

N° d'ordre : 42036

## THESE DE DOCTORAT

Présentée à l'Université Lille 1 Sciences et Technologies

Par

Symphorien GRIMONPREZ

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Lille 1

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

---

### PROPRIÉTÉS HYGROSCOPIQUES DE PARTICULES DE SUIE PRÉLEVÉES DANS DES FLAMMES DE KÉROSÈNE ET DE DIESEL : INFLUENCE DE L'EXPOSITION À DES OXYDANTS ATMOSPHÉRIQUES

---

Soutenue le 24 mai 2016 devant la commission d'examen

|                       |                                                                |                            |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------|
| DOUSSIN Jean-François | Professeur, Université de Paris 7, LISA, Créteil               | <b>RAPPORTEUR</b>          |
| FERRY Daniel          | Chargé de Recherche CNRS, CINAM, Marseille                     | <b>RAPPORTEUR</b>          |
| PUJOL Olivier         | Maître de Conférences de Lille 1, LOA, Villeneuve d'Ascq       | <b>EXAMINATEUR</b>         |
| ROSSI Michel          | Directeur de Recherche, PSI, Villigen                          | <b>EXAMINATEUR</b>         |
| PICAUD Sylvain        | Directeur de Recherche CNRS, UTINAM, Besancon                  | <b>EXAMINATEUR</b>         |
| VANCASSEL Xavier      | Chef d'Unité ONERA, Palaiseau                                  | <b>EXAMINATEUR</b>         |
| DESGROUX Pascale      | Directrice de Recherche CNRS, PC2A, Villeneuve d'Ascq          | <b>DIRECTRICE DE THESE</b> |
| PETITPREZ Denis       | Professeur de l'Université de Lille 1, PC2A, Villeneuve d'Ascq | <b>DIRECTEUR DE THESE</b>  |
| FACCINETTO Alessandro | Chargé de Recherche CNRS, PC2A, Villeneuve d'Ascq              | <b>MEMBRE INVITE</b>       |





## Remerciements

Je tiens à remercier Jean-François Doussin et Daniel Ferry d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit de thèse et également pour les remarques intéressantes sur ce travail de thèse. Merci également à Olivier Pujol, Michel Rossi et Xavier Vancassel pour leur présence en tant qu'examineur ainsi qu'à Sylvain Picaud pour avoir présider le jury de thèse.

J'exprime ma reconnaissance à Laurent Gasnot, directeur du laboratoire PC2A pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe.

Je remercie tout particulièrement mes deux directeurs de thèse, Pascale Desgroux et Denis Petitprez, pour m'avoir accepté et très bien accueilli au sein du laboratoire. Je tiens à les remercier pour leurs précieux conseils, pour leurs cultures scientifiques ainsi qu'à leurs regards critiques sur les résultats obtenus.

Je tiens également remercier Alessandro Faccinnetto pour sa disponibilité, mais aussi pour sa rigueur, ses compétences scientifiques et techniques.

Ma reconnaissance va aussi à l'ensemble des techniciens et ingénieurs du laboratoire pour leur disponibilité et leur aide. Plus particulièrement, merci à Béatrice, Sébastien Batut et Sylvie Gosselin pour leurs contributions à ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier les étudiants, thésards et post-doc rencontrés depuis mon arrivé à l'Université de Lille, Khanh, Pat', Momo, Amir, Ahmad, Marame, Marion, Christopher, Junteng, Damien<sup>2</sup>, Emmanuel, Yan et à tous les autres avec qui j'ai partagé de bons moments au laboratoire.

SANS oublier la TEAM Scotland (toujours partante) : Michael, Gui et Thomas avec qui j'ai passé de supers moments durant ces années de thèse.

Je tiens également remercier, mes compères de Licence avec qui toutes ces nombreuses années études ont débutées : Coco, Mathilde, Matt', Aline mais aussi mon binôme de TP, de révisions et de soirées, David alias Niouh. Mais également aux amis lillois que j'ai rencontré depuis mon arrivé sur la métropole lilloise : Vik, Flo, Greg, Grande duduche, Amandine, Mélanie. Mais aussi à Payen, Nico, Lise, Maille, la Pam's family...

Je tiens également remercier mes parents qui m'ont permis de réaliser ce parcours, ainsi que ma grand-mère, durant lequel j'ai partagé le quotidien durant ce parcours universitaire. Mais également mes p'tits frères, Yaya et Dodo, plus doués que moi pour l'agriculture.

Enfin je remercie, celle qui partage mon quotidien depuis un jour de juillet... En particulier pour son soutien durant la rédaction, pour les relectures de chapitre sur les gouttelettes. Mais aussi pour tous ces bons moments passés ensemble et pour ceux à venir...



## Chapitre 1 : Etat de l'art sur les propriétés hygroscopiques des suies

|          |                                                                                        |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Particules carbonées : définition et processus de formation</b>                     | <b>25</b> |
| 1.1      | Terminologie.                                                                          | 25        |
| 1.2      | Processus de formation des suies                                                       | 25        |
| 1.2.1    | Formation des précurseurs : HAP.                                                       | 26        |
| 1.2.2    | Les étapes de formation des suies                                                      | 27        |
| 1.3      | Structure et caractéristiques morphologiques des suies.                                | 27        |
| 1.4      | Diamètre d'une particule.                                                              | 30        |
| 1.5      | Diamètre de mobilité électrique $D_m$                                                  | 30        |
| 1.6      | Diamètre aérodynamique $D_a$                                                           | 30        |
| <b>2</b> | <b>Particules carbonées étudiées : origine et prélèvement.</b>                         | <b>31</b> |
| <b>3</b> | <b>Propriétés hygroscopiques d'aérosols atmosphériques.</b>                            | <b>32</b> |
| 3.1      | Hygroscopicité des Suies « fraîches »                                                  | 33        |
| 3.1.1    | Influence des composés organiques.                                                     | 34        |
| 3.1.2    | Influence de la teneur en soufre.                                                      | 35        |
| 3.1.3    | Influence des espèces oxygénées.                                                       | 36        |
| 3.2      | Influence du vieillissement atmosphérique sur les propriétés hygroscopiques des suies. | 37        |
| 3.2.1    | Vieillissement en présence d'oxydants atmosphériques.                                  | 39        |
| 3.2.2    | Vieillissement photochimique.                                                          | 42        |
| <b>4</b> | <b>Bibliographie</b>                                                                   | <b>45</b> |

## Chapitre 2: Théorie de la nucléation hétérogène.

|          |                                                    |           |
|----------|----------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Thermodynamique de l'eau pure.</b>              | <b>51</b> |
| 1.1      | Diagramme de phase de l'eau.                       | 51        |
| 1.2      | Pression de vapeur.                                | 53        |
| 1.3      | Propriétés de surface dans le cas de gouttelettes. | 58        |

|          |                                                                                  |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2</b> | <b>Nucléation homogène.....</b>                                                  | <b>60</b> |
| <b>3</b> | <b>Nucléation hétérogène. ....</b>                                               | <b>61</b> |
| 3.1      | Aérosols.....                                                                    | 61        |
| 3.2      | Hydratation.....                                                                 | 63        |
| 3.3      | Solution idéale et non idéale.....                                               | 63        |
| 3.4      | Loi de Kelvin.....                                                               | 67        |
| 3.5      | Théorie de Köhler.....                                                           | 70        |
| 3.6      | Extension de la théorie de Köhler et coefficient d'hygroscopicité $\kappa$ ..... | 74        |
| 3.7      | Détermination expérimentale du coefficient d'hygroscopicité.....                 | 76        |
| 3.8      | Classification des aérosols suivant le coefficient $\kappa$ .....                | 78        |
| <b>4</b> | <b>Bibliographie .....</b>                                                       | <b>80</b> |

### Chapitre 3 : Dispositif expérimental.

|          |                                                                            |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction.....</b>                                                   | <b>84</b> |
| <b>2</b> | <b>Génération de particules carbonées en laboratoire. ....</b>             | <b>85</b> |
| 2.1      | Description du brûleur.....                                                | 85        |
| 2.2      | Choix des carburants.....                                                  | 87        |
| <b>3</b> | <b>Systèmes de prélèvement des suies dans une flamme de diffusion.....</b> | <b>88</b> |
| 3.1      | Prélèvement par dépôt.....                                                 | 88        |
| 3.2      | Prélèvement par sonde de dilution.....                                     | 89        |
| 3.2.1    | Description de la sonde .....                                              | 89        |
| 3.2.2    | Calibration du taux de dilution de la sonde.....                           | 91        |
| <b>4</b> | <b>Génération de l'aérosol.....</b>                                        | <b>93</b> |
| 4.1      | Par remise en suspension de particules carbonées.....                      | 93        |
| 4.2      | Par microsonde.....                                                        | 96        |
| <b>5</b> | <b>Caractérisation physique et chimique des particules. ....</b>           | <b>97</b> |
| 5.1      | Caractérisation de la granulométrie: SMPS.....                             | 97        |

|          |                                                                |            |
|----------|----------------------------------------------------------------|------------|
| 5.1.1    | L'impacteur.....                                               | 98         |
| 5.1.2    | Le neutraliseur.....                                           | 100        |
| 5.1.3    | Classificateur électrostatique.....                            | 101        |
| 5.1.4    | Le compteur de particules à condensation.....                  | 104        |
| 5.1.5    | Distribution granulométrique de l'aérosol prélevé.....         | 105        |
| 5.2      | Caractérisation de la morphologie : la microscopie TEM.....    | 106        |
| 5.3      | Caractérisation chimique : composition chimique des suies..... | 107        |
| 5.3.1    | Extraction.....                                                | 107        |
| 5.3.1    | Méthode d'analyse par chromatographie en phase gaz (CPG).....  | 108        |
| 5.3.2    | Thermogravimétrie (ATG).....                                   | 108        |
| <b>6</b> | <b>Le compteur de noyaux de condensation (CCNc).....</b>       | <b>110</b> |
| 6.1      | Description du CCNc.....                                       | 110        |
| 6.1.1    | Principe de génération de la sursaturation en humidité.....    | 111        |
| 6.1.2    | Caractérisation des gouttelettes en nombre et en taille.....   | 112        |
| 6.2      | Étalonnage de la sursaturation du CCNc.....                    | 113        |
| 6.3      | Mesure de la fraction activée.....                             | 115        |
| <b>7</b> | <b>Viellissement atmosphérique des suies.....</b>              | <b>120</b> |
| 7.1      | Réacteur de laboratoire.....                                   | 120        |
| 7.2      | Protocole.....                                                 | 123        |
| 7.2.1    | Injection des suies.....                                       | 123        |
| 7.2.2    | Propriétés hygroscopiques.....                                 | 124        |
| 7.3      | Chambre de simulation atmosphérique CESAM.....                 | 125        |
| 7.3.1    | Génération de l'ozone.....                                     | 126        |
| 7.3.2    | Génération UV.....                                             | 126        |
| 7.3.3    | Génération du radical OH.....                                  | 127        |
| <b>8</b> | <b>Bibliographie.....</b>                                      | <b>128</b> |

## **Chapitre 4 : Propriétés hygroscopiques des suies fraîches.**

|                                                                                     |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1 Propriétés hygroscopiques du carbone pur commercial.....</b>                   | <b>133</b> |
| 1.1 Protocole de détermination de courbes d'activation.....                         | 133        |
| 1.2 Courbes d'activation du carbone pur en fonction de la taille de particules..... | 134        |
| 1.3 Discussion.....                                                                 | 136        |
| <b>2 Propriétés hygroscopiques des particules de suies diesel et kérosène.....</b>  | <b>137</b> |
| 2.1 Caractérisation des suies prélevées dans les flammes.....                       | 138        |
| 2.1.1 Caractérisation chimique des particules de suies.....                         | 139        |
| 2.1.2 Caractérisation physique des particules de suies.....                         | 143        |
| 2.2 Courbes d'activation pour les suies prélevées par dépôt.....                    | 149        |
| 2.2.1 Particules de suies kérosène par remise en suspension.....                    | 149        |
| 2.2.2 Particules de suies diesel par remise en suspension.....                      | 150        |
| 2.2.3 Comparaison des suies kérosène et diesel prélevées par dépôt.....             | 151        |
| 2.3 Courbes d'activation des suies prélevées par microsonde.....                    | 153        |
| 2.3.1 Particules de suies kérosène.....                                             | 154        |
| 2.3.2 Particules de suies diesel.....                                               | 155        |
| 2.3.3 Comparaison des suies kérosène et diesel prélevées avec la microsonde.....    | 155        |
| <b>3 Discussion.....</b>                                                            | <b>157</b> |
| <b>4 Conclusion .....</b>                                                           | <b>160</b> |
| <b>5 Bibliographie.....</b>                                                         | <b>161</b> |

## **Chapitre 5 : Propriétés hygroscopiques des suies oxydées.**

|                                                                                                     |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1 Étude des particules de suie kérosène dans le réacteur de laboratoire.....</b>                 | <b>166</b> |
| 1.1 Evolution granulométrique des particules de suies kérosène dans le réacteur de laboratoire..... | 167        |
| 1.1.1 Influence du temps de séjour dans le réacteur sur la distribution granulométrique.....        | 167        |

|          |                                                                                                                          |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.1.2    | Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies. ....                                                        | 169        |
| 1.1.3    | Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies en présence d'un oxydant.....                                | 171        |
| 1.1.4    | Discussion .....                                                                                                         | 172        |
| 1.2      | Influence de l'ozone sur les propriétés hygroscopiques des suies fraîches de kérosène.....                               | 172        |
| 1.2.1    | Influence du temps d'exposition à l'ozone .....                                                                          | 172        |
| 1.2.2    | Influence de la maturité des suies.....                                                                                  | 175        |
| <b>2</b> | <b>Étude du vieillissement des propriétés hygroscopiques des suies en chambre de simulation atmosphérique CESAM.....</b> | <b>178</b> |
| 2.1      | Protocole de l'étude du vieillissement atmosphérique des suies dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM.....    | 178        |
| 2.2      | Caractérisation granulométrique des suies.....                                                                           | 180        |
| 2.2.1    | Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies.....                                                         | 180        |
| 2.2.2    | Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies en présence d'un oxydant.....                                | 181        |
| 2.3      | Propriétés hygroscopiques.....                                                                                           | 182        |
| 2.3.1    | Études des suies fraîches en chambre de simulation atmosphérique CESAM.....                                              | 183        |
| 2.3.2    | Influence du temps de résidence et de la coagulation sur les propriétés hygroscopiques.....                              | 184        |
| 2.3.3    | Influence du rayonnement solaire simulé sur les propriétés hygroscopiques.....                                           | 186        |
| 2.3.4    | Influence de l'ozone sur les propriétés hygroscopiques.....                                                              | 187        |
| 2.3.5    | Influence du radical OH sur les propriétés hygroscopiques.....                                                           | 188        |
| <b>3</b> | <b>Conclusion.....</b>                                                                                                   | <b>199</b> |
| <b>4</b> | <b>Bibliographie.....</b>                                                                                                | <b>201</b> |

## Nomenclature

$S$  : Saturation

$RH$  : Humidité relative (%)

$SS$  : Sursaturation (%)

$SS_c$  : Sursaturation critique (%)

$S_c$  : Saturation critique

$F_a$  : Fraction activée

$N_{CCN}$  : Concentration en nombre de gouttelettes ( $\#.cm^{-3}$ )

$N_{CN}$  : Concentration en nombre de particules, nombre de germes ( $\#.cm^{-3}$ )

$p^*(\infty)$  : Pression de vapeur saturante de l'eau liquide au-dessus d'une surface plane (fonction de la température)

$p^*(D)$  : Pression de vapeur saturante d'une surface convexe (fonction du diamètre et de la température)

$p_s^*(\infty)$  : Pression de vapeur saturante d'une solution de surface plane (fonction de la nature du soluté et de la température)

$p_s^*(D)$  : Pression de vapeur saturante d'une solution d'une surface convexe (fonction du diamètre de la gouttelette, nature du soluté et de la température)

$\sigma_w$  : Tension de surface entre l'eau et l'air

$\sigma_{SV}$  : Tension de surface entre solide et vapeur

$\sigma_{LS}$  : Tension de surface entre solide et liquide

$\sigma_{LV}$  : Tension de surface entre liquide et vapeur

$\theta$  : Coefficient de mouillage

$M_w$  : Masse molaire de l'eau

$N_A$  : Nombre d'Avogadro

$m_s$  : Masse de soluté

$R$  : Constante des gaz parfaits

$k_B$  : Constante de Boltzmann

$T$  : Température en Kelvin

$D$  : Diamètre de la gouttelette

$D_p$  : Diamètre de la particule sèche

$a_w$  : Activité de l'eau

$\kappa_i$  : Coefficient d'hygroscopicité de l'espèce  $i$

$\varepsilon_i$  : Fraction volumique de l'espèce  $i$

$i$  : Coefficient de van't Hoff

$\rho$  : Masse volumique du soluté

$\rho_w$  : Masse volumique de l'eau

$\rho_s$  : Masse volumique de la solution

$M_s$  : Masse molaire du soluté ( $kg.mol^{-1}$ )

$V_w$  : Volume de l'eau

$V_s$  : Volume du soluté

$V_T$  : Volume total

$\mu_{liq}(T, p)$  : Potentiel chimique de la phase liquide à  $T$  et  $p$

$\mu_{vap}(T, p)$  : Potentiel chimique de la phase vapeur à  $T$  et  $p$

$\mu_{sla}(T, p)$  : Potentiel chimique de la phase solide à  $T$  et  $p$

$S_m$  : Entropie molaire

$V_m$  : Volume molaire

$\Delta_{vap}H$  : Variation d'enthalpie de vaporisation de l'eau.

## *Constantes*

$$\sigma_w : 0.072 \text{ J.m}^{-2} \text{ à } 298 \text{ K}$$

$$M_w : 0.018 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$N_A : 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$R : 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$k_B : 1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J.k}^{-1}$$

## *Intoduction*

***Introduction.***

## Introduction

Léonard de Vinci réalise au cours de la Renaissance la première étude raisonnée sur le vol des oiseaux. L'histoire de l'aviation est liée aux progrès de la science pour imiter ce que les oiseaux réalisent. À la fin du XVIII<sup>e</sup>, l'homme réussit sa première ascension dans les airs avec des ballons gonflés d'air chaud ou encore grâce aux essais de planeurs. Les premiers résultats enregistrés avec les ballons avaient ancré l'idée que pour évoluer dans l'air il fallait être plus léger que lui. Les premiers essais de vols motorisés, Clément Ader (1890) et les frères Wright (1903) utilisaient des hélices pour propulser leurs engins. Il est donné le nom d'avion, du latin « avis » oiseau. En 1909, Louis Blériot traverse la Manche, et les chancelleries mesurent les conséquences de l'événement. Deux guerres allaient contribuer aux progrès foudroyants de l'aviation. À la fin de la Première Guerre, l'aviation trouve d'autres applications que l'usage militaire. Le 19 septembre 1919, un service de transport de voyageurs est créé pour relier Paris et Londres ainsi que la première compagnie aérienne KLM. Au lendemain de la Seconde Guerre mondiale, les constructeurs utilisent les chaînes de production déployées et ainsi profitent des avancées technologiques réalisées durant le conflit. En 1952, il est réalisé le premier vol commercial d'un avion équipé d'un turboréacteur. Progressivement, le trafic aérien civil a connu un essor considérable. En 1970, l'ère du transport aérien de masse débute avec le Boeing B 747 et se confirme avec l'Airbus A300B en 1974. C'est à partir de la fin des années 1970 que l'aviation commerciale a commencé à façonner ses structures actuelles. Des tarifs en constante diminution, liés à la mise en œuvre d'avions de plus en plus performants, lui ont permis de maintenir une progression annuelle moyenne du trafic de plus de 5% (Figure 1).

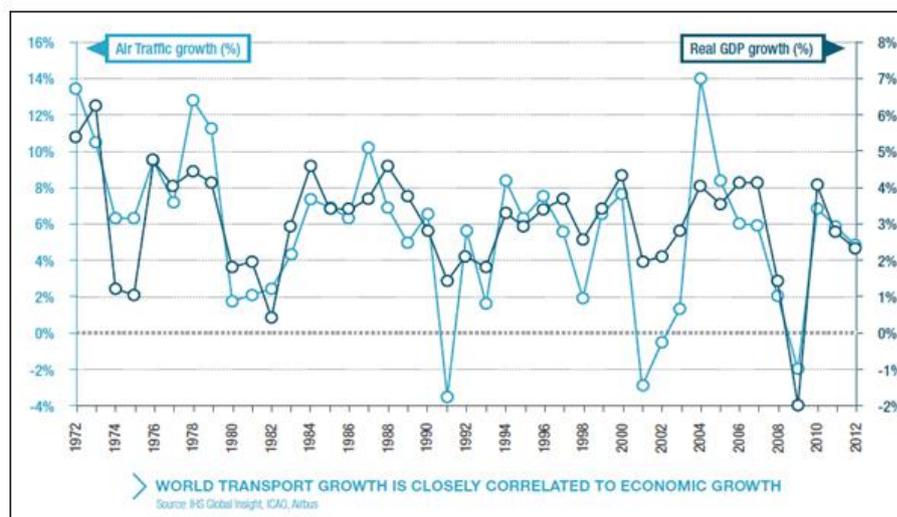


Figure 1. Comparaison entre la croissance du trafic aérien mondial et la croissance du PIB mondial entre 1972 et 2012 (Source : Airbus Global Market Forecast).

## Introduction

Un rapport ATAG (*Air Transport Action Group*) en 2012, affirme que le secteur aéronautique représente 3.5% du P.I.B mondial (Produit Intérieur Brut). Ce secteur représente 56,6 millions d'emplois et génère près de 2,2 trillions de dollars par an grâce à ses activités directes, indirectes et celles rendues possibles grâce au transport aérien comme le tourisme. Le F.M.I (Fonds Monétaire International) estime que le PIB mondial connaîtra une croissance annuelle moyenne de 3%, permettant aux industriels de tableer sur le trafic aérien qui bénéficiera d'une croissance de 4,5% à 6% par an.

Le développement de cette industrie et l'intensification du trafic aérien depuis les années 70 a intensifié les problématiques liées à l'impact de cette activité sur l'environnement. Les altitudes moyennes de croisière des avions commerciaux actuels, subsoniques, se situent majoritairement dans la haute troposphère, à une altitude moyenne de 10 km (Figure 2).

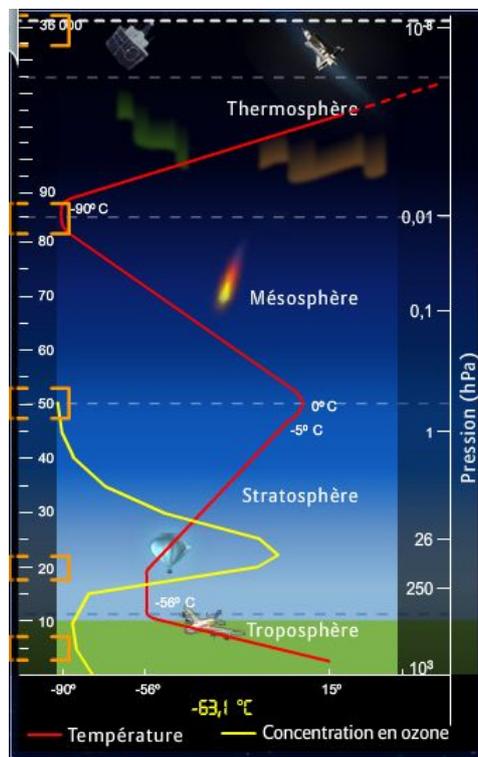


Figure 2: Aviation civile au sein de l'atmosphère (Source : Météo France).

L'aviation émet des quantités importantes de gaz et de particules. Le trafic aérien représente ainsi une source de pollution anthropique qui impacte la composition de l'atmosphère, mais aussi le bilan radiatif terrestre. Certaines espèces émises lors de la combustion du kérosène par les turboréacteurs interviennent dans les réactions chimiques atmosphériques. Ces émissions de particules de suie peuvent servir de noyaux de condensation et mener à la formation de traînées de condensation ou encore contrail, le terme contrail venant de la contraction de

« condensation trail » (Figure 3). Généralement elles s'estompent rapidement, mais dans certaines conditions d'humidité et de température, les traînées de condensation peuvent persister et aboutir à la formation des cirrus induits.



**Figure 3: Traînées de condensation observable dans le ciel (Source : Météo France).**

Les traînées se forment lorsque les gaz brûlés à la sortie du turboréacteur se mélangent avec l'air froid et plus sec de l'atmosphère. Dans les conditions de température et d'humidité de la haute troposphère, ce mélange conduit à la condensation de la vapeur d'eau en gouttelettes d'eau liquide. Ces gouttelettes gèlent ensuite quasi instantanément pour former un nuage de petits cristaux de glace. La formation des traînées de condensation est fonction des conditions d'humidité présentes dans la haute troposphère [1]:

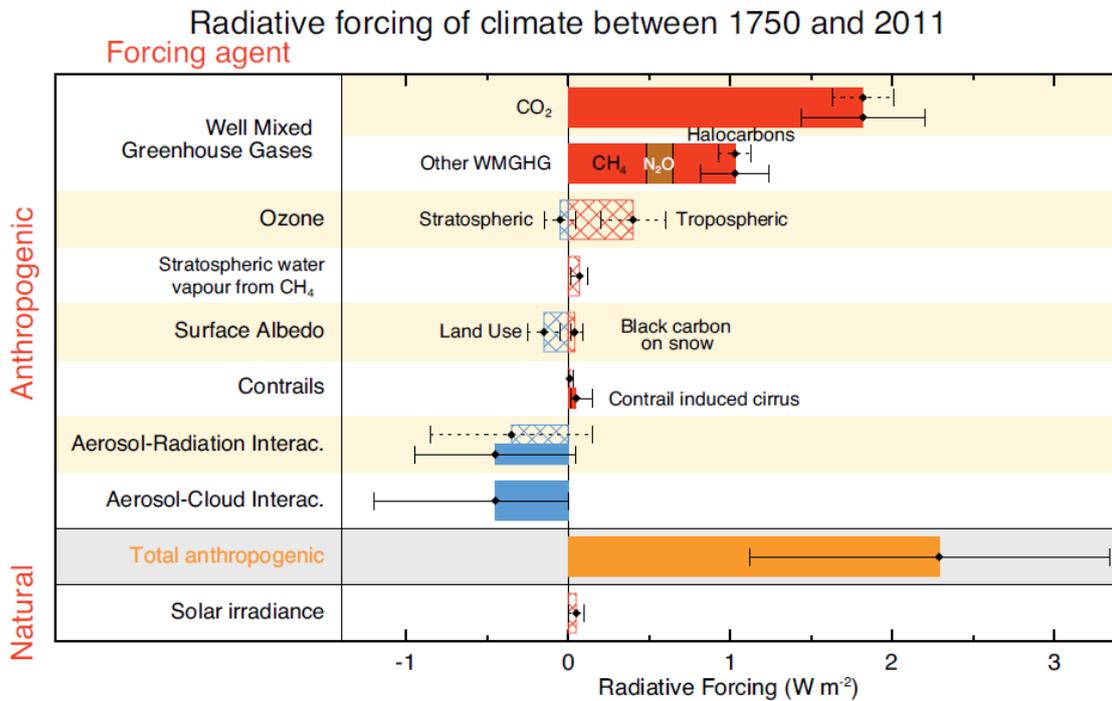
- (1) Condition très sèche : la traînée ne peut pas se former.
- (2) Condition sèche : l'air est suffisamment humide pour initier la formation d'une traînée. La durée de vie de la traînée est très courte, car les cristaux de glace vont se sublimer quasi instantanément.
- (3) Condition sous-saturée par rapport à la glace: la traînée de condensation se forme dans ces conditions, puis les cristaux de glace vont se sublimer progressivement, le temps de vie sera approximativement d'une demi-heure.
- (4) Condition sursaturée par rapport à la glace: la traînée de condensation se forme dans ces conditions et persiste dans la durée. Elle va se développer à partir de la condensation de la vapeur présente dans l'atmosphère.

Dans ce dernier cas de figure, les traînées de condensation peuvent persister des heures et se transformer progressivement en nuages artificiels, nommés cirrus induit [1]. Dans

## Introduction

l'atmosphère, les traînées de condensation peuvent couvrir jusqu'à 0,5% de la surface du globe terrestre [2].

La présence des traînées de condensation et des cirrus induits perturbe ainsi l'équilibre radiatif global en modifiant la composition des nuages et la couverture nuageuse.



**Figure 4: Contribution des constituants atmosphériques au forçage radiatif depuis l'ère industrielle (Source IPCC 2013).**

La Figure 4 montre que les contributions au forçage radiatif relatives aux traînées de condensation, aux interactions aérosol-rayonnement et aérosols-nuages sont celles qui présentent la plus grande incertitude sur l'évaluation de leurs contributions. Il s'avère important d'étudier les interactions physico-chimiques des particules carbonées émises par les avions ainsi que leur capacité à nucléer la glace. Un programme de recherche a été initié en 2012, le projet MERMOSE (Mesure et étude de la réactivité des émissions de moteurs aéronautiques) qui a pour objectif de réaliser une étude approfondie visant à mieux appréhender la formation des traînées de condensation et des cirrus induits. Ce projet s'inscrit dans le programme de recherche du Conseil pour la Recherche Aéronautique Civile (CORAC). Pour pouvoir mener à bien ce programme d'étude ambitieux, il a été découpé en différents projets dans lesquels les acteurs interviennent dans leurs domaines de compétences. Chaque acteur a une tâche bien définie dans le projet. Les différents partenaires qui composent ce projet sont l'Onera, l'IRSN, la Snecma (groupe SAFRAN) ainsi que différents laboratoires du CNRS (CORIA, PhLAM, CINaM et le PC2A).

## *Introduction*

L'étude de l'interaction des aérosols carbonés avec l'eau nécessite des connaissances préalables concernant l'affinité des suies avec l'eau, autrement dit leur capacité à servir de noyau de condensation pour nucléer une gouttelette d'eau. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi d'évaluer l'affinité des suies avec l'eau liquide.

Dans ce contexte, notre étude a pour objectifs (1) de mettre en place un dispositif expérimental et de développer une procédure permettant d'évaluer l'affinité des suies « fraîches » avec l'eau en fonction du carburant (suies kérosène et diesel), (2) d'évaluer l'influence de la maturité des suies vis-à-vis de leur affinité avec l'eau, (3) de déterminer l'impact du vieillissement atmosphérique sur les suies kérosène et (4) d'évaluer un coefficient rendant compte de l'activité hygroscopique des suies fraîches et des suies ayant subi un vieillissement atmosphérique.

Le premier chapitre du mémoire présente une revue bibliographique en lien avec notre étude. Après avoir défini la terminologie employée dans ce travail, nous décrivons les processus de combustion qui aboutissent à la formation des agrégats de suies. La complexité des suies nécessite l'utilisation de nombreux diamètres et paramètres permettant de qualifier les agrégats de suies. Nous ferons une revue des différentes natures de particules carbonées étudiées dans la littérature ainsi que les méthodes de prélèvement qui leur sont associées. Enfin, nous évoquerons différentes études présentes dans la littérature, évaluant l'affinité des suies fraîches et des suies ayant subi un vieillissement atmosphérique.

Le second chapitre est consacré à la théorie de la nucléation hétérogène des gouttelettes l'eau. Ainsi nous décrivons la thermodynamique de l'eau pure, nous décrivons également la nucléation hétérogène des gouttelettes d'eau, qui représente le processus de formation des gouttelettes d'eau étudié dans ce travail. Nous nous focaliserons sur la théorie de Köhler et sur l'introduction d'un paramètre permettant de décrire l'hygroscopicité d'un aérosol complexe.

Une fois que les différents concepts de la nucléation hétérogène sont posés, nous avons mis en place un dispositif nouveau au PC2A et développé une procédure expérimentale permettant de d'étudier l'affinité des suies avec l'eau. Le chapitre trois sera consacré à la description des dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour réaliser ce travail de thèse.

Dans le chapitre quatre, nous présentons les résultats des propriétés hygroscopiques des suies fraîches de différentes natures prélevées dans une flamme de diffusion, avec les différentes techniques de prélèvement mises en œuvre dans ce travail. Nous montrons également une caractérisation physico-chimique des suies étudiées dans ce chapitre.

## *Introduction*

Le cinquième chapitre est découpé en deux parties, la première partie est consacrée à l'étude de la maturité des suies sur l'activité hygroscopique des suies en présence d'un oxydant atmosphérique. Dans une seconde partie, nous présenterons le couplage du brûleur muni de la sonde de prélèvement des suies avec la chambre de simulation atmosphérique CESAM. Ce couplage a permis de réaliser une étude exhaustive des différents vieillissements rencontrés dans l'atmosphère, en exposant les suies à différents oxydants (l'ozone et le radical OH) et en les soumettant à une irradiation simulant le spectre solaire. D'autre part, nous présenterons une étude comparative du vieillissement des suies diesel et kérosène en présence du radical OH. Enfin, il sera évalué le coefficient rendant compte de l'activité hygroscopique des suies fraîche et ayant subi un vieillissement atmosphérique.

- [1] O. Boucher, *Aérosols atmosphériques: Propriétés et impacts climatiques*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] J. E. Penner, *Aviation and the global atmosphere: a special report of IPCC Working Groups I and III in collaboration with the Scientific Assessment Panel to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*. Cambridge University Press, 1999.



***Chapitre 1 :***  
***Etat de l'art sur***  
***les propriétés hygroscopiques des suies.***

|          |                                                                                            |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Particules carbonées : définition et processus de formation</b> .....                   | <b>25</b> |
| 1.1      | Terminologie. ....                                                                         | 25        |
| 1.2      | Processus de formation des suies.....                                                      | 25        |
| 1.2.1    | Formation des précurseurs : HAP. ....                                                      | 26        |
| 1.2.2    | Les étapes de formation des suies .....                                                    | 27        |
| 1.3      | Structure et caractéristiques morphologiques des suies. ....                               | 27        |
| 1.4      | Diamètre d'une particule. ....                                                             | 30        |
| 1.5      | Diamètre de mobilité électrique $D_m$ .....                                                | 30        |
| 1.6      | Diamètre aérodynamique $D_a$ .....                                                         | 30        |
| <b>2</b> | <b>Particules carbonées étudiées : origine et prélèvement.</b> .....                       | <b>31</b> |
| <b>3</b> | <b>Propriétés hygroscopiques d'aérosols atmosphériques.</b> .....                          | <b>32</b> |
| 3.1      | Hygroscopicité des Suies « fraîches » .....                                                | 33        |
| 3.1.1    | Influence des composés organiques. ....                                                    | 34        |
| 3.1.2    | Influence de la teneur en soufre. ....                                                     | 35        |
| 3.1.3    | Influence des espèces oxygénées. ....                                                      | 36        |
| 3.2      | Influence du vieillissement atmosphérique sur les propriétés hygroscopiques des suies..... | 37        |
| 3.2.1.1  | Vieillissement en présence d'oxydants atmosphériques. ....                                 | 39        |
| 3.2.1.2  | Vieillissement photochimiques.....                                                         | 42        |
| <b>4</b> | <b>Bibliographie</b> .....                                                                 | <b>45</b> |

## 1 Particules carbonées : définition et processus de formation

### 1.1 Terminologie.

Plusieurs termes sont couramment rencontrés dans la littérature pour nommer les particules carbonées. La désignation de ces particules est corrélée à l'approche expérimentale mise en œuvre pour les identifier (méthodes optiques ou chimique) où à leurs processus de formation.

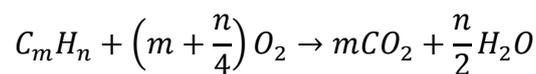
Le terme « Black Carbon » qualifie une catégorie de matériaux composés entièrement de carbone. Celui-ci présente une forte absorption de la lumière sur l'ensemble du spectre visible et apparaît noir de ce fait. Cette définition est indépendante du processus de formation. Il existe plusieurs méthodes pour générer le « Black Carbon » (combustion incomplète, pyrolyse, déshydratation du sucre..) [1]. Dans la suite du manuscrit, le terme employé pour désigner le « Black carbon » sera « carbone pur ».

Le terme « carbone élémentaire » définit les substances entièrement composées d'atomes de carbone non fonctionnalisés. Le terme carbone élémentaire vient en opposition au « carbone organique » qui correspond à la fraction de l'aérosol regroupant les composés organiques fonctionnalisés [1].

Le terme « suie » est donné à un ensemble de substances formées lors d'une combustion incomplète. Les particules de suie sont composées essentiellement de carbone élémentaire et peuvent aussi contenir plus de 10 % (molaire) d'hydrogène ainsi que d'autres éléments traces tels que l'oxygène et l'azote [2].

### 1.2 Processus de formation des suies

Lors de la combustion d'un mélange stœchiométrique d'un combustible et d'oxygène, la quantité d'oxygène permet de convertir tout le combustible en dioxyde de carbone et en eau selon la relation :



Lorsque le mélange est riche en combustible on est en présence d'une combustion incomplète. Celle-ci conduit à la formation de composés de type hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) qui sont les précurseurs des suies.

La formation des suies est un phénomène complexe dont le rendement dépend du carburant, de la pression et la température. Le processus a lieu dans une fourchette de température [1400-2000K] dans les flammes de prémélange.

Les particules de suies sont présentes sous forme de particules primaires de taille comprise entre quelques nanomètres à 50 nm, s'agglomérant en chapelets appelés agrégats. Le mécanisme de formation des suies est schématisé Figure I.1.

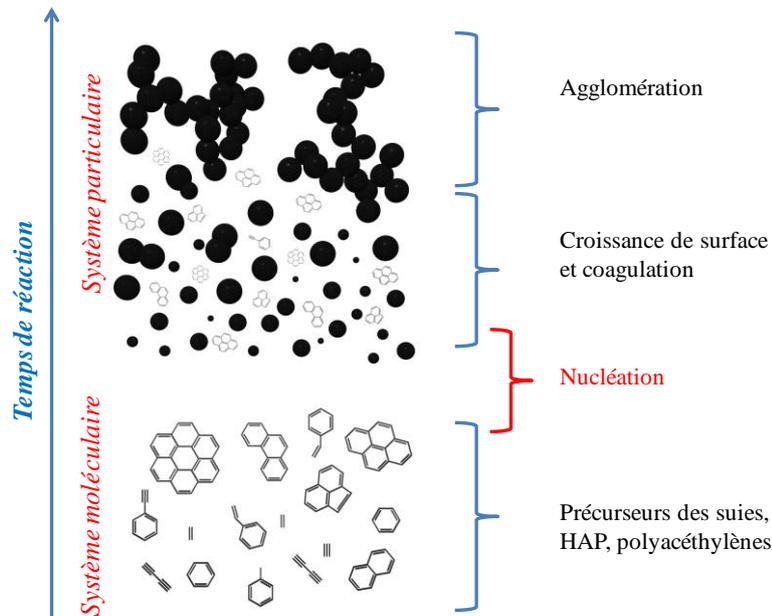


Figure I.1 : Mécanisme général de formation des suies d'après Bockhorn.[3]

Il peut se décomposer selon quatre processus : nucléation, croissance surfacique, coagulation et agglomération [3]. Des descriptions complètes des processus sont disponibles dans les revues de McEnally [4], Richter [5] et dans les thèse du PC2A (Lemaire [6] et Mouton [7]). Même si les processus sont connus, leur compréhension fine fait toujours défaut aujourd'hui en particulier l'étape de nucléation [7]. Il est admis que la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont les éléments initiateurs de la formation des premières particules de suies.

### 1.2.1 Formation des précurseurs : HAP.

Les HAP se forment dans les zones réactionnelles pauvres en oxygène et résultent de la combustion incomplète du combustible. Ils se composent généralement de 2 à 6 cycles aromatiques, ce qui correspond à des molécules contenant 10 à 24 atomes de carbones (entre 128 et 300 uma, unités de masse atomique).

La formation des HAP fait intervenir la production de radicaux libres, qui se combinent rapidement pour former des cycles aromatiques condensés, par déshydrogénation avec la chaleur [5]. Une fois le cycle benzénique formé, les HAP se développent en suivant le mécanisme de croissance « Hydrogen Abstraction Condensation Acetylene » (HACA) [8]. Le mécanisme explique la croissance des HAP par arrachement d'atomes d'hydrogène et ajout de molécules d'acétylène suivi d'une cyclisation. Le mécanisme HACA n'explique pas la formation de la totalité des HAP.

### **1.2.2 Les étapes de formation des suies**

La nucléation correspond à la transition du régime moléculaire au régime particulaire. C'est-à-dire du passage des HAP gazeux à la formation des noyaux de carbone de diamètre inférieur à 2 nm.

La croissance de surface des particules résulte de réactions hétérogènes entre les suies et les molécules de la phase gazeuse constituée d'espèces hydrocarbonées. Au cours de ce processus, le nombre de particules est constant, mais la fraction volumique des particules augmente.

L'étape de coagulation résulte de la collision des particules entre elles. À ce stade, la fraction volumique reste stable, le volume des particules augmente impliquant une diminution du nombre de particules. Lorsque les sphérules de carbone ont atteint une taille de quelques dizaines de nanomètres, les collisions ne conduisent plus à la fusion totale des particules entre elles. Il se forme des agrégats. Cette étape d'agglomération conduit à la formation de chapelets de particules sphériques primaires. Les agrégats piègent par adsorption de nombreux composés, tels que des composés organiques, alcanes, composés oxygénés, sulfates, nitrates et HAP.

### **1.3 Structure et caractéristiques morphologiques des suies.**

Une particule de suie se compose généralement d'un agrégat de particules primaires sphériques pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Les atomes de carbone au sein des particules primaires sont agencés en structure hexagonale (aromatiques) qui forme différentes couches superposées appelées plaquettes. Un groupe de 2 à 5 plaquettes forme alors une cristallite (2-3 nm de diamètre). Les particules primaires comportent environ un millier de cristallites [2]. La Figure I.2 présente la structure d'une particule primaire de suie.

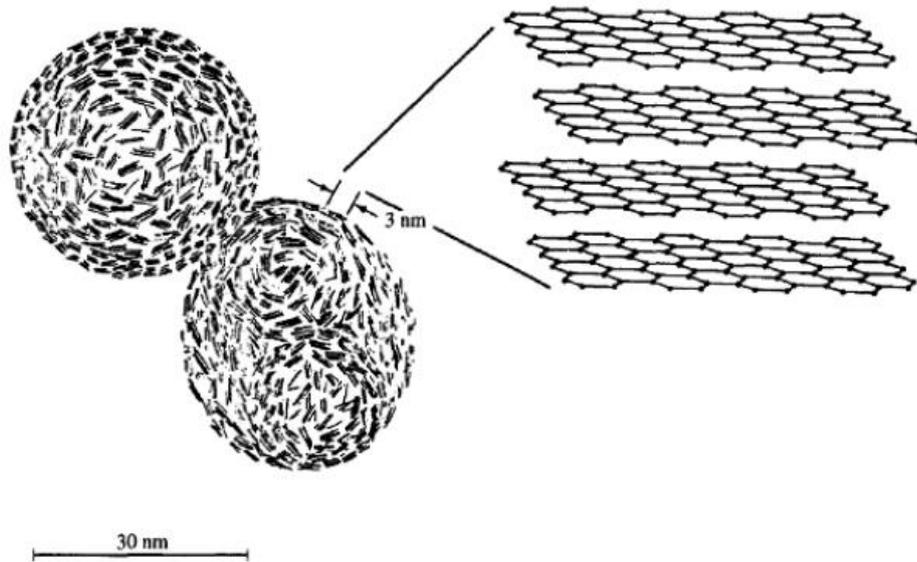


Figure I.2 : Schéma de la microstructure interne des suies par Seinfeld et Pandis [2].

Les particules de suie sont majoritairement composées de carbone, cependant leur surface spécifique importante (et variable selon le processus de combustion) les rendent susceptibles d'adsorber, ou d'interagir, via les sites réactionnels en surface, avec des molécules comme des espèces oxydées, des HAPs ou de l'eau [9]. Du fait de leurs morphologies complexes sous forme d'agrégat, il est difficile de définir une grandeur géométrique unique telle que diamètre ou longueur pour caractériser la géométrie d'une particule de suies.

Nous exposons par la suite plusieurs approches pour pallier cette difficulté. Premièrement, la loi fractale qui permet une description précise de l'agrégat. Puis nous définirons deux diamètres couramment rencontrés en métrologie des aérosols: le diamètre de mobilité électrique ( $D_m$ ) et le diamètre aérodynamique ( $D_a$ ), des grandeurs accessibles expérimentalement.

La loi fractale est essentielle pour décrire les agrégats. Elle met en relation des grandeurs caractéristiques des agrégats, le diamètre de particules primaires  $D_{pp}$ , le nombre de particules primaires  $N_{pp}$ , le diamètre de giration  $D_g$  et fait intervenir deux grandeurs fractales : la dimension fractale  $D_f$  et le préfacteur  $k_f$  (Equation ci-dessous).

$$N_{pp} = k_f \left( \frac{D_g}{D_{pp}} \right)^{D_f}$$

Les particules primaires présentent une géométrie sphérique et possèdent une distribution en taille de type lognormal [10], [11]. Le diamètre des particules primaires peut-être déterminé in situ et ex-situ. La technique ex-situ repose sur la microscopie électronique en transmission

(TEM). L'analyse des clichés permet d'accéder à la distribution des particules primaires par comptage manuel [12], [13]. Un comptage automatisé est également employé en réalisant un traitement numérique des clichés [14]–[16]. Des diagnostics optiques tels que la diffusion Rayleigh et l'incandescence induite par laser (LII) permettent également d'accéder à l'évolution de la taille des particules primaires par des mesures in situ dans les flammes [17].

Le diamètre de giration  $D_g$  permet d'estimer une répartition massique de l'agrégat. Il correspond à la moyenne des carrés des distances ( $d_i$ ) entre les particules primaires et le centre de masse de l'agrégat de suies. Il représente un paramètre important dans la description des agrégats.

$$D_g^2 = \frac{4}{N_{pp}} \sum_i d_i^2$$

Ce diamètre intervient dans la relation fractale (Equation 1), il est généralement obtenu par analyse de clichés TEM. La détermination de  $D_f$  permet de décrire la compacité de l'agrégat.  $D_f$  peut prendre des valeurs comprises entre 1 et 3. Pour une dimension fractale égale à 1, la configuration est linéaire. Et pour une dimension tendant vers 3, la configuration de l'agrégat se matérialise par un objet compact. La Figure I.3 illustre l'attribution de différentes valeurs de  $D_f$  aux agrégats associés.

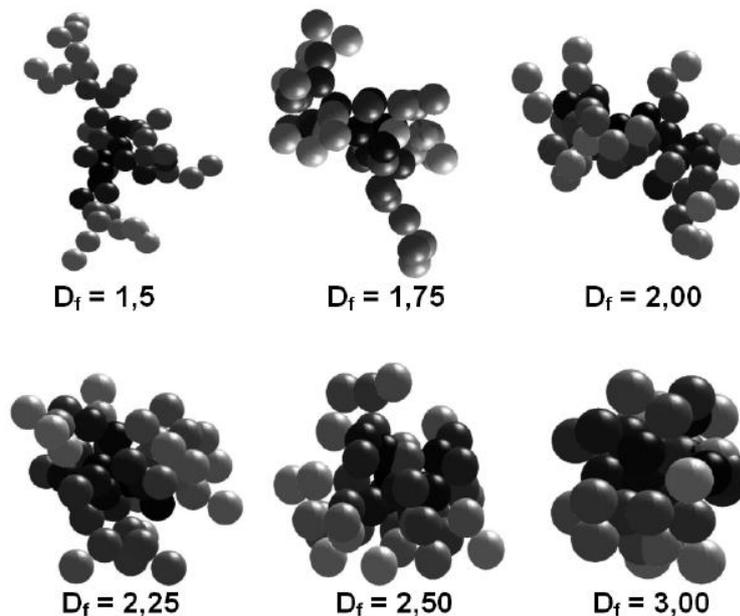


Figure I.3 : Morphologie d'agrégat ayant différents  $D_f$  [12].

La dimension fractale des particules de suies est estimée par l'analyse de clichés TEM en déterminant  $D_{pp}$ ,  $N_{pp}$  et  $D_g$ .  $D_f$  et  $k_f$  sont obtenus en traçant l'équation 3,  $\ln(N_{pp})$  en fonction de  $\ln\left(\frac{D_g}{D_{pp}}\right)$ . Le coefficient de la droite représente  $D_f$  et l'ordonnée à l'origine correspond à  $\ln(k_f)$ . Le préfacteur  $k_f$  représente un paramètre secondaire. Ce paramètre est sensible à la nature du combustible et au système de combustion.

#### 1.4 Diamètre d'une particule.

Une particule sphérique peut être caractérisée simplement par son diamètre géométrique ( $D_{geom}$ ). Lorsque la suie se limite à une particule primaire, le diamètre géométrique est noté  $D_{pp}$ . Dans le cas d'un agrégat, le diamètre utilisé pour caractériser la particule est le diamètre de volume équivalent ( $D_{ve}$ ) qui est défini comme étant le diamètre de la sphère présentant le même volume que l'agrégat. Pour les particules sphériques, le diamètre équivalent en volume correspond au diamètre géométrique. Le diamètre équivalent en volume fait office de référence pour tous les autres diamètres équivalents.

#### 1.5 Diamètre de mobilité électrique $D_m$ .

Le diamètre de mobilité électrique correspond au diamètre géométrique d'une sphère ayant la même vitesse de migration dans un champ électrique constant, autrement dit la même mobilité électrique. Il est mesuré par la technique de type SMPS qui sera décrite dans le **Chapitre 3**.

#### 1.6 Diamètre aérodynamique $D_a$ .

Le diamètre aérodynamique est défini comme le diamètre d'une particule sphérique de masse volumique unitaire  $\rho_0 = 1 \text{ g.cm}^{-3}$  ayant la même vitesse limite de chute que la particule d'intérêt de masse volumique  $\rho$ . L'équation exprime le diamètre géométrique en fonction du diamètre aérodynamique :

$$D_{geom} = D_a \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho}}$$

Le diamètre aérodynamique est une grandeur qui intervient dès que l'on utilise des dispositifs tels que : un impacteur, l'APS (Aerodynamic particle sizer) et l'AMS (Aerosol Mass spectrometer).

## 2 Particules carbonées étudiées : origine et prélèvement.

En réalisant un inventaire de la littérature concernant les différents types de combustibles employés pour générer des suies, on peut remarquer que plusieurs stratégies ont été envisagées afin d'étudier leurs propriétés hygroscopiques. Une première stratégie consiste à produire des suies en laboratoire avec différents types de brûleur et différents combustibles. Une seconde stratégie consiste à effectuer des prélèvements à la sortie de moteur (turboréacteur, diesel). Le Tableau I.1 présente les différentes natures de combustible employé pour générer les suies en laboratoire ou avec un moteur.

**Tableau I.1 : Résumant les principaux combustibles.**

| <i>Équipes</i>                     | <i>Nature du combustible</i> | <i>Type de brûleur</i>                                     | <i>Technique de prélèvement</i>                             |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| <b>Khalizov et al. [18]</b>        | Hexane,<br>Propane           | Brûleur de type Santoro<br>flamme de diffusion             | Cheminée en verre                                           |
| <b>Zhang et al [19]</b>            | Propane                      | Brûleur de type Santoro<br>flamme de diffusion             | Sonde en acier inoxydable muni<br>d'un orifice (1 mm)       |
| <b>Henning et al.[20]</b>          | Propane                      | miniCAST (flamme de<br>diffusion)                          | Flux continu                                                |
| <b>Lambe et al. [21]</b>           | Éthylène                     | Brûleur flamme de<br>prémélange                            | Buse d'extraction<br>« minieductor » (Fox Valves)           |
| <b>Popovicheva et al.<br/>[22]</b> | Kérosène (JP-4)              | moteur aéronautique (type<br>D30-KU)<br><br>Lampe à huile; | Sonde de cuivre (12 cm)<br><br>Plaque de verre à (15-20 cm) |
| <b>Zuberi et al. [23]</b>          | Méthane et n-<br>hexane      | CAST (flamme de<br>diffusion)                              | Flux continu                                                |
| <b>Wittbom et al. [24]</b>         | Diesel                       | Moteur diesel                                              | Buse d'extraction « Ejector<br>diluter (Di 1000 Dekati) »   |
| <b>Tritscher et al. [25]</b>       | Diesel                       | Moteur diesel                                              | Buse d'extraction « Ejector<br>diluter (Di 1000 Dekati) »   |

En plus des techniques de production de suie reposant sur l'utilisation de brûleurs de laboratoire et de moteurs, il existe un autre système qui permet de générer les particules carbonées par décharge électrique entre deux électrodes de graphite. Les particules formées

sont émises sous forme d'aérosol avec un gaz porteur (Azote ou Argon). Henning et al. [20] utilisent cette technique. Il la confronte avec un générateur de suie commercial (miniCAST). Ce dernier est un générateur commercial de suies à partir d'une flamme de diffusion (propane-azote).

Dans l'ensemble de ces études, les suies sont prélevées en flux continu avec un dispositif d'échantillonnage (sonde, buse d'échantillonnage). Ces différents moyens de prélèvements permettent de prélever les suies en les diluant fortement dans un gaz afin de limiter la coagulation et de les refroidir par la même occasion. Après cet échantillonnage, l'aérosol carboné est desséché de manière à éliminer la fraction d'eau issue du prélèvement. L'aérosol de suies est ainsi caractérisé en flux continu. Tritscher, Wittbom et Lambe ont réalisé leurs prélèvements avec une buse d'échantillonnage commerciale de type Ejector diluter (Di 1000 Dekati) et Mini-eductor (Fox Valves). D'autres équipes ont choisi de réaliser le prélèvement des suies avec des sondes. Popovicheva et al. [26] prélèvent les suies de kérosène (JP-4) sur une plaque de verre, disposée au-dessus d'une flamme générée par une lampe à huile. Les auteurs comparent les caractéristiques des suies de kérosène avec celles prélevées à la sortie d'un moteur aéronautique de type D30-KU, avec une sonde en cuivre refroidie. Zhang et al.[23] prélèvent les suies dans la flamme avec une sonde en acier inoxydable muni d'un orifice d'un millimètre de diamètre. Ce dispositif est similaire à celui décrit dans le **Chapitre 3.2.2**. Khalizov et al. [18] prélèvent les suies avec un dispositif de collecte pouvant être comparé à une cheminée. Les suies prélevées sont diluées dans de l'azote.

Dans ce travail nous avons dans un premier temps utilisé une méthode simple de recueil des suies sur une tige de façon similaire à la méthode utilisée par Popovicheva. Puis nous avons développé une sonde de prélèvement spécialement conçue pour le CCNc (**Chapitre 3.3.2**). Nous verrons qu'elle permet de réaliser des prélèvements avec un fort taux de dilution en assurant une très bonne résolution spatiale au niveau du prélèvement dans la flamme (**Chapitre 3.2**).

### **3 Propriétés hygroscopiques d'aérosols atmosphériques.**

Dans la littérature, il existe plusieurs techniques permettant d'étudier l'affinité des particules avec l'eau à température ambiante. La première technique permet d'évaluer le grossissement des particules dans une atmosphère contrôlée en humidité relative.

La seconde technique identifiée consiste à étudier la capacité des aérosols à servir de noyau de condensation et ainsi former des gouttelettes.

L'affinité des particules avec l'eau peut être étudiée en condition de sous-saturation où l'humidité relative de l'air est inférieure à 100% (**Chapitre 2.1.2**) par l'intermédiaire d'un HTDMA (*Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyser*). Ce dispositif utilise deux appareils de granulométrie décrits dans le **Chapitre 3.4.1**, un DMA (*Differential Mobility Analyzer*) et un SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) placés de part et d'autre d'une cellule dans laquelle l'humidité relative est contrôlée entre 10 et 95%. Le grossissement de l'aérosol est évalué en faisant le rapport entre la taille déterminée par le SMPS et la taille préalablement sélectionnée par le DMA. L'analyse des résultats permet de déterminer le facteur de grossissement des particules pour une humidité relative fixée ainsi que la quantité d'eau adsorbée à la surface de l'aérosol étudié en fonction de l'humidité relative imposée à l'aérosol.

La seconde technique est le *Cloud Condensation Nuclei counter* (CCNc), cet appareil permet de mesurer la proportion de particules capables d'initier la formation de gouttelettes d'eau en condition de sursaturation en humidité (**Chapitre 2.1.2**). La technique sera développée dans le **Chapitre 3.5**.

### **3.1 Hygroscopicité des Suies « fraîches »**

Dans la littérature, les suies fraîches sont considérées comme présentant une très faible affinité avec l'eau. Cette faible affinité des suies fraîches avec l'eau est constatée quelle que soit la nature du combustible (diesel, kérosène, propane, hexane et éthylène). Le Tableau I.2 présente la fraction activée (c'est-à-dire la proportion de suies qui ont abouti à la formation de gouttelette) évaluée dans la littérature pour différentes natures de combustibles.

**Tableau I.2 : Fraction activée des suies fraîches en fonction du combustible.**

| <i>Auteurs</i>                            | <i>Nature du carburant</i>                                                        | <i>Fraction activée</i>                  |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <i>Petzold et al. [27]</i>                | carburant de différentes teneurs en soufre (50, 410 et 1270 mg.kg <sup>-1</sup> ) | 10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-2</sup>       |
| <i>Zuberi et al. [23]</i>                 | Méthane et n-hexane                                                               | -                                        |
| <i>Popovicheva et al. [22], [28]–[30]</i> | Kérosène (JP-4)                                                                   | 8×10 <sup>-3</sup>                       |
| <i>Wittbom et al. [24]</i>                | Diesel                                                                            | 0                                        |
| <i>Tritscher et al. [25]</i>              | Diesel                                                                            | 0                                        |
| <i>Lambe et al.[21]</i>                   | Ethylène                                                                          | 0                                        |
| <i>Henning et al.[20]</i>                 | Propane                                                                           | 2×10 <sup>-3</sup> et 7×10 <sup>-3</sup> |

Le Tableau I.2 montre que les suies présentent une très faible hydrophilie, quelle que soit la nature chimique du carburant. Néanmoins, l'hydrophilie des suies semble être légèrement augmentée lorsqu'elles proviennent d'un carburant contenant du soufre.

De nombreux travaux portent sur l'influence de la nature chimique des suies sur les propriétés hygroscopiques des suies. Les différentes équipes ont cherché à évaluer l'influence des :

- Composés organiques
- Composés soufrés
- Composés oxygénés

### **3.1.1 Influence des composés organiques.**

Henning et al. [20] ont étudié les propriétés hygroscopiques des suies de propane générées avec un brûleur commercial, le CAST. Ils ont étudié l'influence du pourcentage massique de carbone organique (32, 78 et 80%) sur l'activation de particules suies de 175 nm de diamètre. Henning montre que les particules du CAST présentent une fraction activée nulle quelle que soit la teneur massique en carbone organique des suies. Han et al. [31] ont également étudié l'influence des composés organiques sur l'hydrophilie de différentes natures de suies (toluène,

n-hexane et décane). Les auteurs ont évalué l'hydrophilie des suies de n-hexane avant et après dévolatilisation de composés organiques volatils. La teneur en COV n'est pas corrélée avec l'affinité des suies avec l'eau.

Koehler et al. [30] montrent que les suies de kérosène et celles issues du turboréacteur présentent de nombreux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) tels que le phénanthrène, pyrène, le fluoranthène, et anthracène. La présence de ces composés organiques hydrophobes des suies de kérosène expliquerait leur faible activité hygroscopique. En effet, Kotzick et al. [32] montrent que l'ajout d'un HAP hydrophobe (Benzo(a)pyrène) à la surface des particules de carbone pure accentue le caractère hydrophobe des particules carbonées.

### 3.1.2 Influence de la teneur en soufre.

Dans la littérature, la présence de soufre est considérée comme étant l'espèce responsable de l'affinité des suies avec l'eau. De nombreux auteurs ont cherché à évaluer la contribution de cette espèce sur les propriétés hygroscopiques.

Petzold et al. [27] ont évalué l'influence de la teneur en soufre du combustible sur les propriétés hygroscopiques des suies générées avec une chambre de combustion. Les trois teneurs en soufre étudiées sont 50 ; 410 et 1270  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Les auteurs ont travaillé avec des suies en condition de sous-saturation (H-TDMA) et en sursaturation en humidité (CCNc). La Figure I.4 présente l'évolution du facteur de grossissement pour les trois teneurs en soufre en fonction de l'humidité relative.

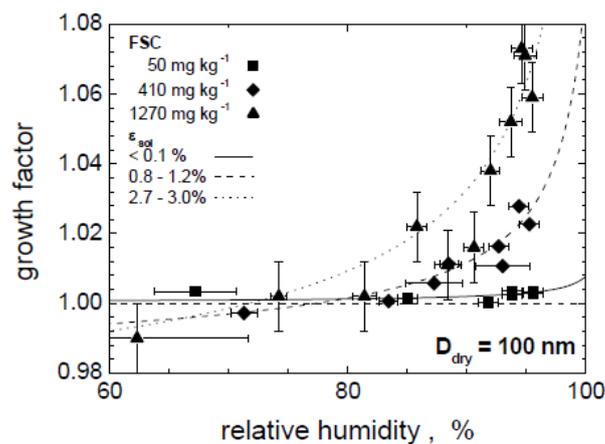


Figure I.4 : Évolution du facteur de grossissement des particules de suies contenant différentes teneurs en soufre en fonction de l'humidité relative [27].

On constate que la teneur en soufre favorise le grossissement des particules de suies. En condition de sursaturation, les auteurs montrent que la fraction activée des particules de suie est de l'ordre de  $10^{-4}$  pour une sursaturation de 1% et atteint  $2 \times 10^{-2}$  pour des suies contenant 3% de leurs volumes en soufre.

Pour des suies aéronautiques, Popovicheva et al.[29] mesure une fraction activée bien plus importante (0,3) que celle obtenue avec des suies kérosène générées avec une lampe à huile ( $8 \times 10^{-3}$ ). Des ions  $HSO_4^-$  et des sulfates organiques ont été identifiés dans les suies aéronautiques. La présence de ces composés expliquerait l'affinité des suies aéronautiques avec l'eau. Les auteurs attribuent cette différence de comportement des suies provenant d'un même carburant à la différence des procédés de combustion.

### 3.1.3 Influence des espèces oxygénées.

Les espèces oxygénées pourraient également contribuer à l'hydrophilie des suies. Koehler et al. [30] ont réalisé des analyses de composition chimique (GC-MS) des suies de kérosène et de suies aéronautiques issues d'un turboréacteur. Ils ont également mis en évidence la présence d'espèces susceptibles de favoriser la nucléation hétérogène des particules carbonées.

**Tableau IV.1 : Fonctions oxygénées des espèces présentes dans la composition des suies kérosène et aéronautique [29].**

| <i>Nature des particules</i>                     | <i>Groupements fonctionnels</i>                                                                                     |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Suies de kérosène (TCI)</i>                   | -C=O (carbonyle)<br>-COOH (carboxyle)<br>-OH (phénolique)<br>R-OH (hydroxyle)                                       |
| <i>Suies issues du moteur aéronautique (AEC)</i> | Ion $HSO_4^-$ ; sulfate organique;<br>-C=O (carbonyle)<br>-COOH (carboxyle)<br>-OH (phénolique)<br>R-OH (hydroxyle) |

La présence des groupements oxygénés peut créer des liaisons hydrogènes, affectant ainsi l'hygroscopicité des suies par rapport au carbone pur.

La présence de ces composés pourrait contribuer à la différence d'hygroscopicité des suies kérosène et des suies aéronautiques par rapport aux particules de carbone [12].

Han et al. [31] ont également constaté que l'hydrophilie des suies augmente avec la présence des groupements C=O. Les groupements (éther, carbonyle et anhydride) localisés dans les couches de graphène à la surface des suies favorisent ainsi leur affinité avec l'eau.

Par contre les suies fraîches présentent une très faible affinité avec l'eau. Cette affinité des suies avec l'eau est légèrement favorisée par la présence d'espèces oxygénées et soufrées. Les suies peuvent initier la nucléation hétérogène des gouttelettes (**Chapitre 2.3**).

### **3.2 Influence du vieillissement atmosphérique sur les propriétés hygroscopiques des suies.**

Une fois émises dans l'atmosphère, les particules subissent un vieillissement atmosphérique. Il existe assez peu d'études sur l'effet du vieillissement sur les propriétés hygroscopiques des suies. Ces études consistent à simuler un vieillissement atmosphérique artificiel des suies en laboratoire. Les différents dispositifs utilisés sont :

- (1) La chambre de simulation atmosphérique
- (2) Le Réacteur à écoulement.

Un inventaire de la littérature traitant du vieillissement des particules carbonées en chambre atmosphérique ou en réacteur à écoulement est présenté dans le Tableau I.3.

**Tableau I.3: Travaux traitant de l'impact du vieillissement atmosphérique de particules carbonées sur les propriétés hygroscopiques.**

| <i>Auteurs</i>               | <i>Dispositif expérimental</i>                                                       | <i>Natures des suies</i>                         | <i>Précurseurs</i>                             | <i>Vieillessement atmosphérique</i>                     | <i>Propriétés hygroscopiques</i>           |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>Kotzick et al. [32]</b>   | Réacteur à écoulement (temps de séjour 180 secondes)<br>Réacteur de 1 m <sup>3</sup> | GfG 1000 (Palas GmbH, Karlsruhe)                 | BaP (300-600 ng.m <sup>-3</sup> )              | Ozone                                                   | VSCNC*                                     |
| <b>Zuberi et al. [23]</b>    | Réacteur à écoulement                                                                | Méthane et n-hexane                              |                                                | Ozone/H <sub>2</sub> O/OH/UV(254nm)<br>HNO <sub>3</sub> | Microscopie optique<br>Flow-cellule (FCOM) |
| <b>Tritscher et al. [25]</b> | Chambre simulation de 27 m <sup>3</sup> [34]                                         | Moteur diesel (EURO 2)<br>Moteur diesel (EURO 3) |                                                | UV (290 et 400 nm)                                      | CCNc<br>H-TDMA                             |
| <b>Wittboom et al. [24]</b>  | Chambre simulation de 6 m <sup>3</sup> [35]                                          | Moteur diesel (EURO 2)<br>CAST (propane) [36]    | Toluène, xylène et ozone                       | UV (354 nm)                                             | CCNc                                       |
| <b>Lambe et al. [21]</b>     | Réacteur à écoulement (temps de séjour 100 secondes)                                 | Flamme de prémélange d'éthylène                  | Acide sulfurique, $\alpha$ -pinène et m-xylène | Ozone et OH                                             | CCNc                                       |

\*VSCNC : variable supersaturation condensation nucleus counter.

Le Tableau I.3 montre que le vieillissement atmosphérique peut être de différentes natures :

- vis-à-vis d'oxydants atmosphériques (ozone, radical OH et oxyde d'azote).
- Photochimique (radiation solaire).

La chambre de simulation atmosphérique présente de nombreux avantages pour réaliser ce type d'étude. En effet, les chambres atmosphériques présentent un volume pouvant aller de 1 à 27 m<sup>3</sup>. Ce dimensionnement permet d'avoir un rapport Surface/Volume permettant de limiter les effets de surface. Ces instruments présentent l'avantage d'injecter une quantité de particules carbonées dans un volume clos.

Une fois les particules injectées, il est possible de réaliser différents vieillissements atmosphériques sur des temps relativement importants (quelques heures).

Le réacteur à écoulement permet également de réaliser des études de vieillissement atmosphérique d'aérosol, mais celui-ci ne permet pas de réaliser des vieillissements pour des temps aussi importants qu'avec les chambres atmosphériques. Le temps de vieillissement est limité par le temps de séjour de l'aérosol dans le réacteur. Ce temps de séjour peut être assimilé au :

- (1) Temps de contact entre l'oxydant et l'aérosol (vieillissement vis-à-vis d'un oxydant).
- (2) Temps d'exposition des suies aux irradiations UV (vieillissement photochimique).

Le temps de séjour de l'aérosol dans le réacteur à écoulement dépend du débit de celui-ci ainsi que du dimensionnement du réacteur. Typiquement ce temps de séjour avoisine 100 à 180 secondes selon les différentes études présentes dans la littérature [21], [23], [32]. Néanmoins, les études employant ces instruments mettent en évidence l'effet du vieillissement atmosphérique sur les particules de suies.

### **3.2.1 Vieillissement en présence d'oxydants atmosphériques.**

Ce vieillissement provoque une modification de l'activité chimique des suies par l'intermédiaire de l'oxydation d'espèces à la surface des suies. Pour évaluer le vieillissement des suies, il est nécessaire de définir la notion d'exposition à un oxydant.

En effet dans la littérature, il existe de nombreux dispositifs expérimentaux mettant en œuvre des temps de contact entre l'oxydant et l'aérosol très différents ainsi que des concentrations variables. Afin de comparer ces expériences de la littérature, il est construit une variable commune : l'exposition. L'exposition correspond au « nombre moyen de molécules de l'oxydant par unité de volume multiplié par le temps d'exposition de l'oxydant à l'espèce ». L'exposition s'exprime en  $\text{molécule.cm}^{-3}.\text{s}$ .

Kotzick et al. [32] montrent que le comportement hygroscopique des aérosols atmosphériques est une fonction complexe de la composition et des propriétés chimiques de surface des particules individuelles.

Ils mettent en évidence la transformation de l'aérosol carboné, initialement hydrophobe vers un aérosol hydrophile. Dans cette étude, deux voies sont examinées:

- (1) La coagulation avec des particules solubles
- (2) La formation de molécules hydrophiles situées à surface des particules due à l'oxydation par l'ozone.

La Figure I.5 présente l'évolution de la sursaturation critique des particules carbonées en fonction de la coagulation des particules. La sursaturation critique est une grandeur qui définit la valeur de la sursaturation à partir de laquelle plus de la moitié des particules donnent naissance à des gouttelettes. Plus elle est élevée, plus les particules sont hydrophobes. Cette notion sera reprise dans le **Chapitre 2**.

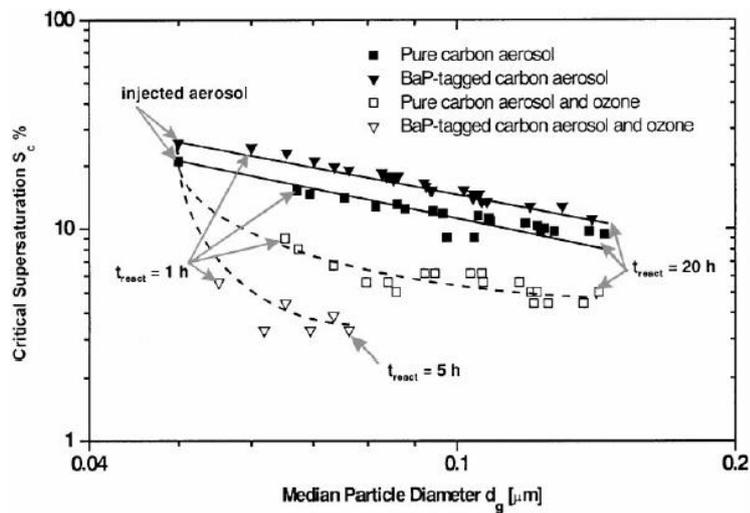


Figure I.5: Évolution de la sursaturation critique en fonction de la coagulation des particules carbonées [32].

La Figure I.5 montre que la sursaturation critique des particules de carbone est supérieure à 10 %. La sursaturation critique tend à diminuer lors de la coagulation des particules de carbone. Par ailleurs, l'oxydation des particules carbonées amplifie cet effet, probablement du fait de la modification de la nature chimique de la surface des particules.

Zuberi et al. [23] ont évalué l'adsorption de l'eau sur les suies en sous-saturation lors de leur exposition au radical OH et à l'acide nitrique (Figure I.6).

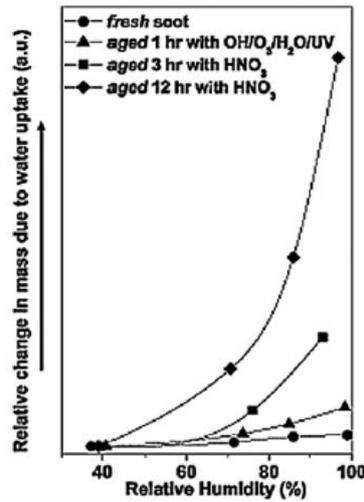
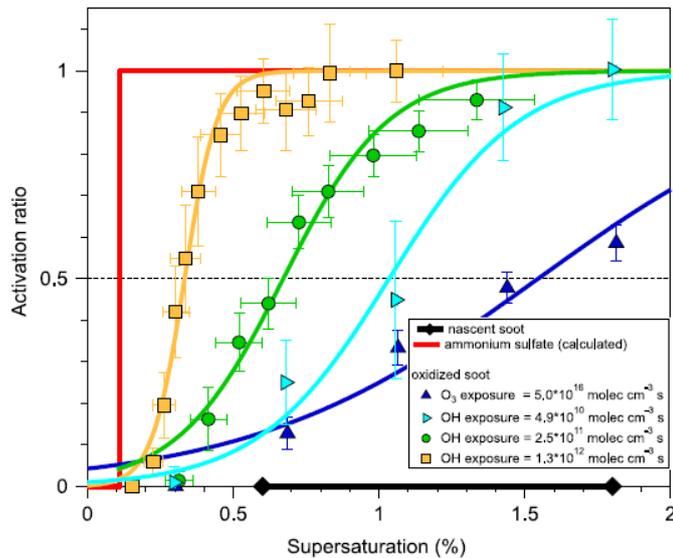


Figure I.6 : Évolution de la quantité d'eau adsorbée par les suies (fraîches) et par les suies exposées à l'acide nitrique et au radical OH en fonction de l'humidité relative.

Les suies fraîches ne présentent pas d'adsorption d'eau pour la gamme de sous-saturation balayée. Après un vieillissement atmosphérique, la quantité d'eau adsorbée augmente en fonction de l'humidité relative. Les suies exposées à l'acide nitrique présentent une adsorption supérieure à celle exposée au radical OH. Les auteurs montrent également que le temps de vieillissement favorise l'adsorption de l'eau sur les suies.

Lambe et al [21] ont simulé un vieillissement atmosphérique des suies d'éthylène en réacteur à écoulement en présence du radical OH et de l'ozone. Les auteurs montrent l'effet du vieillissement atmosphérique sur l'activation des suies d'éthylène en milieu sursaturé en humidité (entre 0,1 et 1,8% SS). Les suies d'éthylène sont exposées à 20 ppm d'ozone (ce qui correspond à une exposition de  $5,0 \times 10^{16}$  molec.cm<sup>-3</sup>s) et à différentes concentrations du radical OH. Le vieillissement est réalisé dans un réacteur à écoulement. La concentration du radical OH est variée en ajustant l'intensité des lampes UV, sa concentration est mesurée à partir de la consommation de SO<sub>2</sub>. La Figure I.7 représente les courbes d'activation des suies d'éthylène fraîches puis exposées à des oxydants atmosphériques [21].



**Figure I.7 :** Évolution de la fraction activée des particules de suies de diesel « fraîches », de suies exposées à l'ozone et à OH. Le diamètre de mobilité électrique des particules de suies est  $D_m = 222$  nm. En rouge la courbe d'activation calculée du sulfate d'ammonium pour un diamètre identique [21].

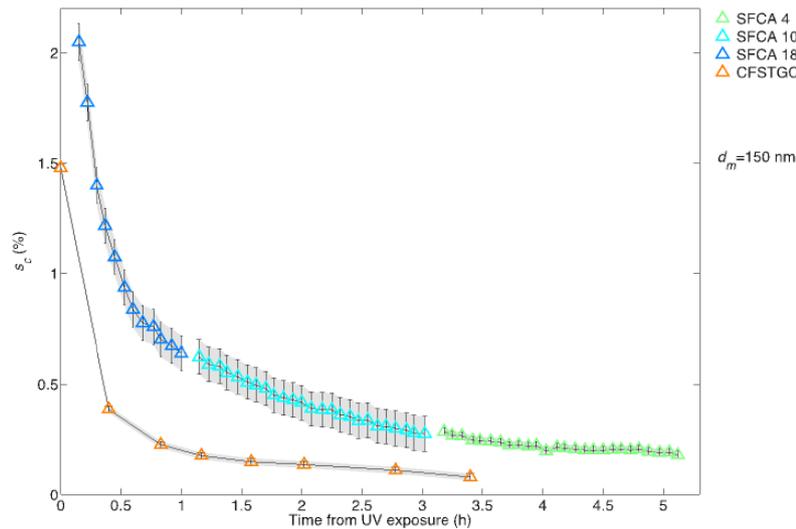
Initialement, les suies ne présentent pas d'activité hygroscopique. L'oxydation des suies d'éthylène en présence du radical OH et de l'ozone favorise la nucléation hétérogène. L'activation des suies dépend de la nature de l'oxydant et de l'exposition de celui-ci. Lambe a déterminé que la sursaturation critique des suies oxydées avec le radical OH tendait vers 0,4% pour le temps de vieillissement dans l'atmosphère de 10 jours.

### 3.2.2 Vieillessement photochimique.

Des travaux en chambre de simulation atmosphérique ont également montré que l'activité hygroscopique des particules carbonées est favorisée lorsque celles-ci sont exposées au rayonnement solaire.

Wittboom et al. [24] ont étudié le vieillissement photochimique de suies « diesel » issues d'un moteur automobile répondant aux normes EURO II et d'une flamme de diffusion, dopées avec des précurseurs aromatiques (m-xylène et de toluène) dans une chambre atmosphérique en Téflon de 6 m<sup>3</sup> [24]. Ils mettent en avant l'influence des UV sur les propriétés hygroscopiques des suies.

Les suies fraîches à la sortie d'un moteur de diesel ne présentent aucune activité hygroscopique (UV on : -0,75(h)) pour une gamme de sursaturation comprise entre 0,2 et 2% SS. Le temps d'exposition aux UV favorise progressivement l'activation des particules menant à la formation de gouttelettes d'eau. La Figure I.8 présente l'évolution de la sursaturation critique des suies diesel en fonction du temps d'irradiation aux UV.



**Figure I.8:** Évolution de la sursaturation critique de particules de diesel de 150 nm de diamètre de mobilité électrique lors du vieillissement photochimique, pour deux modes de fonctionnement du CCNc [25].

La Figure I.8 montre que les suies diesel fraîches ne présentent pas d'activité hygroscopique. L'étude montre également que la sursaturation critique des suies diminue en fonction du temps d'exposition au rayonnement UV. La nucléation hétérogène des gouttelettes est ainsi favorisée à des sursaturations plus faibles pour des temps d'irradiation UV important.

Une seconde équipe a également étudié les propriétés hygroscopiques des suies de diesel en chambre atmosphérique. Tritscher et al.[25] ont mis en avant l'influence du vieillissement photochimique dans une chambre simulation de 27 m<sup>3</sup>. L'irradiation a été effectuée avec des lampes de xénon dont le spectre s'apparente à celui du spectre solaire. L'étude montre que les suies fraîches de diesel ne présentent pas d'activité hygroscopique. En condition sursaturée, la fraction activée des suies augmente progressivement en fonction du temps d'irradiation. Tritscher montre que le vieillissement favorise ainsi la nucléation hétérogène des gouttelettes. En sous saturation, les mesures avec l'H-TDMA montrent que les suies fraîches ne présentent pas d'activité hygroscopique. Lors de l'exposition des suies aux UV, deux comportements sont observés : le facteur de grossissement des suies de 35 nm augmente en fonction du vieillissement, alors que celui des suies de 150, 200 et 300 nm diminue lors de l'exposition. Cette diminution du facteur de grossissement serait due à une restructuration des suies.

Dans ce **Chapitre 1**, nous avons réalisé une revue de la littérature concernant les propriétés hygroscopiques des suies fraîches afin d'identifier les facteurs influençant le caractère plus ou moins l'hydrophile des suies. Les suies présentent une faible activité hygroscopique [21], [24], [25], propriété qui pourrait être imputable à la présence des HAP adsorbées à la surface des suies. Néanmoins, la présence d'espèces chimiques telles que le soufre et les composés

oxygénés peut favoriser l'activité hygroscopique des suies. De nombreux auteurs ont étudié l'influence du vieillissement atmosphérique sur les propriétés hygroscopiques des suies. Ce vieillissement des suies peut être: photochimique ou en présence d'oxydant. Il conduit à une diminution de la sursaturation critique des suies et favorise donc l'hypothèse des suies et leur capacité à former des gouttelettes et des noyaux de glace.

Un autre coefficient appelé coefficient d'hygroscopicité caractérise également le caractère hydrophile des aérosols. Il sera défini dans le **Chapitre 2** et sera commenté dans les travaux de cette thèse dans le **Chapitre 5**.

Lors de cette revue bibliographique, nous constatons qu'il existe assez peu d'études sur les propriétés hygroscopiques des suies kérosène en condition de sursaturation en humidité et sur le rôle du vieillissement atmosphérique de ces suies. De plus, les prélèvements des suies sont effectués à la sortie de moteur ou au-dessus des flammes générées en laboratoire. Au cours de ce travail, nous allons prélever les suies dans une flamme de diffusion générée avec un brûleur de carburant liquide (kérosène et diesel). Cette stratégie adoptée pour générer les suies permet d'étudier l'influence du carburant sur l'activité hygroscopique des suies de différentes nature (carburant soufré et non soufré). La réalisation des prélèvements avec la microsonde développée pour les mesures de fraction activée permet d'évaluer les propriétés hygroscopiques des suies prélevées dans la flamme.

Dans la littérature, nous avons identifié plusieurs travaux concernant l'hygroscopie des suies diesel. Nous avons choisi ce carburant liquide comme référence à la littérature pour ces travaux de thèse. De plus, le choix de ce combustible de référence permet d'évaluer l'influence de la présence d'espèces soufrées dans la composition chimique du kérosène liquide, car le diesel ne présente pas de soufre dans sa composition chimique. Cette étude sera réalisée dans le **Chapitre 4**. De plus, la résolution spatiale du prélèvement avec la sonde permet de prélever les suies à différentes hauteurs au brûleur. L'ajustement de la hauteur de prélèvement permet d'étudier l'activité hygroscopique des suies fraîches en fonction de leur maturité (**Chapitre 5**). Après avoir étudié les propriétés hygroscopiques des suies fraîches de diesel et kérosène, nous avons évalué l'influence de différents vieillissements atmosphériques, tel que l'exposition des suies au radical OH, à l'ozone et à l'irradiation du spectre solaire simulé. Cette étude exhaustive de l'influence du vieillissement atmosphérique est réalisée en partie par le couplage de brûleur muni de la microsonde de prélèvement des suies avec la chambre de simulation atmosphérique CESAM du Lisa (**Chapitre 5**).

#### 4 Bibliographie

- [1] A. Petzold, J. A. Ogren, M. Fiebig, P. Laj, S.-M. Li, U. Baltensperger, T. Holzer-Popp, S. Kinne, G. Pappalardo, N. Sugimoto, « Recommendations for reporting “black carbon” measurements », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 13, n° 16, p. 8365–8379, 2013.
- [2] J. H. Seinfeld et S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, 2012.
- [3] H. Bockhorn, *Soot formation in combustion: mechanisms and models*, vol. 59. Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, B. Atakan, et K. Kohse-Höinghaus, « Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 32, n° 3, p. 247–294, 2006.
- [5] H. Richter et J. B. Howard, « Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 26, n° 4, p. 565–608, 2000.
- [6] R. Lemaire, *Étude de l'impact de la combustion de différents types de carburants sur les caractéristiques physico-chimiques des particules de suie par couplage de l'incandescence et de la fluorescence induite par laser*. Thèse. Lille 1, 2008.
- [7] T. Mouton, *Analyse des processus de nucléation et de croissance des particules de suie dans des flammes par fluorescence induite par laser en jet froid appliquée aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et par incandescence induite par laser*. Thèse. Lille 1, 2014.
- [8] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner, et S. E. Stein, « Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene », in *Symposium (International) on Combustion*, 1985, vol. 20, p. 887–901.
- [9] A. Faccinetto, P. Desgroux, M. Ziskind, E. Therssen, et C. Focsa, « High-sensitivity detection of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed onto soot particles using laser desorption/laser ionization/time-of-flight mass spectrometry: An approach to studying the soot inception process in low-pressure flames », *Combust. Flame*, vol. 158, n° 2, p. 227–239, 2011.
- [10] B. Zhao, Z. Yang, J. Wang, M. V. Johnston, et H. Wang, « Analysis of soot nanoparticles in a laminar premixed ethylene flame by scanning mobility particle sizer », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 37, n° 8, p. 611–620, 2003.
- [11] M. M. Maricq, S. J. Harris, et J. J. Szente, « Soot size distributions in rich premixed ethylene flames », *Combust. Flame*, vol. 132, n° 3, p. 328–342, 2003.
- [12] F.-X. Ouf, *Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie*. Thèse. Rouen, 2006.
- [13] P. Parent, C. Laffon, I. Marhaba, D. Ferry, T. Z. Regier, I. K. Ortega, B. Chazallon, Y. Carpentier, et C. Focsa, « 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*, 2016.

- [14] I. Grishin, K. Thomson, F. Migliorini, et J. J. Sloan, « Application of the Hough transform for the automatic determination of soot aggregate morphology », *Appl. Opt.*, vol. 51, n° 5, p. 610–620, 2012.
- [15] C. Dumouchel, J. Cousin, et S. Grout, « Analysis of two-dimensional liquid spray images: the surface-based scale distribution », *J. Flow Vis. Image Process.*, vol. 15, n° 1, 2008.
- [16] A. Bescond, J. Yon, F. X. Ouf, D. Ferry, D. Delhaye, D. Gaffié, A. Coppalle, et C. Rozé, « Automated determination of aggregate primary particle size distribution by TEM image analysis: application to soot », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 48, n° 8, p. 831–841, 2014.
- [17] J. Yon, R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle, et K. F. Ren, « Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements », *Appl. Phys. B*, vol. 104, n° 2, p. 253–271, 2011.
- [18] A. F. Khalizov, R. Zhang, D. Zhang, H. Xue, J. Pagels, et P. H. McMurry, « Formation of highly hygroscopic soot aerosols upon internal mixing with sulfuric acid vapor », *J. Geophys. Res. Atmospheres 1984–2012*, vol. 114, n° D5, 2009.
- [19] R. Zhang, A. F. Khalizov, J. Pagels, D. Zhang, H. Xue, et P. H. McMurry, « Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, n° 30, p. 10291–10296, 2008.
- [20] S. Henning, M. Ziese, A. Kiselev, H. Saathoff, O. Möhler, T. Mentel, A. Buchholz, C. Spindler, V. Michaud, et M. Monier, « Hygroscopic growth and droplet activation of soot particles: uncoated, succinic or sulfuric acid coated », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 12, n° 10, p. 4525–4537, 2012.
- [21] A. Lambe, A. Ahern, J. Wright, D. Croasdale, P. Davidovits, et T. Onasch, « Oxidative aging and cloud condensation nuclei activation of laboratory combustion soot », *J. Aerosol Sci.*, 2014.
- [22] O. Popovicheva, N. M. Persiantseva, N. K. Shonija, P. DeMott, K. Koehler, M. Petters, S. Kreidenweis, V. Tishkova, B. Demirdjian, et J. Suzanne, « Water interaction with hydrophobic and hydrophilic soot particles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 17, p. 2332–2344, 2008.
- [23] B. Zuberi, K. S. Johnson, G. K. Aleks, L. T. Molina, M. J. Molina, et A. Laskin, « Hydrophilic properties of aged soot », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 32, n° 1, 2005.
- [24] C. Wittbom, A. C. Eriksson, J. Rissler, J. E. Carlsson, P. Roldin, E. Z. Nordin, P. T. Nilsson, E. Swietlicki, J. H. Pagels, et B. Svenningsson, « Cloud droplet activity changes of soot aerosol upon smog chamber ageing », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 14, n° 18, p. 9831–9854, 2014.
- [25] T. Tritscher, Z. Jurányi, M. Martin, R. Chirico, M. Gysel, M. F. Heringa, P. F. DeCarlo, B. Sierau, A. S. Prévôt, et E. Weingartner, « Changes of hygroscopicity and

- morphology during ageing of diesel soot », *Environ. Res. Lett.*, vol. 6, n° 3, p. 034026, 2011.
- [26] O. Popovicheva, N. Persiantseva, E. Lukhovitskaya, N. Shonija, N. Zubareva, B. Demirdjian, D. Ferry, et J. Suzanne, « Aircraft engine soot as contrail nuclei », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 31, n° 11, 2004.
- [27] A. Petzold, M. Gysel, X. Vancassel, R. Hitzenberger, H. Puxbaum, S. Vrochticky, E. Weingartner, U. Baltensperger, et P. Mirabel, « On the effects of organic matter and sulphur-containing compounds on the CCN activation of combustion particles », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 5, n° 12, p. 3187–3203, 2005.
- [28] O. Popovicheva, N. Persiantseva, E. Kireeva, T. Khokhlova, et N. Shonija, « Quantification of the hygroscopic effect of soot aging in the atmosphere: laboratory simulations », *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, n° 3, p. 298–306, 2010.
- [29] O. Popovicheva, N. Persiantseva, V. Tishkova, N. Shonija, et N. Zubareva, « Quantification of water uptake by soot particles », *Environ. Res. Lett.*, vol. 3, n° 2, p. 025009, 2008.
- [30] K. A. Koehler, P. J. DeMott, S. M. Kreidenweis, O. B. Popovicheva, M. D. Petters, C. M. Carrico, E. D. Kireeva, T. D. Khokhlova, et N. K. Shonija, « Cloud condensation nuclei and ice nucleation activity of hydrophobic and hydrophilic soot particles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 36, p. 7906–7920, 2009.
- [31] C. Han, Y. Liu, C. Liu, J. Ma, et H. He, « Influence of combustion conditions on hydrophilic properties and microstructure of flame soot », *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, n° 16, p. 4129–4136, 2012.
- [32] R. Kotzick et R. Niessner, « The effects of aging processes on critical supersaturation ratios of ultrafine carbon aerosols », *Atmos. Environ.*, vol. 33, n° 17, p. 2669–2677, 1999.
- [33] K. A. Koehler, P. J. DeMott, S. M. Kreidenweis, O. B. Popovicheva, M. D. Petters, C. M. Carrico, E. D. Kireeva, T. D. Khokhlova, et N. K. Shonija, « Cloud condensation nuclei and ice nucleation activity of hydrophobic and hydrophilic soot particles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 36, p. 7906–7920, 2009.
- [34] D. Paulsen, J. Dommen, M. Kalberer, A. S. Prévôt, R. Richter, M. Sax, M. Steinbacher, E. Weingartner, et U. Baltensperger, « Secondary Organic Aerosol Formation by Irradiation of 1, 3, 5-Trimethylbenzene-NO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>O in a New Reaction Chamber for Atmospheric Chemistry and Physics », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 8, p. 2668–2678, 2005.
- [35] E. Z. Nordin, A. C. Eriksson, P. Roldin, P. T. Nilsson, J. E. Carlsson, M. K. Kajos, H. Hellén, C. Wittbom, J. Rissler, J. Löndahl, et others, « Secondary organic aerosol formation from idling gasoline passenger vehicle emissions investigated in a smog chamber », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 13, n° 12, p. 6101–6116, 2013.
- [36] A. Malik, H. Abdulhamid, J. Pagels, J. Rissler, M. Lindskog, P. Nilsson, R. Bjorklund, P. Jozsa, J. Visser, A. Spetz, et others, « A potential soot mass determination method from resistivity measurement of thermophoretically deposited soot », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 45, n° 2, p. 284–294, 2011.



***Chapitre 2 :***  
***Théorie de la nucléation hétérogène.***

|          |                                                                              |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Thermodynamique de l'eau pure.</b>                                        | <b>51</b> |
| 1.1      | Diagramme de phase de l'eau.                                                 | 51        |
| 1.2      | Pression de vapeur.                                                          | 53        |
| 1.3      | Propriétés de surface dans le cas de gouttelettes.                           | 58        |
| <b>2</b> | <b>Nucléation homogène.</b>                                                  | <b>60</b> |
| <b>3</b> | <b>Nucléation hétérogène.</b>                                                | <b>61</b> |
| 3.1      | Aérosols.                                                                    | 61        |
| 3.2      | Hydratation.                                                                 | 63        |
| 3.3      | Solution idéale et non idéale.                                               | 63        |
| 3.4      | Loi de Kelvin.                                                               | 67        |
| 3.5      | Théorie de Köhler.                                                           | 70        |
| 3.6      | Extension de la théorie de Köhler et coefficient d'hygroscopicité $\kappa$ . | 74        |
| 3.7      | Détermination expérimentale du coefficient d'hygroscopicité.                 | 76        |
| 3.8      | Classification des aérosols suivant le coefficient $\kappa$                  | 78        |
| <b>4</b> | <b>Bibliographie</b>                                                         | <b>80</b> |

Dans ce **Chapitre 2**, nous exposons l'ensemble des notions théoriques, auxquelles il est nécessaire de faire appel afin de décrire et de mieux appréhender les phénomènes étudiés. La théorie de Köhler [1] permet de décrire la formation de gouttelettes d'eau à partir d'un germe dans une atmosphère humide. Elle fait appel à un ensemble de grandeurs qu'il est nécessaire de définir préalablement: la description du milieu humide, mais aussi les notions relatives au germe (la particule qui amorcera la formation d'une gouttelette). Le diagramme de phase de l'eau n'est pas suffisant pour prétendre décrire la formation de gouttelettes. Par conséquent, une théorie a été mise en place: la théorie de Köhler. Une extension de cette théorie est proposée par Kreidenweis et Petters [2] en introduisant une grandeur unique,  $\kappa$ , coefficient qui permet de classer les propriétés hygroscopiques des particules par grande famille chimique.

## 1 Thermodynamique de l'eau pure.

### 1.1 Diagramme de phase de l'eau.

Le diagramme de phases est régi par la règle de Gibbs qui définit la variance (c'est à dire le nombre de degré de liberté) en fonction du nombre de phases en présence. La relation de Gibbs s'écrit de la forme suivante (Equation 1).

$$v = n + k - \varphi \quad \text{Équation 1}$$

$n$  : est le nombre de constituants

$\varphi$  : est le nombre de phases.

$k$  : correspond au nombre de paramètres ajustables ( $P$  et  $T$ ).  $k$  peut prendre la valeur 0, 1 ou 2 : 0 si  $T$  et  $P$  sont fixés (notamment le cas du point triple), 1 si seulement l'un des deux est fixe, et 2 si  $P$  et  $T$  peuvent varier librement.

Pour un corps pur donné, chacune des phases a un domaine de stabilité en fonction de la température et de la pression. Il est possible de situer les domaines de stabilité des phases dans un diagramme ( $p, T$ ) comme il est représenté pour l'eau dans la figure qui suit.

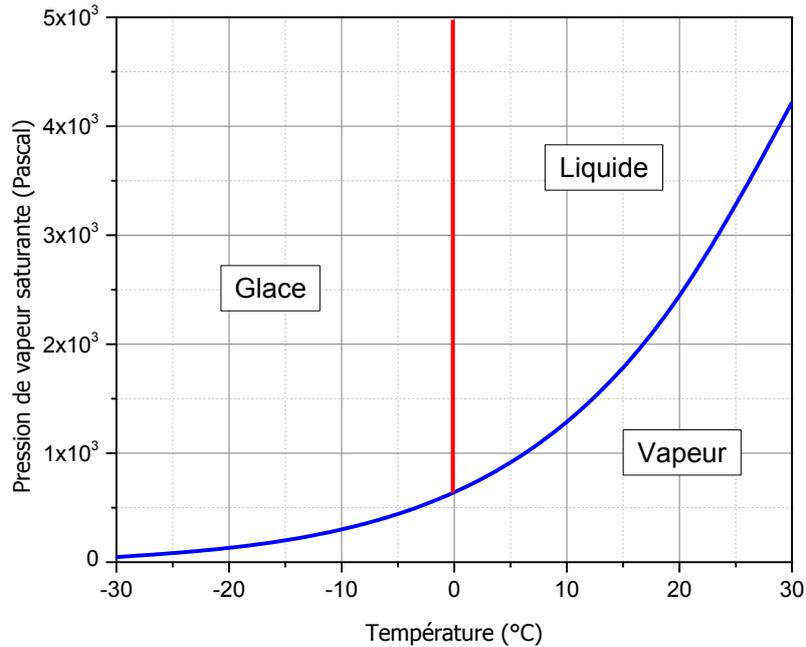


Figure II.1: Diagramme de phase de l'eau.

En effet, pour un corps pur, la température et la pression sont les deux seules variables d'état pertinentes. En fixant à la fois la température et la pression, les différentes phases sont déterminées par les expressions des potentiels chimiques suivants: la phase liquide  $\mu_{liq}(T, p)$ , pour la phase vapeur  $\mu_{vap}(T, p)$  ainsi que pour la phase solide  $\mu_{gla}(T, p)$ . Le système va donc chercher à minimiser son enthalpie libre, et le corps pur se trouvera dans l'état correspondant au plus petit des potentiels chimiques possibles. La coexistence de deux phases, par exemple une phase condensée (liquide) et une phase vapeur, implique l'égalité des potentiels chimiques de l'eau entre ses deux états. L'expression se présente sous la forme suivante (Figure II.1).

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p) \quad \text{Équation 2}$$

$\mu_{\alpha}$  et  $\mu_{\beta}$  représente le potentiel chimique de deux phases quelconques. Cette égalité se traduit par une relation liant la température et la pression, autrement dit, la courbe bleue sur le diagramme de phase. On ne peut fixer indépendamment une des deux variables, la pression ou la température. La pression de coexistence s'appelle la pression de saturation (ou tension de vapeur) du corps pur pour l'équilibre liquide-vapeur, notée  $p^*(T)$ . Pour une pression fixée, la température à laquelle il y a coexistence des deux phases liquide et vapeur du corps pur, est appelée température d'ébullition.

De même, pour la coexistence de la vapeur et du solide, ou du liquide et du solide, les différentes phases ne peuvent coexister que le long de courbes dans le diagramme de phases. De ce fait, cette courbe de coexistence entre le liquide et le solide est presque verticale dans le diagramme température-pression. La température de fusion est souvent mentionnée sans préciser la pression.

Lorsque les trois phases coexistent (solide, liquide et vapeur), on se place dans cette situation :

$$\mu_{liq}(T, p) = \mu_{vap}(T, p) = \mu_{gla}(T, p) \quad \text{Équation 3}$$

Il est nécessaire que les deux variables, la température et la pression, vérifient simultanément les deux équations. Les trois phases ne peuvent coexister que pour un unique couple, température-pression. Les coordonnées de ce point dans le diagramme de phase pression-température correspondent au point triple.

## 1.2 Pression de vapeur.

L'équation de Clausius-Clapeyron permet de donner une description macroscopique simplifiée de l'équilibre de phase, si l'une des phases est de la vapeur. Pour cela, il suffit de considérer deux phases de composition connue d'espèces  $i$ ,  $n_{i,liq}$  et  $n_{i,vap}$ , à l'équilibre :

$$d\mu_{i,liq}(T, P) = d\mu_{i,vap}(T, P) \quad \text{Équation 4}$$

Le potentiel chimique correspond à la relation suivante, l'équation 5, où l'entropie molaire et le volume molaire issus du système thermodynamique considéré sont mis en jeu.

$$d\mu_i = -S_m dT + V_m dp \quad \text{Équation 5}$$

$S_m$  représente l'entropie molaire et  $V_m$  le volume molaire.

Les équations 4 et 5, mènent à la relation suivante:

$$-S_{m,liq} dT + V_{m,liq} dp = -S_{m,vap} dT + V_{m,vap} dp \quad \text{Équation 6}$$

La réécriture de l'équation 6 aboutit à la formule de Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,vap} - S_{m,liq}}{V_{m,vap} - V_{m,liq}} \quad \text{Équation 7}$$

De manière générale, l'équation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad \text{Équation 8}$$

La vaporisation correspond à la transition entre l'état liquide et l'état gazeux. La vaporisation d'un liquide implique une différence d'enthalpie lors de la transition, notée  $\Delta_{vap}H$ . Cette différence d'enthalpie dérive de l'égalité entre les potentiels chimiques des deux phases, lors de la transition de phase. Cette grandeur représente la quantité de chaleur nécessaire à un kilogramme de corps pur pour effectuer la transition entre une phase condensée et une phase vapeur, sans impliquer de variation de température.

La variation de l'entropie molaire  $\Delta S_m$  du système est définie comme étant le rapport entre la variation d'enthalpie nécessaire à la vaporisation de l'eau  $\Delta_{vap}H$  et la température.

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta_{vap}H}{T} \quad \text{Équation 9}$$

En considérant les équations 8 et 9, lors d'un changement de phase, passage d'une phase liquide vers une phase gazeuse, autrement dit une vaporisation, on obtient alors la relation ci-après :

$$dp = \frac{\Delta_{vap}H}{\Delta_{vap}V} \frac{dT}{T} \quad \text{Équation 10}$$

$\Delta_{vap}H$  est la variation d'enthalpie au cours du changement de phase, lors de la vaporisation. Si l'on considère la vapeur d'eau comme étant un gaz parfait, lors du changement de phase du passage de l'eau sous forme vapeur en liquide ou solide, le volume n'est pas affecté par cette transition d'état.

$$\Delta_{vap}V = V_{gaz} - V_{liquide} \approx V_{gaz} \quad \text{Équation 11}$$

En se plaçant loin du point critique ( $T \ll T_c$ ), le volume molaire du liquide est considéré négligeable devant celui de la vapeur, qui peut par ailleurs être considéré comme étant un gaz parfait. En considérant la loi des gaz parfait, on obtient:

$$V_{gaz} = \frac{RT}{p} \quad \text{Équation 12}$$

Donc l'équation 13 peut s'écrire comme étant:

$$\frac{dp^*}{p^*} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \text{Équation 13}$$

$\Delta_{vap}H$  est considéré constant sur l'intervalle de température ( $T_0;T$ ). Après intégration de l'équation 13 entre  $T_0$  et  $T$ , la pression d'équilibre entre les deux phases gazeuse et liquide (pression de vapeur saturante), s'exprime à travers cette équation:

$$\ln\left(\frac{p(T)}{p^*(T_0)}\right) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad \text{Équation 14}$$

Où  $p(T)$  est la pression de vapeur à une température arbitraire  $T$  et  $p^*(T_0)$  représente la pression de vapeur saturante à la température de référence  $T_0$ . Le rapport  $S = \frac{p(T)}{p^*(T_0)}$  est défini comme étant le rapport de saturation.

Au regard de l'équation précédente, pour un volume constant d'eau pure, on remarque que lorsque la température  $T_0$  diminue, la pression de vapeur saturante décroît. De ce fait, le rapport de saturation tend à augmenter dans ces conditions. Cette équation est valable pour :

- l'eau pure.
- l'interface liquide vapeur plane et d'extension infinie.

L'équation de Clausius-Clapeyron fournit une description macroscopique simplifiée de l'équilibre de phase. Elle n'est donc pas adaptée pour les gouttelettes ni pour des solutions liquides.

En considérant une gamme de température réduite,  $\Delta T < 30$ , on peut supposer  $\Delta_{vap}H$  constante par rapport à  $T$ . On obtient alors une relation de la même forme que l'équation 14. Pour un domaine de température, plus large, on admet que l'enthalpie de vaporisation est une fonction linéaire de la température décrite par l'équation 15.

$$\Delta_{vap}H = \Delta_0H - BT . \quad \text{Équation 15}$$

Après avoir injecté la relation 15 dans l'expression 14, on obtient la formule de Dupré (équation 16).

$$\ln\left(\frac{p(T)}{p^*(T_0)}\right) = \frac{\Delta_0H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} + \frac{B}{R} \ln \frac{T_0}{T}\right) \quad \text{Équation 16}$$

A des pressions élevées, la vapeur ne se comporte plus comme un gaz parfait, et le volume de la phase liquide n'est pas négligeable vis-à-vis de celui de la vapeur. On utilise alors des relations empiriques, qui sont adaptées au système (l'espèce) et à la gamme de température ciblée.

La formule d'Antoine est un modèle qui est fréquemment utilisé pour exprimer la pression de vapeur saturante. On appelle pression de vapeur saturante  $p^*(\infty)$ , la pression à laquelle la phase vapeur d'une substance est en équilibre avec une phase condensée (liquide ou solide) plane et infinie. Elle dépend exclusivement de la température. La pression de vapeur saturante est indépendante du volume offert par le système et de la présence d'autres gaz. Cette grandeur est en effet une fonction croissante de la température (équation 17) :

$$p^*(\infty) = \exp\left(A - \frac{B}{T - C}\right) \quad \text{Équation 17}$$

où la température est exprimée en Kelvin et la pression en Pascal. Les coefficients  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont propres à l'espèce pure étudiée. Dans notre cas, les valeurs de ces différents coefficients sont ceux de l'eau pure, où  $A = 23,1964$  ;  $B = 3816,44$  et  $C = 46,13$  ( $A$  est sans dimension,  $B$  et  $C$  sont exprimés en Kelvin). L'évolution de la pression de vapeur saturante est représentée dans la Figure II.2.

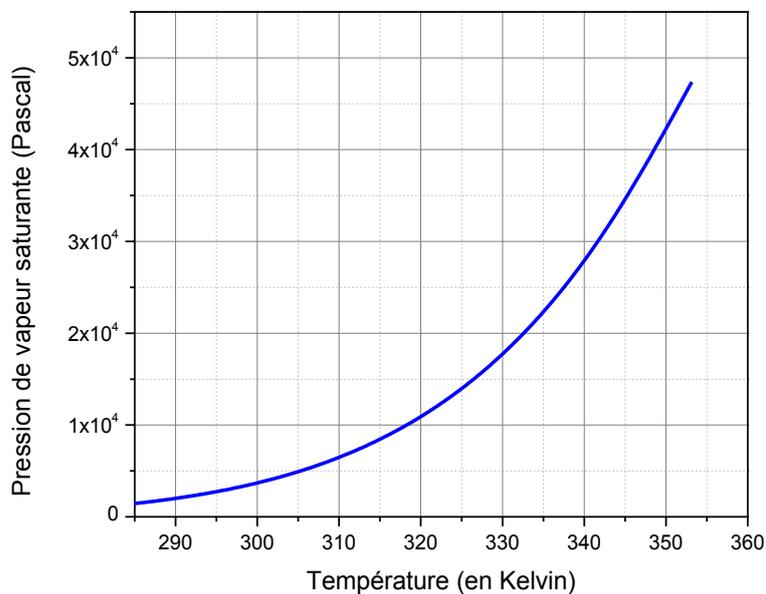


Figure II.2: Pression de vapeur saturante  $p^*(\infty)$  au-dessus de l'eau liquide (surface plane et infinie) en fonction de la température (équation 17).

Dans l'air humide, cette pression représente la quantité maximale de vapeur d'eau que l'air peut contenir à un équilibre thermodynamique.

Au-delà de cette pression, l'air saturé en humidité, induit l'apparition de l'eau sous sa forme liquide. Cette pression de vapeur décrite correspond à la pression pour laquelle la phase liquide n'est pas présente.

Dans la littérature, plusieurs termes sont employés pour quantifier la présence d'eau dans une masse d'air. Le premier terme employé est la notion de saturation ( $S$ ) défini Equation 14 pour des surfaces planes. En effet, la pression de vapeur saturante est liée à la géométrie de la surface considérée mais aussi à la composition du mélange.

Dans la situation où l'on considère une gouttelette de diamètre  $D$ , on va exprimer la saturation ( $S$ ) au-dessus d'une gouttelette, comme étant le rapport entre la pression de vapeur saturante au-dessus d'une solution sous forme de gouttelette, et la pression de vapeur de saturation de l'eau pure pour une surface plane.

$$S = \frac{p(D)}{p^*(\infty)} \quad \text{Équation 18}$$

On retrouve également deux autres termes dans la littérature qui découlent de l'expression du rapport de saturation ( $S$ ), tel que la sursaturation ( $SS$ ) et l'humidité relative ( $RH$ ). Ces deux grandeurs s'expriment en pourcentage (%). Elles sont définies pour une surface plane d'eau pure. Selon la valeur prise par la saturation, on définira le milieu comme étant sous-saturé par rapport à l'eau si le rapport  $S$  est inférieur à l'unité. Il impliquera l'utilisation de la grandeur  $RH$ .

L'humidité relative ( $RH$  en %) s'exprime par la relation ci-dessous :

$$RH = \left( \frac{p}{p^*} \right) * 100 \quad \text{Équation 19}$$

Inversement, si le rapport est supérieur à l'unité, on parlera de milieu sursaturé. La grandeur couramment employée est la sursaturation. La sursaturation ( $SS$  en %) s'exprime par l'expression suivante :

$$SS = \left( \frac{p}{p^*} - 1 \right) * 100 \quad \text{Équation 20}$$

La sursaturation peut s'écrire également comme étant :

$$SS = (S - 1) * 100 \quad \text{Équation 21}$$

Suivant le milieu considéré, on peut distinguer deux mécanismes : un mécanisme d'hydratation des particules lorsque le milieu est sous saturé en humidité et un mécanisme de condensation pour un milieu sursaturé en humidité.

### 1.3 Propriétés de surface dans le cas de gouttelettes.

L'utilisation du modèle de Clausius-Clapeyron pour décrire le système thermodynamique précédent ne prend pas en compte l'effet issu de la tension de surface de la gouttelette. C'est pourquoi, une extension de ce système thermodynamique est proposée de manière à prendre en compte ce phénomène, lié à la géométrie de la surface. Pour compléter le terme de l'énergie interne de la gouttelette  $-pdV$  où la pression et le volume du système sont pris en compte, un terme additionnel est impliqué :  $\sigma d\Omega$ .  $\Omega$  correspond à l'aire de l'interface entre la phase condensée et la phase vapeur,  $\sigma$  représente la tension de surface. La grandeur  $\sigma$  est une grandeur thermodynamique intensive et celle-ci est définie comme étant une énergie par unité de surface ou une force par unité de longueur. Le système considéré représente un système composé d'une gouttelette d'eau ou d'une gouttelette de solution où cette gouttelette est entourée par de la vapeur ou de l'air uniquement.

Les tensions de surface résultent de plusieurs contributions entre le support, le liquide et la vapeur d'eau du milieu environnant. L'équation de Young permet de décrire ce phénomène. On nomme  $\theta$  l'angle de contact. Une autre désignation est employée pour désigner le cosinus de cet angle : le coefficient de mouillage  $m = \cos(\theta)$ . Il est dépendant de la nature du liquide et de sa composition, du solide sur lequel le liquide est déposé, mais également de la vapeur issue du milieu environnant. L'équation de Young s'écrit sous la forme suivante (équation 22):

$$\sigma_{SV} = \sigma_{LS} + \sigma_{LV} * \cos(\theta) \quad \text{Équation 22}$$

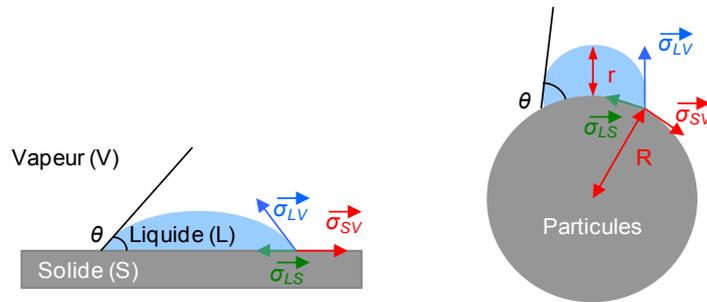
$\sigma_{SV}$  : tension superficielle entre solide et vapeur,

$\sigma_{LS}$  : tension superficielle entre solide et liquide

$\sigma_{LV}$  : tension entre liquide et vapeur.

Si la solution ne mouille que partiellement la surface solide (le support), il est possible de définir et de mesurer l'angle de contact  $\theta$  (Figure 3). Cet angle de contact de l'eau par rapport à la surface peut nous renseigner sur le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface considérée ou de la solution issue de la gouttelette.

Si cet angle  $\theta$  est nul, l'eau a complètement mouillé la surface. La surface présente donc une forte affinité avec l'eau dans cette situation. Si l'angle formé  $\theta$  est différent de zéro, l'eau ne mouille que partiellement la surface. Dans ce cas, il est possible de remonter au coefficient de mouillage de l'espèce. Ce coefficient de mouillage, noté  $m$ , dépend des tensions de surface et de la surface considérée (Figure II.3).



**Figure II.3:** Le schéma ci-dessus montre les trois forces en présence représentées par leurs tensions superficielles respectives, (1) pour une surface plane, (2) pour une surface convexe [3].

L'équilibre thermodynamique entre les différentes phases de l'eau décrit à travers l'équation de Clausius Clapeyron, est en effet insuffisant pour décrire la formation des gouttelettes. L'existence d'autres contributions expliquerait ainsi ce phénomène. Une question se pose et réside dans la première étape de la formation de la gouttelette: la formation du germe qui aboutira par la génération d'une gouttelette d'eau liquide. La formation d'une gouttelette peut résulter de différents processus de nucléation.

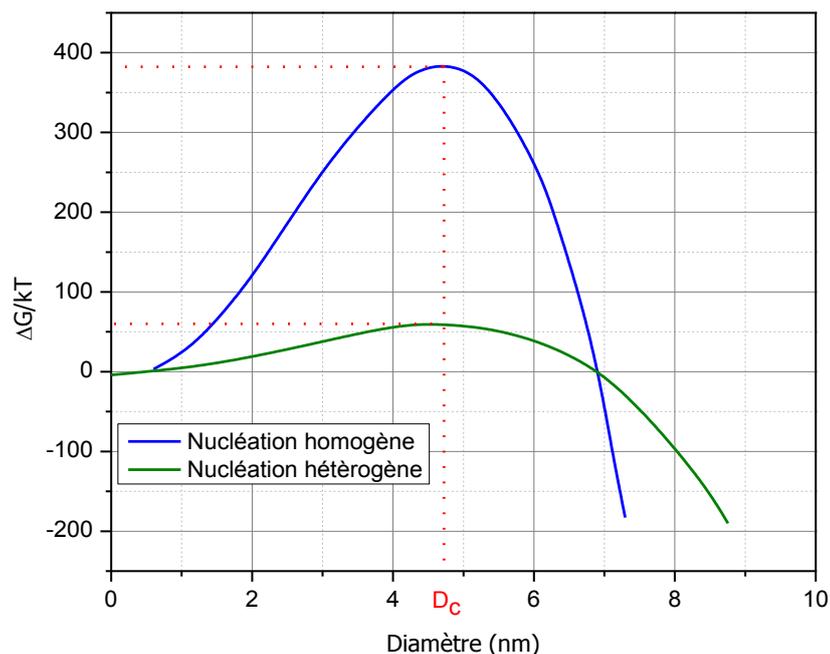
Le terme de nucléation matérialise le phénomène de formation de nouvelles particules. Ce phénomène peut résulter de l'agglomération de deux particules pour en former une nouvelle (plus grosse) ou de la condensation d'une espèce sous forme gazeuse vers une phase condensée, liquide ou solide. La nucléation aboutit à la formation d'un noyau pouvant amorcer la formation d'une gouttelette ou de noyau de glace suivant les conditions thermodynamique du milieu environnant. Les particules initiales ont un état thermodynamiquement différent de celui du nucléi formé.

Le phénomène de nucléation conduit à la formation d'une goutte liquide, si les forces de cohésion sont suffisantes pour maintenir cette gouttelette stable. Concrètement, il existera une taille minimale pour laquelle une gouttelette se formera, cette taille minimale est définie par le diamètre critique  $D_c$ . Ce processus va aboutir à une agglomération des molécules et ainsi former un noyau ou un germe. Il est possible de dénombrer deux mécanismes capables d'effectuer cette transition de phase, la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

## 2 Nucléation homogène.

La transition de phase peut se produire à partir de molécules issues d'une phase homogène. Cette étape d'agglomération va se réaliser de manière spontanée et aléatoire. Dans ce cas de figure, on parle de nucléation homogène. Lors de la seconde situation, la transition s'effectue à partir de sites préférentiels appelés sites de nucléation. Ces derniers peuvent être des particules solides ou liquides. La présence de celles-ci va diminuer la barrière énergétique et ainsi favoriser la transition entre les deux états. Dans ce cas de figure, on parle de nucléation hétérogène [3].

Ainsi, la barrière énergétique est beaucoup plus favorable pour la nucléation hétérogène que pour la nucléation homogène. La Figure II.4 représente l'enthalpie libre nécessaire à la nucléation d'une gouttelette d'eau de diamètre  $D$ , pour une nucléation homogène ou hétérogène. Sur cette figure,  $D_c$  représente le diamètre minimal pour lequel une gouttelette stable se forme.



**Figure II.4: Barrière énergétique à franchir en fonction du diamètre de la gouttelette, pour la nucléation homogène et la nucléation hétérogène [3].**

Pour que la nucléation homogène s'opère aux températures que l'on rencontre dans la troposphère, il faudrait une sursaturation de l'ordre de 4%. Or cette situation ne se rencontre jamais dans la troposphère. En effet, la sursaturation maximale que l'on peut rencontrer dans les nuages, de type cumulus, avoisine des valeurs comprises entre 0,3% et 0,8% [4].

Les gouttelettes se forment très majoritairement par nucléation hétérogène et non par nucléation homogène.

### 3 Nucléation hétérogène.

#### 3.1 Aérosols.

L'aérosol est défini comme étant des particules fines en suspension dans l'air. Ces particules peuvent être sous forme liquide ou solide et sont issues de nombreuses sources. Les sources peuvent être d'origine naturelle comme les poussières désertiques, volcaniques et les embruns marins. A cela, s'ajoutent les sources anthropogéniques où l'on retrouve entre autres les particules carbonées issues de processus de combustion, les suies (**Chapitre 1**).

Il est possible de distinguer deux types d'aérosols, primaires ou secondaires. Les aérosols primaires sont des particules émises directement par les différentes sources possibles et contribuent majoritairement à la fraction grossière de l'aérosol. On peut également distinguer les aérosols secondaires. Ces derniers constituent majoritairement la fraction fine (inférieure à 1 micron) de l'aérosol et résultent d'une transformation gaz-particule dans l'atmosphère. Les aérosols atmosphériques sont généralement des aérosols dont la taille est comprise entre quelques nanomètres et une dizaine de micromètres.

Lors de leur transport, les particules peuvent subir des modifications qui peuvent aboutir à un accroissement de leur taille voire à un changement de leur composition chimique. Ces modifications peuvent être dues à différents phénomènes: condensation ou évaporation d'espèces à la surface des particules, réactions chimiques, coagulation avec d'autres particules. On peut retrouver également un autre phénomène qui réside dans l'activation des particules vis-à-vis d'un milieu sursaturé en eau. Cette activation peut aboutir à la formation de gouttelettes d'eau.

Un noyau de condensation (CCN, *Cloud Condensation Nucleus*) ou germe est une particule solide ou liquide de très petite taille sur laquelle l'eau du milieu environnant peut se condenser à sa surface et ainsi former une gouttelette d'eau liquide.

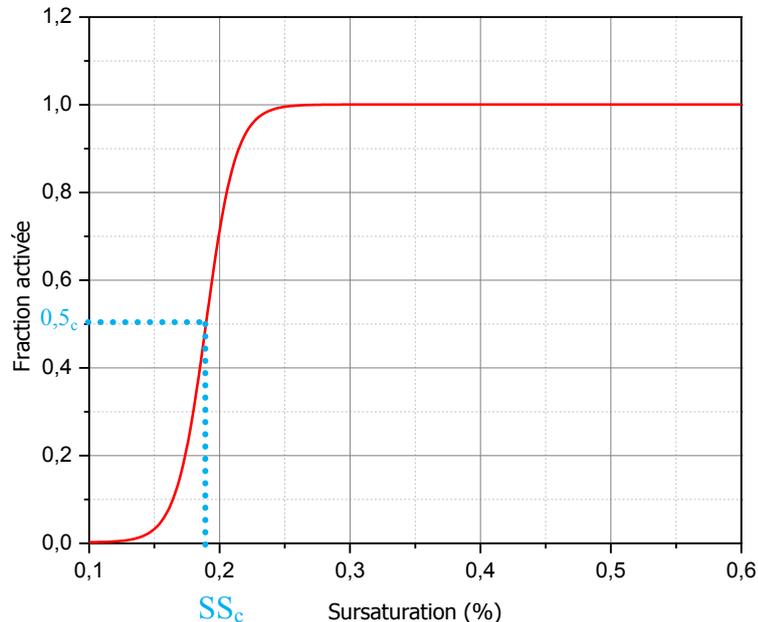
Il est possible d'évaluer expérimentalement ce phénomène : la capacité qu'une particule puisse servir de CCN en déterminant la fraction activée  $F_a$ .

La fraction activée  $F_a$  représente la proportion de particules activées par rapport au nombre potentiel de noyau de condensation, c'est-à-dire la fraction de particules aboutissant à la formation de gouttelettes en fonction de la sursaturation à laquelle celles-ci auront été exposées.

$$F_a = \frac{N_{CCN}}{N_{CN}} \quad \text{Équation 23}$$

$N_{CCN}$  représente le nombre de gouttelettes formées pour une sursaturation en humidité (SS) et  $N_{CN}$  représente le nombre de germes susceptibles d'agir comme noyau de condensation. La sursaturation critique ( $SS_c$ ) correspond à la sursaturation pour laquelle on a 50% des noyaux de condensation activés,  $F_a(SS_c) = 0,5$ .

La sursaturation critique peut être déterminée expérimentalement à l'aide d'un CCNc (*Cloud Condensation Nuclei counter*). La CCNc permet d'exposer un aérosol à un milieu sursaturé en humidité. Une fois les CCN activés en gouttelettes, elles sont comptabilisées et dimensionnées. En connaissant la concentration en particule de l'aérosol initial, il est possible d'évaluer les courbes d'activation. La Figure II.5 présente un exemple de courbe d'activation.



**Figure II.5:** Exemple de courbe d'activation d'un aérosol et définition graphique de la sursaturation critique.

L'exploitation de la courbe d'activation permet d'extraire une donnée : la sursaturation critique ( $SS_c$ ). Cette donnée sera nécessaire pour déterminer les propriétés hygroscopiques de l'aérosol considéré.

Dans la littérature, la concentration en noyaux de condensation est généralement estimée pour une gamme de sursaturations comprises entre 0,4 et 1%. L'intérêt de ces courbes réside dans le fait d'extraire des caractéristiques propres à l'aérosol concernant ses propriétés hygroscopiques, telles que le diamètre critique ou la sursaturation critique qui permettent de calculer le coefficient d'hygroscopicité. L'ensemble de ces trois paramètres sera décrit par la suite dans ce chapitre.

### **3.2 Hydratation.**

Dans un milieu sous-saturé, il est possible que la particule exposée à ces conditions s'hydrate. Plus précisément, les molécules viennent s'adsorber à la surface de cette dernière. Ce phénomène est principalement dû à l'affinité entre les molécules d'eau et les espèces chimiques présentes à la surface de la particule. La loi de Raoult est un modèle qui permet de rendre compte de ce phénomène en invoquant les forces de van der Waals entre les espèces présentes à la surface de l'aérosol et les molécules d'eau.

### **3.3 Solution idéale et non idéale.**

Une solution est un mélange formé par un solvant et des solutés. Le solvant est défini comme étant l'espèce présente en excès par rapport à un ou plusieurs solutés dans une phase homogène. Il est possible de dénombrer plusieurs types de solutions, solution idéale ou non idéale.

A l'échelle macroscopique, une solution idéale est une solution où les interactions entre les molécules sont identiques, voire très proches, pour les interactions entre des molécules de différentes natures. Autrement dit, il n'y a pas de forces agissant entre les éléments, de type van der Waals voire des forces de Coulomb. De ce fait, les molécules de soluté se mêlent librement aux molécules du solvant sans subir de contraintes. Pour une solution très diluée, il est supposé que les propriétés de la solution soient celle d'une solution idéale. De manière générale, les solutés qui forment des solutions presque idéales ont souvent une composition et une structure voisines de celle du solvant.

Il est également possible de déterminer le caractère idéal de la solution à travers l'expression de son potentiel chimique  $\mu_i$  (équation 24).

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\theta} \quad \text{Équation 24}$$

$\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce  $i$ ,  $\mu_i(T, p^\theta)$  est écrit de la forme  $\mu_i^\theta(T)$  représente le potentiel chimique standard de cette même espèce à la température  $T$  et à la pression  $p^\theta$ . Ce potentiel standard est défini comme étant le potentiel chimique de l'espèce  $i$  pure,  $p_i$  est la pression partielle et  $p^\theta = 1 \text{ bar}$ .

La définition de la pression partielle d'un composé  $i$  pondéré de sa fraction molaire  $x_i$  s'écrit sous la forme suivante (équation 25) :

$$p_i = x_i \cdot p \quad \text{Équation 25}$$

En considérant l'équation 25, l'équation 24 se réécrit sous la forme suivante :

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta} + RT \ln x_i \quad \text{Équation 26}$$

Le potentiel chimique de l'espèce  $i$  peut s'écrire sous la forme suivante, (équation 27).

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta} \quad \text{Équation 27}$$

Dans cette relation, le terme  $\mu_i^*(T, p)$  dépend de la pression totale  $p$  et de la température  $T$ .

En reprenant les équations 26 et 27, le potentiel chimique de la solution devient l'équation 28.

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad \text{Équation 28}$$

Ce modèle, l'équation 28, peut être utilisé pour des solutions et des gaz. Pour une solution présentant plusieurs composants, si chacun de ses composants respecte la linéarité de l'équation 28, alors la solution est définie comme étant idéale. Nous utilisons le concept de solutions non idéales pour des solutions concentrées. Les molécules issues du soluté et celles issues du solvant sont soumises à des forces de différentes intensités. Cet aspect rend difficile la prédiction des propriétés de ces solutions. Les composants chimiques présents sur les aérosols atmosphériques sont généralement présents en fortes concentrations dans les solutions aqueuses et ainsi forment des solutions non idéales.

Cet aspect implique une dérive significative entre le comportement d'une solution idéale et celle d'une solution non idéale. Cette déviation est décrite par l'introduction d'un coefficient  $\gamma_i$  dans l'expression du potentiel chimique (équation 29).

Chapitre 2 : Théorie de la nucléation hétérogène.

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{Équation 29}$$

Ce coefficient d'activité  $\gamma_i$  est une fonction qui dépend de la température, de la pression et de la fraction molaire de l'ensemble des substances composant la solution. Par la suite, on considère que le comportement de la phase gaz est idéal et que le volume molaire de la phase condensée est négligeable. Suite à ces deux considérations, il est possible de décrire la transition entre deux phases, une phase condensée non idéale et une phase gazeuse idéale, par l'égalité suivante (équation 30) :

$$\mu_{i,liq}^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_{i,vap}^\theta(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\theta} \quad \text{Équation 30}$$

Le premier terme de l'équation 30 correspond au terme relatif à la solution non idéale et le second terme correspond à celui la phase gazeuse idéale. En reprenant l'équation 29 ainsi que la considération faite précédemment (équation 30), concernant le volume molaire de la phase condensée, on obtient :

$$\mu_{i,liq}^*(T, p) = \mu_{i,liq}^\theta(T) \quad \text{Équation 31}$$

Cette égalité est vraie, si le volume molaire de la phase liquide est négligeable devant celui de la phase vapeur. L'équilibre de vaporisation d'un composant pur à une même température peut être décrit par la relation ci-dessous (équation 32).

$$\mu_{i,liq}^*(T, p) = \mu_{i,vap}^\theta(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\theta} \quad \text{Équation 32}$$

On soustrait l'équation 32 à l'équation 30, on obtient l'équation suivante.

$$RT \ln \gamma_i x_i = RT \ln \frac{p_i}{p^\theta} - RT \ln \frac{p_i}{p^\theta} \quad \text{Équation 33}$$

Après simplification de l'équation 33, on obtient la relation suivante, l'équation 34, cette relation correspond à la loi de Raoult.

$$p_i = \gamma_i x_i p_i^* \quad \text{Équation 34}$$

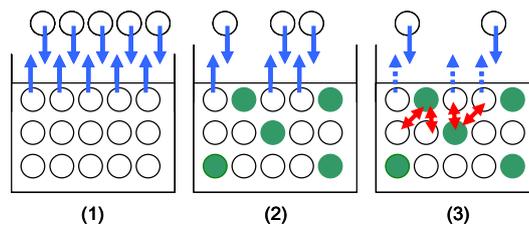
$p_i$  est la pression de vapeur de la solution avec le composé i,  $p_i^*$  la pression de vapeur saturante du composé i pur,  $x_i$  est la fraction molaire du composé i dans la phase liquide et  $\gamma_i$  le coefficient d'activité de l'espèce i. Si la solution considérée est idéale, ce coefficient vaut 1.

La pression de vapeur à l'équilibre d'une solution peut être affectée par la composition de la solution, notamment par la présence de composés solubles dans le solvant. La présence de ces composés entraîne la diminution de la pression de vapeur saturante par rapport au solvant pur.

Dans le cas de figure de l'eau, la présence de composés solubles entraîne une diminution de la pression de vapeur.

En considérant une solution d'eau pure et la présence de soluté, par exemple un sel, les molécules de soluté vont se mêler librement aux molécules issues du solvant, l'eau, sans subir de contraintes. Etant donné que les forces entre les molécules de soluté et celle du solvant sont identiques, la présence de ces molécules de soluté va impliquer une diminution des tensions de surface et induire une réduction de la pression de vapeur. Cette réduction sera proportionnelle à la quantité de matière de soluté dans le système. Elle peut être assimilée à la conséquence suivante : la diminution des échanges de molécules d'eau entre la surface de la gouttelette et la vapeur. La présence des molécules de soluté à la surface de la gouttelette va limiter les échanges des molécules d'eau entre la surface de la gouttelette et la phase vapeur. Si l'on compare ce système à une solution d'eau pure, les échanges à la surface seront limités aux endroits occupés par les molécules d'eau. La présence du soluté implique qu'il y a moins de molécules d'eau disponibles pour alimenter les échanges entre la gouttelette et la phase vapeur. Les flux des transferts de molécules seront plus faibles que pour le cas de l'eau pure.

Pour une solution non idéale, les échanges de molécules d'eau entre la surface et la vapeur seront très limités. Cette réduction est due aux interactions entre les molécules de soluté et l'eau. La probabilité de s'évaporer de la surface sont beaucoup plus faibles, comme le montre la Figure II.6.



**Figure II.6: Représentation schématique de la pression de vapeur saturante d'eau, en considérant trois cas différents: (1) de l'eau pure, (2) une solution idéale et (3) une solution non idéale [5].**

Les cercles en blanc matérialisent les molécules d'eau, en vert, les molécules de soluté. Les échanges de molécules d'eau au niveau de l'interface liquide-vapeur sont matérialisés par les flèches bleues. La réduction de la vapeur saturante de l'eau dépend de l'intensité des transferts des molécules d'eau.

### 3.4 Loi de Kelvin.

La loi de Raoult décrit l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'eau de la surface plane d'une solution non idéale. Dans le cas d'une gouttelette, la courbure de l'interface liquide-gaz modifie aussi l'équilibre liquide-vapeur. Cet effet physique est décrit par la loi de Kelvin que nous présentons dans cette partie.

Les hypothèses de départ sont les suivantes :

- (1) Il existe une relation d'équilibre entre deux phases séparées par une surface convexe.
- (2) La présence d'espèces  $i$  dans les différentes phases est également prise en compte ainsi que la possibilité de transfert de matière entre les deux phases considérées.

La relation du potentiel chimique de l'espèce  $i$  se présentant sous la forme suivante (équation 35).

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T) + RT \ln a_i \quad \text{Équation 35}$$

Pruppacher et Klett et al. [6] proposent un développement mathématique de l'équation du potentiel chimique (Equation 35). On divise la relation 35 par la température  $T$ . La relation obtenue est dérivée par rapport à la température  $T$  et à  $p$  constant. En considérant les dérivées

partielles de deux termes suivants,  $\left(\frac{\partial(\mu_i^\theta/T)}{\partial T}\right)_{p,n} = -\frac{1}{T} \left[ \frac{\mu_i^\theta}{T} - \left(\frac{\partial\mu_i^\theta}{\partial T}\right)_{p,n} \right] = -\frac{h_i^\theta}{T^2}$  et

$$\left(\frac{\partial(\mu_i^\theta/T)}{\partial p}\right)_{T,n} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial\mu_i^\theta}{\partial p}\right)_{T,n} = \frac{v_i^\theta}{T}.$$

$h_i^\theta$  est l'enthalpie molaire partielle de l'espèce  $i$  où  $(v_i^\theta = h_i^\theta - Ts_i^\theta)$ ,  $s_i^\theta$  est l'entropie molaire

partielle de l'espèce  $i$  où  $s_i = -\left(\left(\frac{\partial(\mu_i^\theta)}{\partial T}\right)_{T,n}\right)$  et  $v_i^\theta$  le volume molaire partiel de l'espèce  $i$

$\left(\left(\frac{\partial(\mu_i^\theta)}{\partial p}\right)_{T,n} = v_i^\theta\right)$ . On obtient alors l'équation 36.

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = -\frac{h_i^\theta}{T^2} dT + \frac{v_i^\theta}{T} dp + R d(\ln a_i) \quad \text{Équation 36}$$

Lorsque l'on considère l'équilibre entre la phase liquide notée « *liq* » et la phase gazeuse, notée « *vap* », on obtient l'équation suivante.

$$d\left(\frac{\mu_{i,liq}}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_{i,vap}}{T}\right) \quad \text{Équation 37}$$

En combinant les équations 36 et 37 du potentiel chimique, on aboutit à la l'égalité suivante.

$$-\frac{(h_{i,liq}^\theta - h_{i,vap}^\theta)}{T^2} dT + \frac{v_i^\theta}{T} dp_{liq} - \frac{v_i^\theta}{T} dp_{vap} + Rd \left( \ln \frac{a_{i,liq}}{a_{i,vap}} \right) = 0 \quad \text{Équation 38}$$

Par la suite, on considère les conditions à l'équilibre mécanique, la différence de pression entre la phase condensée et la phase vapeur, comme le montre l'équation 39.

$$p_{liq} - p_{vap} = \frac{4\sigma}{D} \quad \text{Équation 39}$$

où cette différence de pression entre les deux phases est fonction de la tension de surface à l'interface convexe d'une goutte de diamètre  $D$ . La différence d'enthalpie nécessaire à la vaporisation est notée  $\Delta_{vap}H = h_{i,liq}^\theta - h_{i,vap}^\theta$ .

En considérant les critères cités ci-dessus, l'écriture de l'équation 39 devient alors une expression de la forme suivante (l'équation 40).

$$-\frac{\Delta_{vap}H}{T^2} dT + \frac{(v_{i,liq}^\theta - v_{i,vap}^\theta)}{T} dp - \frac{4v_{i,liq}^\theta}{T} d\left(\frac{\sigma}{D}\right) + Rd \left( \ln \frac{a_{i,liq}}{a_{i,vap}} \right) = 0 \quad \text{Équation 40}$$

Ici nous supposons que le système correspond à une goutte d'eau pure dans un environnement d'air humide contenant juste les deux composés, l'air et l'eau. L'adsorption sélective des gaz de l'air est négligée. Les variables pression  $p$  et température  $T$  sont constantes, seule est étudiée la variation de la pression de vapeur de d'eau  $p^*(D)$  avec le diamètre  $D$  de la gouttelette.

En reprenant l'équation 40, où  $v_{i,liq}^\theta = v_w$ ,  $a_{i,vap}^\theta = a_{vap}$ ,  $a_{i,liq}^\theta = a_w$  et l'activité de l'eau pure  $a_w = 1$ , la relation peut se réduire et se réécrire sous la forme suivante.

$$\frac{(4v_w)}{T} d\left(\frac{\sigma_{w/a}}{D}\right) + Rd \ln(a_{vap}) = 0 \quad \text{Équation 41}$$

A ce stade, nous considérons la présence d'un gaz idéal. L'activité chimique du gaz peut alors être approximée à la fraction molaire du gaz,  $a_{vap} = x_{vap} = \frac{p^*(D)}{p}$ .

Dans cette démonstration, il est fait abstraction de la compressibilité de l'eau. Dufour et Defay ont montré que la compressibilité de l'eau était négligeable et qu'il était tout à fait

raisonnable de s'affranchir de ce phénomène. Par la suite on intègre l'équation 41 entre  $\infty$  et  $D$ . On obtient la relation suivante.

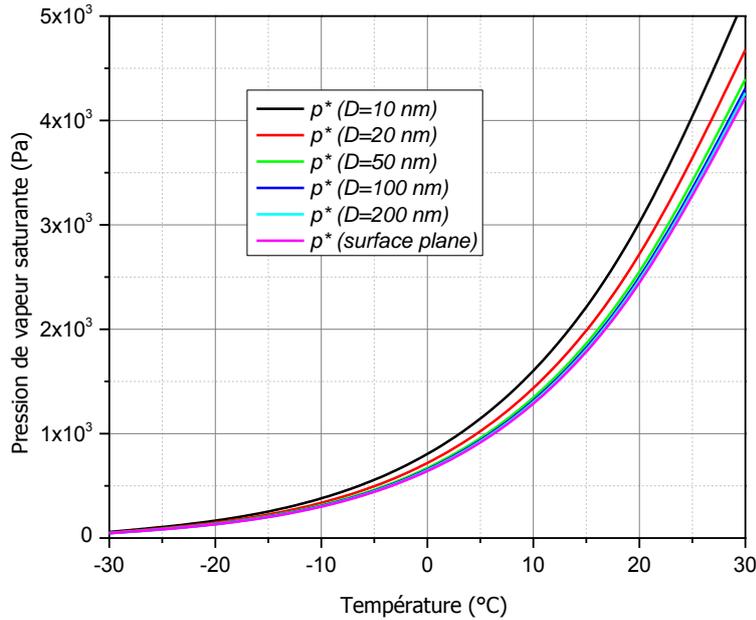
$$\ln\left(\frac{p^*(D)}{p^*(\infty)}\right) = \frac{4v_w\sigma_{w/a}}{RTD} = \frac{4M_w\sigma_{w/a}}{RT\rho_w D} \quad \text{Équation 42}$$

$\rho_w$  : Masse volumique de l'eau ;  $M_w$  : Masse molaire de l'eau ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;  $D$  : Diamètre de la gouttelette ;  $\sigma_{w/a}$  : Tension de surface entre l'eau et l'air. L'équation 42 peut également s'écrire sous la forme ci-dessous, plus connue sous le nom d'équation de Kelvin.

$$S = \frac{p^*(D)}{p^*(\infty)} = \exp\left(\frac{4M_w\sigma_{w/a}}{RT\rho_w D}\right) \quad \text{Équation 43}$$

L'équation de Kelvin peut s'exprimer en terme de saturation  $S$ , où la saturation correspond au rapport entre la pression de vapeur de la goutte (surface convexe de diamètre  $D$ ) et la pression de vapeur d'une surface plane,  $S = \frac{p^*(D)}{p^*(\infty)}$ .

L'équation de Kelvin décrit la variation de pression de vapeur d'une interface liquide – vapeur, convexe, par exemple la pression de vapeur d'une gouttelette d'eau de diamètre  $D$ . Pour une même température, la pression de vapeur saturante diffère en fonction de la courbure de la surface considérée. Au-dessus d'une surface convexe, la pression de vapeur saturante sera toujours plus grande que celle au-dessus d'une surface plane. L'énergie nécessaire pour condenser la vapeur d'eau à la surface d'une gouttelette sera plus importante que celle nécessaire pour condenser à la surface d'une surface plane d'eau.



**Figure II.7:** Graphique représentant l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température (degrés Celsius), d'une surface plane (équation 17) et pour des gouttelettes de diamètre  $D$  croissant (équation 43).

La principale grandeur physique intervenant dans la relation de Kelvin est le diamètre  $D$  de la gouttelette d'eau,  $\sigma_w$  est constant dans la Figure II.7. Cette tension est fonction de la taille  $D$  de la goutte. En effet, la tension de surface est fonction de la taille de la goutte d'eau.

Pour des grosses gouttelettes d'eau, le rayon de courbure est importante et tendra vers une surface plane. Dans ce cas de figure, les tensions de surface seront faibles et la croissance sera ainsi favorisée. L'effet de courbure s'avère plus prononcé pour les gouttelettes dont le diamètre est inférieur ou égal à 20 nm. En ce qui concerne la contribution liée à la température, cette grandeur est négligeable dans l'expression de l'équation de Kelvin.

La relation de Kelvin montre que pour une température donnée  $T$ , la pression de vapeur saturante à la surface de la goutte d'eau est plus grande sur une surface convexe qu'au-dessus d'une surface plane. Dans l'atmosphère, les grosses gouttes ont tendance à augmenter de taille plus facilement que les plus petites gouttelettes.

### 3.5 Théorie de Köhler.

La théorie de Köhler présente l'avantage de prendre en considération les deux phénomènes rencontrés lors de la formation de gouttelettes d'eau. Le premier phénomène est lié à un comportement chimique de la gouttelette, par l'intermédiaire de la loi de Raoult. Le deuxième phénomène est lié à la physique de la particule, celle-ci est due à l'effet Kelvin.

Ces deux contributions vont régir la formation des gouttelettes ainsi que leur croissance en fonction de la saturation en humidité du milieu. La saturation au-dessus de la gouttelette de diamètre  $D$  correspond au rapport entre la pression de vapeur saturante de la gouttelette et la pression de vapeur de l'eau au-dessus d'une surface plane. En considérant l'équation 40, où il est considéré que  $v_{i,liq}^{\theta} = v_w$ ,  $a_{i,vap}^{\theta} = a_{vap}$ ,  $a_{i,liq}^{\theta} = a_w$ , le gaz se comporte comme un gaz idéal. La relation peut se réduire et se réécrire sous la forme suivante.

$$\frac{(4v_w)}{T}d\left(\frac{\sigma_{w/a}}{D}\right) + Rd \ln\left(\frac{a_{vap}}{a_w}\right) = 0 \quad \text{Équation 44}$$

Nous considérons le gaz idéal, l'activité de celui-ci est approximée par sa fraction molaire  $x_{vap}$ , l'équation s'écrit sous la forme suivante :

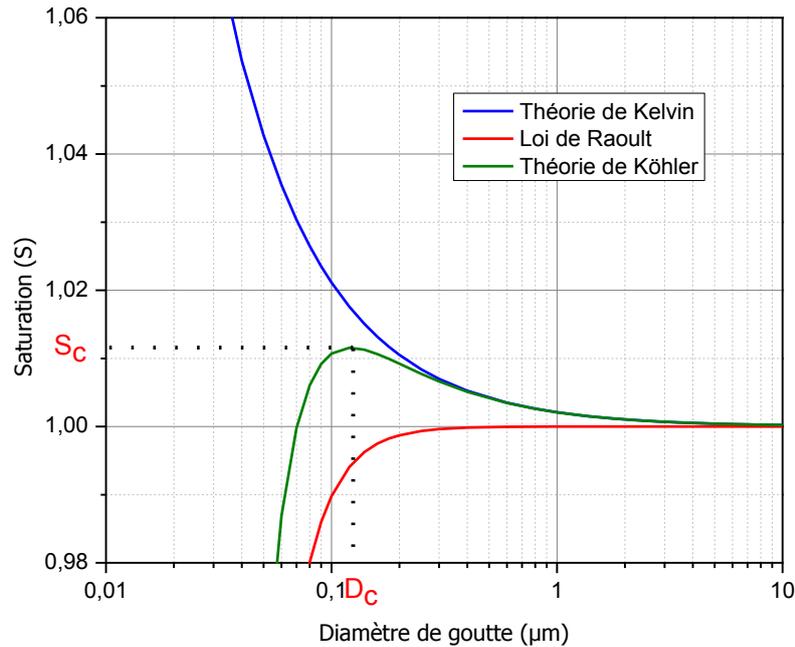
$$\ln\left(\frac{p^*(D)}{a_w p^*(\infty)}\right) = \frac{4M_w \sigma_{w/a}}{RT \rho_w D} \quad \text{Équation 45}$$

En considérant le rapport de saturation,  $S = \frac{p^*(D)}{p^*(\infty)}$  et l'expression 45, on obtient alors la relation suivante :

$$S = a_w \exp\left(\frac{4\sigma_{w/a} M_w}{\rho_w RTD}\right) \quad \text{Équation 46}$$

La théorie prend en compte les deux contributions régissant la pression de vapeur saturante de l'eau. Elle s'applique pour une solution homogène. La courbe de Köhler obtenue par l'intermédiaire de la relation 46 permet de représenter la saturation pour une gouttelette d'eau à l'équilibre en fonction du diamètre.

La Figure II.8 illustre un exemple pour une courbe d'équilibre de Köhler. Le soluté employé pour tracer cette courbe est une particule de chlorure de sodium de 20 nm de diamètre.



**Figure II.8: Graphique représentant la construction de la courbe de Köhler pour l'eau et les contributions du terme de Kelvin et de Raoult. Les courbes ont été tracées pour des particules pures de chlorure de sodium dont le diamètre est de 20 nm à  $T = 20\text{ °C}$  et à une tension de surface de l'eau pure,  $\sigma_w : 0,072\text{ J.m}^{-2}$  à 298 K et  $M_w : 0,018\text{ kg.mol}^{-1}$ .**

Le premier terme ( $a_w$ ) de la relation de Köhler, équation 46, représente la contribution issue de la loi de Raoult, (la courbe rouge de la Figure II.8). Pour les petites gouttelettes, la présence de soluté provoque un abaissement de la pression de vapeur saturante au-dessus de la gouttelette par rapport à celle de l'eau pure. Cette diminution de la vapeur saturante d'eau avec la présence d'un soluté justifie le fait que la nucléation hétérogène soit favorisée par rapport à la nucléation homogène. Lors de la croissance de cette gouttelette, le soluté est de plus en plus dilué dans le volume de la gouttelette, la pression de vapeur saturante augmente et tend vers celle de l'eau pure.

Le second terme de la relation de Köhler (équation 46), décrit la contribution liée à l'effet Kelvin (la courbe bleue de la Figure II.8). Celle-ci augmente exponentiellement lorsque la taille de la goutte diminue. Cette tendance permet d'expliquer le fait que les aérosols de petite taille ont plus de mal à servir de noyau de condensation dans les conditions atmosphériques.

Lorsque le diamètre de la gouttelette atteint un diamètre de l'ordre de quelques micromètres, la pression de vapeur saturante de la goutte tend vers celle d'une surface plane.

La courbe de Köhler en vert de la figure 8, résulte du produit des deux contributions de la loi de Raoult et effet Kelvin. Le terme lié à la contribution de Raoult est prédominant pour les particules de petite taille et le second terme, l'effet Kelvin, est quant à lui prépondérant pour les particules de plus grande taille. Cette tendance est liée au fait que le terme de Raoult est proportionnel en «  $D_d^{-3}$  » et le second terme, celui de Kelvin, est lié par une dépendance en «  $\exp(D_d^{-1})$  ».

Dans le cas d'un aérosol soluble, on retrouve la présence de matériel soluble dans sa composition. Celui-ci entraîne une réduction de la pression de vapeur saturante. Cette réduction va prendre le dessus sur le terme de Kelvin, la courbure de la gouttelette. Dans ce cas, l'aérosol peut commencer à s'hydrater pour des humidités relatives inférieures à 100%.

La courbe de Köhler passe par un maximum dont les coordonnées sont appelées sursaturation critique ( $SS_c$ ) et diamètre critique ( $D_c$ ) de l'aérosol étudié. Ce point correspond au diamètre pour lequel l'activation des CCN se produit. Autour de ce point, il est possible de distinguer deux régimes différents. Ces deux régimes vont régir la croissance des gouttelettes d'eau.

Le premier régime, celui qui correspond aux gouttelettes dont le diamètre est inférieur au diamètre critique, se définit comme étant un régime d'équilibre stable et celui dont le diamètre est supérieur au point critique, se définit comme étant le régime d'équilibre instable.

Si l'on expose une gouttelette de diamètre  $D$ , à une saturation fixée, il peut se produire deux cas de figure selon le régime dans lequel se positionne la gouttelette considérée. Dans le cas où le diamètre de goutte est inférieur au diamètre critique (régime d'équilibre stable), la gouttelette croît en taille jusqu'à atteindre un équilibre correspondant à la saturation fixée par la courbe d'équilibre de Köhler. Dans le second cas, où le diamètre est supérieur au diamètre critique, la goutte croît de manière à atteindre la courbe d'équilibre de Köhler et une fois cette courbe d'équilibre atteinte, la gouttelette va grossir indéfiniment.

Le diamètre critique  $D_c$  dépend principalement de la taille ou de la masse de l'aérosol sec. Lorsque l'aérosol est très petit, il se peut que la barrière énergétique soit trop importante à franchir et que le processus n'aboutisse pas à une activation, autrement dit, la formation d'une gouttelette. Il s'avère que pour chaque sursaturation et chaque composition chimique d'un aérosol, correspond une taille minimale d'activation de l'aérosol.

La détermination des grandeurs,  $D_c$  et  $SS_c$  pour un aérosol a pour principal intérêt de déterminer une grandeur caractéristique des propriétés hygroscopiques de l'aérosol. Pour cela, il a été proposé une extension de la théorie de Köhler.

### 3.6 Extension de la théorie de Köhler et coefficient d'hygroscopicité $\kappa$ .

Kreidenweis et Petters et al. [7] proposent en 2007, une extension semi-empirique de la relation de Köhler qui repose sur une paramétrisation des propriétés hygroscopiques de l'aérosol à travers l'expression d'un seul et unique coefficient appelé  $\kappa$ , pour une taille de particule donnée. Ce paramètre  $\kappa$  rend compte de l'activité hygroscopique, en particulier l'affinité de l'espèce chimique issue de l'aérosol avec l'eau. Ce coefficient  $\kappa$  intervient dans la contribution du terme de Raoult.

Le coefficient  $\kappa$  a été introduit pour prendre en compte la complexité de la nature chimique des aérosols. En effet l'approche de Köhler est adaptée au cas d'une solution idéale où le germe est constitué d'un seul composé parfaitement soluble (cas des sels par exemple) Kreidenweis et Petters proposent de prendre en compte des cas plus réalistes où la solution est composée de plusieurs composés solubles.

L'expression du coefficient  $\kappa$  pour un composé pur s'exprime comme étant :

$$\kappa = \frac{i \cdot \rho \cdot M_w}{\rho_w \cdot M} \quad \text{Équation 47}$$

$i$ ,  $\rho$  et  $M$  sont respectivement le coefficient de Van't Hoff, la masse volumique et la masse molaire du composé soluble.  $\rho_w$  et  $M_w$ , sont la masse volumique et la masse molaire de l'eau. Les auteurs injectent le paramètre «  $\kappa$  » dans l'expression de l'activité de l'eau  $a_w$ , [7].

$$a_w^{-1} = 1 + \kappa \cdot \frac{V_s}{V_w} \quad \text{Équation 48}$$

$V_s$  correspond au volume de la particule sèche et  $V_w$  au volume d'eau.

Pour un mélange de plusieurs substances solubles, Petters et Kreidenweis s'appuient sur l'hypothèse de la théorie ZSR. La relation ZSR (Zdanovskii–Stokes–Robinson) [8] permet de prédire l'activité d'une solution composée de plusieurs espèces. Elle suppose qu'aucune interaction ne se produit entre les divers composés de la solution, ce qui est lié à la compressibilité des volumes occupés par chaque espèce. Le volume total d'eau s'exprime comme étant la somme des volumes d'eau associés à chaque espèce composant l'aérosol.

$$V_w = \sum_i V_{wi} \quad \text{et} \quad a_{wi}^{-1} = 1 + \kappa_i \cdot \frac{V_{si}}{V_{wi}} \quad \text{Équation 49}$$

$V_{wi}$  définit le volume d'eau pour chaque composé ayant une activité chimique  $a_{wi} = a_w$  et,  $\kappa_i$  représente le coefficient d'hygroscopicité de l'espèce  $i$  et  $\varepsilon_i$  la fraction volumique de l'espèce  $i$ .

A partir de l'équation précédente, il est possible de relier l'expression des différents volumes entrant en jeu, l'activité chimique ainsi que le paramètre «  $\kappa$  » à travers l'expression suivante:

$$V_w = \frac{a_w}{1 - a_w} \sum_i \kappa_i V_{si} \quad \text{Équation 50}$$

Cette théorie permet d'avoir accès à l'hygroscopicité d'un aérosol de composition complexe en faisant la somme des hygroscopicités de chacun des composés, pondérés par leur fraction massique ou molaire, d'après la formule précédente.

De ce fait, le volume du complexe peut s'exprimer comme étant la somme des volumes occupés par chaque espèce et celle occupée par l'eau pour chaque espèce.

$$V_T - V_s = \frac{a_w}{1 - a_w} V_s \sum_i \varepsilon_i \kappa_i = \frac{a_w}{1 - a_w} V_s \kappa \quad \text{Équation 51}$$

$V_T$  et  $V_s$  correspondent respectivement au volume total et au volume du soluté et  $\varepsilon_i$  la fraction volumique de l'espèce  $i$  et  $\kappa = \sum_i \varepsilon_i \kappa_i$ .

En considérant la conversion des différents volumes en diamètres, l'utilisation de cette grandeur s'avère plus judicieuse pour l'expression de l'activité de l'eau. Le diamètre est la grandeur la plus accessible expérimentalement.  $D_p$  correspondra au diamètre de la particule sèche, qui fera office de germe et le diamètre de la gouttelette correspondra à la notation  $D$ .

$$D_p^3 = \frac{6V_s}{\pi} \quad D^3 = \frac{6V_t}{\pi} \quad \text{Équation 52}$$

On peut montrer qu'il est alors possible de réécrire la relation de Köhler en faisant apparaître une paramétrisation de la taille de la gouttelette formée, de la taille du germe initial et du paramètre d'hygroscopicité dans le terme correspondant à la contribution de Raoult dans l'équation de Köhler.

En injectant la conversion (l'équation 52) à l'expression 51 et en considérant l'expression 49 et  $\kappa = \sum_i \varepsilon_i \kappa_i$ , l'équation 46 de la saturation s'écrira sous cette forme:

$$S = \frac{D^3 - D_p^3}{D^3 - (1 - \kappa)D_p^3} \exp\left(\frac{4\sigma M_w}{RT\rho_w D}\right) \quad \text{Équation 53}$$

En calculant les coordonnées du maximum de la fonction  $S = f(D)$  qui a pour coordonnées  $(S_c ; D_c)$ , il est possible d'obtenir une expression de  $\kappa$  en fonction de  $S_c$  (Equation 54 et 55)[7], [9]

$$\kappa = \frac{4A^3}{27D_p^3 \ln(S_c)^2} \quad \text{Équation 54}$$

où

- $S_c$  est la saturation critique qui sera déterminé expérimentalement par l'enregistrement et le tracé des courbes d'activation obtenues avec le CCNc.
- $D_p$  est le diamètre des particules sèches mesuré par le SMPS où sélectionné par le DMA.

et A est une constante, uniquement dépendante de la température.

$$A = \frac{4\sigma_w M_w}{RT\rho_w} \quad \text{Équation 55}$$

$\kappa$  est déterminé pour une température de 298,15 K et une tension de surface de l'eau pure, de 0,072 J.m<sup>-2</sup> à 298,15 K [7].

### 3.7 Détermination expérimentale du coefficient d'hygroscopicité.

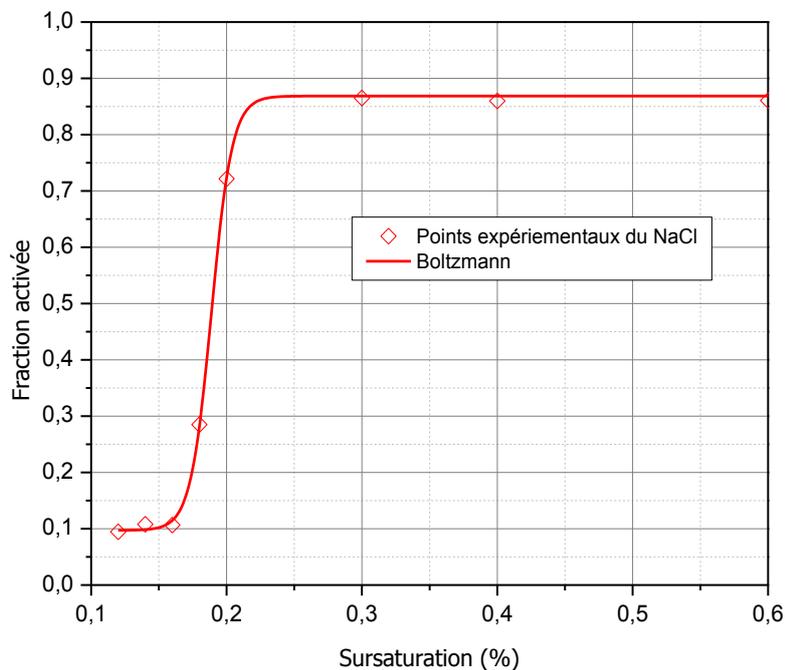
Il est également possible de déterminer cette grandeur expérimentalement. Cette méthode implique une approche statistique, où les grandeurs mises en jeu seront la fraction activée ( $F_a$ ) et la sursaturation auxquelles les particules auront été exposées. Dans ce cas, la sursaturation critique correspondra au point d'inflexion de la courbe d'activation. Sullivan et al. [9] propose l'ajustement des points expérimentaux de la courbe d'activation ( $F_a = f(SS)$ ) avec la sigmoïde de Boltzmann, où celle-ci est de la forme, :

$$F_a = \frac{F_{a,\min} - F_{a,\max}}{1 + e^{\left(\frac{SS - SS_c}{dSS}\right)}} + F_{a,\max} \quad \text{Équation 56}$$

$F_{a,\min}$  représente la fraction activée minimale, la valeur  $F_{a,\max}$  représente la valeur maximale de la fraction activée,  $dSS$  est un facteur de forme,  $SS_c$  représente le point d'inflexion de la

courbe dont l'ordonnée est le point à mi-hauteur entre  $F_{a,max}$  et  $F_{a,min}$  et l'abscisse correspond à la sursaturation critique,  $SS_c$ .

La Figure II.9 représente la courbe d'activation du chlorure de sodium et montre l'évolution de la fraction activée en fonction de la sursaturation en eau du milieu à laquelle les particules de NaCl sont exposées. L'aérosol généré présente les caractéristiques suivantes: le diamètre de mobilité électrique des particules est de 65 nm et la concentration avoisine les 1500 particule.cm<sup>-3</sup>. Les losanges en rouge représentent les valeurs expérimentales et le tracé en rouge représente la fonction, la sigmoïde de Boltzmann, qui modélise la courbe d'activation de ce sel.



**Figure II.9:** Graphique représentant la courbe d'activation de particules pures de chlorure de sodium (NaCl).

La fraction activée maximale des particules de chlorure de sodium est inférieure à 1 (**Chapitre 3.5.3**). A partir de cette figure, il est aisé de déterminer à partir de la sursaturation critique ( $SS_c$ ) en déterminant l'ensemble des coefficients de l'équation 56, pour une taille de particules donnée. La valeur des coefficients issus de la Figure II.9 sont  $F_{a,min} = 0,097$ ;  $F_{a,max} = 0,868$ ;  $SS_c = 0,188\%$ ;  $dSS = 7,2 \times 10^{-3}$  et  $R^2 = 0,99$ . La sursaturation critique vaut donc,  $SS_c = 0,188\%$ .

La procédure est appliquée aux particules de sulfate d'ammonium et de chlorure de sodium. Les valeurs de sursaturation critique de la littérature et celles déterminées dans ce travail sont reportées dans la Figure II.2.

**Tableau II. 1: Comparaison de la sursaturation critique des sels avec les données de la littérature.**

| <i>Nature du sel</i>                            | <i>Taille (en nm)</i> | <i>Sursaturation critique expérimentale <math>SS_c</math> (%)</i> | <i>Sursaturation critique Théorique <math>SS_c</math> (%) [7]</i> |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| NaCl                                            | 65                    | 0,19                                                              | 0,2                                                               |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 60                    | 0,35                                                              | 0,38                                                              |

Les valeurs déterminées dans ce travail pour les sels sont cohérentes avec la littérature.

### 3.8 Classification des aérosols suivant le coefficient $\kappa$

Il est possible de réaliser une classification des aérosols suivant la valeur du coefficient d'hygroscopicité  $\kappa$ . Cette classification permet de comparer les espèces suivant leur activité hygroscopique et ainsi évaluer la capacité de l'aérosol à agir comme noyau de condensation pour la formation de gouttelettes d'eau. Le second avantage est le fait de pouvoir évaluer l'hygroscopicité d'un aérosol dont la composition chimique est complexe.

Si l'espèce présente une forte affinité avec l'eau, celle-ci sera présentée comme étant une espèce pouvant faire office de noyau de condensation et s'activer à des faibles sursaturations. Dans ce cas, la formation de gouttelettes ou de noyaux de glace sera favorisée. L'apparition de la gouttelette ou de la glace dépendra des conditions thermodynamiques du milieu considéré.

Dans la littérature, Petters and Kreidenweis et al. [7] ont établi une classification grossière liant la valeur du coefficient d'hygroscopicité à l'activité de l'espèce chimique de l'aérosol.

- $0,5 \leq \kappa \leq 1,4$  : espèce très active.
- $0,01 \leq \kappa \leq 0,5$  : espèce intermédiaire.
- $\kappa \leq 0,01$  : espèce très peu active
- $\kappa \sim 0$  : espèces insolubles.

Les espèces inorganiques ont un  $\kappa$  compris entre 0,5 et 1,4. On peut par exemple retrouver le chlorure de sodium ( $\kappa \sim 1,28$ ), le sulfate d'ammonium ( $\kappa \sim 0,61$ ). Il est possible d'être en présence d'un mélange d'espèces de différente nature, le coefficient global d'hygroscopicité correspondra au coefficient  $\kappa$  issu de chaque espèce pré-pondérée par leur fraction volumique

respective. Par exemple, un mélange de composés organiques et de composés inorganiques pourrait induire une valeur de  $\kappa$  appartenant à la famille des inorganiques « purs ».

Il peut s'avérer un autre cas de figure où les particules vont subir un vieillissement. Ce vieillissement peut être de différentes natures : chimique, photochimique. Ces différents vieillissements sont décrits dans le **Chapitre 1**. Par exemple, Lambe et al. [10], ont montré que le coefficient d'hygroscopicité est 0 pour des suies d'éthylène fraîches. Après avoir subi un vieillissement vis-à-vis d'un oxydant (OH), le coefficient d'hygroscopicité augmente pour atteindre une valeur de 0,1.

Tritscher et al. [11] a suivi l'évolution du coefficient d'hygroscopicité  $\kappa$  des suies diesel après un vieillissement photochimique par l'intermédiaire de lampe à xénon dans une chambre de simulation de 27 m<sup>3</sup>. Il a constaté que ce forçage imposé aux particules de « diesel » favorise l'activation de ces-dernières. Le coefficient d'hygroscopicité  $\kappa$  vaut 0 pour tendre vers 1,5 après quelques heures d'expositions aux UV.

Wittboom et al. [12] ont également étudié le vieillissement photochimique de suies « diesel » issues d'un moteur automobile répondant aux normes EURO II et d'une flamme de diffusion, dopées avec des précurseurs aromatiques (m-xylène et de toluène) dans une chambre atmosphérique. Ils montrent que le temps d'exposition favorise l'activation des suies de diesel. Les travaux de ces différents auteurs sont développés dans le **Chapitre 1**.

Un autre cas de figure peut se présenter, par la présence de particules non solubles, ayant des traces d'espèces inorganiques ou organiques. Ces traces provoquent une activation partielle des particules et conduisent à la formation de gouttelettes. La proportion de gouttelettes formées par rapport au nombre de particules sera bien inférieure à l'unité, quelle que soit la valeur de la sursaturation à laquelle les particules seront exposées.

De manière générale, les particules atmosphériques ont un coefficient hygroscopique ( $\kappa$ ) se situant entre 0,1 et 0,9. Les particules de suies ont un coefficient hygroscopique très proche de zéro (suies d'éthylène, diesel, carbone pur). Ce coefficient hygroscopique tend à évoluer en fonction du vieillissement atmosphérique qu'il subit [10]–[12].

Le Chapitre 2 a permis de réaliser un état des lieux de la littérature concernant la formation de gouttelettes d'eau à partir d'un germe dans une atmosphère humide. Nous avons vu que la théorie de Köhler [1] permet de décrire la formation de gouttelettes d'eau. Kreidenweis et Petters et al. [7] proposent une extension de cette théorie afin de rendre compte des propriétés

hygroscopiques des aérosols de composition chimique complexe à travers un unique coefficient «  $\kappa$  ».

#### 4 Bibliographie

- [1] H. Köhler, *Zur Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre*. Cammermeyer in Komm., 1922.
- [2] S. Kreidenweis, K. Koehler, P. DeMott, A. Prenni, C. Carrico, et B. Ervens, « Water activity and activation diameters from hygroscopicity data-Part I: Theory and application to inorganic salts », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 5, n° 5, p. 1357-1370, 2005.
- [3] C. Rojo, « Impact environnemental des aérosols formés dans les panaches d'avions: modélisation et application à l'utilisation de carburants alternatifs », Strasbourg, 2012.
- [4] H. R. Pruppacher, J. D. Klett, et P. K. Wang, « Microphysics of clouds and precipitation », 1998.
- [5] J. A. Curry et P. J. Webster, *Thermodynamics of atmospheres and oceans*, vol. 65. Academic Press, 1998.
- [6] H. R. Pruppacher et J. D. Klett, *Microphysics of clouds and precipitation*. Wiley Online Library.
- [7] M. Petters et S. Kreidenweis, « A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity », *Atmos Chem Phys*, vol. 7, n° 8, p. 1961-1971, 2007.
- [8] R. Stokes et R. Robinson, « Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria », *J. Phys. Chem.*, vol. 70, n° 7, p. 2126-2131, 1966.
- [9] R. Sullivan, M. Moore, M. Petters, S. Kreidenweis, G. Roberts, et K. Prather, « Effect of chemical mixing state on the hygroscopicity and cloud nucleation properties of calcium mineral dust particles », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 9, n° 10, p. 3303-3316, 2009.
- [10] A. Lambe, A. Ahern, J. Wright, D. Croasdale, P. Davidovits, et T. Onasch, « Oxidative aging and cloud condensation nuclei activation of laboratory combustion soot », *J. Aerosol Sci.*, 2014.
- [11] T. Tritscher, Z. Jurányi, M. Martin, R. Chirico, M. Gysel, M. F. Heringa, P. F. DeCarlo, B. Sierau, A. S. Prévôt, et E. Weingartner, « Changes of hygroscopicity and morphology during ageing of diesel soot », *Environ. Res. Lett.*, vol. 6, n° 3, p. 034026, 2011.
- [12] C. Wittbom, A. C. Eriksson, J. Rissler, J. E. Carlsson, P. Roldin, E. Z. Nordin, P. T. Nilsson, E. Swietlicki, J. H. Pagels, et B. Svenningsson, « Cloud droplet activity changes of soot aerosol upon smog chamber ageing », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 14, n° 18, p. 9831-9854, 2014.

***Chapitre 3 :***  
***Dispositif expérimental.***

|          |                                                                             |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>Introduction.....</b>                                                    | <b>84</b>  |
| <b>2</b> | <b>Génération de particules carbonées en laboratoire. ....</b>              | <b>85</b>  |
| 2.1      | Description du brûleur. ....                                                | 85         |
| 2.2      | Choix des carburants. ....                                                  | 87         |
| <b>3</b> | <b>Systèmes de prélèvement des suies dans une flamme de diffusion. ....</b> | <b>88</b>  |
| 3.1      | Prélèvement par dépôt. ....                                                 | 88         |
| 3.2      | Prélèvement par sonde de dilution.....                                      | 89         |
| 3.2.1    | Description de la sonde .....                                               | 89         |
| 3.2.2    | Calibration du taux de dilution de la sonde.....                            | 91         |
| <b>4</b> | <b>Génération de l'aérosol.....</b>                                         | <b>93</b>  |
| 4.1      | Par remise en suspension de particules carbonées.....                       | 93         |
| 4.2      | Par microsonde. ....                                                        | 96         |
| <b>5</b> | <b>Caractérisation physique et chimique des particules. ....</b>            | <b>97</b>  |
| 5.1      | Caractérisation de la granulométrie: SMPS.....                              | 97         |
| 5.1.1    | L'impacteur. ....                                                           | 98         |
| 5.1.2    | Le neutraliseur.....                                                        | 100        |
| 5.1.3    | Classificateur électrostatique.....                                         | 101        |
| 5.1.4    | Le compteur de particules à condensation. ....                              | 104        |
| 5.1.5    | Distribution granulométrique de l'aérosol prélevé.....                      | 105        |
| 5.2      | Caractérisation de la morphologie : la microscopie TEM.....                 | 106        |
| 5.3      | Caractérisation chimique : composition chimique des suies. ....             | 107        |
| 5.3.1    | Extraction. ....                                                            | 107        |
| 5.3.1    | Méthode d'analyse par chromatographie en phase gaz (CPG). ....              | 108        |
| 5.3.2    | Thermogravimétrie (ATG).....                                                | 108        |
| <b>6</b> | <b>Le compteur de noyaux de condensation (CCNc).....</b>                    | <b>110</b> |
| 6.1      | Description du CCNc.....                                                    | 110        |

### *Chapitre 3 : Dispositif expérimental*

|          |                                                               |            |
|----------|---------------------------------------------------------------|------------|
| 6.1.1    | Principe de génération de la sursaturation en humidité.....   | 111        |
| 6.1.2    | Caractérisation des gouttelettes en nombre et en taille. .... | 112        |
| 6.2      | Étalonnage de la sursaturation du CCNc.....                   | 113        |
| 6.3      | Mesure de la fraction activée.....                            | 115        |
| <b>7</b> | <b>Vieillessement atmosphérique des suies. ....</b>           | <b>120</b> |
| 7.1      | Réacteur de laboratoire.....                                  | 120        |
| 7.2      | Protocole.....                                                | 123        |
| 7.2.1    | Injection des suies. ....                                     | 123        |
| 7.2.2    | Propriétés hygroscopiques.....                                | 124        |
| 7.3      | Chambre de simulation atmosphérique CESAM.....                | 125        |
| 7.3.1    | Génération de l’ozone. ....                                   | 126        |
| 7.3.2    | Génération UV. ....                                           | 126        |
| 7.3.3    | Génération du radical OH .....                                | 127        |
| <b>8</b> | <b>Bibliographie .....</b>                                    | <b>128</b> |

## 1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les dispositifs expérimentaux mis en place pour l'étude des propriétés hygroscopiques de particules carbonées. Le dispositif expérimental présenté dans la Figure III.1 permet d'étudier les propriétés hygroscopiques des suies prélevées dans des flammes de laboratoire et de mettre en évidence l'influence d'un vieillissement atmosphérique sur ces propriétés.

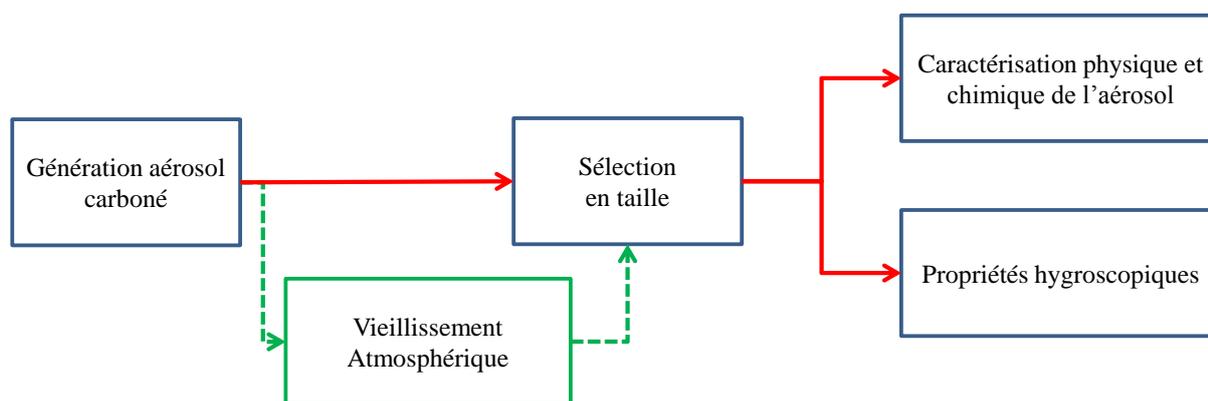


Figure III.1: Schéma de principe de l'étude des propriétés hygroscopiques de particules carbonées (en rouge : les suies fraîches et en vert : les suies ayant subi un forçage atmosphérique).

Le principe consiste à générer un aérosol de suies prélevées et d'en étudier les propriétés hygroscopiques. Le montage comporte deux voies, la voie en rouge du dispositif permet d'étudier les propriétés hygroscopiques des particules carbonées prélevées dans des flammes de laboratoire. Cette étude sera développée dans le **Chapitre 4**. La voie en vert du schéma permet l'étude des particules de suies ayant subi un forçage atmosphérique. L'étude du vieillissement atmosphérique des particules de suie est réalisée à deux échelles, dans un réacteur en verre de 0,05 m<sup>3</sup> au PC2A et dans la chambre expérimentale CESAM (Chambre expérimentale de simulation atmosphérique multiphasique) de 4,2 m<sup>3</sup> au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA). Les travaux concernant l'étude du vieillissement atmosphérique seront présentés dans le **Chapitre 5**.

Nous présentons dans ce chapitre la stratégie adoptée pour générer des particules carbonées notamment à partir d'un prélèvement dans des flammes, puis nous décrivons le dispositif expérimental et la procédure mise en place pour réaliser l'étude des propriétés hygroscopiques des suies fraîches. Enfin le dispositif mis en place pour l'étude de l'impact d'un vieillissement atmosphérique des suies sur les propriétés hygroscopiques sera présenté.

## **2 Génération de particules carbonées en laboratoire.**

Dans le cadre de ces travaux de thèse, différentes particules carbonées sont étudiées, des particules de carbone commercial et des suies produites dans des flammes de laboratoire. Les suies de diesel et de kérosène sont générées avec un brûleur au laboratoire. Les particules de suie sont prélevées au moyen de deux techniques de prélèvement. La première technique de prélèvement est effectuée par dépôt sur une tige de quartz. Une fois les particules de suies prélevées, l'aérosol carboné est généré par remise en suspension sous agitation magnétique. La seconde technique développée et employée au cours de ces travaux de thèse permet d'échantillonner en ligne l'aérosol de suies dans la flamme.

### **2.1 Description du brûleur.**

Il existe deux types principaux de flammes : les flammes de prémélanges dans lesquelles le carburant et le combustible sont préalablement mélangés, et les flammes de diffusion. Dans ces dernières flammes, la combustion est régie par la réaction chimique et par le transport diffusif des réactifs l'un vers l'autre. Les suies collectées dans ce travail de thèse sont issues d'une flamme de diffusion.

La flamme de diffusion est générée par un brûleur de type McKenna modifié (Figure III.2). Elle a fait l'objet de travaux précédents sur la formation des suies, notamment durant la thèse de Romain Lemaire [1]. Une flamme de prémélange de méthane est stabilisée sur un brûleur. Celui-ci est constitué d'un poreux en bronze de 60 mm de diamètre traversé par un prémélange méthane/air. Le brûleur est muni d'un circuit de refroidissement interne d'eau et entouré d'un second poreux. Ce second poreux permet de réaliser la circulation d'une garde d'air. Initialement, ce type de brûleur permet d'étudier des flammes issues de combustibles gazeux. Une adaptation a été apportée en perçant de part en part le brûleur (diamètre 6,35 mm).

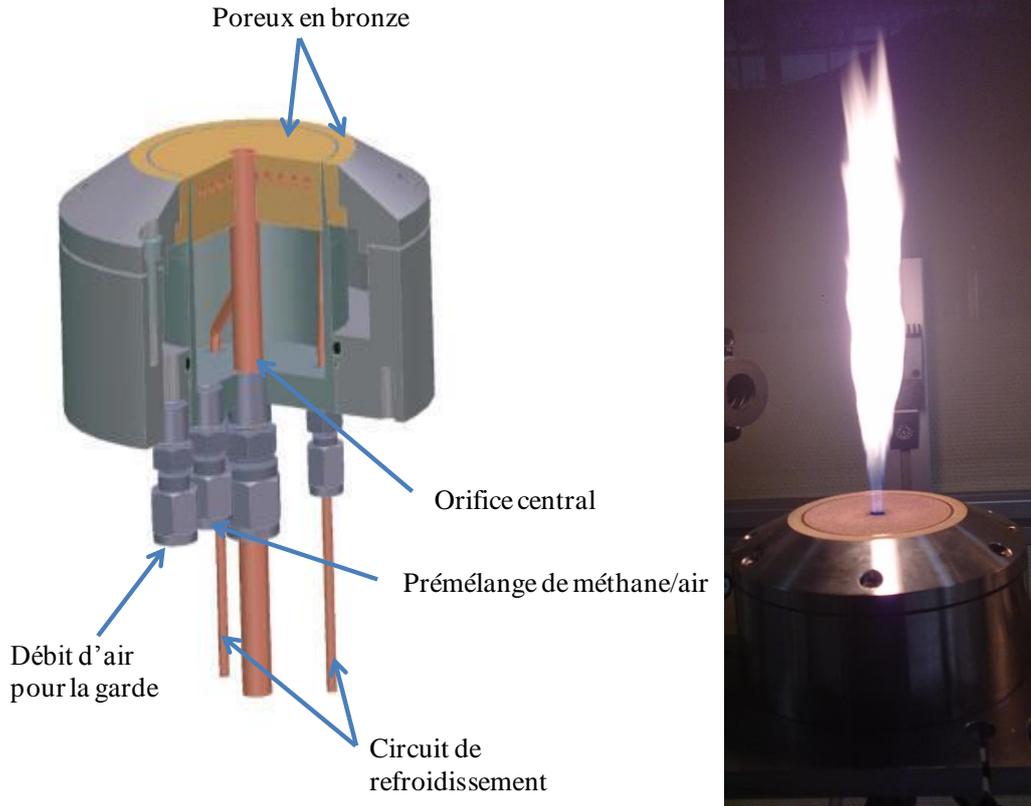


Figure III.2: Schéma du brûleur McKenna modifié et photographie de la flamme de diffusion de kérosène générée avec le brûleur.

Cet orifice central permet d'introduire un nébuliseur coaxial. Ce dernier va permettre de générer un spray de micro-gouttelettes de combustible liquide. Le nébuliseur en quartz est présenté Figure III.3.

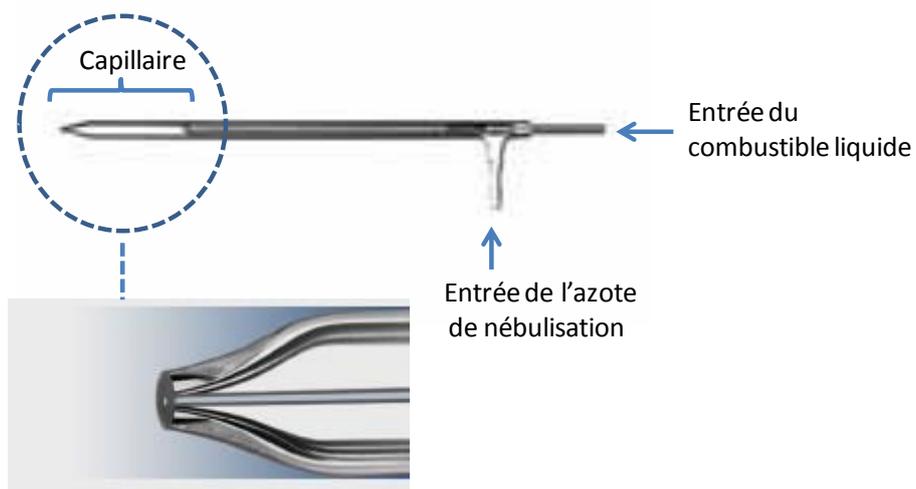


Figure III.3: Schéma du nébuliseur DIHEN 170-AA.

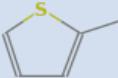
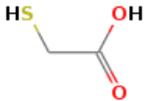
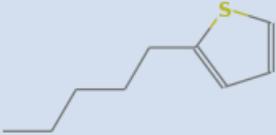
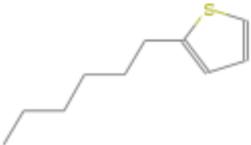
Le nébuliseur coaxial DIHEN (Direct High Efficiency Nebulizer-170-AA-0,2) est constitué d'un capillaire de 104  $\mu\text{m}$  de diamètre entouré d'un espace annulaire d'épaisseur avoisinant 15  $\mu\text{m}$ . La circulation rapide de l'azote dans cet espace annulaire entraîne la formation et l'expulsion de microgouttelettes de combustible liquide.

## **2.2 Choix des carburants.**

Dans le cadre de ce travail de thèse, on a choisi d'étudier le kérosène (Jet A1) et le diesel. Le choix du kérosène s'est avéré incontournable. Ce combustible représente le carburant aéronautique qui fait l'objet de l'étude dans le projet MERMOSE. Le kérosène présente un élément dans sa composition chimique, le soufre, qui est considéré étant à l'origine de l'affinité des suies avec la vapeur d'eau. Nous avons étudié en parallèle un second carburant avec la même teneur en composés aromatiques, mais qui ne présente pas de trace de soufre dans sa composition chimique, le diesel.

Le diesel est prélevé à la pompe (Total). L'analyse de la composition du diesel étudié dans ce travail par chromatographie montre la présence d'hydrocarbures comprenant 8 à 24 atomes de carbone ainsi que l'absence de l'élément soufre dans la composition du combustible, dans la limite de la détection de la technique d'analyse. Le kérosène est du Jet A1 fourni par l'ONERA dans le cadre du contrat MERMOSE. Il est constitué essentiellement d'hydrocarbures comprenant 10 à 14 atomes de carbone, l'analyse chromatographique du carburant liquide a révélé la présence d'espèces soufrées (Tableau III.1).

Tableau III.1: Espèces soufrées identifiées dans le kérosène liquide de cette étude.

| <i>Formule brute</i> | <i>Nom</i>                 | <i>Formule développée</i>                                                            |
|----------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_5H_6S$            | 2-methylthiophène          |   |
| $C_2H_4O_2S$         | Acide 2-mercaptoéthanoïque |   |
| $C_9H_{14}S$         | 2-pentylthiophène          |   |
| $C_{10}H_{16}S$      | 2-hexylthiophène           |  |

Les débits de gaz alimentant le brûleur sont contrôlés par des régulateurs de débit massique Bronkhorst (RDM). La flamme de prémélange de méthane présente une richesse de 0,95 pour un débit total de  $13,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . La régulation du débit liquide est assurée par l'intermédiaire d'un RDM liquide et est ajustée à  $0,050 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . Lors de ce travail de thèse, la hauteur de flamme de diffusion a été fixée à 210 mm en ajustant le débit d'azote de nébulisation pour la flamme de diesel et kérosène. Elle est de 30 mm plus haute que la flamme stabilisée dans le cadre de la thèse de Romain Lemaire en raison du changement de nébuliseur.

### 3 Systèmes de prélèvement des suies dans une flamme de diffusion.

#### 3.1 Prélèvement par dépôt.

Cette technique de prélèvement consiste à collecter les suies sur la surface externe d'un tube en quartz. Les suies sont accumulées sur le tube de quartz en réalisant plusieurs passages successifs dans la flamme de diffusion. Une fois les suies déposées à la surface du tube, elles sont récupérées par grattage avec un matériau souple, type feuille de papier. La procédure est répétée jusqu'à l'obtention d'une quantité de matière suffisante pour alimenter le système de

génération d'aérosol décrit par la suite. La poudre est conservée sous une atmosphère inerte dans un bécher hermétiquement clos.

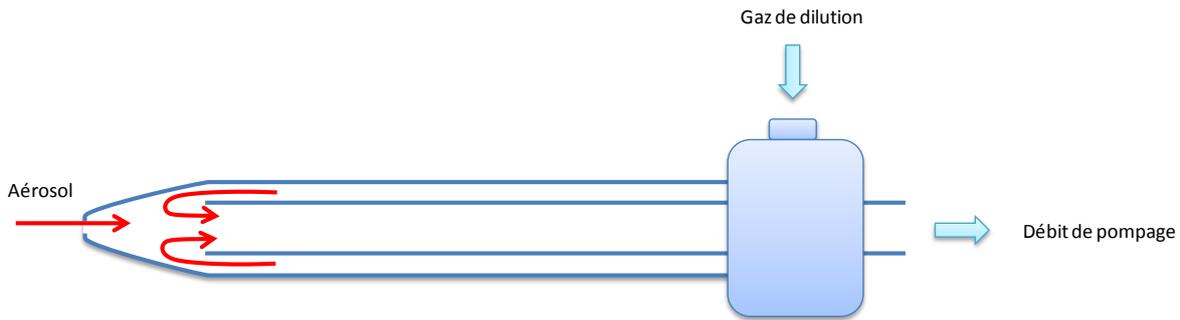
### **3.2 Prélèvement par sonde de dilution.**

Une sonde de prélèvement a été développée au laboratoire pour collecter les suies en flux continu dans les flammes de diffusion. Cette méthode de prélèvement permet d'éviter la formation d'agrégats qui peuvent se former au moyen de la technique précédente. Dans la littérature, deux types principaux de sonde sont utilisés. Zhao et al. [2] utilisent une sonde en acier inoxydable (3/8'' de diamètre) percée d'un orifice (environ 170  $\mu\text{m}$  de diamètre) et placée perpendiculairement au flux, ce qui implique une perturbation de la dynamique la flamme. Le principe de cette sonde consiste à faire circuler un gaz neutre avec un fort débit, les particules de suies sont prélevées par effet venturi. Le taux de dilution est contrôlé avec le débit d'azote de dilution et par la différence de pression par rapport à l'atmosphère. L'inconvénient de cette sonde est qu'elle perturbe beaucoup l'écoulement.

L'autre type de sonde est constitué de deux tubes en quartz coaxiaux dont l'un est effilé en son extrémité. La sonde développée dans ce travail s'inspire de celle de Hepp et Siegmann et al. [3] tout en offrant la possibilité d'atteindre des taux de dilution beaucoup plus importants que ceux de Hepp (400). La géométrie de cette sonde présente les avantages suivants : précision spatiale du prélèvement, gel des réactions et de la coagulation, résolution et stabilité temporelle du prélèvement. Elle permet d'effectuer des prélèvements dans le sens du courant pour les flammes de prémélange et ainsi générer peu de perturbations dans la flamme, contrairement à la sonde développée par Zhao et al. [2]. En ce qui concerne la flamme de diffusion, le prélèvement dans la flamme peut être effectué perpendiculairement ou dans le sens du flux gazeux de la flamme. Dans ce travail nous avons opté pour le montage le plus aisé à savoir un prélèvement perpendiculaire au flux. La flamme est échantillonnée le long de l'axe vertical, par simple translation du brûleur.

#### **3.2.1 Description de la sonde**

Comme l'illustre la Figure III.4, la sonde est composée de deux cylindres coaxiaux en quartz. Le premier cylindre effilé se termine par un orifice de 130  $\mu\text{m}$ . Un second cylindre y est inséré et est connecté au système de pompage. Le gaz de dilution circule entre les deux tubes et se mélange avec l'échantillon prélevé dans la flamme. La cavité entre les deux tubes de quartz correspond à la zone où l'aérosol est dilué.



**Figure III.4: Schéma de la sonde de prélèvement.**

Le perçage de l'orifice est réalisé par abrasion avec du papier de verre. Une fois l'orifice créé, sa taille est déterminée au moyen de fils calibrés. Un flux d'azote est imposé entre les deux tubes de quartz par un régulateur de débit massique (RDM) de  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une dépression par rapport à la pression atmosphérique est imposée à la sortie du cylindre central afin de prélever l'aérosol dans la flamme. Ce cylindre central est connecté à un volume tampon de 2 litres, la différence de pression est contrôlée par l'intermédiaire d'une pompe sèche et d'un jeu de deux vanes (une manuelle et une automatique) protégées par un filtre HEPA TSI (filtre 99,97 % des particules ayant une taille égale et supérieure à 300 nm), Figure III.5. La vanne automatique (Leybold Vaccum, type MOVE 1250) et la jauge de pression (Pfeiffer 1000 torr) permettent de réguler la pression en temps réel et ainsi de maintenir une différence de pression stable et précise au cours de temps. Les dispositifs de prélèvement et de régulation de la pression sont représentés Figure III.5.

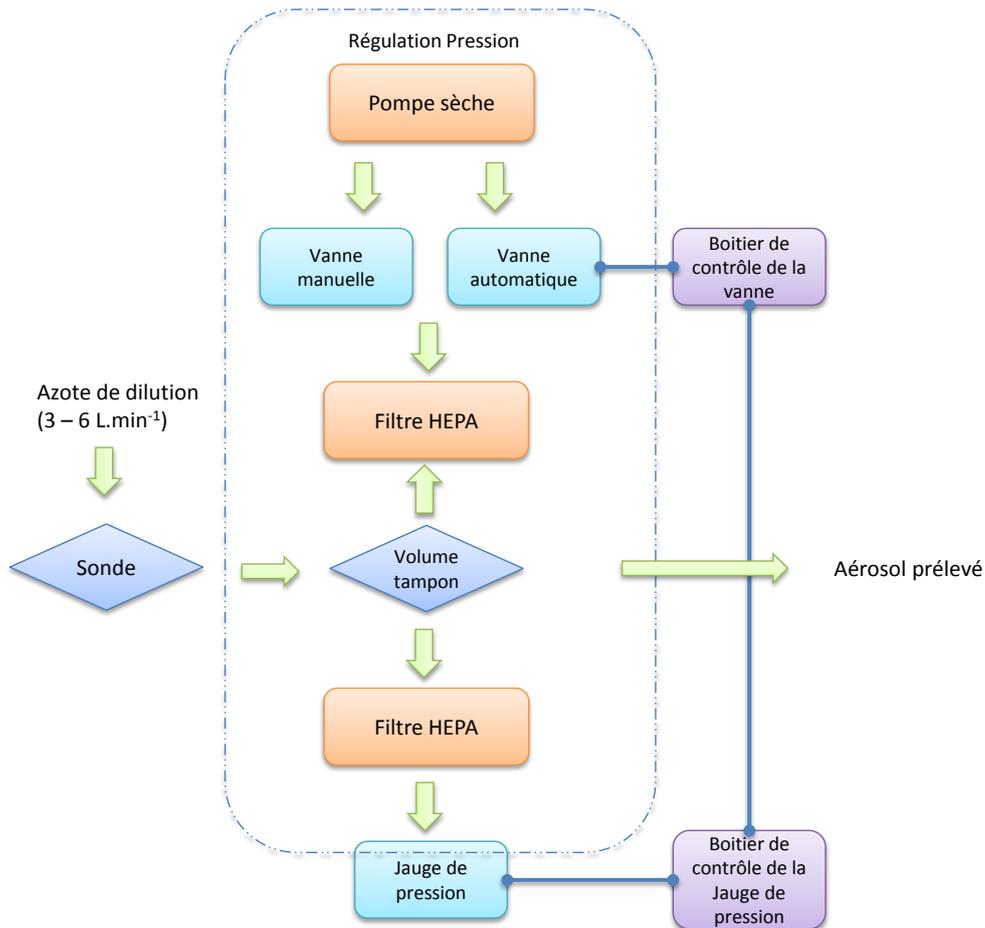


Figure III.5: Schéma du montage expérimental du système de prélèvement en ligne des suies.

Le choix du couple, débit d'azote de dilution et différence de pression, détermine le taux de dilution de l'aérosol entre l'entrée et la sortie de la sonde.

### 3.2.2 Calibration du taux de dilution de la sonde.

La sonde a été calibrée avec un aérosol de référence pour lequel la morphologie et la distribution en taille sont bien connues. Cet aérosol, le sulfate d'ammonium, a été généré par un atomiseur 3076 TSI. L'atomiseur est chargé d'une solution d'eau millipore et de sulfate d'ammonium. L'atomiseur est capable de générer un aérosol dont la concentration en particules est de l'ordre de  $10^6$  particule.cm<sup>-3</sup> et un débit d'atomisation de 1,8 L.min<sup>-1</sup>.

Le montage (Figure III.6) établi pour effectuer la calibration consiste à générer un aérosol de concentration stable et connue dans un volume de 1 litre. La concentration de l'aérosol en amont de la sonde est suivie par l'intermédiaire d'un compteur de particules (CPC 1). La sonde est connectée à ce volume et prélève l'aérosol qui transite ensuite dans un deuxième volume (2L). Ce dernier est connecté au système de contrôle et d'ajustement de la pression ainsi qu'à un deuxième compteur de particules (CPC 2).

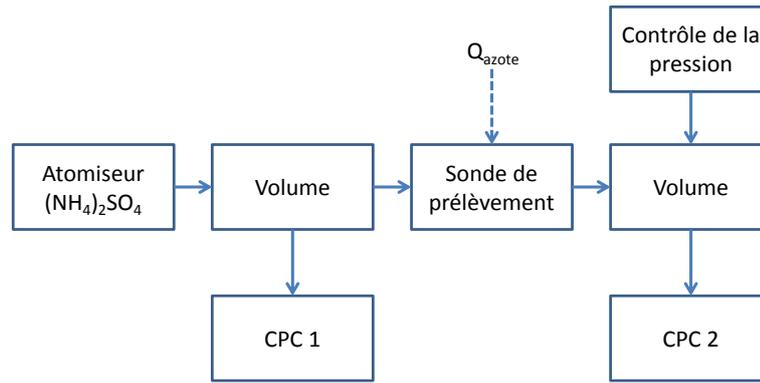


Figure III.6: Schéma du montage de calibration de la sonde de prélèvement.

Le taux de dilution est estimé en faisant le rapport entre la concentration mesurée par le CPC 1 et la concentration mesurée par le CPC 2 :

$$\text{Taux de dilution}(Q_{Azote}, \Delta P) = \frac{N_{CPC\ 1}}{N_{CPC\ 2}} \quad \text{Équation 57}$$

Ce taux de dilution est estimé pour une gamme de débit d'azote de dilution compris entre 2 et 40 L.min<sup>-1</sup> et une gamme de différence de pression comprise entre 5 et 20 mbar.

L'ajustement du couple  $(Q_{Azote}, \Delta P)$  permet d'atteindre un taux de dilution avec la sonde avoisinant 30 000. Il permet de cibler une gamme de travail transposable au prélèvement des suies dans la flamme de diffusion. Plus la différence de pression est faible plus le taux de dilution est important. L'influence du débit d'azote a un effet plus faible que celui de la pression. La concentration des suies dans la flamme avoisine 10<sup>7</sup> particule.cm<sup>-3</sup>. Afin d'avoir une concentration optimale de particules pour le CCNc, il est appliqué un taux de dilution de l'ordre de 5×10<sup>3</sup> dans ce travail. Ce taux de dilution correspond à une différence de pression de 20 mbar et un débit de dilution compris entre 4 et 5 L.min<sup>-1</sup>. La Figure III.7 illustre la stabilité en nombre de particules de suies pour l'échantillonnage réalisé lors d'un prélèvement dans une flamme de kérosène à une hauteur au brûleur de 130 mm.

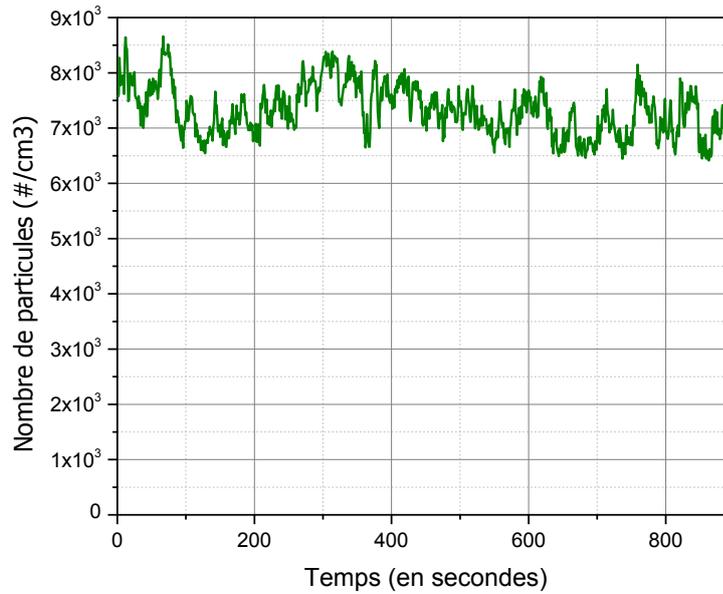


Figure III.7: Aérosol carboné prélevé dans la flamme de kérosène avec la microsonde pour une HAB de 130 mm.

#### 4 Génération de l'aérosol.

Les prélèvements des particules de suie sont réalisés avec les deux techniques présentées dans la **Section 3** de ce chapitre. Une fois les particules de suie prélevées par dépôt, l'aérosol de particules carbonées est généré par remise en suspension de manière mécanique des particules préalablement prélevées (**Section 3.1**). Le prélèvement par microsonde génère quant à lui un flux continu de particules en suspension. (**Section 3.2**).

##### 4.1 Par remise en suspension de particules carbonées

La génération de cet aérosol se fait par remise en suspension de particules de manière mécanique. Le principe consiste à provoquer des perturbations au sein d'un réacteur cylindrique par l'intermédiaire de deux barreaux magnétiques de géométries différentes et d'un agitateur magnétique, disposé sous le réacteur. Un gaz vecteur ( $N_2$ ) entraîne les particules et les met en circulation sous forme d'aérosol dans l'ensemble du dispositif expérimental. La Figure III.8 représente le générateur d'aérosol carboné. Le réacteur cylindrique de  $300\text{ cm}^3$  contenant approximativement  $400\text{ }\mu\text{g}$  de particules carbonées est muni d'une entrée et d'une sortie permettant la circulation du gaz vecteur.

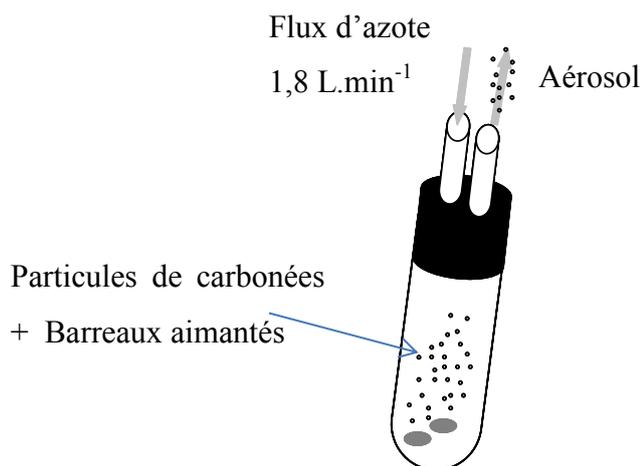


Figure III.8: Schéma représentant le générateur de l'aérosol carboné.

Le générateur doit répondre aux critères suivants : générer une concentration d'aérosol et une distribution granulométrique stable. Les paramètres du générateur (masse de particules et débit du gaz vecteur) sont ajustés de manière à générer une concentration de particules suffisante pour le domaine de mesure jusqu'au CCN tout en évitant l'encrassement des dispositifs. Le dispositif a d'abord été testé avec des particules carbonées commerciales. Ces particules carbonées sont calibrées en taille, la taille des particules annoncées par le fournisseur est inférieure à 500 nm (Carbon, mesoporous, Sigma Aldrich).

La distribution granulométrique de l'aérosol de carbone a été enregistrée avec un SMPS TSI à la sortie du volume tampon sans sélection préalable de la taille avec le DMA. Un enregistrement typique est reporté Figure III.9 et montre que la distribution granulométrique de l'aérosol carboné est centrée autour d'un unique mode à 120 nm (déviatoin standard  $\sigma = 1,8$ ).

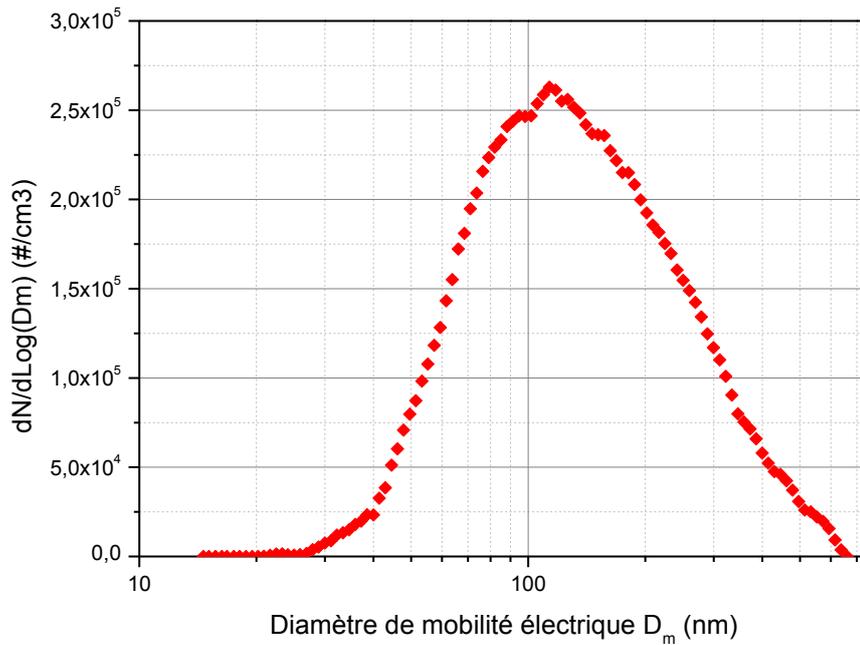


Figure III.9: Distribution granulométrique de l'aérosol de carbone commercial généré.

Le dispositif permet de générer un aérosol dont la distribution est monomodale. Un DMA est ensuite placé en aval pour réaliser une sélection en taille. Un exemple de distributions granulométriques pour différentes tailles sélectionnées est reporté Figure III.10.

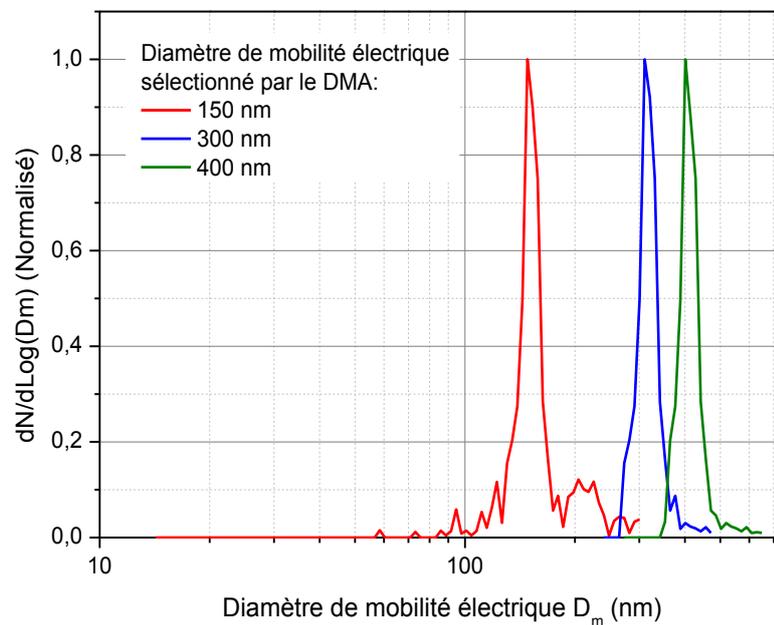


Figure III.10: Distributions granulométriques des particules de carbone pour des diamètres de mobilité électrique de 150, 300 et 400 nm.

Le dispositif expérimental permet donc de générer un aérosol de carbone dont la concentration et la taille des nanoparticules sont contrôlées. La maîtrise de ces deux

paramètres est indispensable pour l'étude paramétrique des propriétés hygroscopiques de suies.

#### 4.2 Par microsonde.

La Figure III.11 représente une photographie du prélèvement des suies dans la flamme de laboratoire avec la microsonde.



Figure III.11: Prélèvement des suies dans la flamme de laboratoire avec la microsonde.

Le montage (Figure III.1) est utilisé pour générer l'aérosol de suies prélevées grâce à l'utilisation de la microsonde munie de son système de régulation de pression. Un schéma du montage est présenté Figure III.12.

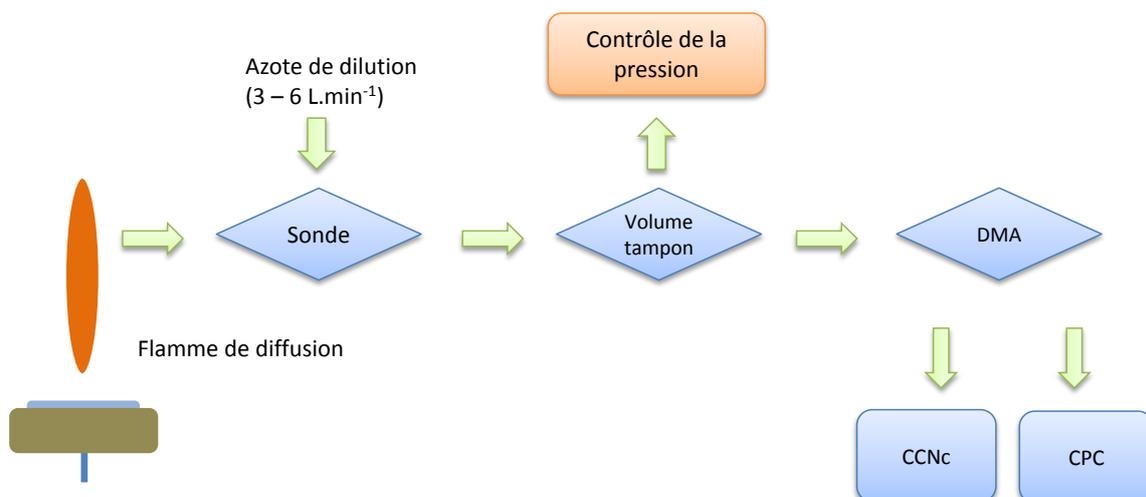


Figure III.12: Dispositif de prélèvement de particules de suie dans une flamme de diffusion pour l'étude des propriétés hygroscopiques.

Le montage présenté Figure III.12 présente l'avantage de réaliser l'analyse des suies en temps réel lors du prélèvement dans la flamme. Le système est ensuite couplé à différentes techniques d'analyse permettant de caractériser les suies en fonction de la hauteur au brûleur.

- (1) La granulométrie (enregistrements SMPS)
- (2) La morphologie (microscopie TEM)
- (3) Propriétés hygroscopiques des suies avec l'eau.

## 5 Caractérisation physique et chimique des particules.

Lors de ces travaux, la composition chimique des suies est déterminée par des analyses chromatographiques et thermogravimétriques. La caractérisation physique des particules de suie est réalisée avec la technique de microscopie électronique à transmission (TEM) et de granulométrie.

### 5.1 Caractérisation de la granulométrie: SMPS.

Cette technique permet de mesurer la distribution granulométrique d'un aérosol, c'est-à-dire la concentration en nombre des particules en fonction de leur taille. Cette dernière est accessible par la mise en série d'un classificateur électrostatique, plus communément appelé DMA et d'un CPC. La Figure III.13 visualise la mise en série du DMA et du CPC avec en amont un impacteur et un neutraliseur pour ainsi former le SMPS.

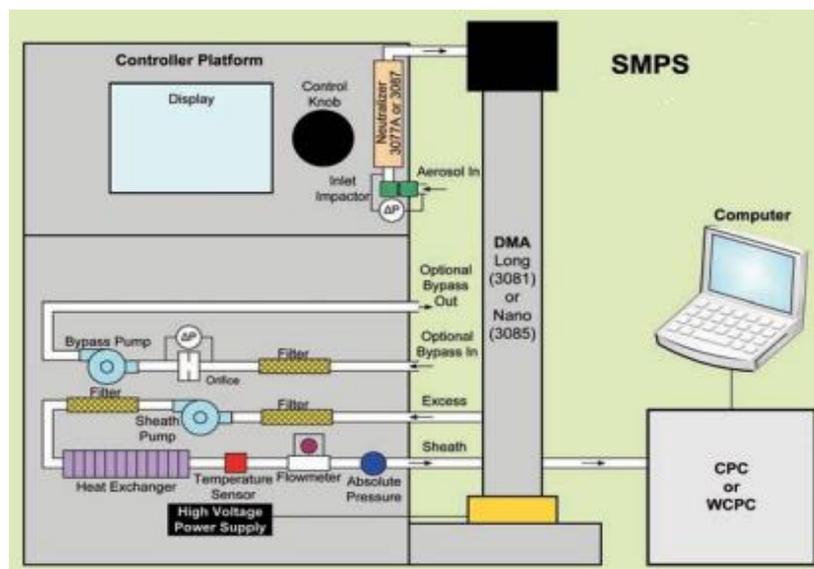


Figure III.13: Schéma visualisant un SMPS (source : TSI)

### 5.1.1 L'impacteur.

En amont du classificateur, un impacteur permet de faire office de filtre passe-bas. Celui-ci a une géométrie lui permettant d'éliminer les particules possédant une taille supérieure au diamètre de coupure de l'impacteur. Le diamètre de coupure peut être assimilé au diamètre aérodynamique à partir duquel 50 % des particules sont impactées, celui-ci est déterminé par l'équation :

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9\pi Stk\mu W^3}{4\rho CQ}} \quad \text{Équation 58}$$

Où  $D_{50}$  : diamètre de coupure (cm)

$Stk$  : nombre de Stokes: 0,23 (sans unité)

$\mu$  : viscosité du gaz ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\rho$  : densité des particules ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

$C$  : coefficient de correction de Cunningham

$Q$  : débit d'entrée ( $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )

$W$  : diamètre de l'orifice (cm).

L'aérosol traverse l'orifice de l'impacteur (Figure III.14) et le flux subit un changement brutal de direction qui a pour but de dévier par inertie les plus grosses particules des lignes de courant. Les particules possédant une forte énergie cinétique vont venir s'impacter et être éliminées, contrairement aux plus petites particules qui suivent les lignes de courant.

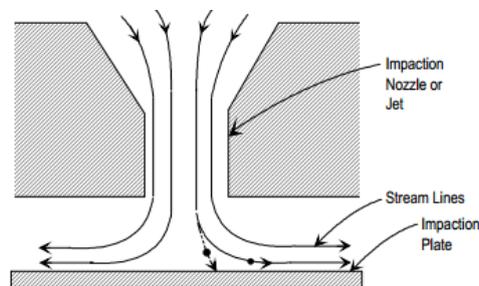


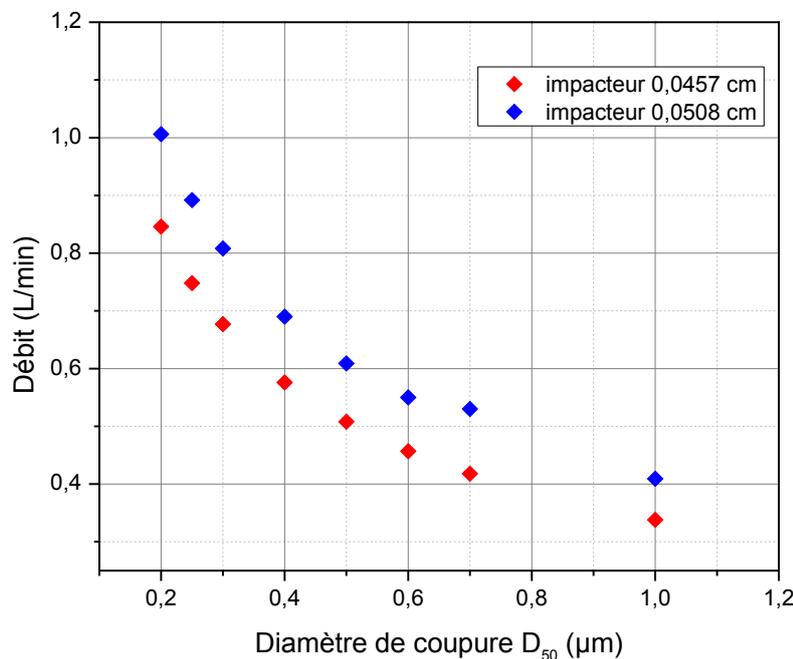
Figure III.14: Schéma de principe d'un impacteur.[4]

Nous disposons de trois impacteurs dont le diamètre d'orifice d'entrée est de 0,071; 0,0508 et 0,0457 cm. Les caractéristiques et conditions d'utilisation des impacteurs sont répertoriées dans le Tableau III.2.

**Tableau III.2: Gammes de débits et de diamètres de coupure des différents impacteurs du SMPS TSI (source : TSI).**

| $W$ (cm) | Débit de l'aérosol ( $L \cdot min^{-1}$ ) | $D_{50}$ (nm) |
|----------|-------------------------------------------|---------------|
| 0,071    | 0,6 - 2,1                                 | 979 - 491     |
| 0,0508   | 0,3 - 1,0                                 | 812 - 413     |
| 0,0457   | 0,2 - 0,8                                 | 850 - 320     |

Le choix de l'impacteur se fait en fonction des caractéristiques de l'aérosol étudié tel que le débit de l'aérosol et la taille des particules. En effet, plus l'orifice de l'impacteur est petit, plus le diamètre de coupure l'est aussi. Pour un même impacteur, une augmentation du débit conduit à une diminution du diamètre de coupure. La Figure III.15 représente le diamètre de coupure pour différents débits (Equation 2).



**Figure III.15 : Graphique montrant le diamètre de coupure pour différents débits, pour deux impacteurs TSI différents (Equation 61).**

### 5.1.2 Le neutraliseur.

Dans un second temps, les particules doivent être chargées pour pouvoir être déviées par le champ électrostatique créé dans le DMA. La loi de répartition de charges par particule doit être connue. C'est pourquoi le flux de particules traverse une zone où le gaz porteur sera ionisé par une source de rayons X.

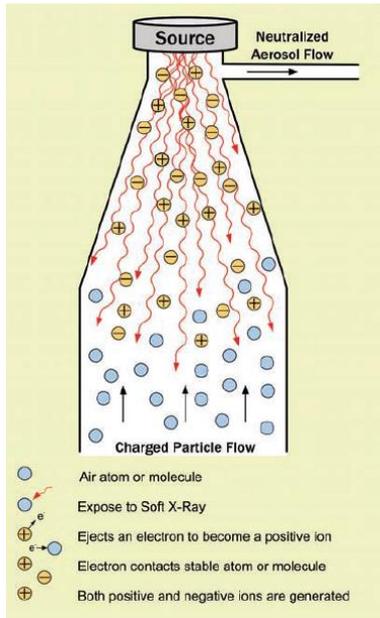


Figure III.16: Principe du neutraliseur TSI 3087 (source : TSI).

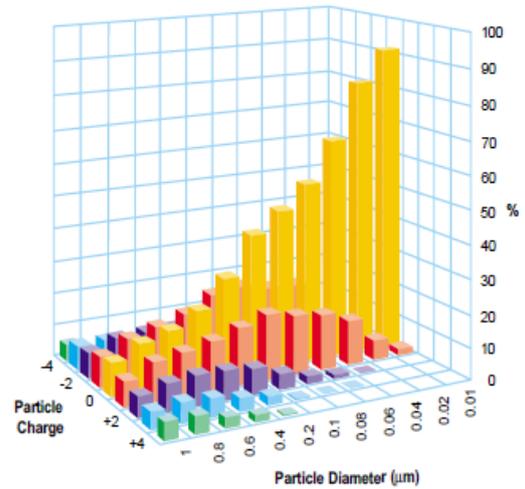


Figure III.17: Distribution des charges en fonction du diamètre des particules (Source TSI).

Le rayonnement ionise les molécules de l'air en créant un nombre égal de charges positives et négatives. Ces ions formés sont attirés vers les particules de charges opposées. Les charges sont ainsi redistribuées afin d'obtenir la loi de charge connue. Pour un débit compris entre 0,3 et 5 L.min<sup>-1</sup>, le temps de séjour de l'aérosol est suffisant pour imposer efficacement une distribution de charge connue de type Boltzmann. La Figure III.17 montre cette répartition des charges portées par les particules en fonction de leur diamètre. Lors de la restitution de la distribution granulométrique par le SMPS, cette correction est prise en compte. Il est également possible de corriger la distribution de l'effet des particules multichargées [5]–[7].

### 5.1.3 Classificateur électrostatique.

Le principe de sélection en taille des particules chargées consiste à les dévier dans un champ électrostatique comme le montre le schéma de la Figure III.18.

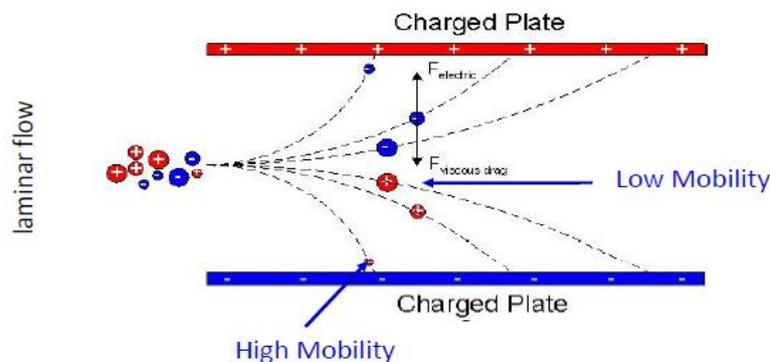


Figure III.18: Principe du DMA (source : TSI).

La mobilité électrique représente la capacité d'une particule chargée à être déviée dans un champ électrique. Elle est définie comme étant le rapport entre la vitesse de la particule et l'amplitude du champ électrique  $E$ . Si l'on considère une particule portant une charge  $q$  dans un champ électrique  $E$ , la particule sera soumise à une force électrique  $F$ , parallèle au champ électrique et dont l'intensité vaut:

$$F = q \cdot E \quad \text{Équation 59}$$

Lors de son déplacement la particule subira une force de frottement opposée à la force électrostatique. Les forces s'équilibreront et la vitesse acquise par la particule atteindra rapidement une valeur limite  $v$  telle que :

$$v = NeBE = Z_p E \quad \text{Équation 60}$$

### Chapitre 3 : Dispositif expérimental

Avec  $v$  : vitesse limite de la particule ( $\text{cm.s}^{-1}$ )

$N$  : nombre de charges élémentaires portées par la particule

$E$  : intensité du champ électrique ( $\text{V.cm}^{-1}$ )

$e$  : charge élémentaire ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ )

$B$  : mobilité dynamique de la particule ( $\text{s}^{-1}$ )

$Z_p$  : mobilité électrique de la particule ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

La mobilité dynamique  $B$  d'une particule de diamètre de mobilité électrique  $D_m$  s'écrit de la manière suivante :

$$B = \frac{C}{3\pi\mu D_m} \quad \text{Équation 61}$$

$C$  : facteur de correction de Cunningham

$\mu$  : viscosité du gaz ( $\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

$D_m$  : diamètre de mobilité électrique de la particule (cm)

La mobilité électrique  $Z_p$  peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$Z_p = \frac{NeC}{3\pi\mu D_m} \quad \text{Équation 62}$$

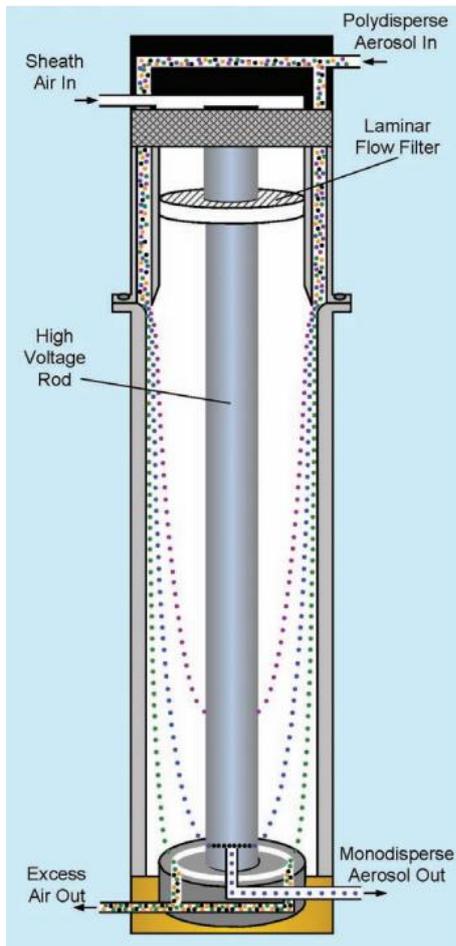


Figure III. 19: Schéma de fonctionnement du DMA (source : TSI 3080).

Dans cette équation, le paramètre de taille ainsi introduit est le diamètre de mobilité électrique  $D_m$  (Chapitre 1.1.5). Si les particules sont sphériques alors  $D_m = D_{geom}$ . D'autre part la restitution de  $D_m$  à partir de  $Z_p$  nécessite de connaître le nombre de charges ( $N$ ) portées par la particule en fonction de  $D_m$ . Cette relation est fournie par la distribution de la Figure III.17.

En pratique le flux d'aérosol est acheminé dans la colonne du DMA (Differential Mobility Analyzer) dans l'espace compris entre 2 cylindres concentriques formant un condensateur et l'électrode centrale est portée à une tension pouvant être sélectionnée entre 0 et 10 kV. Un flux de garde filtré est imposé (sheath flow) dans cet espace. Il est conseillé de maintenir un rapport de 10 entre le débit d'échantillonnage et le débit de garde (Figure III. 19).

Le champ électrostatique permet de classer les particules suivant leur mobilité électrique  $Z_p$ . Physiquement, ce champ dévie les particules de leur trajectoire en fonction de la tension appliquée à l'électrode centrale. Pour une tension donnée, seule une tranche granulométrique de l'aérosol sera prélevée en sortie de DMA. Les autres tranches granulométriques sont évacuées avec le flux de garde. Ce dernier subira plusieurs étapes de filtration afin de le retraiter. Ce flux circule en boucle dans la colonne.

Le classificateur peut balayer une gamme de tension entre 0 et 10 kV et ainsi sélectionner des particules de 14 à 661 nm de diamètre de mobilité électrique avec un débit d'échantillonnage de  $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  (5,7 – 229 nm pour un débit d'échantillonnage de  $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Le classificateur dispose de 64 canaux par décade, ces 64 tranches granulométriques sont réparties de façon logarithmique. Afin de comptabiliser les particules pour chaque pas de tension, les particules triées en taille sont acheminées vers le CPC.

### 5.1.4 Le compteur de particules à condensation.

La Figure III.20 représente le schéma de principe du compteur.

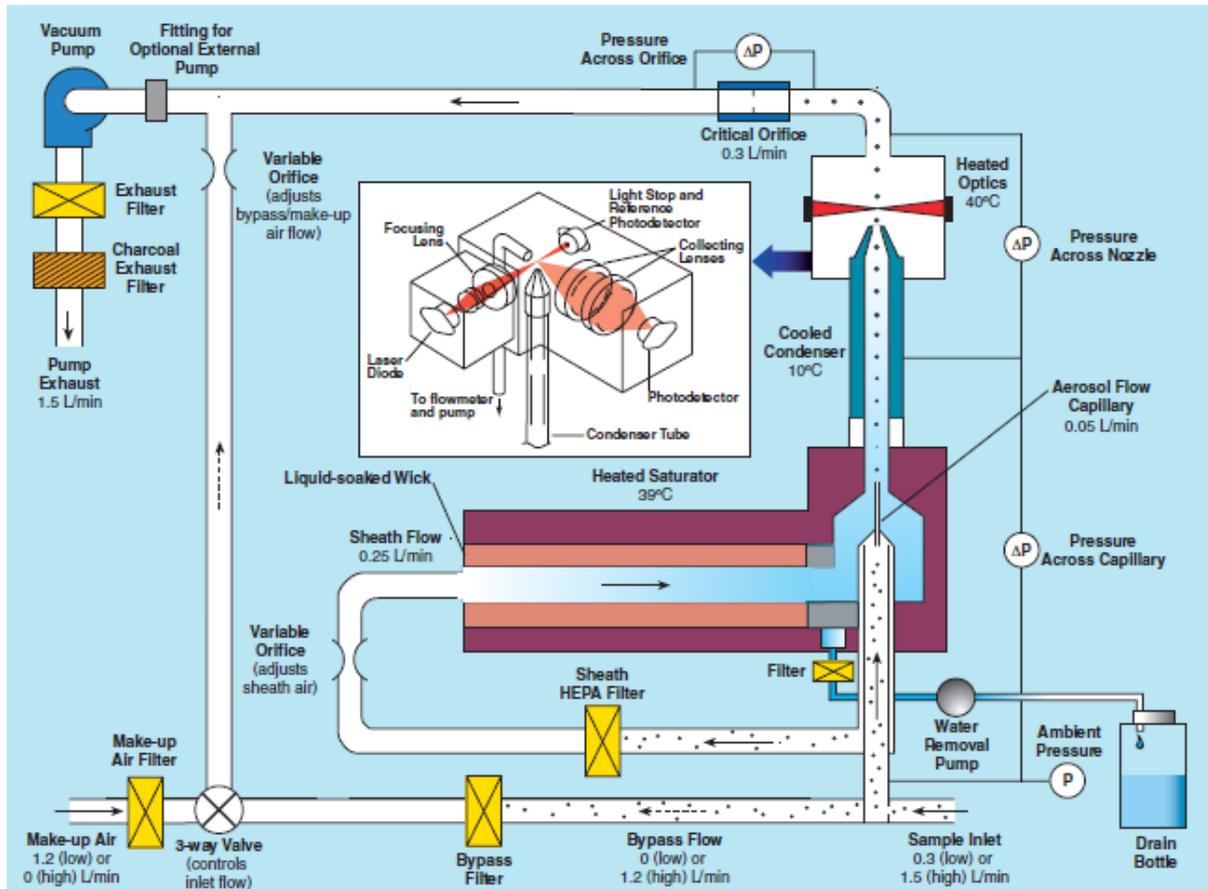


Figure III.20: Schéma de principe du compteur de particules à condensation (CPC 3776 - source : TSI).

Le flux d'aérosol entre dans le compteur de particules, 0,3 ou 1,5 L.min<sup>-1</sup> selon le mode de fonctionnement du CPC. Le débit est réparti de manière à alimenter le flux d'échantillonnage (0,05 L.min<sup>-1</sup>) et le débit de garde dans le condenseur (0,25 L.min<sup>-1</sup>). Pour le mode de fonctionnement à 1,5 L.min<sup>-1</sup>, l'excédent du débit est rejeté vers l'évacuation.

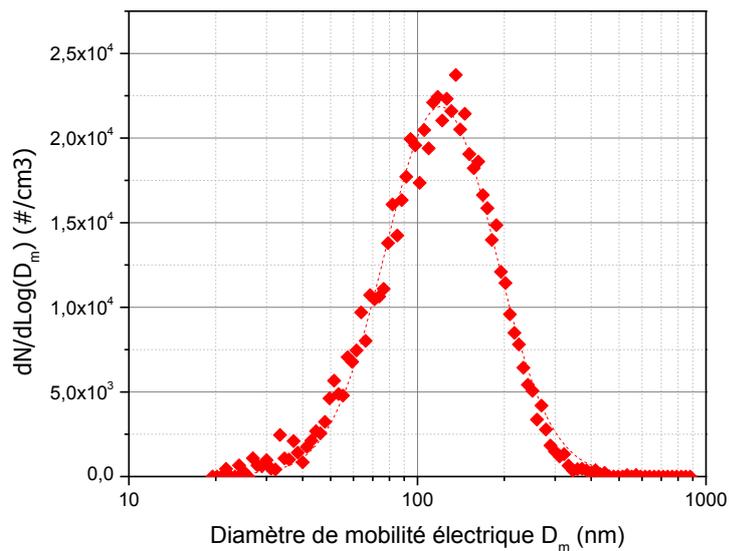
Le débit de garde est préalablement filtré et mélangé à du butanol gazeux dans la chambre de saturation maintenue à 39 °C. Ce flux est ensuite mélangé au débit d'échantillonnage et refroidi au niveau du condenseur à une température de 14 °C. Cette rapide chute de température crée des conditions de sursaturation pour les vapeurs de butanol qui se condensent sur les particules pour former des gouttelettes. Les gouttelettes de 10 µm sont ensuite comptabilisées individuellement via un comptage optique basé sur la diffusion de la lumière. Ce comptage est assuré par l'intermédiaire d'une diode laser et un photodétecteur qui comptabilise les impulsions de la lumière diffusée.

Le CPC TSI 3776 détecte les particules dont la gamme de taille est comprise entre 2,5 nm et 3  $\mu\text{m}$ , pour des concentrations inférieures à  $10^6$  particule. $\text{cm}^{-3}$ . Lorsque la concentration en particules est supérieure à  $3 \times 10^5$  particule. $\text{cm}^{-3}$ , le comptage se fait en mode photométrique. Une correction de la concentration est apportée automatiquement par l'appareil pour tenir compte des éventuelles coïncidences.

L'acquisition d'une distribution granulométrique peut être ajustée entre 1 et 3 minutes en fonction de la résolution en taille choisie. Le temps de l'acquisition dépend du débit dans la colonne. Il est en effet nécessaire d'attendre que le volume au sein du DMA soit renouvelé entre chaque changement de tension enfin que le CPC ne comptabilise pas des particules classées dans 2 canaux différents. Dans notre étude, le temps d'acquisition a été fixé à 3 minutes. Ce temps représente un bon compromis par rapport à la précision de la mesure.

### 5.1.5 Distribution granulométrique de l'aérosol prélevé.

Une distribution granulométrique typique obtenue avec le SMPS est présentée Figure III.21.



**Figure III.21: Distribution granulométrique des particules de suies kérosène prélevées avec la microsonde, pour une HAB de 130 mm.**

La distribution enregistrée est obtenue pour un prélèvement avec la microsonde dans la flamme de kérosène à une hauteur au brûleur (HAB) de 130 mm. La mesure SMPS permet d'avoir accès à plusieurs informations caractéristiques de l'aérosol, telle que :

- (1) Le mode (maximum de la distribution) : 126,9 nm,
- (2) Le diamètre moyen : 114,8 nm
- (3) La moyenne géométrique du diamètre : 135,8 nm

(4) La déviation standard  $\sigma$  : 1,58

(5) Le nombre total ( $N_{tot}$ ) :  $1,06 \times 10^4 \text{ \#.cm}^{-3}$

L'ensemble de ces informations est fourni par le logiciel AIM qui pilote le SMPS.

## 5.2 Caractérisation de la morphologie : la microscopie TEM.

La microscopie électronique en transmission (TEM) est couramment employée pour étudier la morphologie des suies [8]–[13]. L'analyse des clichés TEM permet de déterminer : le nombre de particules primaires ( $N_{pp}$ ), la dimension fractale ( $D_f$ ) et le diamètre de particules primaires ( $D_{pp}$ ) (**Chapitre 1.1.3**). La caractérisation morphologique des suies est effectuée dans ce travail sur les suies effectivement introduites dans le CCNc. Nous avons donc disposé un système de collecte sur la ligne de prélèvement comme indiqué Figure III.22.

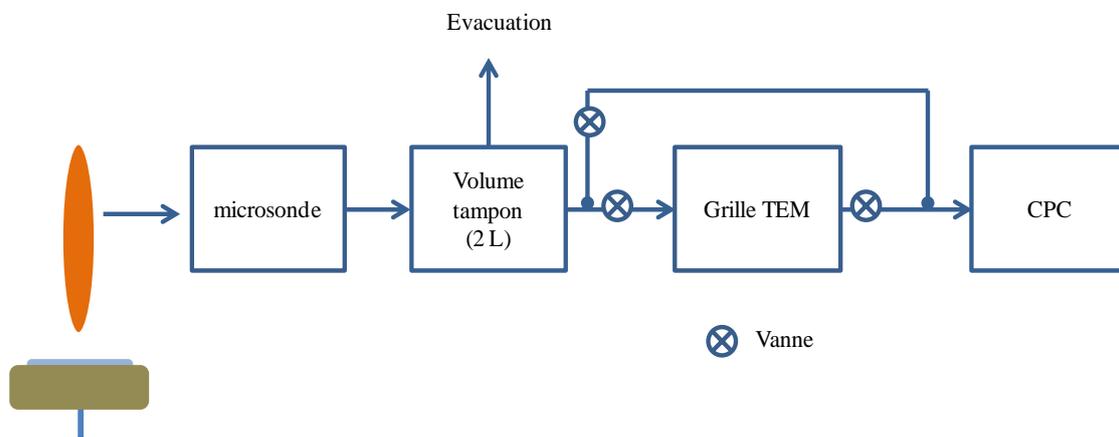


Figure III.22: Dispositif expérimental permettant de réaliser des prélèvements sur grilles TEM des suies prélevées avec la microsonde dans la flamme de kérosène.

Afin de réaliser la collecte, les grilles TEM sont préalablement collées sur un filtre millipore ( $0,4 \mu\text{m}$  de porosité) au moyen d'une solution de graphite et d'un solvant (eau). Ce filtre est disposé entre deux KF au moyen d'un anneau de centrage (réducteurs coniques KF40 - KF25; de centrage de KF40). La Figure III.23 présente le dispositif d'échantillonnage des particules de suies sur les grilles TEM.

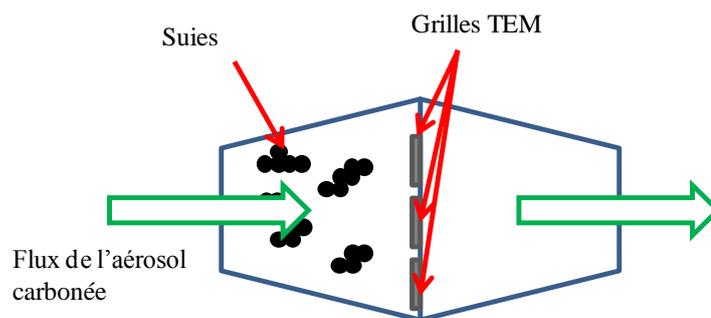


Figure III.23 : Dispositif d'échantillonnage des suies sur les grilles de microscopie TEM.

Les suies sont donc déposées par impaction sur les grilles de 3,2 mm diamètre. Les grilles sélectionnées sont des Holey Carbon Filter on 200 Mesh Copper Grids. Elles présentent un maillage de cuivre recouvert d'un film de carbone amorphe d'épaisseur avoisinant les 15 à 20 nanomètres. Le dispositif d'échantillonnage des suies couplé avec la microsonde permet de sonder la flamme de diffusion en fonction de la hauteur au brûleur (Figure III.22). Le prélèvement des suies est réalisé pour un débit de dilution de 5 L.min<sup>-1</sup> et une différence de pression de 15 mbar. Le débit d'échantillonnage des suies sur la grille est imposé par le CPC (1,5 L.min<sup>-3</sup>). Les grilles sont analysées au centre commun de microscopie (CCM) de Lille 1.

### **5.3 Caractérisation chimique : composition chimique des suies.**

Dans la littérature, les techniques chromatographiques sont couramment utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des HAP (la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse [14]–[16] et la chromatographie liquide à haute performance [17]–[19]).

La technique employée lors de cette étude est la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS : Gas chromatography Mass Spectroscopy). Le GC utilisé est un Clarus 680, couplé à un MS Clarus 600C de la marque PerkinElmer. La colonne utilisée est une DB5 MS UI (Agilent) de 30 m de long, 250 µm de diamètre, une phase stationnaire de 0,25 µm d'épaisseur. La phase stationnaire est de 5 % phenyl-95% dimethylarylene silane.

L'usage de ce modèle de colonne est particulièrement adapté à l'analyse des hydrocarbures et des HAP. Le spectromètre de masse permet d'effectuer un balayage sur une gamme de masse  $m/z$  allant de 45 à 500 uma et ainsi identifier les espèces séparées dans la colonne par comparaison des spectres de masse avec ceux issus de la bibliothèque de spectres du NIST.

#### **5.3.1 Extraction.**

Dans la littérature, l'extraction des espèces chimiques adsorbées en surface de matrice solide est réalisée via des ultrasons. Dans une thèse précédente au laboratoire, de Guillaume Chassard, une méthode d'extraction a été mise en place pour extraire les espèces chimiques adsorbées à la surface de matrices carbonées [20].

Cette méthode consiste à mettre en contact les particules carbonées avec un solvant: du dichlorométhane. La solution est placée deux fois 15 minutes dans un « microbain » à

ultrasons. La solution est filtrée avec un filtre à seringue (Minisart RC ; 0.2  $\mu\text{m}$ ). Le filtre a pour objectif d'éliminer les particules pour l'analyse chromatographique de la solution. L'extrait est concentré en évaporant le solvant de la solution sous un flux d'azote. Ce protocole d'extraction des composés est employé pour les suies de kérosène et de diesel.

### **5.3.1 Méthode d'analyse par chromatographie en phase gaz (CPG).**

La méthode utilisée est la suivante : démarrage de l'analyse à 40 °C, la température est maintenue à cette température pendant une minute, puis montée en température du four de 10 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 320 °C. La température est ensuite maintenue à 320 °C pendant 10 minutes. Le débit du gaz vecteur, l'hélium, est fixé à 1 mL.min<sup>-1</sup> ; l'injection est réalisée avec un ratio de split de 10 ; la température de l'injecteur est de 250 °C. Le protocole d'extraction des composés adsorbés à la surface est appliqué aux suies kérosène et diesel.

### **5.3.2 Thermogravimétrie (ATG).**

#### **5.3.2.1 Présentation du dispositif expérimental.**

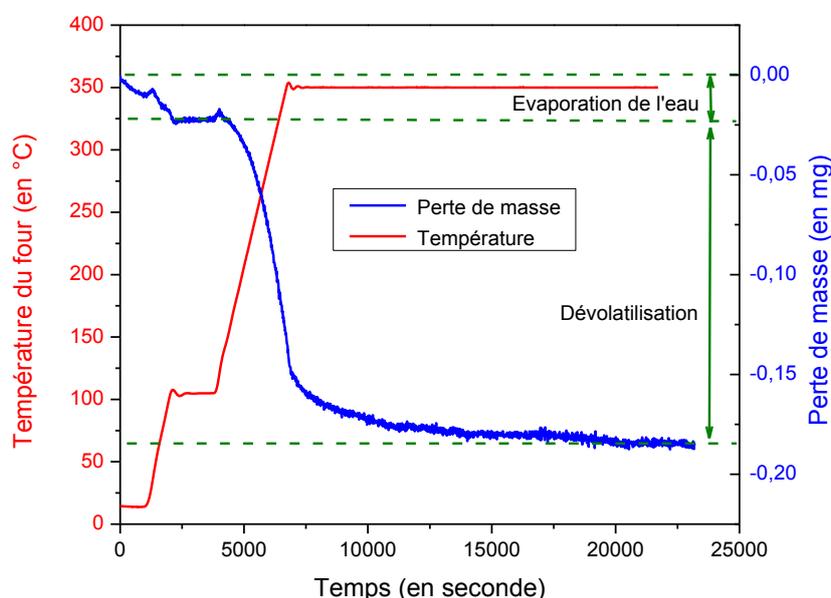
Cette technique permet de déterminer la teneur des composés organiques volatils (COV) des suies prélevées dans les flammes de kérosène et de diesel. La thermogravimétrie est une technique permettant de suivre l'évolution de la perte de masse de l'échantillon étudié suite à une montée lente en température. Ce dispositif expérimental se compose d'une enceinte étanche assurant le maintien d'une atmosphère de composition contrôlée autour de l'échantillon à analyser (celle-ci pouvant être inerte ou oxydante), d'un four permettant de chauffer tout en régulant sa température, d'un module de pesée (microbalance), de thermocouples assurant le contrôle précis de la température de l'enceinte et de l'échantillon et d'un système d'acquisition visant à piloter le dispositif et à enregistrer les données. Le dispositif employé dans ce travail de thèse est une thermobalance Seteram (Setsys 16/18).

#### **5.3.2.2 Protocole expérimental**

Afin de déterminer la teneur de composés volatils, des cycles de chauffage spécifiques sont programmés au niveau de la thermobalance. L'échantillon est soumis à une programmation de température, dans une atmosphère composée uniquement d'hélium. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est effectuée dans ce travail de thèse sur les suies de kérosène et diesel prélevées par dépôt dans la flamme de laboratoire.

La méthode appliquée à une masse de 2,8 mg de suies déposée dans un creuset. Ce creuset est placé dans la thermobalance. La température est dans un premier temps maintenue à

température ambiante pendant une heure sous un flux d'hélium à  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cette étape permet d'évacuer l'air introduit dans l'enceinte lors de l'introduction de l'échantillon et ainsi de s'assurer d'être en présence d'une atmosphère composée uniquement d'hélium. Le débit du gaz vecteur est maintenu à ce débit durant l'ensemble de l'analyse. Puis l'échantillon est soumis à une montée en température du four de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . La température est ensuite maintenue à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. À cette température, l'eau contenue dans l'échantillon est évaporée, il est alors possible de déterminer la teneur en humidité de l'échantillon. Une seconde phase de chauffage est ensuite opérée jusqu'à atteindre  $300^\circ\text{C}$  (la vitesse de chauffe est de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). La température du four est maintenue à cette valeur pendant 2 heures de manière à assurer l'émission des matières volatiles contenues dans l'échantillon. La Figure III.24 présente un exemple de thermogramme réalisé sur des suies.



**Figure III.24 : Exemple de thermogramme obtenu lors de l'analyse de suies de kérosène (la masse est corrigée de la poussée d'Archimède).**

Le thermogramme est corrigé de la poussée d'Archimède en registrant un « blanc » obtenu en plaçant le creuset vide dans la thermobalance. On soustrait ainsi le thermogramme du creuset vide (le blanc) de celui des suies.

Ainsi, en programmant des cycles de chauffage adaptés, il est possible de remonter à la teneur en espèces volatiles (dont l'eau) contenues dans les particules de suie kérosène et diesel.

## 6 Le compteur de noyaux de condensation (CCNc).

### 6.1 Description du CCNc

Le compteur de noyaux de condensation, le CCN-100, commercialisé par Droplet Measurement Technologies, permet d'étudier la capacité d'un aérosol à former des gouttelettes dans des conditions d'air sursaturé en humidité (0,07-2%). Les données brutes ainsi obtenues, le nombre et la distribution granulométrique des gouttelettes formées nous renseignent sur l'activité hygroscopique de l'aérosol étudié.

Le fonctionnement du CCNc est basé sur les travaux de Roberts et Nenes [21] et caractérisé par Lance et al. [22]. Ce dispositif commercial est composé de deux parties : la première, relative au réacteur générant la sursaturation en humidité et la seconde correspondant au bloc optique qui détecte les gouttelettes éventuellement formées. Le schéma de principe du CCNc est représenté Figure III.25.

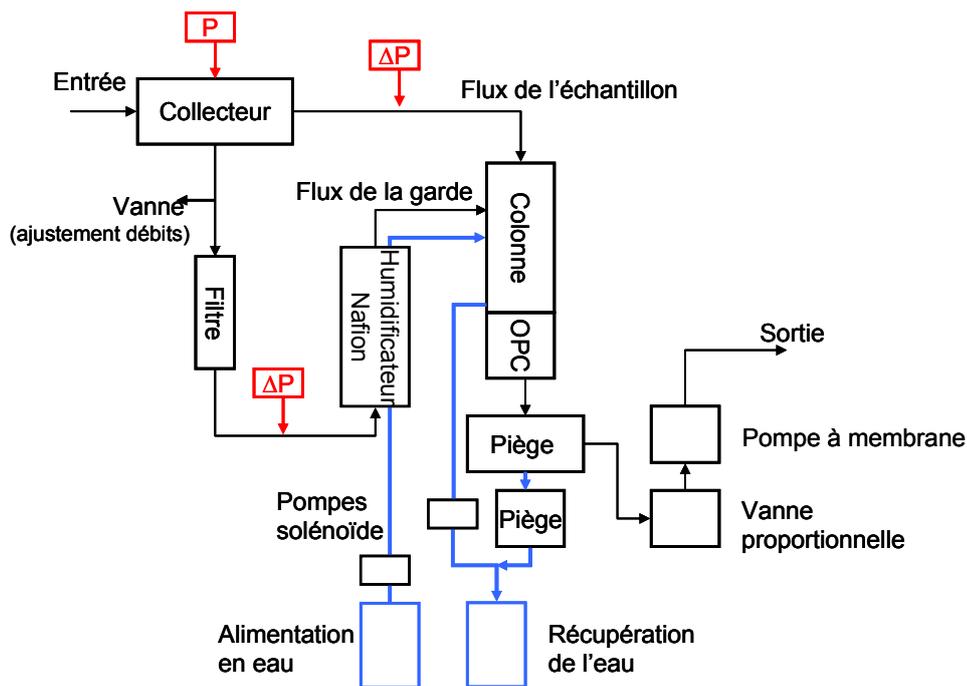


Figure III.25: Schéma simplifié représentant les différentes voies constituant le CCNc.

Le compteur de noyau de condensation (CCNc) prélève en continu un débit d'aérosol de  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une partie de ce débit,  $450 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , est retraité (filtré, humidifié) pour alimenter le flux de garde dans la colonne. Le débit restant ( $45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) traverse la zone de sursaturation dont la valeur est fixée par l'opérateur.

### 6.1.1 Principe de génération de la sursaturation en humidité.

Le principe de cette technologie est basé sur la différence de diffusion de la chaleur dans l'air et la diffusion de la vapeur d'eau (respectivement  $0,21 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $0,25 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 294 K et 1 atm)[21]. Les molécules d'eau sont plus légères que celles de dioxygène et du diazote. Il en résulte que les molécules d'eau issues des filtres humidifiés diffusent plus rapidement dans l'air que la chaleur parce que celle-ci est régie par les collisions entre les molécules possédant des vitesses d'agitation différentes. Cette différence de vitesse de diffusion génère une zone instable thermodynamiquement au sein du réacteur où l'humidité relative de l'air est au-delà de 100 %. Cette zone ainsi créée est exploitée pour générer les gouttelettes d'eau en présence d'un aérosol. Le schéma de principe de génération de la sursaturation en humidité dans la colonne du CCNc est présenté Figure III.26.

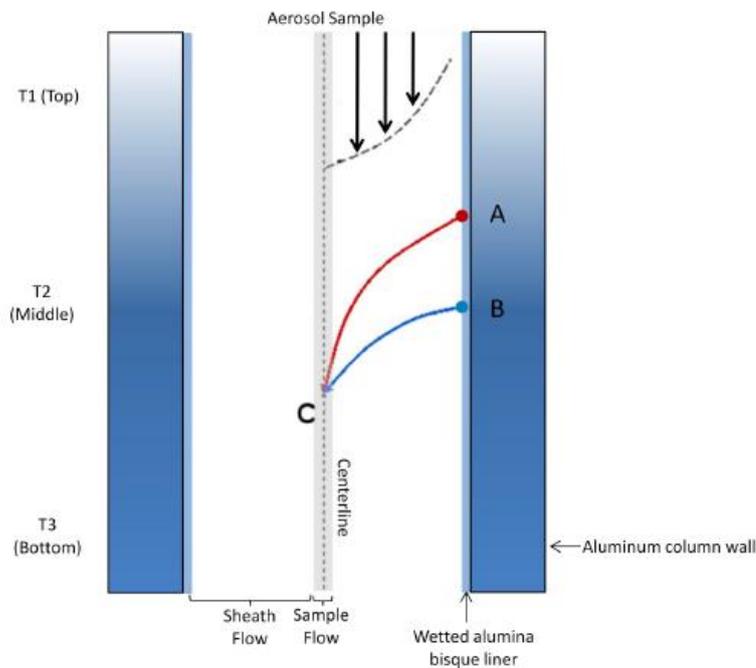


Figure III.26: Sursaturation produite dans la colonne du CCNc (Source : DMT).

Les parois de la colonne sont recouvertes d'un filtre Whatman qui permet d'humidifier les parois du réacteur. Un gradient de température positif est ensuite appliqué en permanence à la colonne humidifiée dans la direction de l'écoulement, entre  $T_1$  et  $T_3$  (Figure III.26). Les parois humidifiées et le gradient ont pour principal objectif de générer une zone de sursaturation dans la partie centrale du réacteur. La vapeur d'eau diffuse à partir des parois de la colonne humides vers la ligne médiane à un rythme plus rapide que la chaleur. La Figure III.26 montre les trajets de diffusion de la chaleur (ligne rouge, point A) et de la vapeur d'eau (ligne bleue, B) pour générer le long de la ligne médiane un état sursaturé (point C). On a :  $T_A > T_B$ ;

$p_a > p_B$ ;  $p_C = p_B$  et  $T_C < T_B$ . Ce qui signifie qu'il n'y a plus de vapeur d'eau, correspondant à la pression de vapeur saturante du point B.

Cette partie centrale de la colonne constitue la zone où l'on injectera l'aérosol. Autour de cette zone, un flux d'air est injecté de manière à réaliser une garde autour de la zone centrale. Le pourcentage de sursaturation peut être ajusté sur la gamme de 0,07 à 2% avec un incrément de 0,1%, en jouant sur la température de l'eau circulant sur les parois de la colonne.

La zone de sursaturation est une zone instable due à l'excès de vapeur d'eau. Le retour à l'équilibre de ce milieu instable sera favorisé par la présence de particules sur lesquelles pourra potentiellement se condenser la vapeur d'eau sursaturée. En fonction de leur caractère hydrophile ou hydrophobe, les particules agissent alors comme noyaux de condensation et se transforment en gouttelettes. En sortie de colonne, ces gouttelettes sont détectées et comptabilisées par l'OPC (Optical particle Counter).

### 6.1.2 Caractérisation des gouttelettes en nombre et en taille.

Le compteur optique de particules est dimensionné de manière à réaliser un comptage unitaire des gouttelettes d'eau illuminées par un faisceau lumineux issu d'une diode laser ( $\lambda = 660$  nm). La mesure de la taille des particules est basée sur la mesure de l'intensité de la lumière diffusée pour chaque particule détectée. Connaissant la section efficace de diffusion des gouttelettes d'eau pour chaque canal (le premier canal correspond aux gouttelettes ayant une taille comprise entre 0,75 à 1  $\mu\text{m}$  et les 19 canaux suivants ont une largeur de canal de 0,5  $\mu\text{m}$ ), il est alors possible de déterminer la taille des gouttelettes pour chaque intensité mesurée. La distribution granulométrique des gouttelettes est enregistrée toutes les secondes. La concentration en gouttelettes est alors obtenue en divisant le nombre total de particules comptabilisées dans chacun des 20 canaux par le débit d'aérosol traversant l'OPC (45  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  lorsque le débit total est de 500  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

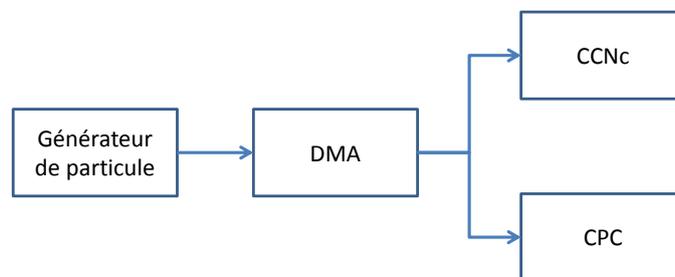
Le nombre de gouttelettes enregistré par le compteur optique se situe dans la gamme de 0 à  $10^4$  particule. $\text{cm}^{-3}$  [21]. Mais généralement, la gamme de travail recommandée est comprise entre 100 et  $8 \times 10^3$  particule. $\text{cm}^{-3}$ . Pour les trop faibles concentrations, les mesures du compteur ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre, faute d'un rapport signal sur bruit suffisant. Et lorsque la concentration est supérieure à la limite haute, on peut se retrouver avec un appauvrissement en vapeur d'eau dans la chambre de sursaturation. Ce même phénomène peut également se produire si les particules injectées dans la zone de sursaturation sont de trop grandes tailles.

## 6.2 Étalonnage de la sursaturation du CCNc.

Lors du fonctionnement de l'appareil, la sursaturation n'est pas ajustée directement, ni mesurée en temps réel dans l'instrument. En réalité, on contrôle le gradient de température le long de la colonne, la sursaturation est déterminée par l'intermédiaire d'une droite de calibration. En général, le CCNc est calibré par le constructeur pour un seul débit de 500 mL.min<sup>-1</sup>. Il est possible de travailler à d'autres débits, compris entre 200 et 1000 mL.min<sup>-1</sup>, mais l'appareil nécessite un réétalonnage pour le débit envisagé.

L'objectif de l'étalonnage consiste à mettre en relation la différence de température et la sursaturation pour un débit donné. Pour établir cette relation, le diamètre critique de l'aérosol de référence (particules de sulfate d'ammonium) est déterminé pour un gradient de température (entre T<sub>1</sub> et T<sub>3</sub>). Une fois le diamètre critique évalué pour le gradient de température envisagé, la sursaturation critique est calculée à partir de l'équation de Kreidenweis et al. (**Chapitre 2.3.7** ; Equation 56). La mesure est ensuite répétée pour différents gradients de température ( $\Delta T = 3, 4, 6$  et  $8$  °C).

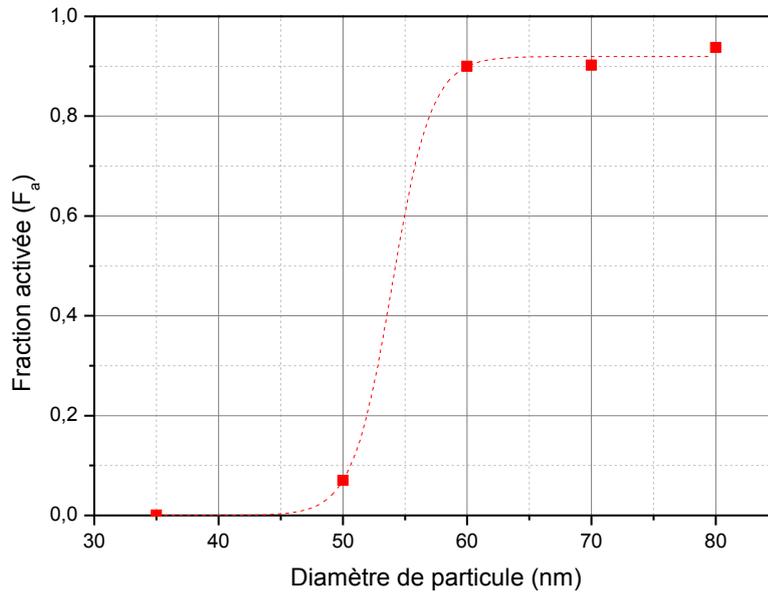
La procédure de calibrage consiste à générer un aérosol de sulfate d'ammonium  $(NH_4)_2SO_4$  avec un atomiseur (TSI 3076), par voie liquide et d'évaluer la fraction activée pour différents gradients de température de la colonne du CCNc (Figure III.27).



**Figure III.27: Montage expérimental d'étalonnage du CCNc.**

Cet aérosol sera desséché, afin d'éliminer l'eau et d'obtenir des particules sèches. Une fois l'aérosol généré et desséché, on sélectionne une classe de taille avec le DMA. Les données enregistrées par le CPC nous renseignent sur le nombre de particulesensemencées, notées  $N_{CN}$ . Le compteur de noyau de condensation nous renseigne sur le nombre de gouttelettes ( $N_{CCN}$ ) formées à l'issue du passage des particules dans la colonne à une sursaturation fixée. Cette grandeur représente le nombre de particules qui ont été activées dans le milieu sursaturé pour former une gouttelette dont la taille est comprise entre 0,75 à 10  $\mu m$ . La fraction activée ( $Fa = N_{CCN}/N_{CN}$ ) est évaluée pour un gradient de température imposé dans la colonne du CCNc

et pour une gamme de taille de particules sèches comprise entre 60 et 190 nm. La Figure III.28 présente l'évolution de la fraction activée de particules de sulfate d'ammonium en fonction de la taille de particules sèche pour un gradient de température,  $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ .



**Figure III.28:** Évolution de la fraction activée du sulfate d'ammonium pour un  $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ . En pointillés : ajustement des données expérimentales par une fonction de Boltzmann.

L'ajustement de la courbe avec la fonction de Boltzmann permet de déterminer le point d'inflexion de la courbe (**Chapitre 2.3.9.1** ; Equation 56). Ce point correspond au diamètre critique  $D_c$ . Le diamètre critique est de 56 nm (Figure III.28). La sursaturation critique est déterminée avec la relation de  $\kappa$  (**Chapitre 2.3.6** ; Équation 54) [23]. Pour un  $\Delta T = 6$ , la sursaturation critique est de 0,38 %.

Une fois le diamètre critique évalué pour chaque gradient de température, les couples de points  $(SS_c; \Delta T)$  sont reportés dans un graphe (Figure III.29). La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite affine calculées par ajustement linéaire sont intégrées dans le logiciel de pilotage du CCNc.

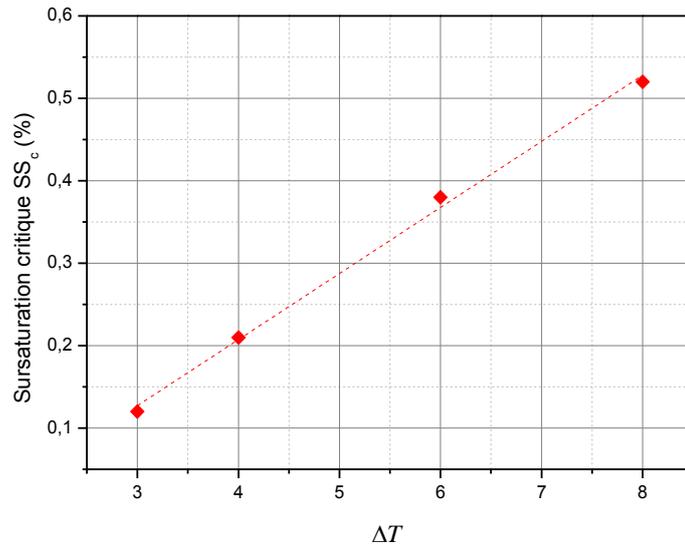


Figure III.29: Évolution de la sursaturation critique  $SS_c$  en fonction de  $\Delta T$ .

### 6.3 Mesure de la fraction activée.

Nous détaillons ici la méthodologie mise en œuvre pour déterminer la fraction activée à partir des données enregistrées par le CPC et le CCNc dans la configuration de la Figure III.27. La Figure III.30 présente un exemple d'acquisition avec le CCNc où la concentration en gouttelettes formées est affichée pour une gamme de sursaturations croissantes entre 0,1 et 0,6 % (pas de 0,1 %). Le temps d'acquisition pour chaque valeur de sursaturation est de 3 minutes.

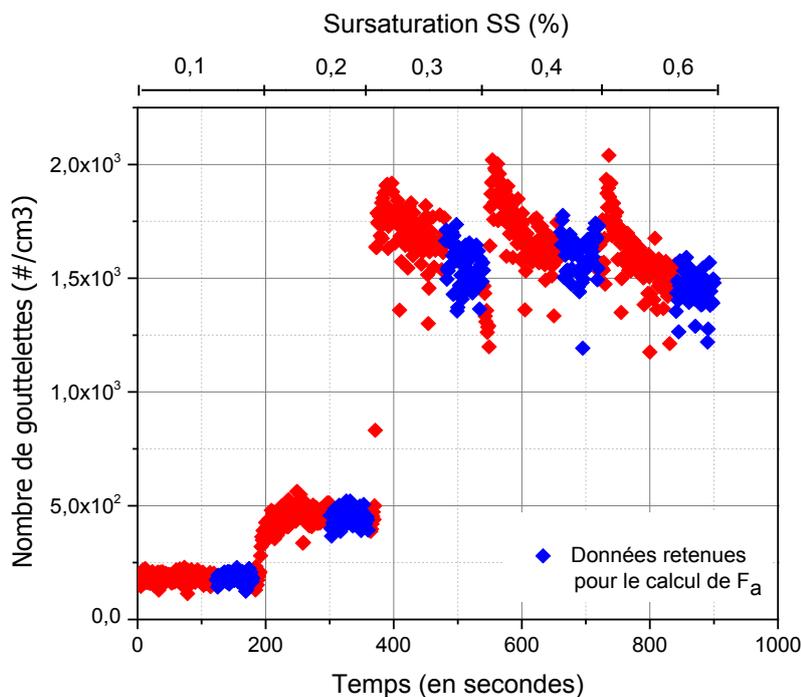
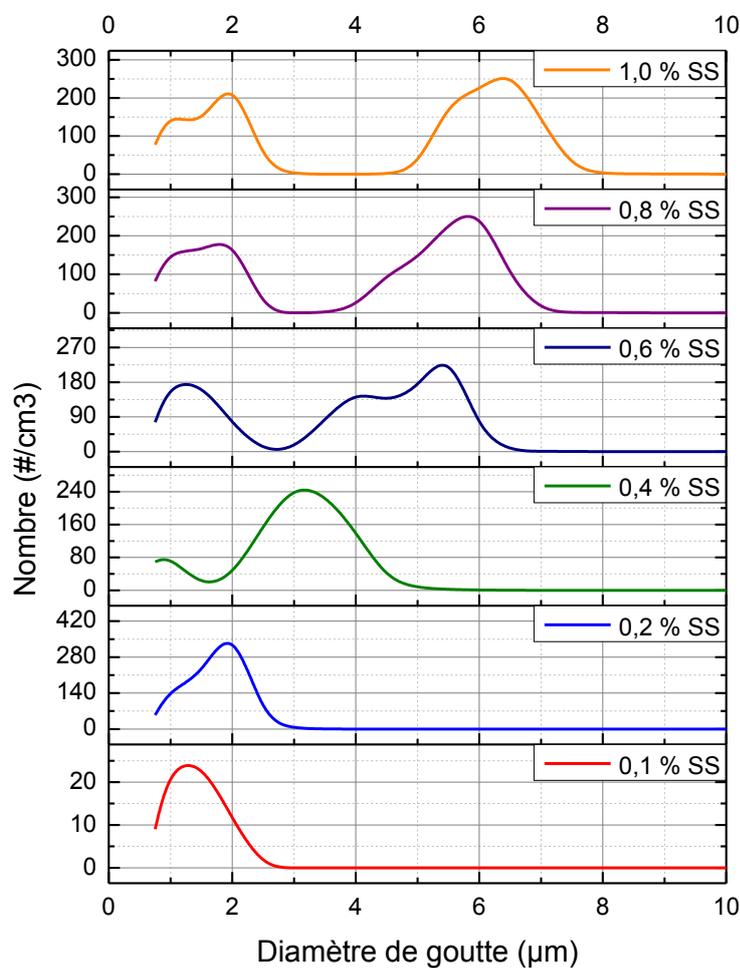


Figure III.30: Enregistrement brut du CCNc pour un ensemencement avec du sulfate d'ammonium.

Seule la dernière minute est prise en compte (points bleus de la Figure III.30), afin de s'assurer qu'un régime stable est atteint après la modification du gradient de température lors du saut de sursaturation. La courbe d'activation est ensuite tracée en divisant la concentration en gouttelettes par la concentration en particules mesurées par le CPC pour chaque valeur de sursaturation. L'incertitude liée à la détermination de la fraction activée correspond aux écarts des mesures de  $N_{CCN}$  pour chaque acquisition de données (points bleus de la Figure III.30).

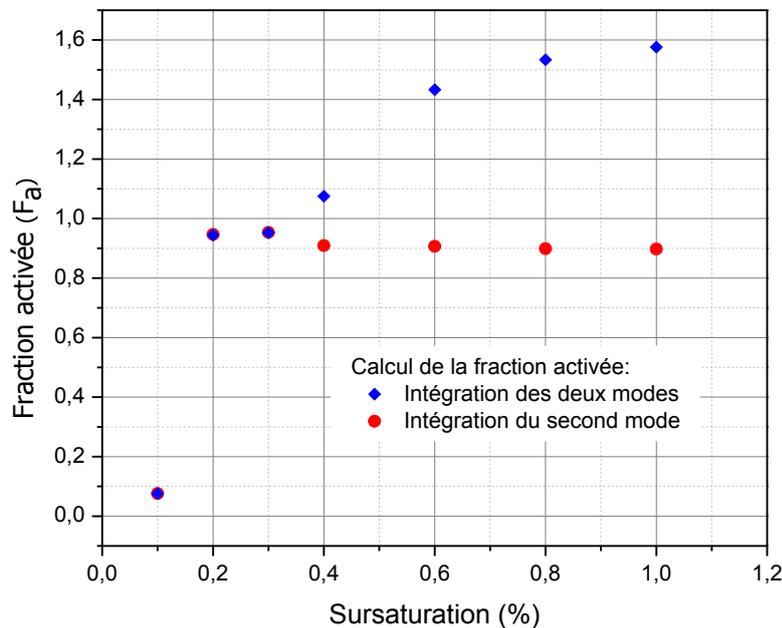
Le CCN nous permet d'avoir accès aux diamètres des gouttelettes formées. La Figure III.31 présente les distributions de taille de gouttelettes formées suite à un ensemencement avec des particules sèches de sulfate d'ammonium de 100 nm.



**Figure III.31: Distribution des gouttelettes pour différentes sursaturations ensemencées avec des particules de sulfate d'ammonium de 100 nm.**

On constate la présence d'une distribution bimodale à partir d'une sursaturation de 0,4% SS. Un premier mode se situe autour de 1-2  $\mu\text{m}$  et augmente en intensité avec la sursaturation. Le deuxième mode apparait à partir de 0,4% autour de 3  $\mu\text{m}$ . La position de ce mode se déplace vers des tailles de goutte plus grande lorsque la sursaturation augmente.

Afin d'analyser le comportement de ces deux modes, nous avons tracé l'évolution de la fraction activée en fonction de la sursaturation en comptabilisant toutes les gouttes (soit les deux modes) ou seulement les gouttes du deuxième mode (Figure III.32).



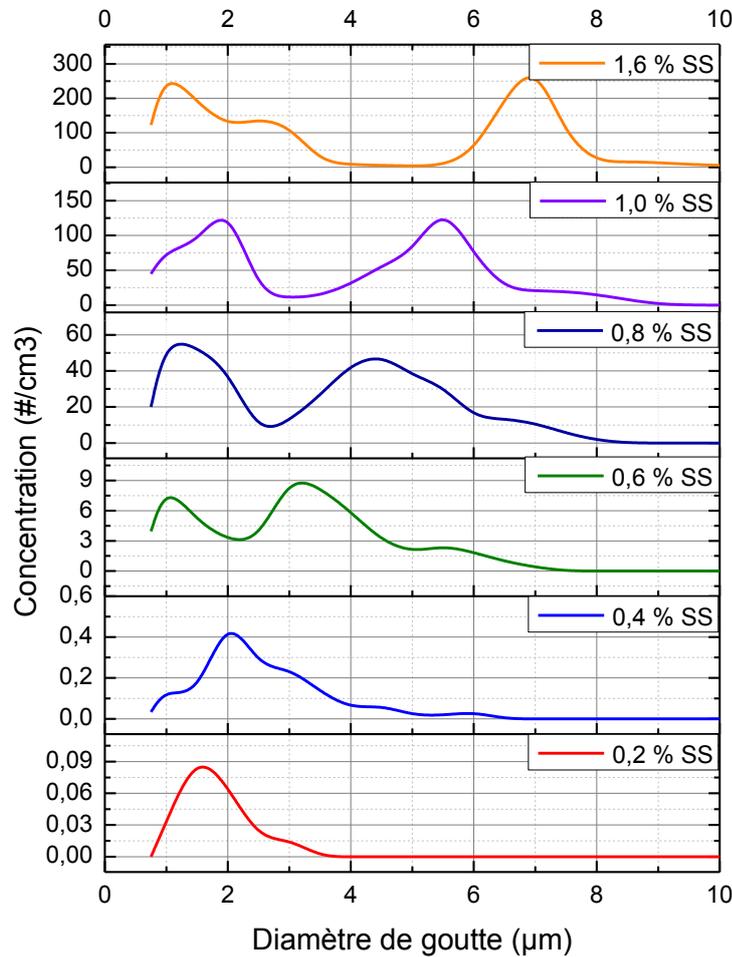
**Figure III.32: Évolution de la fraction activée de particule de sulfate d'ammonium de 100 nm en fonction de la sursaturation, en prenant en compte l'ensemble de la distribution de gouttelette ( en bleu) et en prenant en compte le second mode, (en rouge).**

Dans les deux situations on atteint un plateau. Mais le cas où les deux modes sont comptabilisés conduit à un résultat aberrant à savoir une fraction activée très supérieure à 1. Au contraire la prise en compte du seul deuxième mode conduit à une fraction activée de 0,9. La légère sous-estimation de la fraction activée par rapport à la valeur attendue ( $F_a=1$ ) peut être due aux erreurs de comptage :

- Des particules mesurées par le CPC.
- Des gouttelettes mesurées par l'OPC du CCNc.

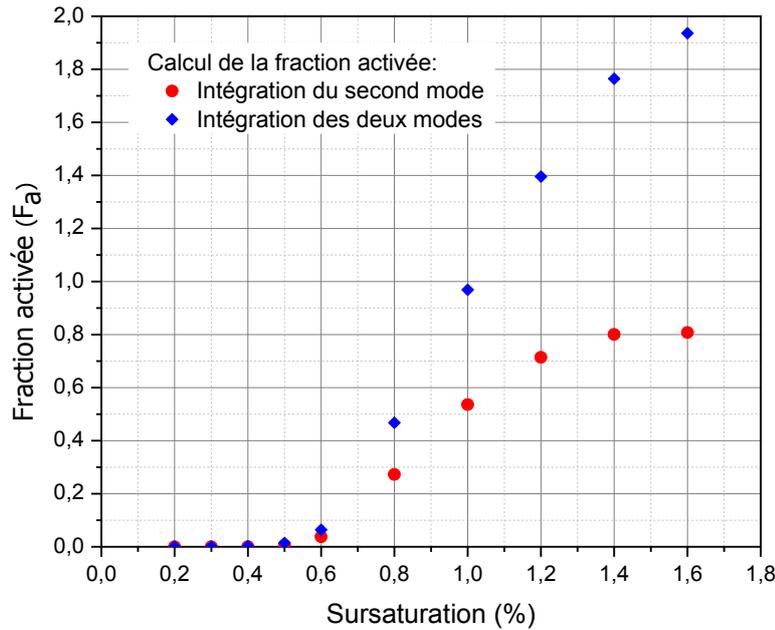
Dans la suite de ce travail de thèse, nous n'avons pas tenté de corriger ce décalage. Notons que cela est sans conséquence sur la détermination de la sursaturation critique, comme nous l'avons montré dans le cas des sels (**Chapitre 2.3.7**). Ce comportement bimodal a été également observé pour des particules de carbones ou de suies comme l'indique la Figure III.33.

La Figure III.33 présente les distributions de gouttelettes ensemencées avec des particules de suie kérosène oxydées (**Chapitre 4**) pour une gamme de sursaturations comprises entre 0,2 et 1,6 % SS.



**Figure III.33: Distribution de tailles de gouttelettes pour différentes sursaturations ensemencées avec des particules de suie kérosène de 150 nm oxydées au radical OH.**

On constate à nouveau la présence de deux distributions de gouttelettes bien distinctes. La première distribution est centrée entre 1,5 et 2 µm et la seconde entre 4 et 8 µm suivant la sursaturation imposée. Pour une faible sursaturation (0,2% SS), on observe une unique distribution centrée autour 1,5 µm. Lors de l'exposition des suies kérosène à une sursaturation croissante, on observe à la fois une augmentation du nombre des gouttelettes et de la taille des gouttelettes. Pour une sursaturation de 1,6 %, la taille des gouttelettes avoisine 7 µm. Cette double distribution est présente quelle que soit la taille des particules de kérosène étudiées. A partir de cette double distribution nous avons répété les mesures de fraction activée en comptabilisant les deux modes ou seulement le deuxième mode (Figure III.34) comme pour le sulfate d'ammonium.



**Figure III.34: Évolution de la fraction activée des particules des suies kérosène oxydées après exposition au radical OH en fonction de la sursaturation, pour les deux domaines d'intégration.**

On constate que la prise en compte des deux modes conduit à une fraction activée supérieure à 1 alors que le deuxième mode conduit à une courbe d'activation possédant un plateau autour de 0,8. L'obtention de ce palier indique que toutes les particulesensemencées ont abouti à la formation de gouttelettes. La connaissance de ce palier permet de réaliser l'ajustement avec la fonction de Boltzmann afin de déterminer la sursaturation critique (**Chapitre 2.3.7; Équation 56**).

Les échanges avec le constructeur ainsi que le réétalonnage de l'appareil aux USA au cours de cette thèse n'ont pas modifié la distribution des gouttes. Il semble donc que le premier mode soit un « bruit » de l'appareil et qu'il ne doive pas être pris en compte dans la détermination de la fraction activée.

Lors de ce travail de thèse, nous avons choisi de déterminer le nombre de gouttelettes en intégrant uniquement le second mode de la distribution de gouttelettes. L'intégration est effectuée manuellement lors de l'analyse des données. Il est également pris parti de fixer la fraction activée maximale à 0,84, lors des ajustements effectués sur l'exploitation des données issues des expériences menées sur les particules carbonées. Grâce à l'ensemble de ces considérations, la sursaturation critique ( $SS_c$ ) est déterminée graphiquement :

$$F_a(SS_c) = \frac{F_{a,max}}{2} \text{ où } F_{a,max} = 0,84.$$

Lors de l'ajustement des points expérimentaux avec la fonction de Boltzmann (**Chapitre 2.3.7**; Équation 56), l'incertitude liée à la valeur de  $SS_c$  est obtenue en déterminant l'intervalle de  $SS_c$  pris lorsque  $F_{a,max} = F_a$  à une sursaturation de 1,8% et  $F_{a,max}=1$ . L'obtention de la sursaturation critique pour ces deux valeurs de  $F_a$  permet d'estimer l'incertitude sur la sursaturation critique.

## 7 Vieillessement atmosphérique des suies.

L'étude de l'influence du vieillissement atmosphérique des suies sur leurs propriétés hygroscopiques a été réalisé dans un réacteur de laboratoire au PC2A et dans la chambre atmosphérique du LISA en exposant les suies à des oxydants atmosphériques. Pour l'ensemble de ces expériences les suies ont été prélevées avec la microsonde dans la flamme de diffusion de combustible liquide (diesel et kérosène) et injectées dans les réacteurs après traversée d'un dénudeur à géométrie parallépipédique traversé par des bandes de charbon actif qui a pour but d'adsorber les COV.

### 7.1 Réacteur de laboratoire.

La Figure III.35 présente le schéma de principe mis en place pour réaliser l'étude des propriétés hygroscopiques des suies.

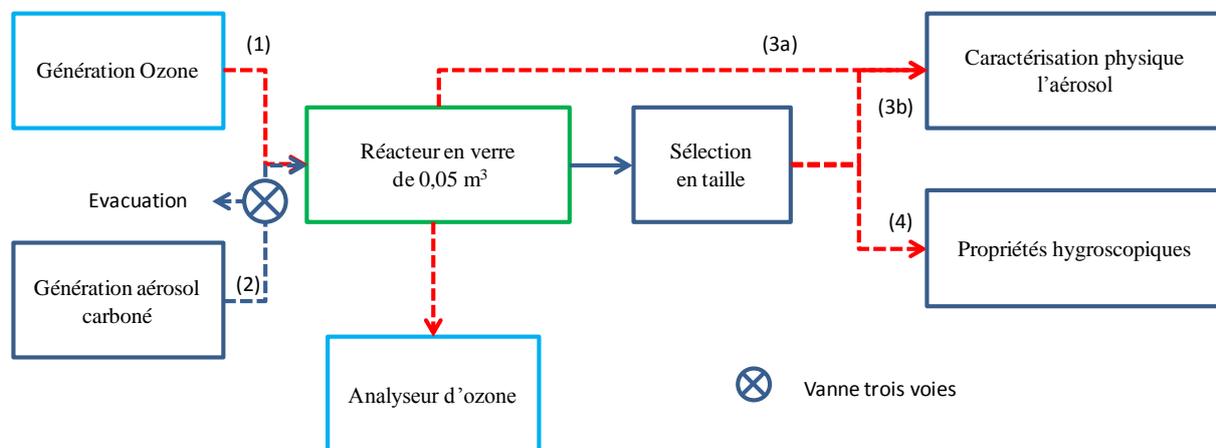


Figure III.35: Dispositif expérimental de l'étude du vieillissement atmosphérique.

Pour la réalisation de cette expérience, la sonde est utilisée dans une configuration différente que celle décrite précédemment. Le système d'ajustement de la pression de la sonde a été éliminé (les deux vannes et la pompe). La différence de pression par rapport à l'atmosphère est imposée par la pression du réacteur durant l'injection. Les particules sont prélevées dans la flamme de diffusion de kérosène à une hauteur au brûleur (HAB) donnée. Le dénudeur est

intercalé entre la microsonde et le réacteur. Le prélèvement est injecté dans le réacteur contenant une concentration d'ozone. Le dénudeur au charbon actif permettrait d'éliminer les espèces en phase gaz du prélèvement pouvant contaminer le prélèvement de l'aérosol. Une fois les particules de kérosène injectées, l'aérosol contenu dans le réacteur est isolé au moyen de vannes. La granulométrie de l'aérosol est déterminée par SMPS ainsi que les propriétés hygroscopiques.

Un schéma du réacteur est présenté Figure III.36.

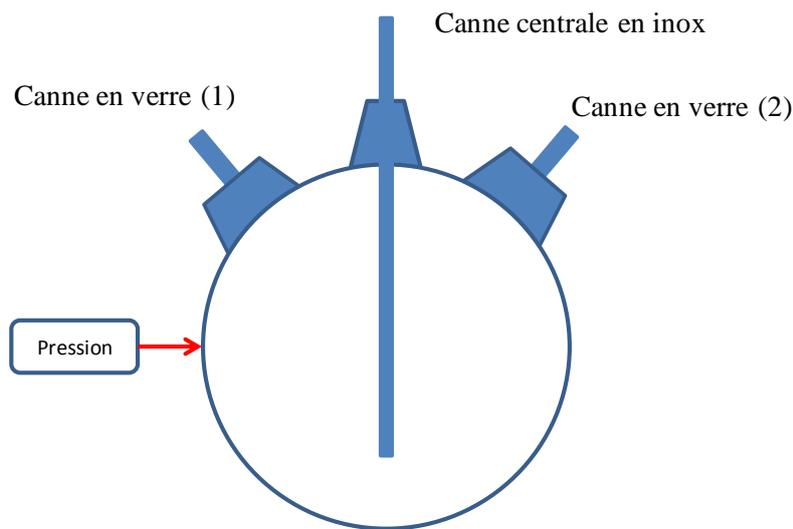
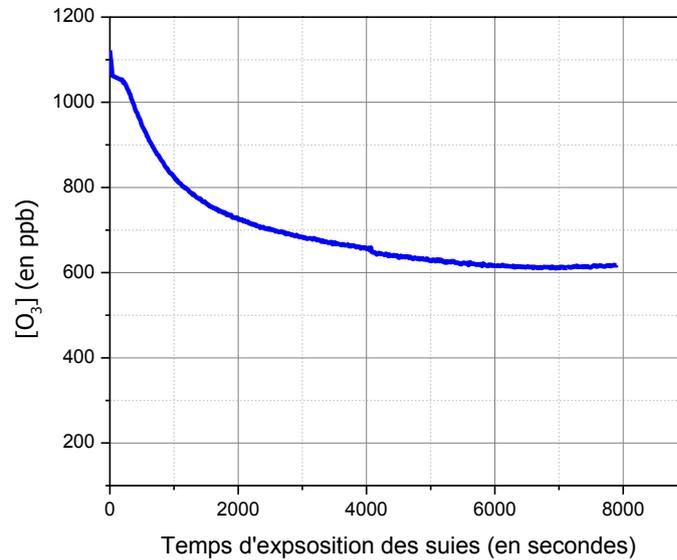


Figure III.36: Réacteur en verre de 0,05 m<sup>3</sup>.

Le réacteur sphérique en verre est muni d'une canne en inox ( $\frac{1}{4}$ "') et de deux cannes en verre. La canne centrale en inox permet l'injection des suies et de l'ozone dans le réacteur. Une jauge de pression est connectée au réacteur. La canne en verre (1) est la canne de prélèvement pour la caractérisation de l'aérosol (SMPS) et pour étudier les propriétés hygroscopiques de l'aérosol (DMA, CPCet CCNc). La canne en verre (2) permet l'injection du gaz de dilution (l'azote) et ainsi le maintien d'une légère surpression par rapport à la pression atmosphérique tout au long de l'expérience. Cette surpression permet de s'affranchir des contaminations externes. L'injection de l'ozone est également réalisée via la canne en verre (2).

La génération d'ozone est réalisée par l'intermédiaire d'un générateur d'ozone muni d'une lampe mercure émettant un rayonnement dans l'UV centré sur la longueur d'onde de 185 nm (UVP SOG-2) et d'un tube en quartz, situé parallèlement à la lampe UV. Dans ce tube, un flux de dioxygène pur est imposé. L'ozone est généré par photolyse du dioxygène sous le rayonnement de la lampe UV. La concentration d'ozone générée peut être contrôlée en agissant sur le temps d'exposition du dioxygène à la lampe en ajustant le débit de dioxygène ou en modifiant la distance d'exposition aux UV (en déplaçant le cache de la lampe).

Un analyseur d'ozone, Megatec 49i mesure la concentration en  $O_3$  par période de 10 secondes. L'analyseur d'ozone possède une limite de détection de l'ordre du ppb. La Figure III.37 présente l'évolution de la concentration de l'ozone lors d'une injection de suies prélevées à 130 mm dans la flamme de kérosène.

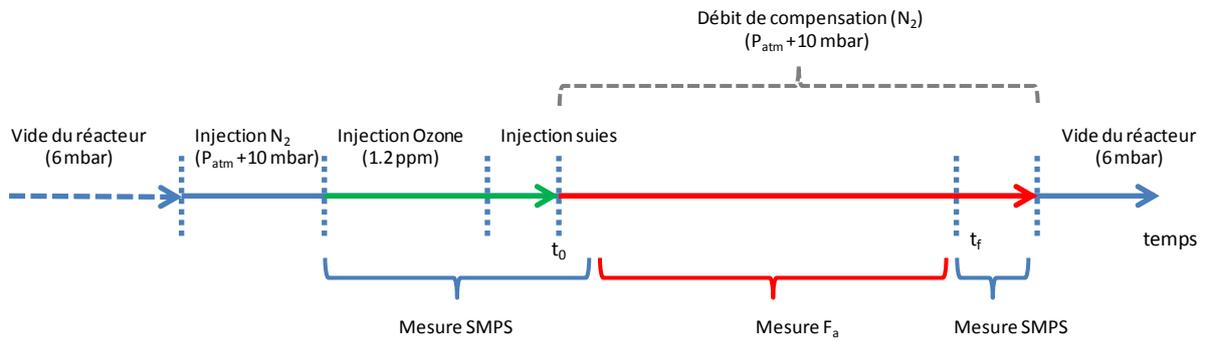


**Figure III.37: Évolution de la concentration de l'ozone en fonction du temps du vieillissement des suies kérosène prélevées à une HAB de 130 mm.**

L'évolution de la concentration de l'ozone dans le réacteur en présence des suies kérosène permet de construire la variable nommée « exposition à l'ozone » (**Chapitre 1.3.2.1**). Elle permet d'évaluer l'évolution de la sursaturation critique des suies en fonction de l'exposition des suies à l'ozone. L'exposition à l'ozone est définie comme étant le produit entre la concentration moyenne multipliée par le temps d'exposition des suies à l'oxydant. La concentration moyenne est calculée en intégrant entre  $t_0$  et l'instant pour lequel la sursaturation critique est évaluée.

## 7.2 Protocole.

Un chronogramme de l'expérience est présenté (Figure III.38).



**Figure III.38: Chronogramme du déroulement de l'étude du vieillissement atmosphérique des suies kérosène en laboratoire.**

La procédure de nettoyage est mise en place, elle consiste à atteindre le vide limite dans le réacteur (environ 6 mbar) avec une pompe primaire. Cette opération est répétée entre chaque expérience. Une fois le vide réalisé, le réacteur est rempli d'azote pur, jusqu'à atteindre une pression interne légèrement supérieure à la pression atmosphérique. La granulométrie est suivie en continu avec le SMPS TSI pour observer la concentration résiduelle en particules. Une fois le blanc vérifié, l'ozone est injecté avec le générateur UVP SOG-2 et mesuré avec l'analyseur Megatec 49i dans le réacteur.

Le débit d'injection de l'ozone est  $1,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . En parallèle l'ozone est mesuré (débit de pompage de l'analyseur est de  $1,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et la granulométrie est suivie (débit du SMPS est de  $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Lors du remplissage de l'ozone, la pression est ajustée de manière à obtenir une différence négative de 20 mbar par rapport à la pression atmosphérique et une concentration de 1,2 ppm d'ozone.

### 7.2.1 Injection des suies.

L'injection des suies dans le réacteur représente l'étape délicate de l'expérience. Le prélèvement des particules de suies kérosène est réalisé à différentes hauteurs au brûleur (HAB: 70, 100, 130 et 160 mm). La hauteur de prélèvement est ajustée avec une crémaillère sur laquelle le brûleur est fixé, la sonde restant fixe.

La vanne trois voies située entre la microsonde et le réacteur est positionnée sur la voie de l'évacuation (Figure III.35). La sonde de prélèvement est ajustée préalablement à la HAB souhaitée, ainsi que le débit de dilution de prélèvement ( $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). À ce stade, la pression dans le réacteur est de 20 mbar inférieure à la pression atmosphérique.

Après 10 minutes de prélèvement des particules vers l'évacuation, la vanne trois voies est basculée vers le réacteur. Le temps d'injection correspond à la remontée de 20 mbar du réacteur. Une fois la pression atteinte, la vanne est basculée en direction de l'évacuation. Le granulomètre est connecté au réacteur, le débit de pompage du SMPS est compensé par un débit d'azote de  $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une série d'acquisitions de distribution granulométrique est effectuée à ce stade. Des enregistrements SMPS sont effectués lors de l'injection des suies et à la fin de l'expérience (environ trois heures après l'injection).

### **7.2.2 Propriétés hygroscopiques**

Le dispositif permettant d'évaluer les propriétés hygroscopiques (DMA-CPC-CCNc) est connecté au réacteur. Le débit d'aérosol prélevé par ce dispositif est compensé avec un débit de  $0,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'azote.

L'évaluation de la fraction activée des particules de kérosène est réalisée pour différentes hauteurs de prélèvement dans la flamme (70, 100, 130 et 160 mm) et pour des durées d'exposition à l'ozone variant entre quelques minutes et quelques heures. Les résultats de cette étude seront présentés dans le **Chapitre 5.2**.

### 7.3 Chambre de simulation atmosphérique CESAM.

La chambre de simulation atmosphérique CESAM [24], [25] est représentée Figure III.39. C'est un instrument national de l'institut INSU du CNRS situé sur le campus de l'université de Créteil.

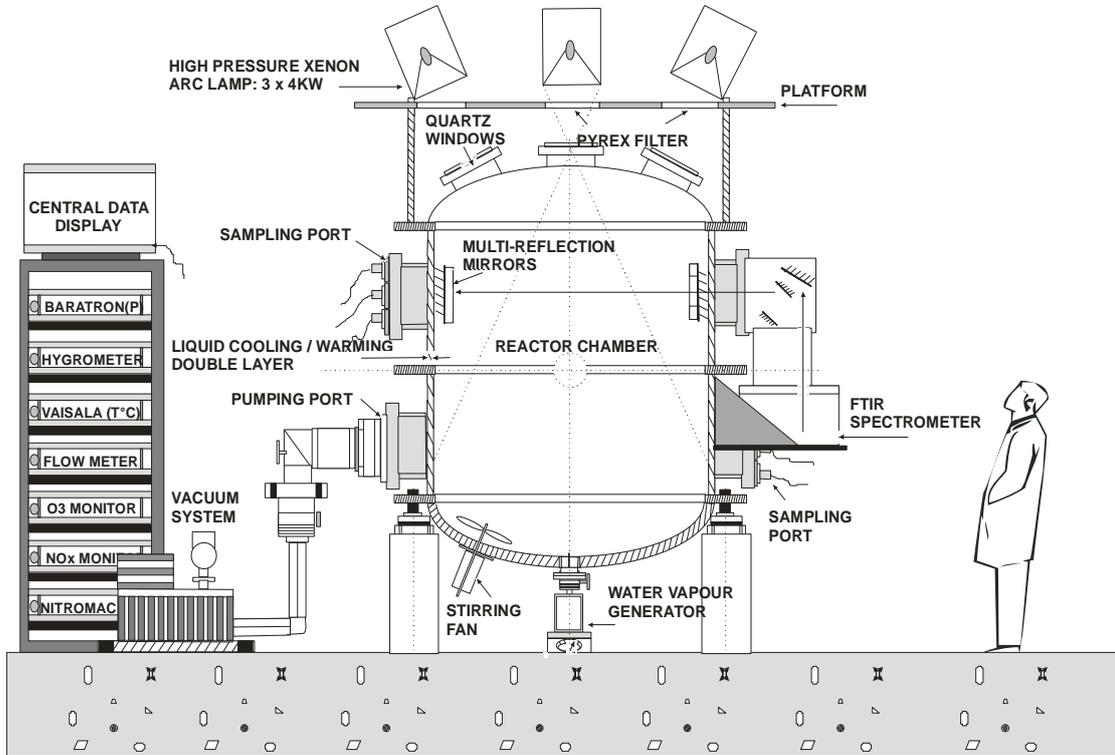


Figure III.39: Schéma représentant la chambre expérimentale CESAM du laboratoire LISA [16].

La chambre CESAM est une chambre de simulation atmosphérique de 4,2 m<sup>3</sup> en acier inoxydable. La chambre est équipée de lampes à arc xénon à haute puissance. Ces lampes émettent une lumière artificielle dont le spectre est proche de celui du rayonnement solaire atteignant le sol. Une série de filtres en pyrex peuvent aussi être mis en place pour ajuster le spectre UV comme le montre la figure 40. La durée de vie des aérosols submicroniques dans CESAM peut atteindre 4 jours. Cet aspect permet l'étude des processus de vieillissement des aérosols ainsi que leurs conséquences sur leurs propriétés. CESAM est équipé d'une panoplie d'analyseurs permettant d'étudier la phase gaz et la phase particulaire.

La collaboration avec le LISA (J.F Doussin; P.Formenti; M.Cazaunau et E.Panguy) s'est avérée très fructueuse pour l'étude complète des propriétés hygroscopiques des suies, en régime de sursaturation (via le CCNc).

### 7.3.1 Génération de l’ozone.

La génération de l’ozone est assurée par un générateur commercial d’ozone diélectrique SPA (MBT 802N, Messtechnik GmbH, Stahnsdorf, Allemagne). L’ozone est introduit dans la chambre CESAM en réalisant plusieurs injections successives afin d’obtenir une concentration d’ozone dans la chambre de 1,2 ppm.

### 7.3.2 Génération UV.

La génération des UV est assurée par 2 lampes à xénon (MHDiffusion ®, MacBeam™ 4000) placées au-dessus de la chambre. L’irradiation est réalisée grâce à la présence d’hublots de 25 cm de diamètre. Des filtres en pyrex sur les hublots peuvent être introduits pour obtenir un spectre d’irradiation proche du spectre solaire entre 290 et 700 nm. La Figure III.40 présente le spectre d’irradiation solaire ainsi que ceux avec la présence de filtres en pyrex de différentes épaisseurs [25].

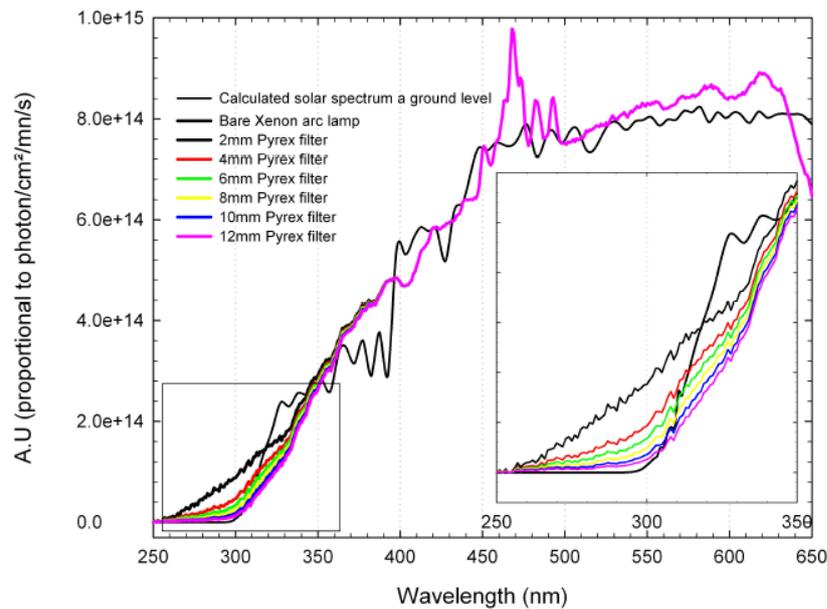
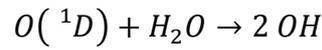
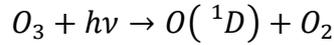


Figure III.40: Comparaison des spectres d’irradiation, la courbe fine en noire représente le spectre solaire calculé à partir de TUV NCAR, le 21 juin à 12h à l’Équateur. Les courbes en couleur représentent les spectres des lampes de xénon avec la présence de différents filtres en Pyrex [25].

Les lampes peuvent fonctionner à pleine puissance (4 kW) pour une intensité lumineuse maximale, mais il est possible d’ajuster la puissance à 1, 2 ou 3 kW si nécessaire. Lors de ce travail de thèse, les particules de suies (kérosène et diesel) sont exposées aux irradiations des lampes, avec et sans la présence des filtres en pyrex de 12 mm.

### 7.3.3 Génération du radical OH

Une procédure est mise en place pour générer et mesurer la concentration du radical OH dans la chambre atmosphérique CESAM. Le radical OH est produit dans cette étude avec le mécanisme suivant:



La mesure de la concentration du radical OH est réalisée avec un traceur dont la constante de réaction est connue. Le choix du traceur s'est porté sur le 3-pentanol. En supposant constante la concentration en OH, la cinétique de la réaction est une cinétique de pseudo-premier ordre dont la constante de vitesse de la réaction est  $k_{OH} (3\text{-pentanol}) = 1,11 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [26].



Le 3-pentanol (40 ppb) est injecté dans la chambre atmosphérique avec une humidité relative de 20 % et une concentration de 1,2 ppm d'ozone. La photolyse de l'ozone est réalisée avec les lampes (avec et sans les filtres en pyrex). La concentration du 3-pentanol est mesurée par PTRMS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry). En connaissant, la vitesse de réaction  $k_{OH}$  et la concentration du traceur il est déterminé la concentration du radical OH. Le Tableau III.3 présente les différentes concentrations générées en radical OH lors de l'expérience à CESAM.

**Tableau III.3 : Concentration moyenne du radical OH en fonction du spectre d'irradiation des lampes xénon l'irradiation**

|                                                                | <i>Expérience suies de kérosène</i> | <i>Expérience suies de diesel</i> |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| $[OH]_{\text{avec filtres}} \text{ (en molec.cm}^{-3}\text{)}$ | $2,42 \times 10^5$                  | $4,18 \times 10^6$                |
| $[OH]_{\text{ss filtres}} \text{ (en molec.cm}^{-3}\text{)}$   | $1,68 \times 10^7$                  | $1,08 \times 10^7$                |

Lors des expériences de vieillissement, les suies sont exposées à une concentration moyenne d'oxydant atmosphérique où on fait varier le temps de contact entre les suies et l'oxydant. La notion d'exposition est introduite (**Chapitre 1.3.2.1**).

Nous avons exposé dans ce chapitre la méthodologie de travail et décrit chaque équipement du dispositif expérimental permettant une étude exhaustive des propriétés hygroscopiques des suies en fonction des paramètres suivants :

- (1) La nature chimique des suies
- (2) La morphologie des suies
- (3) La maturité des suies
- (4) Le vieillissement atmosphérique des suies.

Les résultats et les interprétations associées sont développés dans la suite du manuscrit. Le **Chapitre 4** présente l'étude des propriétés hygroscopiques des particules de suies fraîches prélevées dans une flamme de laboratoire de diesel et de kérosène. Enfin le **Chapitre 5** abordera l'influence du vieillissement atmosphérique des particules de suies en réacteur de laboratoire (**Chapitre 5.2**) ainsi que dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM (**Chapitre 5.3**).

## **8 Bibliographie**

- [1] R. Lemaire, Étude de l'impact de la combustion de différents types de carburants sur les caractéristiques physico-chimiques des particules de suie par couplage de l'incandescence et de la fluorescence induite par laser. Thèse. Lille 1, 2008.
- [2] B. Zhao, Z. Yang, M. V. Johnston, H. Wang, A. S. Wexler, M. Balthasar, et M. Kraft, « Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame », *Combust. Flame*, vol. 133, n° 1, p. 173–188, 2003.
- [3] H. Hepp et K. Siegmann, « Mapping of soot particles in a weakly sooting diffusion flame by aerosol techniques », *Combust. Flame*, vol. 115, n° 1, p. 275–283, 1998.
- [4] W. C. Hinds, « Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles », N. Y. Wiley-Intersci. 1982 442 P, vol. 1, 1982.
- [5] B. Han, M. Shimada, K. Okuyama, et M. Choi, « Classification of monodisperse aerosol particles using an adjustable soft x-ray charger », *Powder Technol.*, vol. 135, p. 336–344, 2003.
- [6] H. M. Lee, C. S. Kim, M. Shimada, et K. Okuyama, « Bipolar diffusion charging for aerosol nanoparticle measurement using a soft X-ray charger », *J. Aerosol Sci.*, vol. 36, n° 7, p. 813–829, 2005.
- [7] K. M. Yun, S. Y. Lee, F. Iskandar, K. Okuyama, et N. Tajima, « Effect of X-ray energy and ionization time on the charging performance and nanoparticle formation of a soft X-ray photoionization charger », *Adv. Powder Technol.*, vol. 20, n° 6, p. 529–536, 2009.

- [8] R. L. Vander Wal, « A TEM methodology for the study of soot particle structure », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 126, n° 1-6, p. 333–351, 1997.
- [9] A. Bescond, J. Yon, F. X. Ouf, D. Ferry, D. Delhay, D. Gaffié, A. Coppalle, et C. Rozé, « Automated determination of aggregate primary particle size distribution by TEM image analysis: application to soot », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 48, n° 8, p. 831–841, 2014.
- [10] T. Ishiguro, Y. Takatori, et K. Akihama, « Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: first observation of inner core and outer shell », *Combust. Flame*, vol. 108, n° 1, p. 231–234, 1997.
- [11] F. X. Ouf, J. Yon, P. Ausset, A. Coppalle, et M. Maille, « Influence of sampling and storage protocol on fractal morphology of soot studied by transmission electron microscopy », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 44, n° 11, p. 1005–1017, 2010.
- [12] D. Lottin, « Dimensions fractales, morphologie et caractéristiques dimensionnelles 2D et 3D d'agrégats de nanoparticules de suie aéronautique: Etude par microscopie électronique en transmission et tomographie électronique », Aix-Marseille, 2013.
- [13] M. Wozniak, F. R. A. Onofri, S. Barbosa, J. Yon, et J. Mroczka, « Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from TEM images », *J. Aerosol Sci.*, vol. 47, p. 12–26, 2012.
- [14] W. Estève, Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique: développements analytique, cinétique et mécanistique. Thèse. Bordeaux 1, 2002.
- [15] E. Perraudin, H. Budzinski, et E. Villenave, « Kinetic study of the reactions of NO<sub>2</sub> with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles », *Atmos. Environ.*, vol. 39, n° 35, p. 6557–6567, 2005.
- [16] K. Miet, Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) d'intérêt troposphérique. Thèse. Bordeaux 1, 2008.
- [17] Y. Bedjanian, M. L. Nguyen, et G. Le Bras, « Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radicals », *Atmos. Environ.*, vol. 44, n° 14, p. 1754–1760, 2010.
- [18] U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, et R. Niessner, « Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo [a] pyrene: O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption, benzo [a] pyrene degradation, and atmospheric implications », *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, n° 16, p. 4029–4041, 2001.
- [19] N.-O. A. Kwamena, M. E. Earp, C. J. Young, et J. P. Abbatt, « Kinetic and product yield study of the heterogeneous gas-surface reaction of anthracene and ozone », *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, n° 10, p. 3638–3646, 2006.
- [20] G. Chassard, Interaction de l'ozone avec des particules carbonées: cinétiques de capture, dégradation des HAP et impact sur la réponse inflammatoire épithéliale. Thèse Lille 1, 2014.

- [21] G. Roberts et A. Nenes, « A continuous-flow streamwise thermal-gradient CCN chamber for atmospheric measurements », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 39, n° 3, p. 206-221, 2005.
- [22] S. Lance, A. Nenes, J. Medina, et J. Smith, « Mapping the operation of the DMT continuous flow CCN counter », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 40, n° 4, p. 242-254, 2006.
- [23] S. Kreidenweis, K. Koehler, P. DeMott, A. Prenni, C. Carrico, et B. Ervens, « Water activity and activation diameters from hygroscopicity data-Part I: Theory and application to inorganic salts », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 5, n° 5, p. 1357-1370, 2005.
- [24] J. Wang, *Caractérisation et mise en oeuvre d'une nouvelle Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (Projet CESAM)*. Paris 7, 2010.
- [25] J. Wang, J. F. Doussin, S. Perrier, E. Perraudin, Y. Katrib, E. Pangui, et B. Picquet-Varrault, « Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photo-smog, aerosol and cloud chemistry research », *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 4, n° 11, p. 2465-2494, 2011.
- [26] M. Lendar, A. Aissat, M. Cazaunau, V. Daële, et A. Mellouki, « Absolute and relative rate constants for the reactions of OH and Cl with pentanols », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 582, p. 38-43, 2013.

***Chapitre 4 :***  
***Propriétés hygroscopiques des suies fraîches.***

|          |                                                                                  |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>Propriétés hygroscopiques du carbone pur commercial.....</b>                  | <b>133</b> |
| 1.1      | Protocole de détermination de courbes d'activation.....                          | 133        |
| 1.2      | Courbes d'activation du carbone pur en fonction de la taille de particules.....  | 134        |
| 1.3      | Discussion.....                                                                  | 136        |
| <b>2</b> | <b>Propriétés hygroscopiques des particules de suies diesel et kérosène.....</b> | <b>137</b> |
| 2.1      | Caractérisation des suies prélevées dans les flammes.....                        | 138        |
| 2.1.1    | Caractérisation chimique des particules de suies.....                            | 139        |
| 2.1.2    | Caractérisation physique des particules de suies.....                            | 143        |
| 2.2      | Courbes d'activation pour les suies prélevées par dépôt.....                     | 149        |
| 2.2.1    | Particules de suies kérosène par remise en suspension.....                       | 149        |
| 2.2.2    | Particules de suies diesel par remise en suspension.....                         | 150        |
| 2.2.3    | Comparaison des suies kérosène et diesel prélevées par dépôt.....                | 151        |
| 2.3      | Courbes d'activation des suies prélevées par microsonde.....                     | 153        |
| 2.3.1    | Particules de suies kérosène.....                                                | 154        |
| 2.3.2    | Particules de suies diesel.....                                                  | 155        |
| 2.3.3    | Comparaison des suies kérosène et diesel prélevées avec la microsonde.....       | 155        |
| <b>3</b> | <b>Discussion.....</b>                                                           | <b>157</b> |
| <b>4</b> | <b>Conclusion .....</b>                                                          | <b>160</b> |
| <b>5</b> | <b>Bibliographie.....</b>                                                        | <b>161</b> |

Ce chapitre aborde l'étude expérimentale des propriétés hygroscopiques des particules carbonées : carbone commercial pur et suies prélevées dans des flammes de diesel et de kérosène. Pour cette étude, nous utilisons les dispositifs et procédures décrits dans le **Chapitre 3.2**. Il comprend le système de génération des suies, le dispositif SMPS pour la sélection en taille et le CCNc. Afin de valider notre approche expérimentale, nous exposons dans un premier temps les résultats pour les particules de carbone commercial couramment utilisées par d'autres équipes [1-2].

Puis nous avons étudié des suies réelles (suies fraîches) collectées dans des flammes de carburant diesel et kérosène. Les deux carburants ont été sélectionnés, car ils sont représentatifs des carburants utilisés dans l'industrie automobile et aéronautique. Par simplicité, les suies issues de la combustion de ces deux carburants sont appelées « suies kérosène » et « suies diesel » dans la suite de ce manuscrit. Au début de ce travail de thèse, les suies ont été collectées par dépôt sur une tige en quartz traversant la flamme. Par la suite, le dispositif a évolué et les suies ont été prélevées en ligne par une microsonde développée pour cette étude et injectées en flux continu dans le dispositif connecté au CCNc.

Nous présentons dans ce chapitre l'étude des propriétés hygroscopiques de ces différentes particules carbonées et tenterons d'analyser les résultats à partir d'études complémentaires et de la littérature. Nous nous focaliserons notamment sur l'influence du prélèvement des particules ainsi que l'influence de la taille et de la nature des suies sur les propriétés hygroscopiques des particules carbonées.

## **1 Propriétés hygroscopiques du carbone pur commercial.**

La génération de l'aérosol carboné est effectuée par remise en suspension mécanique des particules avec le réacteur muni d'un agitateur magnétique, présenté dans le **Chapitre 3.4.1**. Les particules étudiées dans cette expérience sont des particules de carbone pur commercial (Carbon, mesoporous, Sigma Aldrich) dont la distribution granulométrique a été enregistrée (**Chapitre 3.4.1** ; Figure III.9).

### **1.1 Protocole de détermination de courbes d'activation.**

La détermination de la fraction activée de particules carbonées permet d'évaluer la capacité des particules à faire office de noyaux de condensation et à mener à la formation de gouttelettes.

Pour cette étude, le dispositif expérimental utilisé est décrit dans le **Chapitre 3.3.1**. Les particules de carbone sont exposées à un milieu sursaturé en humidité : de 0,2 à 1,8% de sursaturation. Les données sont enregistrées pendant trois minutes pour chaque valeur de palier de sursaturation. La sélection de la taille des particules est réalisée avec le DMA. L'activation des particules de carbone est reportée Figure IV.1 pour une taille sélectionnée de 150 nm.

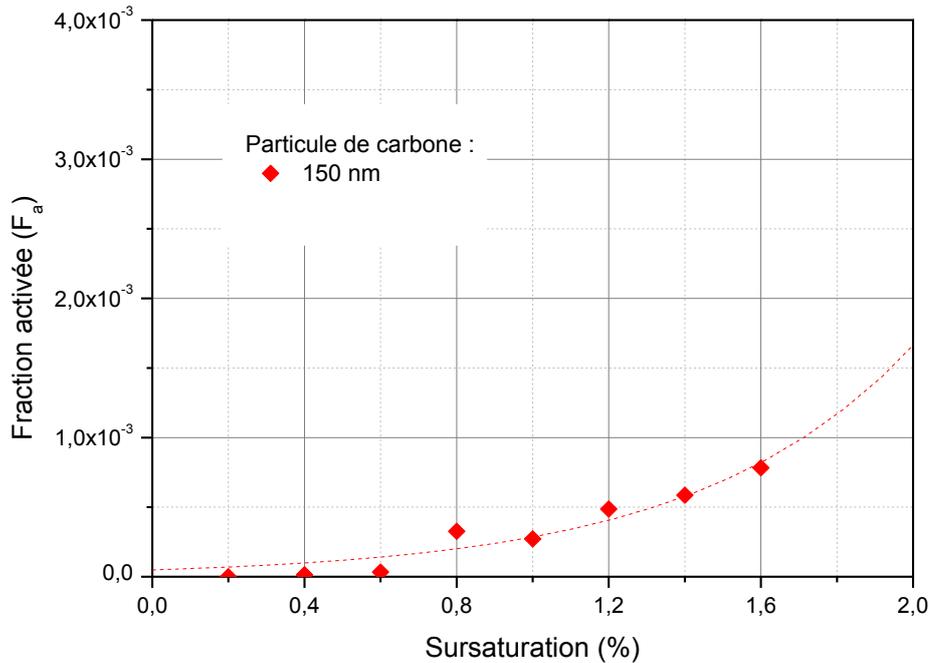


Figure IV.1: Évolution de la fraction activée de carbone en fonction de la sursaturation.

On constate que la fraction activée des particules de carbone de 150 nm augmente légèrement avec la sursaturation, mais reste toujours inférieure à  $10^{-3}$ . Ce faible taux d'activation traduit bien la très faible affinité des particules de carbone avec la vapeur d'eau.

## 1.2 Courbes d'activation du carbone pur en fonction de la taille de particules.

Nous avons étudié l'influence de la taille de particules sur leur activation et la formation de gouttelettes. L'expérience est réalisée dans un premier temps sur les particules de carbone commercial. Les tailles sélectionnées avec le DMA sont 150 nm, 300 nm et 400 nm.

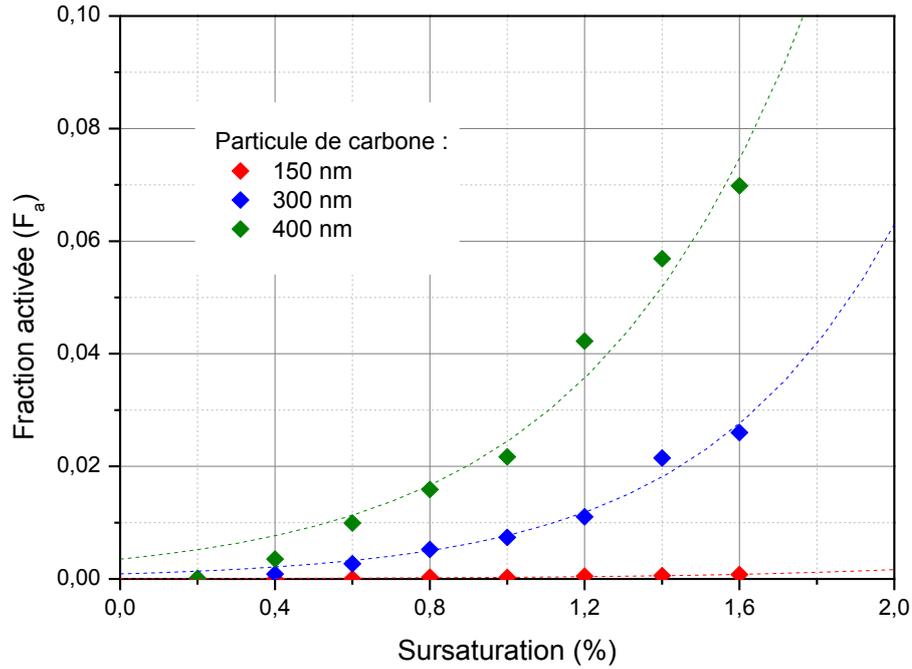


Figure IV.2: Évolution de la fraction activée de carbone pour différentes tailles de particules en fonction de la sursaturation.

La Figure IV.2 montre que le diamètre de mobilité électrique est un paramètre qui agit sur l'activation des particules. En effet plus la taille des particules est importante, plus l'activation est favorisée. La fraction activée des particules de carbone est inférieure à  $7 \times 10^{-2}$ , pour le cas le plus favorable dans cette étude (taille de 400 nm et une sursaturation de 1,6%). Cette activation est très faible comparativement à celle du chlorure de sodium (**Chapitre 2.3.7**) et du sulfate d'ammonium.

La sursaturation critique a été évaluée à partir des courbes d'activation. La procédure appliquée est identique à celle décrite dans le **Chapitre 2.3.7**. La détermination de la sursaturation critique est réalisée pour les trois tailles de particules de carbone (150, 300 et 400 nm) en réalisant un ajustement des points expérimentaux à partir de la fonction de Boltzmann (**Chapitre 2.3.7**). La courbe d'ajustement est matérialisée par les tirets (Figure IV.2). À partir de cet ajustement, on peut estimer la valeur  $SS_c$ .

La Figure IV.3 présente l'évolution de la sursaturation critique pour les particules de carbone en fonction du diamètre de mobilité électrique.

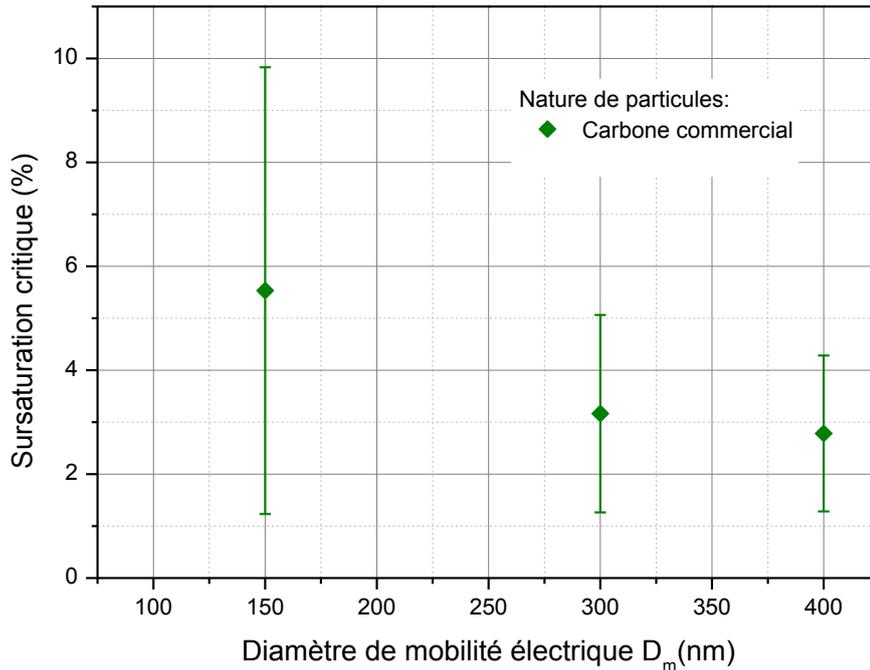


Figure IV.3: Évolution de la sursaturation critique en fonction de la taille de particule de carbone.

La méthodologie employée pour évaluer l'incertitude est présentée dans le **Chapitre 3.6.3**. La faible activité hygroscopique de ces particules avec l'eau implique une forte incertitude sur la détermination de la valeur de la sursaturation critique. En effet, il est difficile d'atteindre expérimentalement le point d'inflexion de la courbe d'activation pour la gamme de sursaturation du CCNc. La sursaturation critique des particules de 150 nm de carbone pur est de  $5,5 \pm 4,3\%$  et de  $2,8 \pm 1,5\%$  pour des particules de 400 nm. Bien que l'incertitude sur la sursaturation critique diminue avec l'augmentation de la taille, elle demeure trop importante pour dégager une tendance de  $SS_c$  avec la taille. L'augmentation de l'affinité avec l'eau avec la taille est par contre évidente sur les courbes de fraction activée (Figure IV.2).

### 1.3 Discussion

Dans la littérature, le carbone est considéré comme étant une espèce possédant une très faible affinité avec l'eau. Popovicheva et al. [2-3] utilisent le carbone pur comme particules de référence ne possédant pas d'affinité avec l'eau. Koehler et al. [1] ont montré que les particules de carbone pur présentent une très faible activation en condition de sursaturation. Ils ont estimé l'activation des particules de carbone pur exposées à une sursaturation comprise entre 1 et 1,7% et pour des tailles comprise entre 140 à 350 nm.

Pour une sursaturation de 1,7%, ils observent une fraction activée des particules de carbone pur ( $D_m < 350$  nm) inférieure à  $5 \times 10^{-2}$  [1].

Notre démarche expérimentale nous conduit au même constat, les particules de carbone pur présentent une faible activation lors de leur exposition à une gamme de sursaturation comprise entre 0,2 et 1,8%. La faible activation des particules de carbone est effective pour l'ensemble des diamètres de mobilité sélectionnés. Pour une sursaturation de 1,6%, la fraction activée déterminée avec notre dispositif expérimental est inférieure à  $7 \times 10^{-2}$  pour des particules de carbone pur ( $D_m \leq 400$  nm).

La sursaturation critique des particules de carbone de 150 nm estimé dans ce travail vaut  $5,5 \pm 4,3\%$ . Elle est en accord raisonnable avec la valeur rapporté par Kotzick et al. [4] qui montrent que les particules de 150 nm présentent une sursaturation critique supérieure à 10%. Il est intéressant de comparer ce résultat avec des particules possédant une très forte affinité avec l'eau. Ainsi la sursaturation critique des particules de sulfate d'ammonium de diamètre de mobilité électrique de 150 nm est de 0,09% [5]. Pour la suite de l'étude de l'affinité des suies kérosène et diesel sera comparée avec les deux affinités très différentes du carbone et du sulfate d'ammonium qui nous servent de particules de référence.

La méthodologie appliquée sur des particules de carbone pur nous a permis de mettre au point le protocole de mesure de la fraction activée dans un contexte expérimental particulièrement difficile qui est celui des particules hydrophobes. Le dispositif de remise en suspension est opérationnel, on génère un aérosol stable pour une taille donnée. On a vérifié ici que le carbone pur présente une très faible affinité avec la vapeur d'eau. Le protocole a ensuite été appliqué à des particules de suie réelles produites par des flammes de kérosène et de diesel (**Chapitre 3.2**). Deux techniques de prélèvement ont été utilisées, par dépôt et par sonde. Ces techniques sont décrites dans le **Chapitre 3.3**.

## **2 Propriétés hygroscopiques des particules de suies diesel et kérosène.**

Les suies ont été prélevées dans deux flammes jet de carburant automobile (diesel et aéronautique (Jet-A1)). Le choix de ces carburants est double: d'une part il s'agit de carburants utilisés dans les transports et dont la combustion va générer les particules de suie « transport » que l'on retrouve dans l'atmosphère et la troposphère et d'autre part l'étude de ces deux carburants proches au niveau de la composition chimique nous permet d'évaluer si la présence de soufre dans le kérosène contribue à l'augmentation significative des propriétés

hygroscopiques des suies, une hypothèse répandue dans la littérature [6]–[10]. Afin d’interpréter les résultats sur les propriétés hygroscopiques des suies kérosène et diesel, nous déterminons dans un premier temps les caractéristiques des suies prélevées.

## 2.1 Caractérisation des suies prélevées dans les flammes.

Le mécanisme de formation des HAP et des suies a été décrit dans le **Chapitre 1.2**. Il est illustré Figure IV.4 qui représente des cartographies de HAP et suies obtenues dans la flamme de kérosène utilisée dans cette étude. Ces cartographies ont été obtenues lors de la thèse de Romain Lemaire [11] par Laser induced fluorescence (LIF) pour les HAP et Laser induced incandescence (LII) pour les suies.

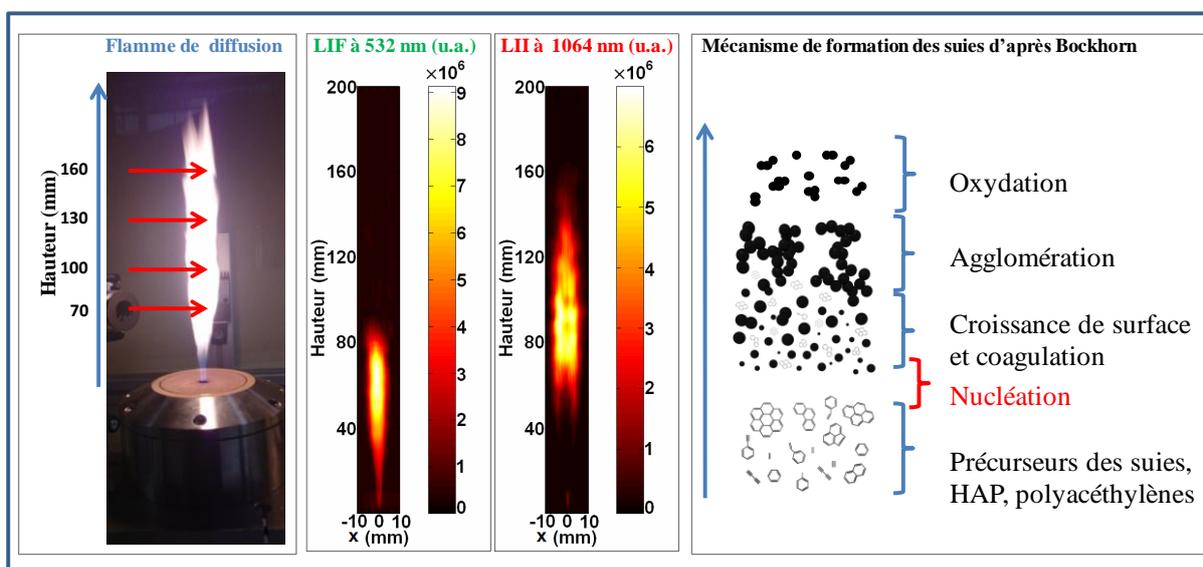


Figure IV.4 : illustre la consommation des HAP accompagnant la naissance des premières particules de suies, adapté de la thèse de Romain Lemaire [11].

Comme illustré dans cette figure, on constate que la consommation des HAP s’accompagne de la formation des premières particules de suie qui vont grossir par coagulation, condensation et réaction de surface puis s’oxyder dans la partie la plus haute de la flamme de diffusion. Les propriétés physico-chimiques des suies dépendent du temps de résidence dans la flamme, c’est-à-dire de la hauteur.

Lors de cette étude, les flammes kérosène et diesel sont plus hautes que celles stabilisées dans la thèse de Romain Lemaire [11] du fait du changement de nébuliseur. Néanmoins, la structure de la flamme est identique. On prélèvera les suies à quatre hauteurs dans la flamme: 70 mm (suies jeunes) ; 100 mm; 130 mm et 160 mm (suies matures). La caractérisation des suies consiste à étudier la composition chimique des suies diesel et de kérosène par

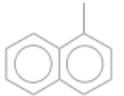
chromatographie et par thermogravimétrie. La morphologie des suies est étudiée en évaluant les tailles des particules primaires composant les agrégats de suies par microscopie TEM (**Chapitre 3.5.2**) et la distribution du diamètre de mobilité électrique des suies est enregistrée par SMPS.

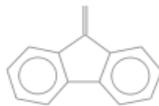
## 2.1.1 Caractérisation chimique des particules de suies.

### 2.1.1.1 Analyse chimique des suies en chromatographie.

Nous avons examiné la composition chimique des suies diesel et de kérosène par GC-MS. La procédure d'extraction des composés chimiques et la méthode employée sont détaillées dans le **Chapitre 3.5.3**. Ces analyses chromatographiques sont réalisées au laboratoire par Sylvie Gosselin. Les suies analysées ont été prélevées dans la flamme de diffusion de diesel et de kérosène par dépôt sur la tige de quartz (**Chapitre 3.3.1**). L'analyse des chromatogrammes a permis de mettre en évidence une gamme d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la limite de détection de la technique. Le spectromètre de masse permet d'effectuer un balayage sur une gamme de masse  $m/z$  allant de 45 à 500 uma. Les HAP identifiés sont énumérés dans le Tableau IV.2.

**Tableau IV.2: Espèces identifiées à partir de l'extraction des suies diesel et kérosène.**

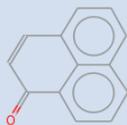
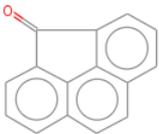
| <i>Formule brute</i> | <i>Nom</i>                | <i>Formule développée</i>                                                             |
|----------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_{10}H_8$          | Naphtalène                |  |
| $C_{11}H_{10}$       | 1-methylnaphtalène        |  |
| $C_{12}H_8$          | Acenaphtylène             |  |
| $C_{13}H_{10}$       | 1-H-Phenalène             |  |
| $C_{16}H_{20}$       | 2,6-diisopropylnaphtalène |  |

|                |                        |                                                                                       |
|----------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_{14}H_{10}$ | 9H-fluorène            |    |
| $C_{16}H_{10}$ | fluoranthène           |    |
| $C_{16}H_{10}$ | pyrène                 |    |
| $C_{18}H_{10}$ | Benzo[ghi]fluoranthène |    |
| $C_{18}H_{10}$ | Cyclopenta[cd]pyrène   |   |
| $C_{20}H_{12}$ | Benzo[k]fluoranthène   |  |
| $C_{22}H_{12}$ | indeno[1,2,3-cd]pyrène |  |
| $C_{24}H_{12}$ | Coronène               |  |

On note la présence de nombreux HAP communs pour les suies kérosène et diesel ayant des masses molaires allant de 128 uma (naphtalène) à 300 uma (coronène). L'analyse des chromatogrammes a permis également de mettre en évidence la présence de quelques espèces oxygénées avec une fonction carbonyle présentes uniquement dans les suies kérosène. On note également l'absence d'espèces soufrées dans la composition des suies kérosène dans la

limite de détection de la technique. Les espèces oxygénées sont répertoriées dans le Tableau IV.3.

**Tableau IV.3: Espèces oxygénées présentes sur les suies kérosène.**

| Formules        | Nom                            | Formule développée                                                                  |
|-----------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_{13}H_8O$    | phenalèneone                   |  |
| $C_{15}H_8O$    | cyclopenta[def]phenanthrèneone |  |
| $C_{17}H_{10}O$ | 7H-Benz[de]anthracèn-7-one     |  |

Popovicheva et al. montrent également la présence d'HAP oxygénés dans les suies kérosène et les suies aéronautiques [12] . Ainsi que l'absence de produits soufrés dans la composition des suies de kérosène.

### 2.1.1.2 Analyse thermogravimétrique.

Nous avons effectué des analyses thermogravimétriques des suies diesel et de kérosène. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire par Béatrice Lecrenier. Les suies sont prélevées dans la flamme de diffusion de kérosène et de diesel à une hauteur au-dessus du brûleur de 130 mm avec le tube de quartz. Le protocole de l'analyse de la dévolatilisation des composés organiques volatils est présenté dans le **Chapitre 3.5.3.2**. La Figure IV.5 présente le thermogramme obtenu pour les suies diesel et de kérosène.

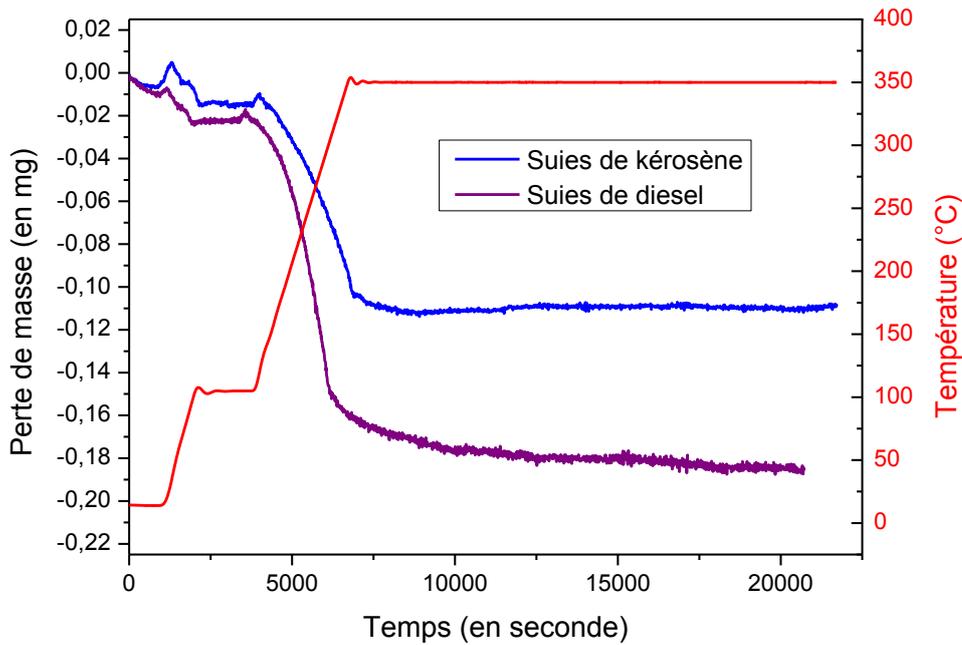


Figure IV.5: Thermogramme des suies kérosène et diesel exposées à l'hélium (le creuset comporte 2,8 mg de suies).

Le Tableau IV.4 présente les teneurs en COV des particules de suies kérosène et diesel.

Tableau IV.4 : Teneur en composés organiques volatils des particules de suies.

| <i>Combustible</i> | <i>Teneur en COV (%)</i> |
|--------------------|--------------------------|
| <b>Kérosène</b>    | 3,7%                     |
| <b>Diesel</b>      | 6,3%                     |

Les analyses en thermogravimétrie montrent que les suies diesel présentent une quantité de composés volatils supérieure aux suies kérosène. Popovicheva et al. [12] ont estimé une teneur en COV de 2% dans des suies kérosène générées avec une lampe à pétrole et une teneur de 17% pour les suies kérosène issue d'un moteur aéronautique. Han et al. [13] montrent que la teneur de COV est inférieure à 8% des suies issues de la combustion de différents combustibles (décane, n-hexane et toluène). La teneur en COV évaluée dans ce travail de thèse est du même ordre de grandeur que celle rapportée dans la littérature. Notons toutefois que Möhler et al. [14] et Popovicheva et al. [15] ont estimé des teneurs en COV très élevées de 4; 16; 27 et 40% pour des points de fonctionnement du brûleur commercial de propane (CAST).

## 2.1.2 Caractérisation physique des particules de suies.

### 2.1.2.1 Diamètre des particules primaires des suies kérosène.

Dans le cadre de la thèse de Romain Lemaire [11], les mesures de particules de suies par LII ont permis de mettre en évidence la croissance des particules primaires des suies dans des flammes de diffusion de diesel et de kérosène en fonction de la hauteur au brûleur.

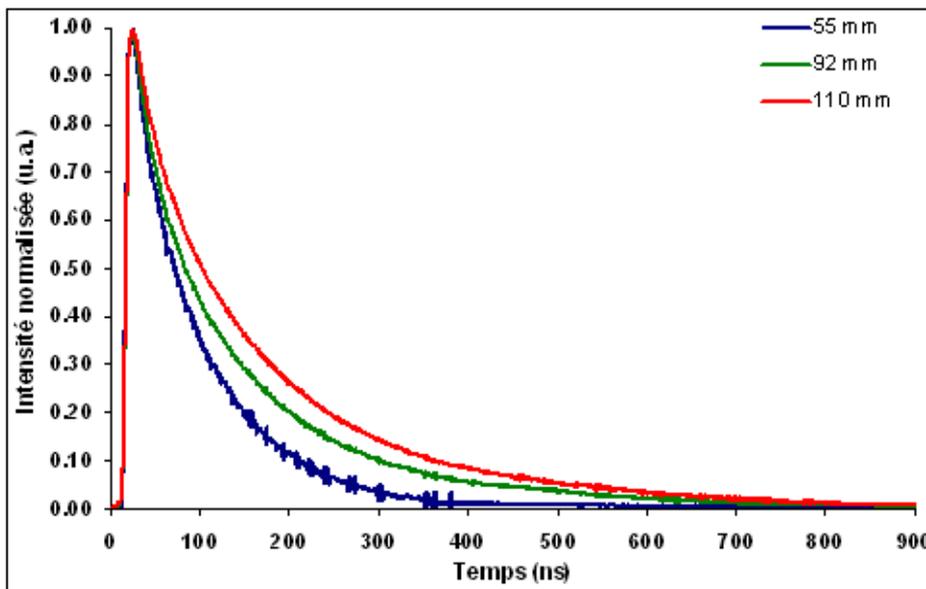


Figure IV.6: Décroissances temporelles des signaux LII obtenues dans la flamme de kérosène pour des hauteurs de 55 ; 92 et 110 mm au-dessus du brûleur [11].

La Figure IV.6 montre que la durée de vie des signaux LII augmente avec la hauteur de la flamme sondée. Cet accroissement de la durée de vie des signaux correspond à l'augmentation qualitative du diamètre moyen des particules de suies au fur et à mesure de l'avancement du processus de combustion [11].

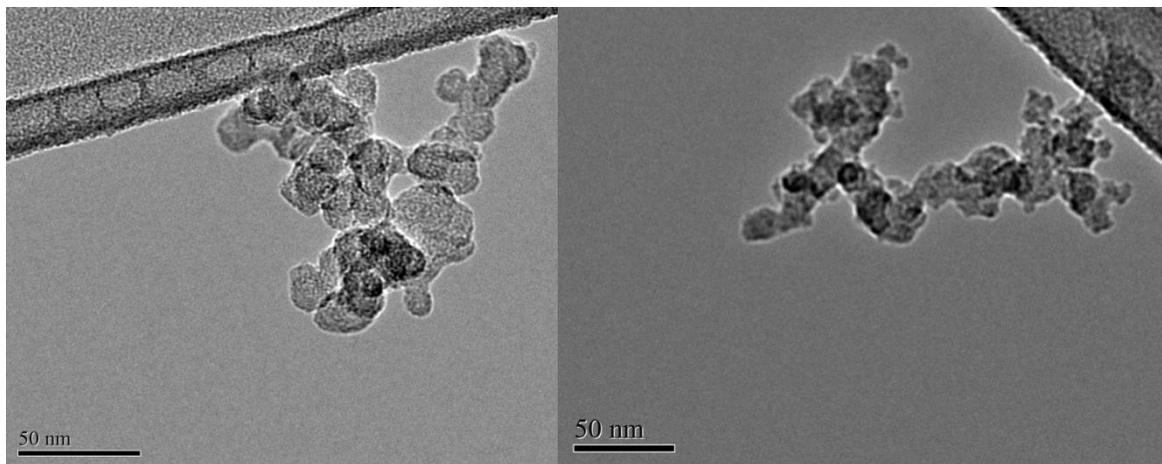
L'analyse TEM de la taille des suies s'est récemment développée au laboratoire lors de la thèse de Salma Bejaoui [16]. Le prélèvement des suies a été réalisé par prélèvement thermophorétique in situ dans des flammes de prémélange de méthane stabilisées à pression atmosphérique. Dans cette étude, Bejaoui et al. [17] ont montré une augmentation de la taille des particules primaires avec la hauteur de prélèvement des suies dans la flamme de méthane.

Tableau IV.5 : Diamètre des particules primaires des particules de suies issues d'une flamme de prémélange de méthane par prélèvement thermophorétique [17].

| $HAB$ (mm) | $D_g$ (nm) | $\sigma_{dg}$ |
|------------|------------|---------------|
| 7          | 8,5        | 1,15          |
| 9          | 9,5        | 1,15          |
| 11         | 9,8        | 1,17          |
| 13         | 10,0       | 1,15          |
| 15         | 10,3       | 1,15          |

La déviation standard de la taille des particules primaires permet de conclure sur la croissance des suies en fonction de la hauteur de prélèvement.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons voulu caractériser la morphologie des particules de suies effectivement envoyées dans le CCNc. Dans cette optique, des prélèvements de suies ont été réalisés en aval de la sonde de prélèvement. Les suies ont été prélevées par impaction sur les grilles de microscopie TEM (**Chapitre 3.5.2**) à 70 et 130 mm dans la flamme jet de kérosène. La Figure IV.7 présente les clichés TEM des suies prélevées aux deux hauteurs dans la flamme de kérosène et analysés par Sébastien Batut.



(a) Prélèvement à 70 mm

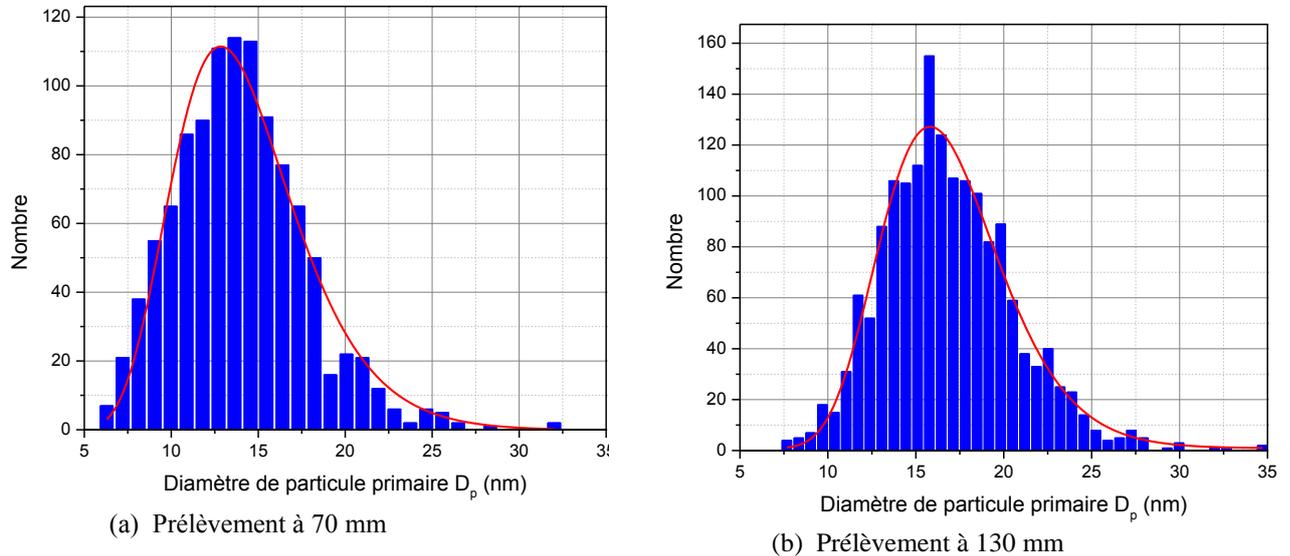
(b) Prélèvement à 130 mm

Figure IV.7: Exemples d'images TEM des particules de suie prélevées dans la flamme de kérosène à une hauteur de 70 mm (a) et 130 mm (b) au-dessus du brûleur.

Les analyses TEM effectuées pour les deux hauteurs au-dessus du brûleur ne montrent pas visuellement de changements morphologiques des particules de suies kérosène.

Pour les différents prélèvements, les clichés TEM ont été analysés manuellement par Sébastien Batut avec le logiciel ImageJ pour déduire la distribution de taille des particules

primaires de suies (**Chapitre 1.1.3**). Pour les hauteurs de prélèvement de 70 et 130 mm, respectivement 1080 et 1600 mesures ont été réalisées pour permettre une étude statistique correcte et représentative du volume de mesure. Les résultats sont illustrés dans la Figure IV.8.



**Figure IV.8: Distribution de taille des particules primaires de suies prélevées à 70 mm et 130 mm dans la flamme de kérosène**

Un ajustement des distributions granulométriques des particules primaires est réalisé avec une fonction Lognormal pour estimer le diamètre moyen des particules de suies. Les résultats de ces ajustements sont présentés dans le Tableau IV.6.

**Tableau IV.6: Diamètres des particules primaires prélevées à 70 et 130 mm dans la flamme de kérosène.**

| <i>Hauteur de prélèvement<br/>(HAB en mm)</i> | <i>Diamètre moyen<br/><math>D_p</math> (en nm)</i> | <i>Déviati on standard<br/>(en nm)</i> | <i>Nombre de mesures</i> |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|
| <b>70</b>                                     | 13,8                                               | 3,7                                    | 1078                     |
| <b>130</b>                                    | 16,5                                               | 3,5                                    | 1638                     |

Les valeurs du Tableau IV.6 montrent que le diamètre moyen des particules primaires évalué pour un prélèvement à 70 mm dans la flamme est de  $13,8 \pm 3,7$  nm et de  $16,5 \pm 3,5$  nm pour un prélèvement à 130 mm. L'augmentation d'environ 3 nm du diamètre de particule primaire entre 70 et 130 mm est néanmoins comprise dans la barre d'incertitude estimée. La valeur plus importante de la déviation standard par rapport aux travaux de Bejaoui peut être due à la nature différente de la flamme (flamme de prémélange dans les travaux de Bejaoui et flamme de diffusion dans cette étude), à l'utilisation de différents grossissements du TEM, et enfin à la différence de méthode de prélèvement (in situ pour Bejaoui, ex situ en aval de la sonde dans ce travail).

### 2.1.2.2 Distribution granulométrique des particules de suies kérosène.

Les suies kérosène sont prélevées avec la microsonde (**Chapitre 3.4.2**) dans la flamme jet de kérosène de 210 mm de hauteur. Les paramètres de la flamme sont identiques à ceux utilisés pour les prélèvements sur les grilles TEM. Le prélèvement des particules de suies kérosène est réalisé à différentes hauteurs par rapport au brûleur (HAB : 70 ; 100 ; 130 et 160 mm) afin de caractériser l'évolution de la distribution en taille des suies en fonction de leur temps de séjours dans la flamme (ou leur maturité), Figure IV.4. La Figure IV.9 présente les distributions obtenues par SMPS pour les quatre hauteurs de prélèvement dans la flamme.

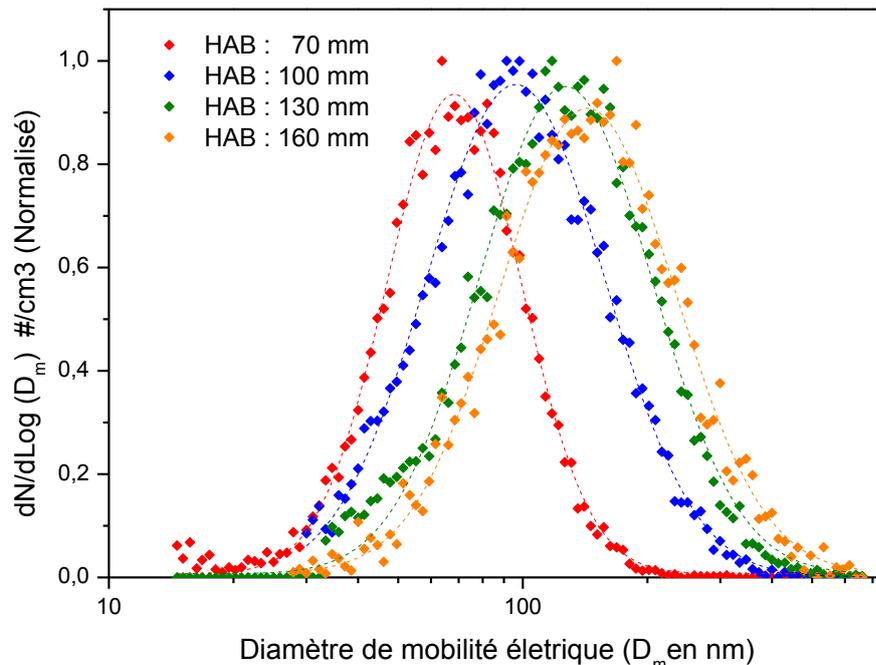


Figure IV.9: Évolution de la distribution en taille des suies kérosène en fonction de la HAB.

Les distributions granulométriques sont normalisées sur le mode le plus intense de la distribution. On note une augmentation du mode de la distribution granulométrique des suies kérosène lorsque le prélèvement est effectué à des hauteurs croissantes dans la flamme.

Les distributions granulométriques des suies kérosène issues des différentes HAB sont ajustées avec une fonction de type lognormal. Cet ajustement permet d'extraire le mode de la distribution et la déviation standard ( $\sigma$ ) représentés dans le Tableau IV.7.

**Tableau IV.7: Caractéristiques des distributions granulométriques des suies kérosène prélevées à différentes HAB.**

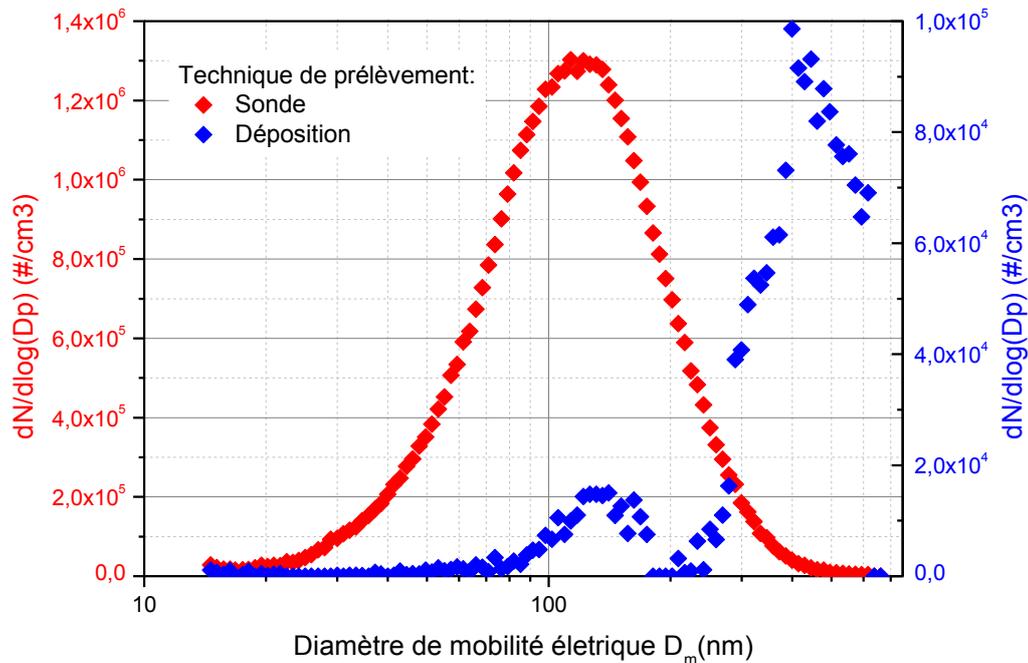
| <i>HAB (mm)</i> | <i>Mode (en nm)</i> | <i><math>\sigma</math></i> |
|-----------------|---------------------|----------------------------|
| 70              | 66                  | 1,51                       |
| 100             | 93                  | 1,61                       |
| 130             | 125                 | 1,57                       |
| 160             | 143                 | 1,62                       |

On observe que la distribution en taille de l'aérosol carboné dépend de la hauteur au brûleur c'est-à-dire de la maturité des suies. En effet pour des suies jeunes, par exemple à 70 mm, les suies présentent un diamètre de mobilité électrique avoisinant 66 nm. Lorsque la hauteur de prélèvement croît, le diamètre de mobilité des particules croît pour atteindre un mode centré autour de 143 nm à une HAB de 160 mm. Cette augmentation du diamètre de mobilité électrique des suies est corrélée avec la croissance du diamètre de la particule primaire, mais surtout du nombre de particules primaires par agrégats. Les mesures en microscopie TEM effectuées dans ce travail de thèse et les mesures de décroissance temporelles des signaux LII issus de la thèse de Romain Lemaire vont dans ce sens pour ce qui est du diamètre de particule primaire. Une analyse plus poussée de la morphologie des agrégats est en cours.

### **2.1.2.3 Comparaison des distributions granulométriques des suies collectées par dépôt ou en flux continu.**

Comme indiqué précédemment, les premières campagnes de mesures ont été réalisées en générant les particules de suie par remise en suspension. Par la suite le prélèvement est réalisé en flux continu avec une microsonde. Nous avons réalisé des mesures granulométriques des suies de kérosène collectées par les deux techniques décrites dans le **Chapitre 3.4.**

L'acquisition des distributions granulométriques est réalisée avec le SMPS. L'objectif premier est de comparer les deux techniques afin de mettre en avant l'influence du prélèvement sur la granulométrie de l'aérosol. Les suies kérosène sont prélevées dans les mêmes conditions de flamme. La hauteur de prélèvement correspond à une hauteur au brûleur de 130 mm dans la flamme de diffusion pour les deux acquisitions. La Figure IV.10 présente les distributions issues des deux techniques de prélèvement.



**Figure IV.10: Distributions granulométriques des suies kérosène, prélevées avec la sonde (en rouge) et prélevées par dépôt (en bleu).**

La comparaison de la distribution granulométrique des suies kérosène prélevées par les deux techniques montre la présence d'un mode commun centré sur 130 nm. Néanmoins, la technique de prélèvement des suies par dépôt montre la présence d'agglomérats dont la taille est supérieure à 200 nm. La présence de ces derniers est liée à la collecte sur la tige en quartz. Elle traduit la modification de l'échantillon au cours du processus de collecte et induit probablement des modifications des propriétés physico-chimiques des suies comme nous le verrons dans le **Chapitre 4**.

Lors de ce travail de thèse, nous avons cherché à générer un aérosol de suies kérosène et diesel. Dans un premier temps, nous avons prélevé les suies avec la technique par dépôt. Par la suite, le prélèvement des suies avec la microsonde est développé et mis en place. Ce mode de prélèvement permet de s'affranchir des problèmes d'agrégation.

L'étude réalisée sur la caractérisation des suies a permis de mettre en avant une variabilité des propriétés des suies en fonction du carburant et de la nature de prélèvement. L'influence des caractéristiques physico-chimiques des suies sur leurs propriétés hygroscopiques fait l'objet des chapitres suivants.

## 2.2 Courbes d'activation pour les suies prélevées par dépôt.

Les particules de suies sont prélevées dans la flamme de diffusion générée au laboratoire décrite au **Chapitre 3.2** en brûlant soit du kérosène soit du diesel. Après avoir effectué les prélèvements avec la tige de quartz à une hauteur de 130 mm au-dessus du brûleur (**Chapitre 3.3.1**), l'aérosol est généré par l'intermédiaire du montage mis en place pour les particules de carbone pur.

### 2.2.1 Particules de suies kérosène par remise en suspension.

Les courbes d'activation des suies kérosène ont été obtenues pour trois diamètres de mobilité électrique : 150 ; 300 et 400 nm présentées Figure IV.11.

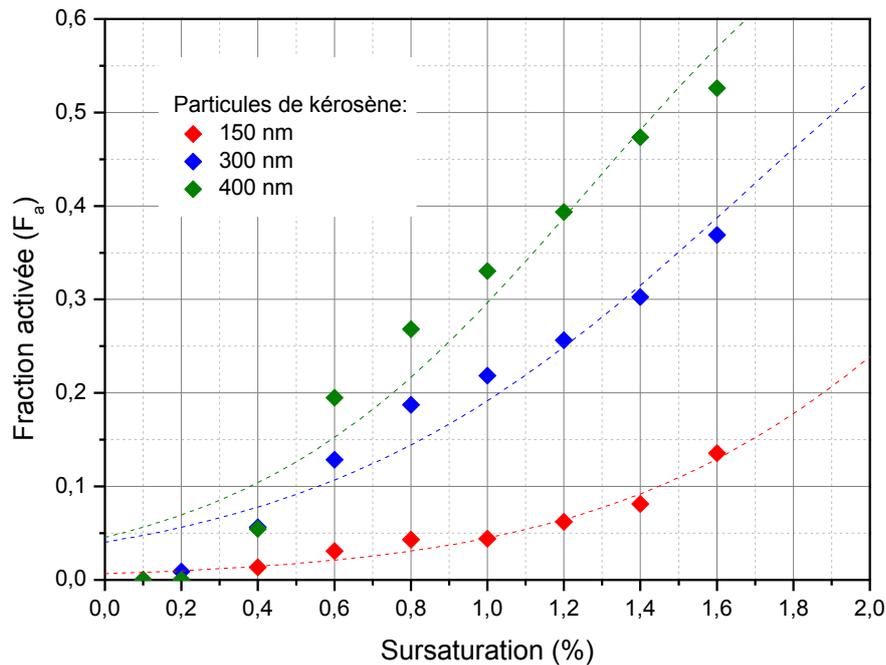


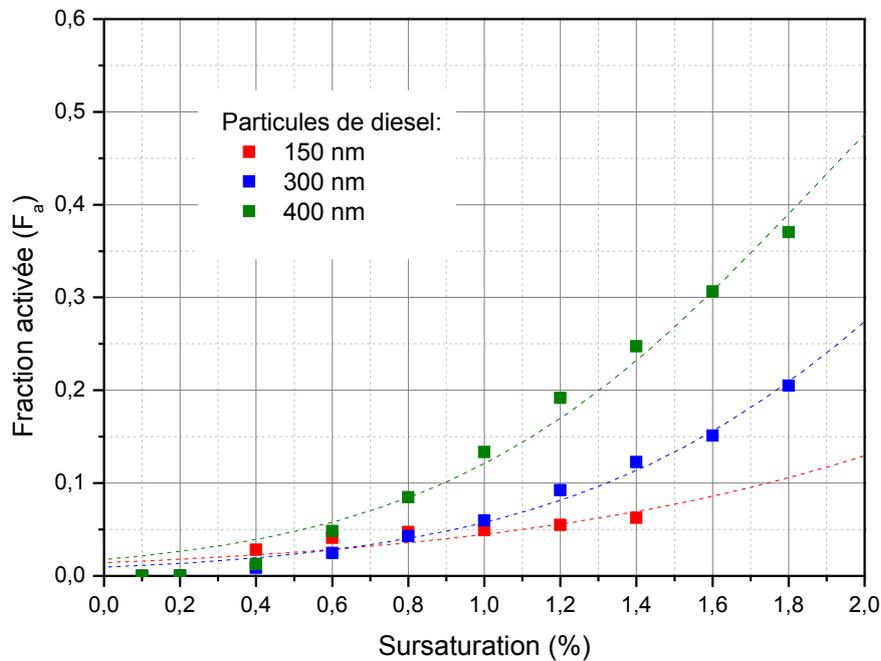
Figure IV.11: Évolution de la fraction activée de suies kérosène prélevées à une HAB de 130 mm, pour différentes tailles de particules en fonction de la sursaturation.

La Figure IV.11 montre que la fraction activée est dépendante de la taille de particules de suies kérosène. Plus la taille est importante, plus la fraction activée l'est. Cette tendance

confirme celle observée avec les particules de carbone commercial. Par ailleurs, l'activation des suies kérosène est bien plus importante que celles de carbone. Ainsi pour une sursaturation de 1,6%, la fraction activée des suies kérosène de 400 nm est de 0,53 alors que celle des particules de carbone commercial n'est que de  $7 \times 10^{-2}$ . Nous avons tenté d'obtenir un ajustement des fractions activées avec une fonction de Boltzmann (**Chapitre 3.5.1.5**). Cependant l'ajustement réalisé (Figure IV.11) ne semble pas suivre les points expérimentaux. La courbe d'activation ne présente pas une allure comparable à celle observée avec les particules de références telles que le chlorure de sodium pour lequel l'ajustement suit parfaitement les points expérimentaux (**Chapitre 2.3.7**; Figure II.9).

### 2.2.2 Particules de suies diesel par remise en suspension.

Les courbes d'activation des particules de suies diesel sont représentées dans la Figure IV.12.



**Figure IV.12: Évolution de la fraction activée de suies diesel prélevées à une HAB de 130 mm, pour différentes tailles de particules en fonction de la sursaturation.**

La Figure IV.12 confirme également la tendance observée précédemment à savoir, l'influence de la taille sur l'activation des particules menant à la formation de gouttelettes. Pour les mêmes valeurs de sursaturation et les mêmes tailles de particules, on a :

$$F_{a, \text{ particules de carbone}} < F_{a, \text{ suies diesel}} < F_{a, \text{ kérosène}}$$

### 2.2.3 Comparaison des suies kérosène et diesel prélevées par dépôt.

La comparaison de l'activité hygroscopique des suies diesel et kérosène est effectuée en comparant deux grandeurs :

- (1) La fraction activée à une sursaturation donnée (1,6%SS)
- (2) La sursaturation critique ( $SS_c$ ).

#### 2.2.3.1 Comparaison de la fraction activée.

Il s'agit ici de comparer la fraction activée des suies kérosène et diesel à une même sursaturation de 1,6%. L'incertitude est estimée en évaluant l'écart type de la fraction activée sur le temps d'acquisition. La Figure IV.13 présente la comparaison de la fraction activée des suies kérosène et diesel pour différents diamètres de mobilité électrique.

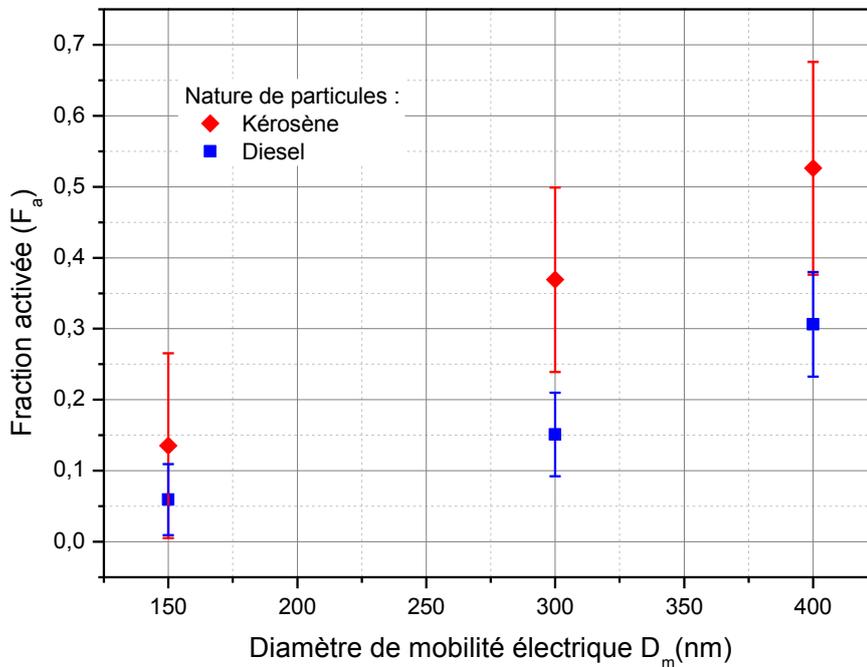


Figure IV.13: Comparaison de la fraction activée des suies diesel et kérosène prélevées par dépôt est exposées à une sursaturation de 1,6%.

La Figure IV.13 montre que la fraction activée des suies kérosène est supérieure pour les diamètres de mobilité de 300 et de 400 nm. Il est difficile de conclure pour la taille de 150 nm compte tenu de l'incertitude liée à la détermination de la fraction activée pour ce diamètre de particule.

### 2.2.3.2 Comparaison de la sursaturation critique.

La comparaison entre ces particules est également effectuée à travers la détermination de la sursaturation critique  $SS_c$  pour les différents diamètres de mobilité électrique. La sursaturation critique a été estimée pour l'ensemble des jeux de données issues des suies kérosène et diesel. L'incertitude liée à l'établissement de la  $SS_c$  a été également estimée dans les différents cas. Les données sont compilées Figure IV.14.

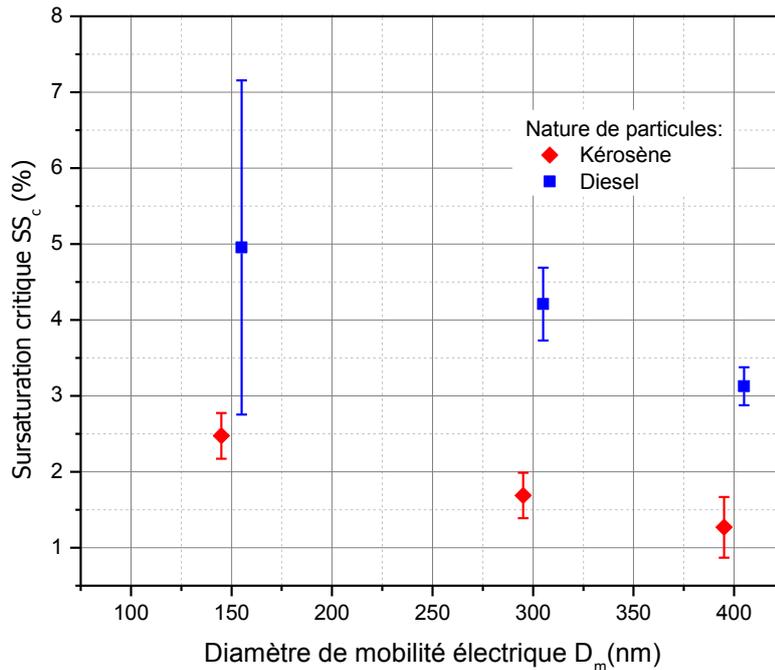


Figure IV.14: Évolution de la sursaturation critique en fonction de la taille (150; 300 et 400 nm), pour différentes natures de particules de suies.

La sursaturation critique estimée pour les deux natures de particules confirme la faible affinité des aérosols carbonés avec l'eau. Pour une même taille, les suies diesel possèdent une plus faible affinité avec l'eau que les suies kérosène. Cette tendance est effective pour les trois diamètres de particules sélectionnées (150; 300 et 400 nm). La différence d'affinité pour différentes natures de particules carbonées pourrait être liée à la différence de composition chimique des suies, en particulier la présence des composés oxygénés (**Chapitre 4.2.1.1.1**).

Il est nécessaire de prendre du recul sur la fiabilité des résultats établis pour les suies prélevées par dépôt. La sursaturation critique des suies est évaluée à partir d'un ajustement des courbes d'activation qui reste critiquable (Figure IV.11 et Figure IV.12).

L'étude de l'activation des particules de carbone pur et des suies s'est avérée nécessaire pour valider le dispositif par rapport aux travaux existant dans la littérature. La technique de prélèvement par dépôt est une technique facile à mettre en place, elle a permis d'étudier et de comparer l'activation des particules de suies kérosène et diesel. Cependant, le prélèvement par dépôt reste fastidieux, car la collecte d'une masse suffisante des suies peut prendre plusieurs heures. De plus, la présence anormale d'agrégats montre la limite de la technique.

Pour s'affranchir de ces difficultés, nous avons par la suite développé un prélèvement avec une microsonde permettant d'effectuer une forte dilution. Cette technique permet d'analyser en continu les suies de la flamme.

### **2.3 Courbes d'activation des suies prélevées par microsonde.**

Les acquisitions sont réalisées pour les suies diesel et de kérosène. Les suies sont prélevées avec la microsonde dans la flamme de diffusion à une hauteur au brûleur de 130 mm et dans des conditions de flamme identiques à l'étude précédente (**Chapitre 3.3.2**). La procédure expérimentale pour obtenir les courbes d'activation et le traitement des données sont identiques à l'étude précédente (**Chapitre 3.6.3**).

### 2.3.1 Particules de suies kérosène.

La Figure IV.15 représente les courbes d'activation des particules de suies kérosène prélevées avec la sonde.

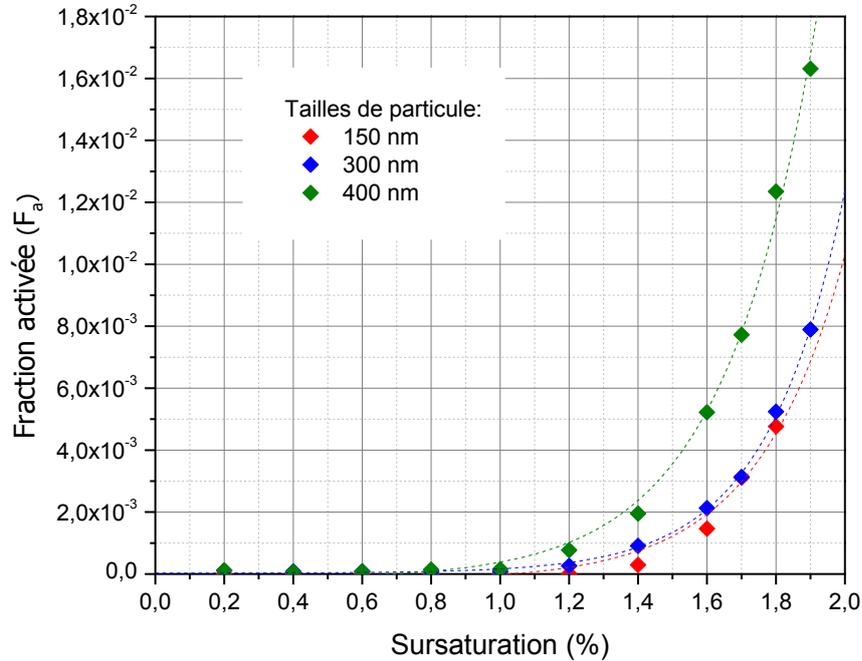


Figure IV.15: Évolution de la fraction activée pour des particules de suies kérosène prélevées à une HAB de 130 mm.

De même que pour les suies prélevées par dépôt, on constate que l'activation des suies prélevées par microsonde augmente avec la taille des particules (Figure IV.15). Par contre on constate que, la fraction activée des particules de suie issues du prélèvement par sonde est bien inférieure à celle obtenue à partir de la technique de prélèvement par dépôt (Figure IV.10).

Pour une sursaturation de 1,6% et une taille de particule de 300 nm la fraction activée est inférieure à  $3 \times 10^{-3}$  alors qu'elle atteint  $3,8 \times 10^{-3}$  par la technique de prélèvement par dépôt. De plus, même si l'incertitude est importante, l'ajustement des points expérimentaux par une fonction de Boltzmann semble suivre les points expérimentaux des courbes d'activation des trois tailles de particules de suies prélevées avec la microsonde, ce qui n'était pas le cas avec la technique de prélèvement initialement mis en place dans ce travail de thèse.

### 2.3.2 Particules de suies diesel.

Les courbes de sursaturation pour les particules de suies diesel sont présentées Figure IV.16.

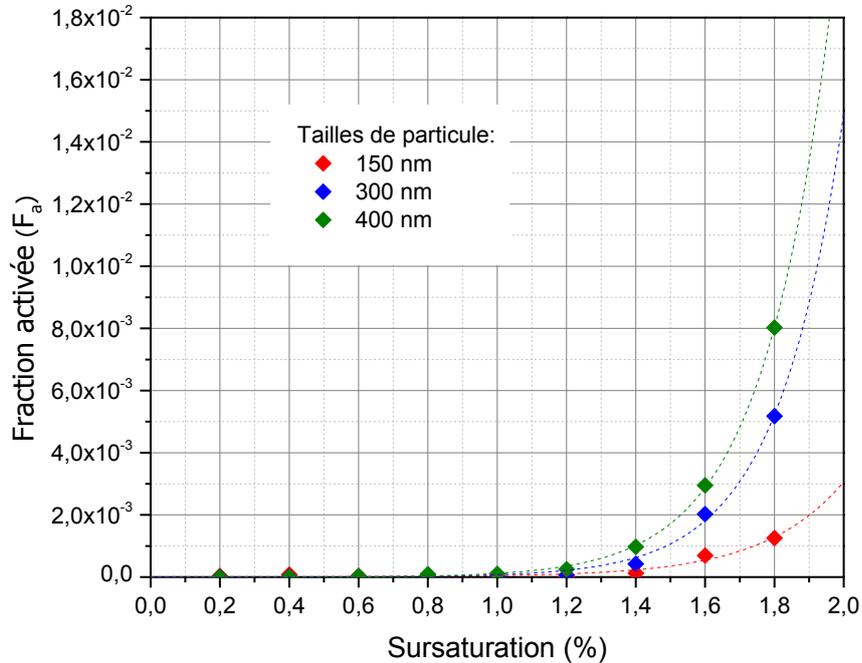


Figure IV.16: Évolution de la fraction activée pour des particules de suies diesel prélevées à une HAB de 130 mm.

De nouveau, on observe que la fraction activée augmente avec la taille. La différence d'activation des particules de suies diesel entre les deux techniques de prélèvement est également observée. Pour une sursaturation de 1,6% et une taille de particule de 300 nm, la fraction activée est inférieure à  $2 \times 10^{-3}$  alors qu'elle atteint 0,15 par la technique de prélèvement par dépôt.

### 2.3.3 Comparaison des suies kérosène et diesel prélevées avec la microsonde.

De manière identique à l'étude des suies prélevées par dépôt, l'activité hygroscopique des suies diesel et de kérosène des suies prélevées avec la microsonde est étudiée en comparant:

- (1) la fraction activée à une sursaturation donnée (1,6% SS)
- (2) la sursaturation critique ( $SS_c$ ).

### 2.3.3.1 Comparaison de la fraction activée.

La Figure IV.17 présente la comparaison de la fraction activée des particules de suies diesel et kérosène prélevées avec la microsonde à une sursaturation de 1,6%, pour les trois diamètres de mobilité électrique (150; 300 et 400 nm).

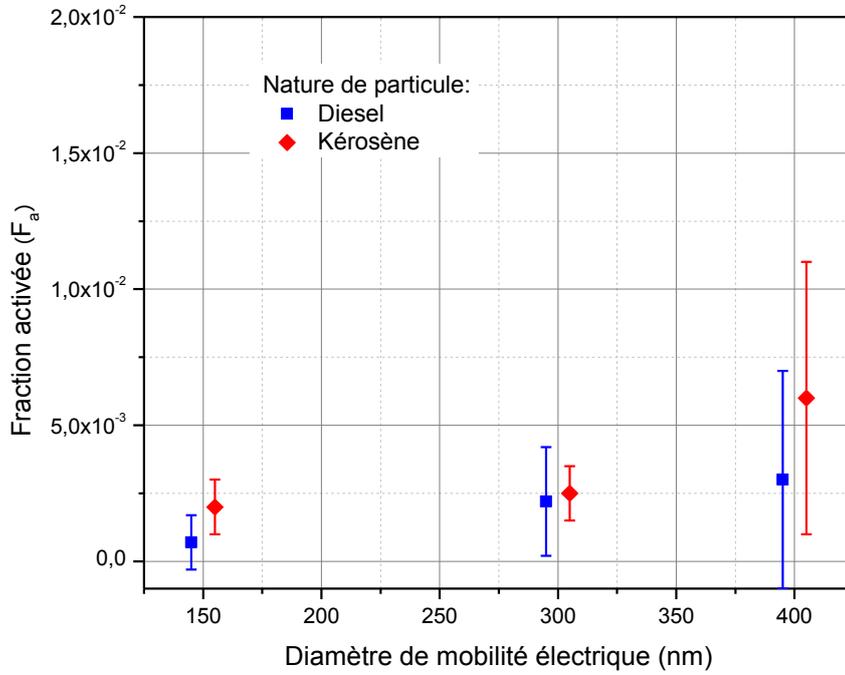
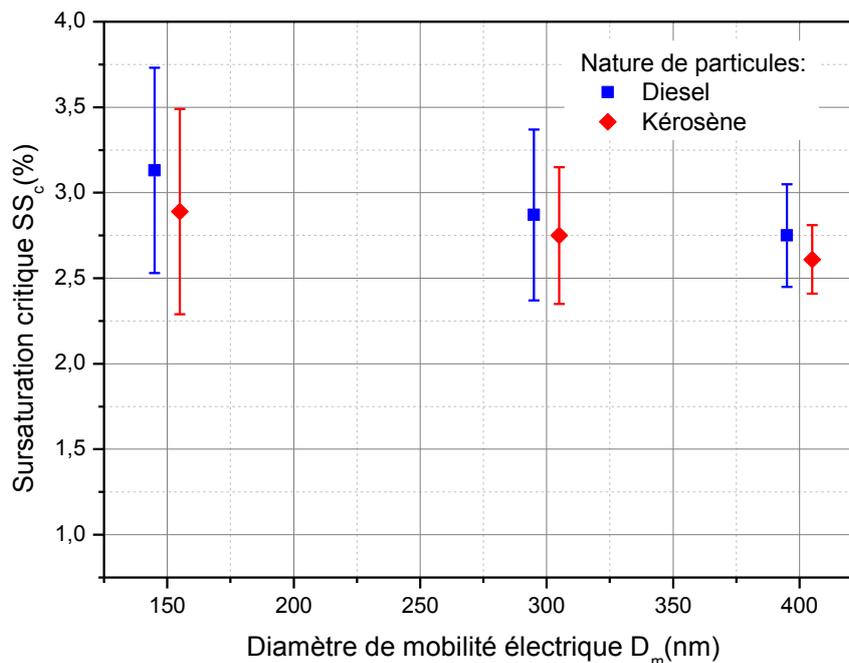


Figure IV.17: Comparaison de la fraction activée des suies diesel et de kérosène prélevées par microsonde à une sursaturation de 1,6%.

La Figure IV.17 montre que la fraction activée des suies kérosène et diesel à une sursaturation de 1,6% SS est bien inférieure à celle obtenue pour la technique précédente (Section 2.2.3.1). La fraction activée établie pour les particules de suie (kérosène et diesel) prélevées avec cette technique de prélèvement montre que les suies ont une très faible affinité avec l'eau. Compte tenu de l'incertitude liée à la détermination de la fraction activée, il n'est pas possible d'évaluer l'impact de la taille et de la nature chimique des particules de suies sur la nucléation hétérogène pour la gamme de sursaturation inférieure à 1,8% SS.

### 2.3.3.2 Comparaison de la sursaturation critique.

Le traitement des données concernant l'étude des suies kérosène et diesel permet de déterminer la sursaturation critique  $SS_c$  pour les trois diamètres de mobilité électrique sélectionnés (150 ; 300 et 400 nm). L'évolution de la sursaturation critique est présentée Figure IV.18.



**Figure IV.18:** Évolution de la sursaturation critique en fonction de la taille de suies prélevées à une HAB de 130 mm.

La Figure IV.18 montre que les suies kérosène et diesel présente une sursaturation critique voisine de 2,7 %, quel que soit le diamètre de mobilité électrique sélectionné.

On n’observe pas d’influence de la taille sur l’activation des particules de suie d’une même nature. Pour un diamètre de mobilité électrique de 150 nm, la sursaturation critique est de  $2,9 \pm 0,8\%$  (particules de suies kérosène) et pour un diamètre de mobilité électrique de 400 nm, la sursaturation critique est de  $2,6 \pm 0,3\%$ .

### 3 Discussion.

Les deux techniques de prélèvement permettent d’étudier les propriétés hygroscopiques des suies kérosène et diesel. Ces mêmes particules peuvent faire office de noyaux de condensation et ainsi initier la nucléation hétérogène.

Au début de ce travail de thèse, nous avons prélevé les suies en utilisant la méthode simple par dépôt (**Section 2.2**). Cependant nous avons constaté que les courbes d’activation des suies ainsi prélevées avaient un comportement différent de l’allure des courbes d’activation issues des particules de référence (Chlorure de sodium, sulfate d’ammonium). Dans un second temps, nous avons donc fait évoluer la méthode d’échantillonnage et d’analyse des suies. Les suies ont été prélevées avec une microsonde et analysées en flux continu (**Section 2.3**). La

comparaison des courbes d'activation issues des deux techniques de prélèvement nous mène à faire le constat ci-dessous.

Les courbes de fraction activée présentent des allures très différentes selon la méthode de prélèvement considérée. La différence de la fraction activée estimée pour une même nature de particules de suie est donc due à la méthode de prélèvement des suies. Nous avons montré que la méthode de prélèvement par dépôt et de remise en suspension de l'aérosol induit des modifications de la morphologie des particules de suies (Figure IV.10). L'étape entre la collecte des suies sur le tube de quartz par grattage et de la remise en suspension pourrait également impacter les prédispositions des suies à servir de noyau de condensation. En effet, le système de remise en suspension mécanique pourrait favoriser l'apparition de charges par friction, la présence de ces charges contribuerait à favoriser la nucléation hétérogène des gouttelettes d'eau. Chen et al. [18] ont montré que la présence de charges favorise la nucléation hétérogène.

Ces différents aspects expliqueraient la différence d'activation entre les deux méthodes de prélèvement. Bien que des tendances reproductibles aient pu être mises en évidence pour les suies prélevées par dépôt, nous pensons que la détermination de la fraction activée et de la sursaturation critique ont pu être affectées par les modifications de la morphologie et l'apparition de charges dues à la procédure de prélèvement des suies par dépôt (Figure IV.11 et Figure IV.12). Face à cette difficulté, nous avons opté pour un prélèvement des suies au moyen de la microsonde développée à cet effet. L'acquisition des courbes d'activation des suies prélevées avec la microsonde présente une allure totalement différente de celle obtenue avec le prélèvement par dépôt. Ces courbes présentent une allure comparable à celle des particules de référence, malgré la très faible activation des suies révélée pour la gamme de sursaturation accessible expérimentalement avec le CCNc (Figure IV.15 et Figure IV.16). L'ajustement des points expérimentaux avec une fonction de Boltzmann confirme cette observation. La fonction suit effectivement les points expérimentaux de la courbe d'activation des suies kérosène et diesel, pour l'ensemble des tailles évaluées et les conditions étudiées y compris pour les suies oxydées présentées dans le **Chapitre 5**.

Notre étude montre que les suies kérosène et diesel présentent une activité hygroscopique très faible, la fraction activée est inférieure à  $10^{-2}$  pour l'ensemble des suies étudiées (de taille et de composition différentes) exposées à une sursaturation de 1,6% (Figure IV.17). Ces résultats sont cohérents avec les données de suies fraîches issues de la littérature (Figure IV.7). La

faible activation des particules de suies serait due à la présence de HAP hydrophobes à la surface des suies. Ainsi, Koehler et al. [1] justifie la faible affinité des suies kérosène avec l'eau du fait de la présence de composés organiques hydrophobes à la surface des suies kérosène, à savoir des HAP (phénanthrène, pyrène, fluoranthène, et anthracène). Dans notre cas, nous avons également identifié la présence d'une gamme d'hydrocarbures aromatiques communs présents dans les suies diesel et kérosène. Ces espèces hydrophobes ainsi que l'absence de soufre dans les suies kérosène expliquent en partie le manque d'affinité des suies diesel et kérosène avec l'eau.

**Tableau IV.8: Donnée de la littérature concernant les propriétés hygroscopiques en sursaturation**

| <i>Auteurs</i>              | <i>Natures des suies</i>                                | <i>Génération</i>            | <i>Tailles (nm)</i> | <i>Sursaturation (%)</i> | <i>Fraction activée</i> |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------|
| <i>Henning et al [19]</i>   | Propane                                                 | CAST                         |                     | < 1,38 %                 | 10 <sup>-3</sup>        |
| <i>Tritscher et al.[20]</i> | Diesel                                                  | Moteur diesel                | 200                 | < 1,4 %                  | 0                       |
| <i>Wittbom et al. [21]</i>  | Diesel                                                  | Moteur diesel                | 150                 | < 2 %                    | 0                       |
| <i>Lambe et al. [22]</i>    | Ethylène                                                | Flamme de prémélange         | 224                 | < 1,8 %                  | 0                       |
| <i>Koehler et al. [1]</i>   | Kérosène                                                | Lampe à huile                | 200                 | 2 %                      | 5 × 10 <sup>-2</sup>    |
|                             | AEC (suies de kérosène issues d'un moteur aéronautique) | moteur aéronautique (D30-KU) | 250                 | 1,6 %                    | 0,3                     |
| <i>Ce travail de thèse</i>  | Diesel                                                  | Flamme de diffusion          | 150                 | 1,6 %                    | < 10 <sup>-2</sup>      |
|                             | Kérosène                                                |                              | 300                 |                          |                         |
|                             |                                                         |                              | 400                 |                          |                         |

La très faible activité conduit à une valeur de la sursaturation critique estimée autour de 2,7% pour les suies kérosène et diesel. Compte tenu de l'incertitude liée à la très faible activité, il n'est pas possible d'identifier un effet du carburant sur la sursaturation critique, en particulier une « hydrophilie » attendue plus importante pour les suies kérosène. Rappelons que cette faible hydrophilie des suies avec l'eau est également constatée en condition de sous-saturation [1], [15].

Dans le **Chapitre 4** nous avons mis en évidence des teneurs en COV plus importantes pour les suies diesel que pour les suies kérosène. Selon Han et al. [13] la teneur en COV des suies n'est pas corrélée avec l'affinité des suies avec l'eau.

Pour ce qui concerne l'influence des produits oxygénés, Han et al. [13], Popovicheva et al. [15] et Koehler et al. [1] montrent que la présence de ces espèces favorise l'affinité des suies avec l'eau.

Dans ce travail, même si nous avons identifié des composés oxygénés dans les suies kérosène, l'incertitude associée à la détermination de la sursaturation critique ne permet pas de conclure quant à leur implication sur les propriétés hygroscopiques des suies kérosène par rapport à celles des suies diesel.

#### **4 Conclusion**

L'étude des particules de carbone a permis d'établir un protocole expérimental pour l'étude des propriétés hygroscopiques. Ce protocole expérimental a été développé pour l'étude des suies prélevées dans une flamme de diffusion de kérosène et diesel.

Cette étude a permis d'évaluer la sursaturation critique des particules de suies fraîches de diesel et de kérosène en fonction des différents paramètres suivants :

- La technique de prélèvement.
- La taille des particules carbonées.
- La nature des particules carbonées (kérosène, diesel et carbone commercial).

Au-delà de cette étude, la technique de prélèvement développée au laboratoire, par microsonde, permet de réaliser un échantillonnage des suies en s'affranchissant de contraintes liées au prélèvement par dépôt et à la reproductibilité. La détermination de la sursaturation critique des suies dans ce manuscrit est réalisée uniquement pour les prélèvements en flux continu avec la microsonde.

Nous avons constaté que les suies diesel et kérosène « fraîches » présentent une faible affinité avec l'eau. Ainsi il est déterminé une sursaturation critique voisine de 2,7% pour ces deux natures de suies, quel que soit le diamètre de mobilité électrique ciblé (150 ; 300 et 400 nm) et la nature des suies (diesel et kérosène).

Les résultats des propriétés hygroscopiques des suies fraîches (diesel et kérosène) étudiées avec le dispositif de laboratoire ont été confirmés par l'étude en chambre de simulation à CESAM (**Chapitre 5.3.3.1**). Cette référence commune sert de point de départ pour l'étude du vieillissement atmosphérique sur les propriétés hygroscopiques des suies.

## 5 Bibliographie.

- [1] K. A. Koehler, P. J. DeMott, S. M. Kreidenweis, O. B. Popovicheva, M. D. Petters, C. M. Carrico, E. D. Kireeva, T. D. Khokhlova, et N. K. Shonija, « Cloud condensation nuclei and ice nucleation activity of hydrophobic and hydrophilic soot particles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 36, p. 7906–7920, 2009.
- [2] O. Popovicheva, N. M. Persiantseva, N. K. Shonija, P. DeMott, K. Koehler, M. Petters, S. Kreidenweis, V. Tishkova, B. Demirdjian, et J. Suzanne, « Water interaction with hydrophobic and hydrophilic soot particles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 17, p. 2332–2344, 2008.
- [3] O. Popovicheva, R. Subramanian, D. Baumgardner, G. Kok, R. Cary, E. Vlasenko, T. Khokhlova, N. Shonija, et E. Kireeva, « Towards the development of standard reference materials for soot measurements–Part 1: Tailored graphitized soot », *Atmospheric Meas. Tech. Discuss.*, vol. 3, n° 2, p. 1743–1773, 2010.
- [4] R. Kotzick et R. Niessner, « The effects of aging processes on critical supersaturation ratios of ultrafine carbon aerosols », *Atmos. Environ.*, vol. 33, n° 17, p. 2669–2677, 1999.
- [5] M. Petters et S. Kreidenweis, « A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity », *Atmos Chem Phys*, vol. 7, n° 8, p. 1961–1971, 2007.
- [6] O. Popovicheva, N. Persiantseva, E. Lukhovitskaya, N. Shonija, N. Zubareva, B. Demirdjian, D. Ferry, et J. Suzanne, « Aircraft engine soot as contrail nuclei », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 31, n° 11, 2004.
- [7] A. Petzold, R. Busen, F. P. Schröder, R. Baumann, M. Kuhn, J. Ström, D. E. Hagen, P. D. Whitefield, D. Baumgardner, F. Arnold, et others, « Near-field measurements on contrail properties from fuels with different sulfur content », *J. Geophys. Res.- Ser.-*, vol. 102, p. 29–867, 1997.
- [8] R. C. Brown, R. C. Miake-Lye, M. R. Anderson, C. E. Kolb, et T. J. Resch, « Aerosol dynamics in near-field aircraft plumes », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 101, n° D17, p. 22939–22953, 1996.
- [9] F. P. Schröder, B. Kärcher, A. Petzold, R. Baumann, R. Busen, C. Hoell, et U. Schumann, « Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 25, n° 15, p. 2789–2792, 1998.
- [10] R. C. Brown, R. C. Miake-Lye, M. R. Anderson, et C. E. Kolb, « Effect of aircraft exhaust sulfur emissions on near field plume aerosols », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 23, n° 24, p. 3607–3610, 1996.
- [11] R. Lemaire, *Étude de l'impact de la combustion de différents types de carburants sur les caractéristiques physico-chimiques des particules de suie par couplage de l'incandescence et de la fluorescence induite par laser*. Thèse. Lille 1, 2008.

- [12] O. Popovicheva, E. Kireeva, N. Persiantseva, T. Khokhlova, N. Shonija, V. Tishkova, et B. Demirdjian, « Effect of soot on immersion freezing of water and possible atmospheric implications », *Atmospheric Res.*, vol. 90, n° 2, p. 326–337, 2008.
- [13] C. Han, Y. Liu, C. Liu, J. Ma, et H. He, « Influence of combustion conditions on hydrophilic properties and microstructure of flame soot », *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, n° 16, p. 4129–4136, 2012.
- [14] O. Möhler, C. Linke, H. Saathoff, M. Schnaiter, R. Wagner, A. Mangold, M. Krämer, et U. Schurath, « Ice nucleation on flame soot aerosol of different organic carbon content », *Meteorol. Z.*, vol. 14, n° 4, p. 477–484, 2005.
- [15] O. Popovicheva, N. Persiantseva, V. Tishkova, N. Shonija, et N. Zubareva, « Quantification of water uptake by soot particles », *Environ. Res. Lett.*, vol. 3, n° 2, p. 025009, 2008.
- [16] S. Bejaoui, *Etude spectroscopique des suies et de leurs précurseurs par incandescence et fluorescence induite par laser*. Thèse. Lille 1, 2012.
- [17] S. Bejaoui, S. Batut, E. Therssen, N. Lamoureux, P. Desgroux, et F. Liu, « Measurements and modeling of laser-induced incandescence of soot at different heights in a flat premixed flame », *Appl. Phys. B*, vol. 118, n° 3, p. 449–469, 2015.
- [18] C.-C. Chen, H.-C. Cheng, « Effects of charge and size on condensation of supersaturated water vapor on nanoparticles of SiO<sub>2</sub> », 2007.
- [19] S. Henning, M. Ziese, A. Kiselev, H. Saathoff, O. Möhler, T. Mentel, A. Buchholz, C. Spindler, V. Michaud, et M. Monier, « Hygroscopic growth and droplet activation of soot particles: uncoated, succinic or sulfuric acid coated », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 12, n° 10, p. 4525–4537, 2012.
- [20] T. Tritscher, Z. Jurányi, M. Martin, R. Chirico, M. Gysel, M. F. Heringa, P. F. DeCarlo, B. Sierau, A. S. Prévôt, et E. Weingartner, « Changes of hygroscopicity and morphology during ageing of diesel soot », *Environ. Res. Lett.*, vol. 6, n° 3, p. 034026, 2011.
- [21] C. Wittbom, A. C. Eriksson, J. Rissler, J. E. Carlsson, P. Roldin, E. Z. Nordin, P. T. Nilsson, E. Swietlicki, J. H. Pagels, et B. Svenningsson, « Cloud droplet activity changes of soot aerosol upon smog chamber ageing », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 14, n° 18, p. 9831–9854, 2014.
- [22] A. Lambe, A. Ahern, J. Wright, D. Croasdale, P. Davidovits, et T. Onasch, « Oxidative aging and cloud condensation nuclei activation of laboratory combustion soot », *J. Aerosol Sci.*, 2014.

***Chapitre 5 :***  
***Propriétés hygroscopiques des suies oxydées.***

|          |                                                                                                                          |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>Étude des particules de suie kérosène dans le réacteur de laboratoire.....</b>                                        | <b>166</b> |
| 1.1      | Evolution granulométrique des particules de suies kérosène dans le réacteur de laboratoire.....                          | 167        |
| 1.1.1    | Influence du temps de séjour dans le réacteur sur la distribution granulométrique.....                                   | 167        |
| 1.1.2    | Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies.....                                                         | 169        |
| 1.1.3    | Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies en présence d'un oxydant.....                                | 171        |
| 1.1.4    | Discussion .....                                                                                                         | 172        |
| 1.2      | Influence de l'ozone sur les propriétés hygroscopiques des suies fraîches de kérosène.....                               | 172        |
| 1.2.1    | Influence du temps d'exposition à l'ozone .....                                                                          | 172        |
| 1.2.1.1  | Courbes d'activation des suies kérosène en fonction de l'exposition à l'ozone.....                                       | 173        |
| 1.2.1.2  | Évolution de la fraction activée en fonction de l'exposition à l'ozone.....                                              | 173        |
| 1.2.1.3  | Évolution de la sursaturation critique en fonction de l'exposition à l'ozone.....                                        | 174        |
| 1.2.2    | Influence de la maturité des suies.....                                                                                  | 175        |
| <b>2</b> | <b>Étude du vieillissement des propriétés hygroscopiques des suies en chambre de simulation atmosphérique CESAM.....</b> | <b>178</b> |
| 2.1      | Protocole de l'étude du vieillissement atmosphérique des suies dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM.....    | 178        |
| 2.2      | Caractérisation granulométrique des suies.....                                                                           | 180        |
| 2.2.1    | Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies.....                                                         | 180        |
| 2.2.2    | Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies en présence d'un oxydant.....                                | 181        |
| 2.3      | Propriétés hygroscopiques.....                                                                                           | 182        |
| 2.3.1    | Études des suies fraîches en chambre de simulation atmosphérique CESAM.....                                              | 183        |
| 2.3.2    | Influence du temps de résidence et de la coagulation sur les propriétés hygroscopiques.....                              | 184        |
| 2.3.3    | Influence du rayonnement solaire simulé sur les propriétés hygroscopiques.....                                           | 186        |

*Chapitre 5 : Propriétés hygroscopiques des suies oxydées*

|          |                                                                                                               |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.3.4    | Influence de l’ozone sur les propriétés hygroscopiques.....                                                   | 187        |
| 2.3.5    | Influence du radical OH sur les propriétés hygroscopiques.....                                                | 188        |
| 2.3.5.1  | Particules de suies kérosène.....                                                                             | 189        |
| 2.3.5.2  | Particules de suies diesel.....                                                                               | 190        |
| 2.3.5.3  | Sursaturation critique des suies (diesel et kérosène) en présence du radical OH.....                          | 192        |
| 2.3.5.4  | Calcul du coefficient d’hygroscopicité $\kappa$ et discussion.....                                            | 193        |
| 2.3.5.5  | Discussion sur le rôle du radical OH dans la formation des gouttelettes et des traînées de condensation. .... | 197        |
| <b>3</b> | <b>Conclusion.</b> ....                                                                                       | <b>199</b> |
| <b>4</b> | <b>Bibliographie.</b> ....                                                                                    | <b>201</b> |

Dans le Chapitre 4, nous avons vu que les suies kérosène et diesel présentent une très faible activité avec l'eau, résultat en accord avec la littérature [1-7]. Ces auteurs montrent aussi que la nucléation hétérogène de gouttelettes est fortement favorisée lors de divers vieillissements atmosphériques [1;3-4;6-7]. Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence du vieillissement atmosphérique sur les propriétés hygroscopiques des suies kérosène et diesel.

Deux oxydants ont été étudiés (l'ozone et le radical OH), dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la maturité des suies sur leurs propriétés hygroscopiques pour différents temps d'exposition à l'ozone. Pour cette étude, nous utilisons le dispositif expérimental et la procédure décrite dans le **Chapitre 3.7.2**. Le dispositif comprend le réacteur de laboratoire, le système de génération d'ozone et de mesure de la fraction activée. La génération de l'aérosol de particules de suie est effectuée grâce à un prélèvement dans une flamme au moyen de la microsonde (**Chapitre 3.4.2**). Les propriétés hygroscopiques des suies sont déterminées avec le dispositif SMPS pour la sélection en taille et le CCNc. Dans une seconde partie, une étude est réalisée en chambre de simulation atmosphérique CESAM au LISA (**Chapitre 3.7.3**). Cet instrument national nous a permis d'évaluer l'influence de différents forçages atmosphériques ( $O_3$ , OH et rayonnement UV) sur les propriétés hygroscopiques des particules de suies kérosène. Une comparaison du vieillissement des suies diesel et de kérosène avec le radical OH est également réalisée lors de cette étude.

### **1 Étude des particules de suie kérosène dans le réacteur de laboratoire.**

Une étude du vieillissement atmosphérique des suies kérosène est réalisée dans le réacteur de laboratoire de  $0,05 \text{ m}^3$ . Les suies kérosène sont exposées à un oxydant, l'ozone. L'un des objectifs de cette étude est de mettre en évidence l'effet du vieillissement atmosphérique sur les propriétés hygroscopiques des suies kérosène. Le second objectif consiste à mettre en avant l'influence de la maturité des suies sur les propriétés hygroscopiques. Pour pouvoir étudier l'influence de ce paramètre, des prélèvements sont réalisés avec la microsonde à quatre hauteurs différentes dans la flamme de diffusion de kérosène : 70, 100, 130 et 160 mm par rapport au brûleur (c'est-à-dire différentes propriétés physico-chimique). La fraction activée des suies issues de ces différentes HAB est évaluée. Le protocole expérimental est décrit dans le **Chapitre 3.7.2**. Avant d'estimer ces différents paramètres, il est nécessaire de caractériser la granulométrie de l'aérosol dans le réacteur de laboratoire.

Lors de ces études de vieillissement, les suies ont été prélevées au sein même du flux introduit dans le réacteur d'étude et mises en contact pendant une certaine durée avec les oxydants, période au cours de laquelle, la distribution granulométrique des suies a évolué.

Afin d'interpréter les modifications morphologiques constatées lors des expositions en présence d'oxydant, nous avons dans un premier temps étudié le comportement de la distribution granulométrique des suies en fonction du temps en l'absence d'oxydant.

## **1.1 Evolution granulométrique des particules de suies kérosène dans le réacteur de laboratoire.**

Différents phénomènes peuvent intervenir lors du temps de séjour de l'aérosol dans le réacteur tels que la coagulation et des pertes aux parois. La coagulation résulte de la collision de plusieurs particules entre elles pour en former une unique. Ce phénomène va entraîner une croissance du mode de la distribution granulométrique et une diminution du nombre de particules. Les pertes aux parois quant à elles entraînent une diminution du nombre de particules et par sédimentation.

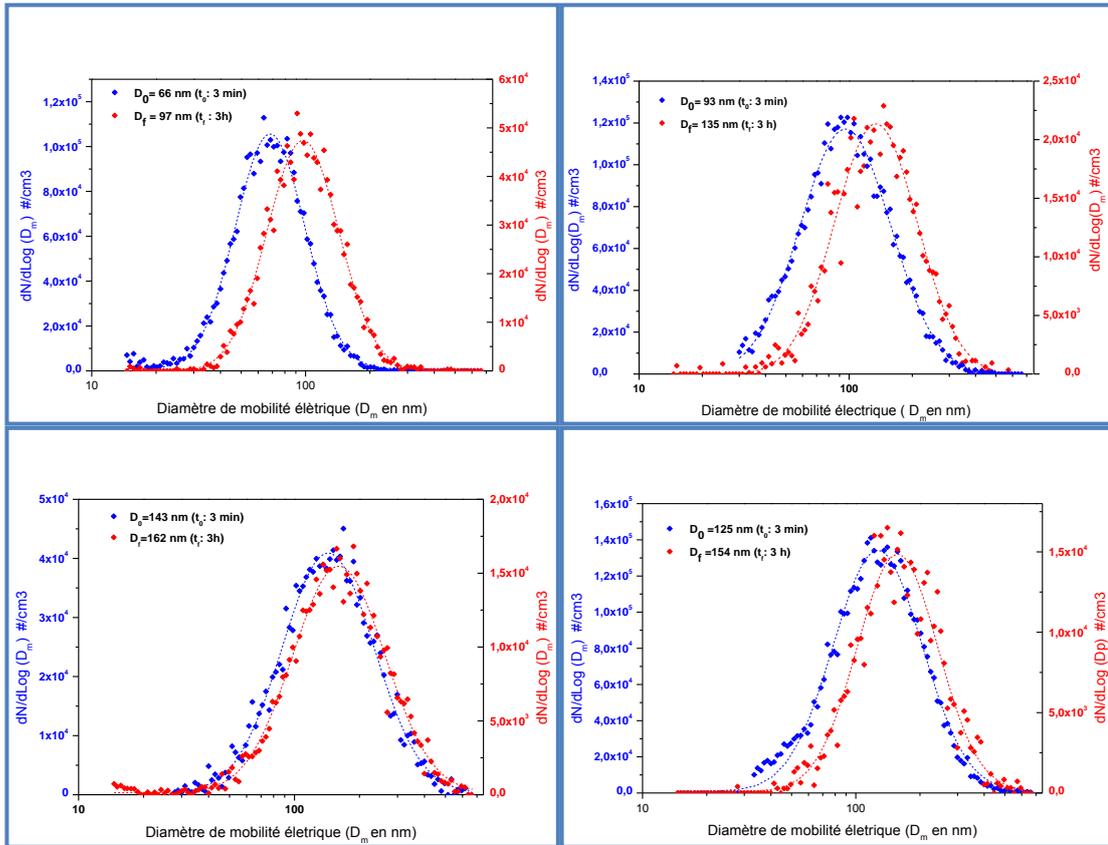
### **1.1.1 Influence du temps de séjour dans le réacteur sur la distribution granulométrique.**

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la granulométrie des suies fraîches dans le réacteur. Pour cela, nous avons injecté une quantité de suie voisine de celle utilisée lors des expériences couplées avec le CCNc, soit environ  $10^5$  particules.cm<sup>-3</sup> (quantité nécessaire pour avoir un rapport signal sur bruit satisfaisant pour les mesures avec le CCNc). Compte tenu de la concentration en particules dans le réacteur, on peut s'attendre à un taux élevé de collisions entraînant la formation d'agrégats d'où une diminution de la concentration du nombre de particules.

Les granulométries de l'aérosol correspondent aux différentes HAB sondées à  $t_0$  (après l'injection des suies) et  $t_f$  (trois heures après l'injection des suies). Les prélèvements issus des différentes HAB sont présentés dans la Figure V.1.

(a) HAB = 70 mm

(b) HAB = 100 mm



(b) HAB = 130 mm

(d) HAB = 160 mm

**Figure V.1: Distributions granulométriques à  $t_0$  et  $t_f$  des suies kérosène prélevées en fonction de la hauteur au brûleur (HAB = 70, 100, 130 et 160 mm),  $D_0$  et  $D_f$  sont les valeurs du mode respectivement à  $t_0$  et  $t_f$ .**

On remarque que les distributions évoluent au cours du temps dans le réacteur de laboratoire. L'ajustement des distributions granulométriques issues de la Figure V.1, avec la loi lognormale, permet d'extraire des grandeurs caractéristiques des distributions granulométriques. Ces grandeurs sont répertoriées dans le Tableau V.1.

**Tableau V.1: Évolution des caractéristiques des distributions en fonction de la hauteur de prélèvement des suies kérosène.**

| <i>HAB (mm)</i> | <i>Mode (<math>t_0</math>)</i> | $\sigma (t_0)$ | <i>Mode (<math>t_f</math>)</i> | $\sigma (t_f)$ |
|-----------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|
| 70              | 66                             | 1,51           | 97                             | 1,54           |
| 100             | 93                             | 1,61           | 135                            | 1,57           |
| 130             | 125                            | 1,57           | 154                            | 1,62           |
| 160             | 143                            | 1,62           | 162                            | 1,75           |

Le Tableau V.1 montre que les distributions des suies issues des quatre hauteurs au brûleur évoluent au cours du temps dans le réacteur de laboratoire. Par exemple, la distribution granulométrique d'un prélèvement à une HAB de 70 mm est centrée sur un unique mode à 66 nm (trois minutes après l'injection), pour atteindre une distribution centrée autour de 97 nm, trois heures après l'injection. Cette tendance est observée pour les quatre hauteurs de prélèvements.

### 1.1.2 Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies.

Afin d'interpréter les résultats précédents, nous avons réalisé une expérience qui permet de suivre en continu l'évolution du diamètre géométrique. Les suies sont prélevées à deux hauteurs (70 et 130 mm) dans la flamme et injectées dans le réacteur de laboratoire. La granulométrie de l'aérosol est enregistrée pendant trois heures, un débit d'azote de compensation est introduit dans le réacteur afin de maintenir constante la pression dans celui-ci. La Figure V.2 présente l'évolution de la moyenne géométrique de la distribution granulométrique en fonction du temps de séjour dans le réacteur.

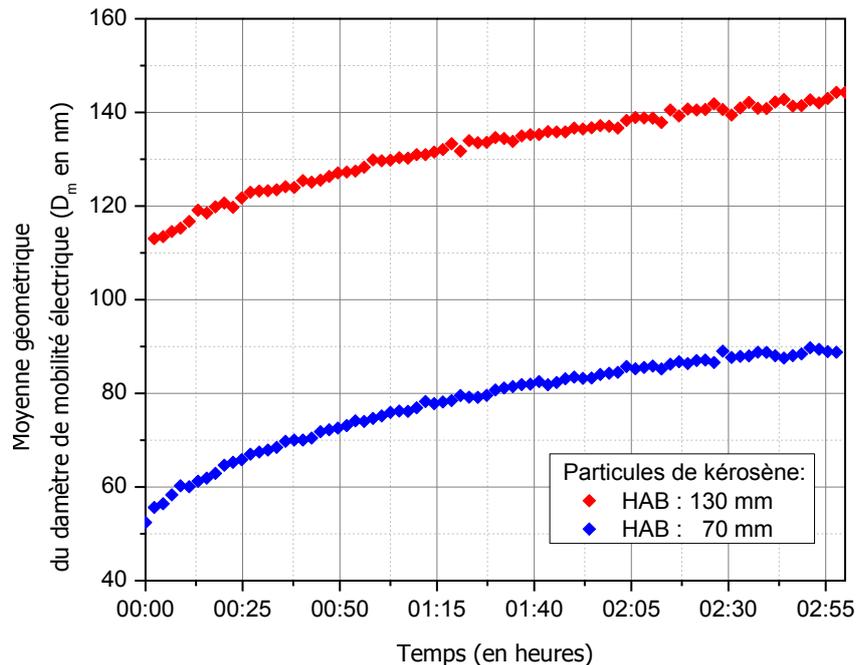


Figure V.2: Coagulation des suies kérosène issue de prélèvements à deux HAB (130 et 70 mm).

On constate un accroissement en taille de l'aérosol, quelle que soit la hauteur de prélèvements de l'aérosol. Le déplacement de la distribution en taille de l'aérosol rend compte du phénomène de coagulation qui s'accompagne d'une diminution de la concentration particulaire dans le réacteur. Les Figure V.3 et Figure V.4 présentent l'évolution de la

concentration en nombre de particules de suies kérosène (corrigée et non corrigée de la dilution) en fonction du temps de séjour des suies dans le réacteur.

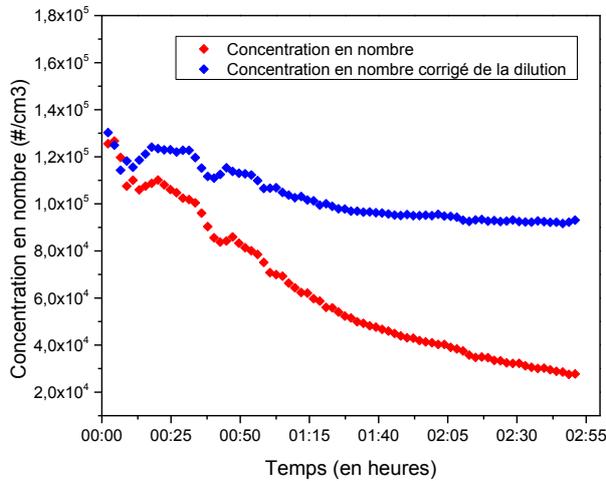


Figure V.3: Évolution de la concentration totale de l'aérosol de suies kérosène dans le réacteur (prélèvement à une HAB de 70 mm).

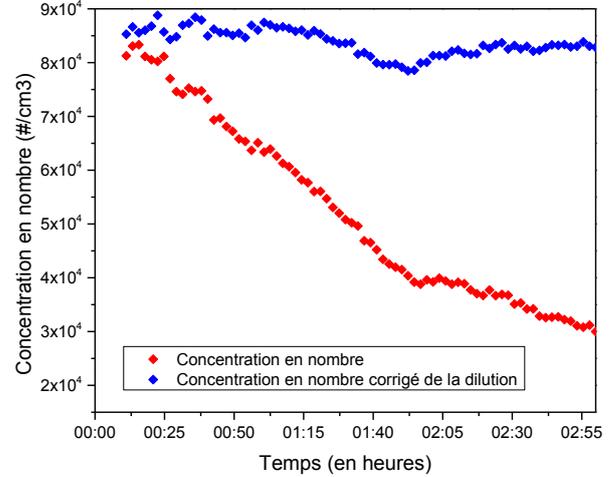


Figure V.4: Évolution de la concentration totale de l'aérosol de suies kérosène dans le réacteur (prélèvement à une HAB de 130 mm).

On observe une diminution de la concentration totale (corrigée de la dilution) avec le temps de séjour des suies dans le réacteur.

Tableau V.2 : Évolution de la concentration en particules dans le réacteur de laboratoire.

| <i>Hauteur<br/>au brûleur (mm)</i> | <i>Concentration initiale (#.cm<sup>-3</sup>)</i> | <i>Concentration finale<br/>corrigée de la dilution (#.cm<sup>-3</sup>)</i> | <i>Écart (%)</i> |
|------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 70                                 | 1,27×10 <sup>5</sup>                              | 9,3×10 <sup>4</sup>                                                         | 25               |
| 130                                | 8,9×10 <sup>4</sup>                               | 8,3×10 <sup>4</sup>                                                         | 5                |

Le Tableau V.2 montre une tendance similaire pour les deux prélèvements, néanmoins on remarque que l'écart (en %) de concentration au cours du temps est moins important pour une HAB de 130 mm. Il semblerait que les pertes et la coagulation des particules soient plus faibles pour cette hauteur de prélèvement. A cette hauteur la concentration des suies prélevées est inférieure de 30% à celle à 70 mm. Or lorsque la concentration en particules augmente, la probabilité de collision entre les particules et donc la coagulation augmente. Ceci pourrait expliquer en partie la diminution plus importante des particules à 70 mm.

Dans ce volet, nous avons étudié l'évolution de la granulométrie de l'aérosol de suies dans le réacteur de laboratoire. Nous avons constaté que l'aérosol est sujet à la coagulation et aux pertes. L'étude du vieillissement atmosphérique des suies nécessite l'ajout d'oxydant

(l'ozone) dans le réacteur. Nous avons donc évalué l'impact de l'oxydant sur la granulométrie des particules de suies kérosène selon une méthode analogue à celle utilisée précédemment.

### 1.1.3 Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies en présence d'un oxydant.

Pour réaliser cette expérience, les suies kérosène (HAB = 130 mm) sont injectées dans le réacteur contenant un mélange  $N_2/O_3$  avec une concentration de 1,2 ppm d'ozone. La procédure d'injection des suies et de l'ozone est détaillée dans le **Chapitre 3.7.2**. La granulométrie est enregistrée pendant un temps de séjour des particules de deux heures. La Figure V.5 présente l'évolution de la granulométrie de l'aérosol de kérosène pour les deux injections de suies kérosène.

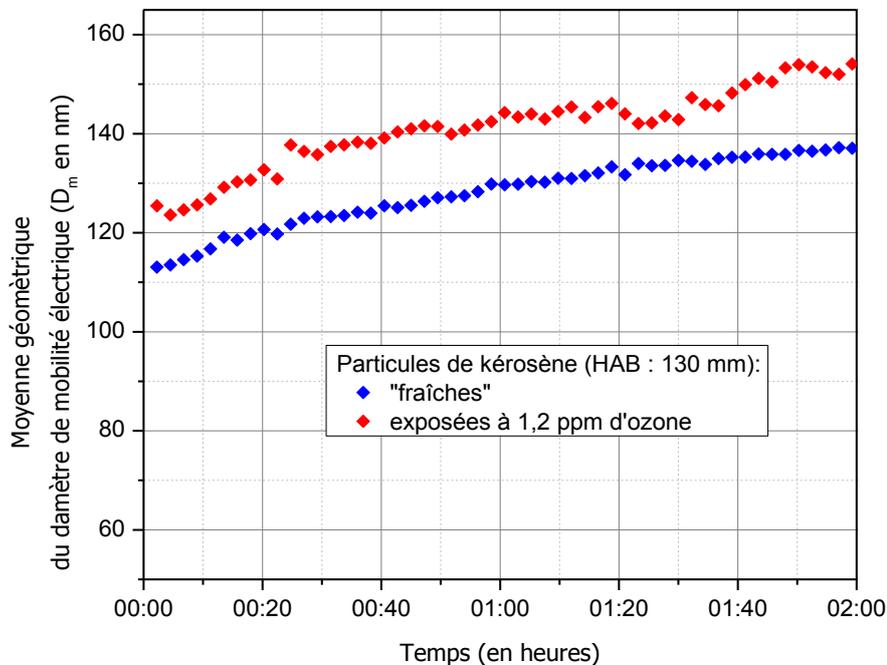


Figure V.5: Évolution de la coagulation pour des prélèvements de suies kérosène à une HAB de 130 mm (bleu : suies kérosène « fraîches », rouge : suies kérosènes exposées à l'ozone).

On remarque que la distribution granulométrique des suies fraîches et celles des suies exposées à l'ozone suivent la même tendance, malgré une moyenne géométrique du diamètre de mobilité supérieure à celle des suies fraîches. La différence de concentration entre les deux expériences peut expliquer la différence de coagulation entre les deux acquisitions. En effet, la concentration des suies kérosène injectées dans le réacteur de laboratoire est de  $8,43 \times 10^4 \text{ #.cm}^{-3}$  pour les suies fraîches et de  $1,25 \times 10^5 \text{ #.cm}^{-3}$  pour les suies exposées à l'ozone. Ce qui représente une différence de 35% entre les deux injections de suies.

#### **1.1.4 Discussion**

Dans notre étude, l'effet de la coagulation ne semble pas dépendre de la maturité de la suie (hauteur de prélèvement) où de la présence d'un oxydant. La coagulation dépend essentiellement de la concentration des suies et leur diamètre dans le réacteur et augmente avec la concentration en nombre de particules. Des modèles numériques rendent compte de l'augmentation de la distribution en taille de l'aérosol de suie en fonction du temps de résidence [10]–[12]. Un travail est en cours avec J.Yon du CORIA pour simuler la modification de la distribution granulométrique avec le temps de séjour et s'appuyant sur un code récemment développé [13]. Les premiers résultats tendent à confirmer que les effets observés dépendent essentiellement de la concentration initiale des suies et non de la présence de l'ozone.

### **1.2 Influence de l'ozone sur les propriétés hygroscopiques des suies fraîches de kérosène.**

Dans le but d'étudier l'impact du vieillissement atmosphérique des suies kérosène sur les propriétés hygroscopiques, une série d'expériences est réalisée en exposant les suies à l'ozone en faisant varier différents paramètres :

- la taille des particules kérosène,
- le temps d'exposition de l'ozone aux suies kérosène,
- la maturité des suies (la hauteur de prélèvement au brûleur).

La fraction activée des suies kérosène est évaluée pour l'ensemble de ces paramètres.

#### **1.2.1 Influence du temps d'exposition à l'ozone**

Les suies sont prélevées à une HAB de 130 mm. Pour réaliser cette expérience, les suies kérosènes sont injectées dans le réacteur de laboratoire contenant une concentration initiale de 1.2 ppm d'ozone. Le protocole de l'expérience est décrit dans le chronogramme (**Chapitre 3.7.2**). L'étude est réalisée avec des particules de suie kérosène dont le diamètre de mobilité électrique est de 150 nm et 300 nm.

### 1.2.1.1 Courbes d'activation des suies kérosène en fonction de l'exposition à l'ozone.

Le diamètre de mobilité électrique sélectionné des particules de suies kérosène est 150 nm. L'aérosol de suies kérosène est exposé à une gamme de sursaturation croissante entre 0,2 et 1,8 % de sursaturation. La Figure V.6 présente des courbes d'activation des particules de suies kérosène de 150 nm pour différentes expositions à l'ozone. On rappelle que l'exposition est le produit entre la concentration moyenne en ozone et le temps d'exposition des particules de suies avec l'oxydant entre l'instant de mise en contact et l'instant où est mesurée la sursaturation critique (**Chapitre 1.3.2**).

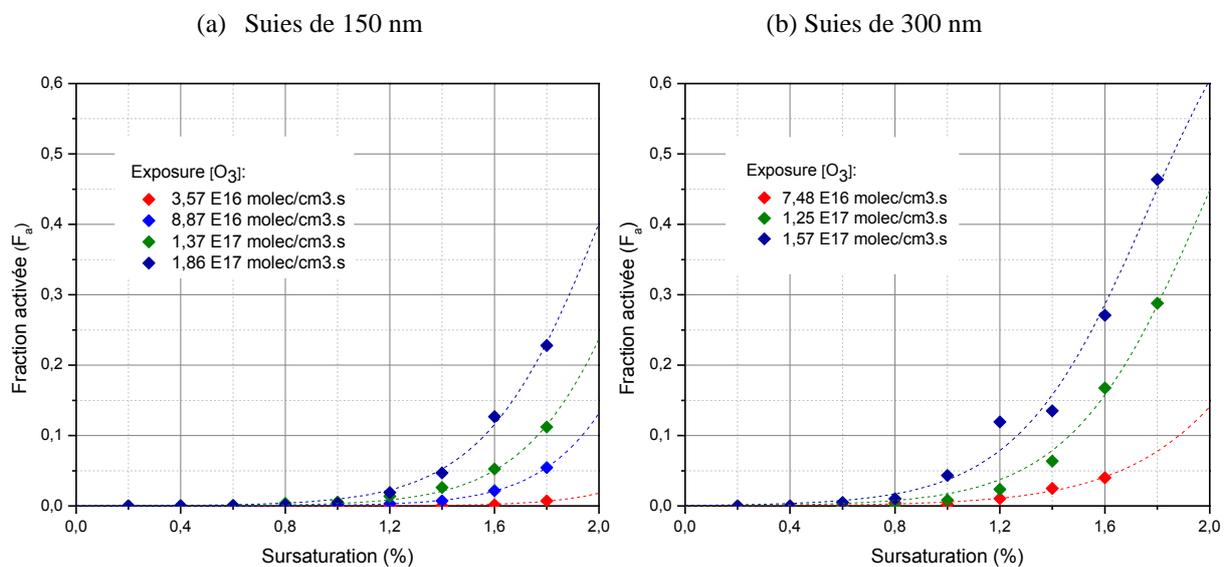


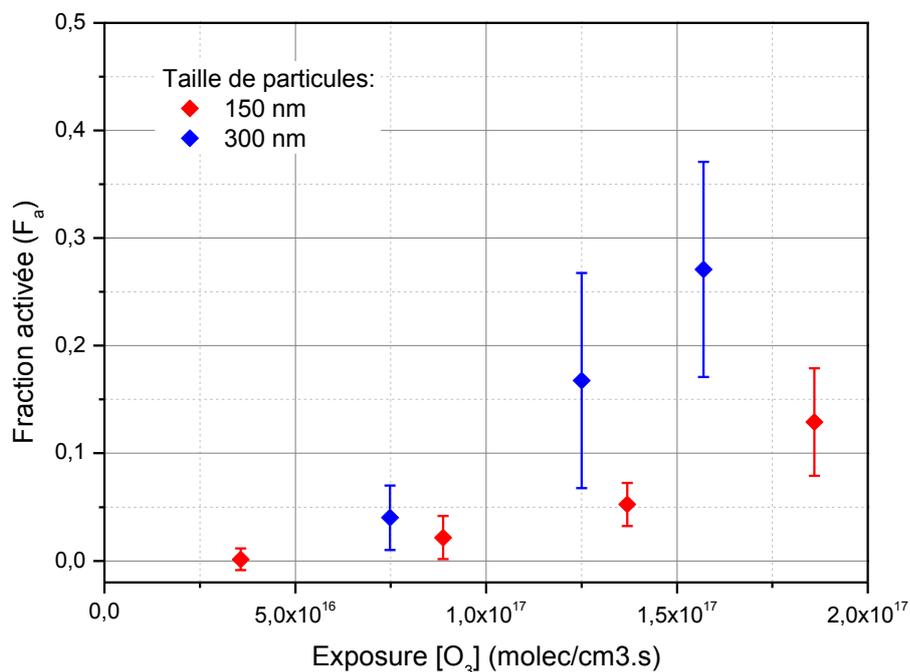
Figure V.6: Évolution de l'activation des suies kérosène de 150 et 300 nm pour différentes expositions à l'ozone (HAB : 130 mm).

On remarque que l'activation des suies kérosène de 150 et 300 nm est plus importante pour des temps d'exposition à l'ozone croissants. Dans le **Chapitre 4**, nous avons constaté que les suies kérosène possédaient une faible affinité avec l'eau, la fraction activée des suies fraîches de kérosène est de l'ordre de  $10^{-2}$ . Celle-ci est augmentée après l'exposition de ces mêmes suies avec l'ozone, pour atteindre une fraction activée de 0,5 dans le cas le plus favorable.

### 1.2.1.2 Évolution de la fraction activée en fonction de l'exposition à l'ozone.

Il s'agit ici de comparer la fraction activée des suies kérosène pour différentes expositions à l'ozone. La comparaison de la fraction activée des particules de 150 et 300 nm est réalisée pour une sursaturation de 1,6%. L'incertitude est estimée en évaluant l'écart type de la fraction activée sur le temps d'acquisition. La procédure d'acquisition est décrite dans le

**Chapitre 3.6.3.** La Figure V.7 présente l'évolution de la fraction activée à une sursaturation de 1,6% des particules de suie kérosène en fonction de l'exposition à l'ozone.



**Figure V.7 :** Évolution de la fraction activée des particules de suies kérosène (150 et 300 nm) en fonction de l'exposition à l'ozone (Sursaturation fixée à 1,6%), les barres d'incertitudes correspondent aux écarts des mesures de  $N_{CCN}$  pendant l'acquisition (Chapitre 3.6.3).

Pour une sursaturation de 1,6%, la fraction activée des suies kérosène de 150 nm de diamètre de mobilité électrique atteint 0,13 pour une exposition à l'ozone de  $1,86 \times 10^{17}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s. La fraction activée des suies fraîches est de  $2 \times 10^{-2}$  (Chapitre 4.2.3). L'oxydation des particules favorise donc sensiblement l'activité hygroscopique des particules de suie kérosène. On observe la même tendance pour les suies de 300 nm. Après une exposition à l'ozone de  $1,57 \times 10^{17}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s, la fraction activée atteint 0,26. Malgré les incertitudes, une tendance se dessine, la fraction activée des suies de 300 nm est légèrement supérieure à celle des suies de 150 nm. L'augmentation du diamètre des particules de suie favorise alors la nucléation hétérogène des gouttelettes d'eau.

### 1.2.1.3 Évolution de la sursaturation critique en fonction de l'exposition à l'ozone.

Nous évaluons la sursaturation critique des particules de suie kérosène pour les différents temps d'exposition à l'ozone en appliquant la procédure décrite dans le Chapitre 2.3.7. La sursaturation critique de ces suies est retenue comme référence pour évaluer l'influence de l'exposition à l'ozone sur la sursaturation critique. La Figure V.8 présente l'évolution de la

sursaturation critique des suies kérosène de 150 et de 300 nm en fonction de l'exposition à l'ozone. Celle-ci diminue pour des temps d'expositions à l'ozone croissants.

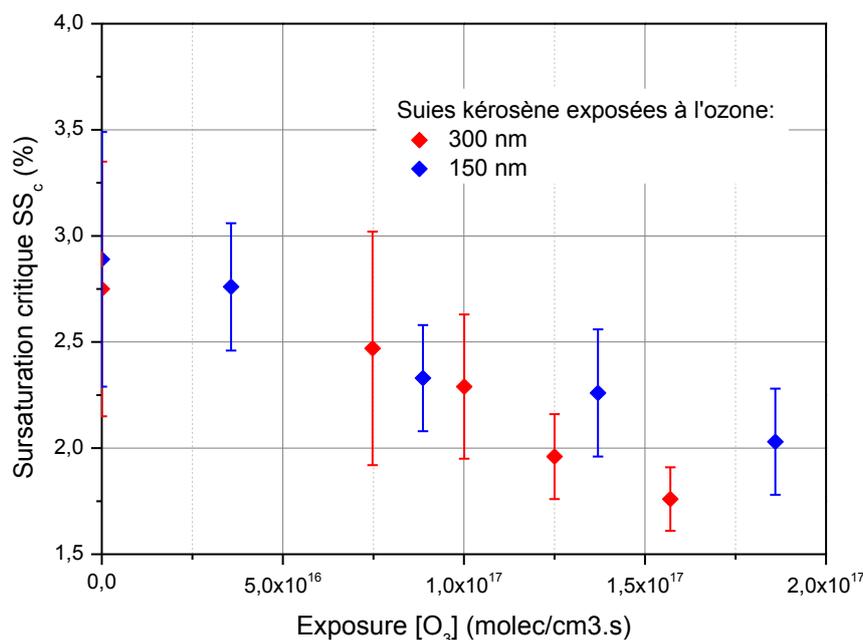


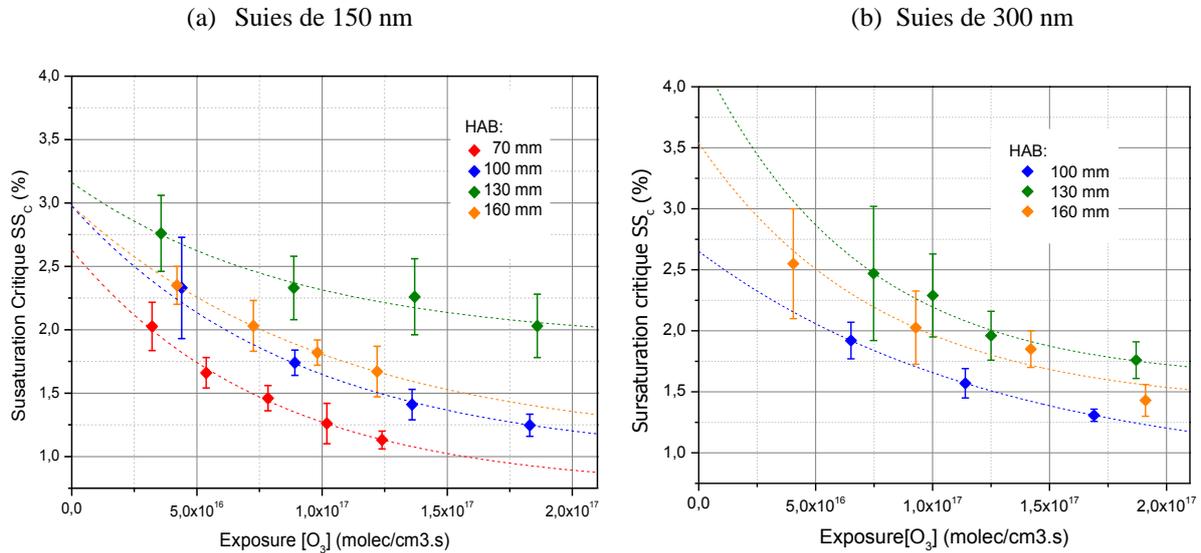
Figure V.8: Évolution de la sursaturation critique des suies kérosène de 150 et 300 nm de diamètre de mobilité électrique (HAB: 130 mm) en fonction de l'exposition à l'ozone.

La sursaturation critique estimée pour des suies kérosène « fraîche » est de 2,7% (Chapitre 4). Après une exposition à l'ozone de  $1,86 \times 10^{17}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s, la sursaturation critique est de  $2,0 \pm 0,25$  %. Cette tendance confirme le fait que l'oxydation des suies kérosène en présence d'ozone favorise la nucléation hétérogène des gouttelettes d'eau. Par contre, il est difficile d'évaluer l'influence de la taille des suies kérosène sur la sursaturation critique compte-tenu de l'incertitude associée à la détermination de la SSc.

### 1.2.2 Influence de la maturité des suies.

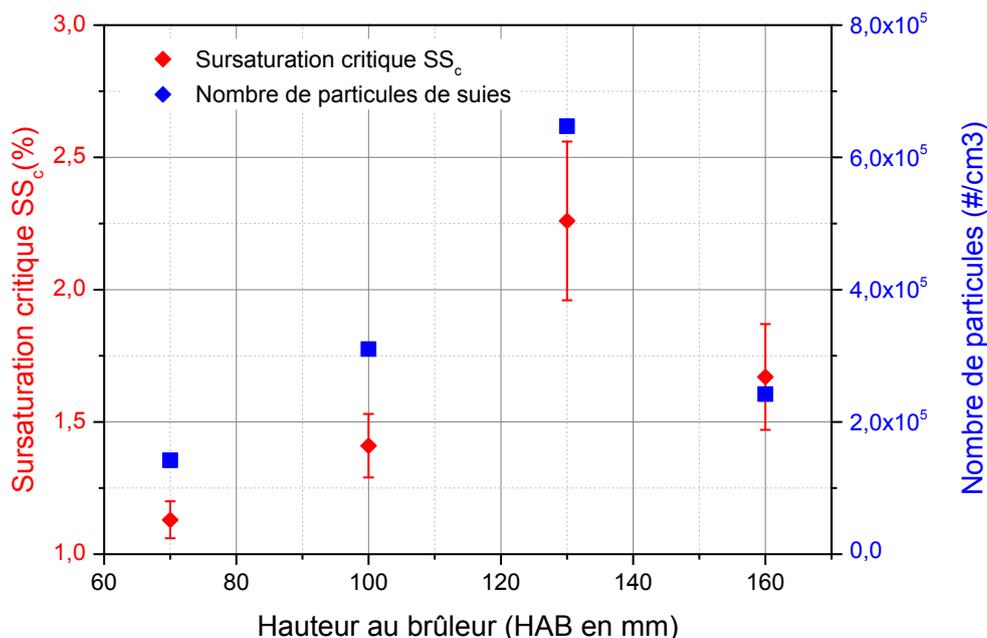
Il s'agit ici d'évaluer l'influence de la maturité des suies sur leur activité hygroscopique. Pour évaluer l'influence de ce paramètre, la flamme de kérosène est sondée à différentes hauteurs au brûleur (Chapitre 4.2.1.2.2). Les hauteurs de prélèvements ciblés sont 70, 100, 130 et 160 mm. Les suies prélevées pour ces quatre HAB sont exposées à l'ozone dans le réacteur. L'évaluation de la fraction activée des suies oxydées issues des quatre HAB différentes est réalisée pour les tailles de 150 et 300 nm.

L'expérience conduit à déterminer la sursaturation critique des particules de suies kérosène de 150 et de 300 nm de diamètre de mobilité électrique en fonction de l'exposition à l'ozone et de la hauteur au brûleur. La Figure V.9 présente les résultats pour les tailles des suies kérosène de 150 et 300 nm.



**Figure V.9:** Évolution de la sursaturation critique en fonction de la hauteur au brûleur (HAB) pour différentes expositions à l'ozone, la taille des suies kérosène sélectionnées est 150 nm (gauche) et 300 nm (droite). Les barres d'incertitudes correspondent aux écarts des mesures de  $N_{CCN}$  pendant l'acquisition (Chapitre 3.6.3).

La Figure V.9 montre que la sursaturation critique diminue en fonction de l'exposition à l'ozone. Cette tendance est observée pour les quatre hauteurs de prélèvements. Notons qu'il n'y avait pas de particule de 300 nm pour une HAB de 70 mm. Pour une exposition similaire, on constate une dépendance de la sursaturation critique en fonction de la hauteur de prélèvements, autrement dit en fonction de la maturité des suies. Un profil de la sursaturation critique des suies kérosène oxydées en fonction de la hauteur au brûleur est présenté Figure V.10. Nous avons également reporté le profil du nombre de particules mesuré par le SMPS. Il est intéressant de constater que l'affinité des suies avec l'eau est la plus faible au pic de concentration des suies c'est-à-dire pour les suies les plus matures dans la flamme de diffusion étudiée [14]. L'affinité est plus importante pour les suies jeunes (70 mm) ou partiellement oxydées (160 mm).



**Figure V.10: Profil de sursaturation critique et du nombre de particules de suie en fonction de la hauteur au brûleur des suies kérosène oxydées (150 nm) à une exposition à l'ozone de  $1,3 \times 10^{17} \pm 1 \times 10^{16}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s.**

L'exposition des particules de suies kérosène à l'ozone favorise ainsi l'affinité de ces suies avec l'eau, la fraction activée des suies augmente et donc la sursaturation décroît en fonction de l'exposition à l'ozone (Figure V.7 et Figure V.8). Nous avons vu dans le **Chapitre 4** que la sursaturation critique des suies fraîches de kérosène est de 2,7%, prouvant que ces suies possèdent une très faible affinité avec l'eau. En présence d'ozone la sursaturation critique de suies prélevées à une HAB de 130 mm diminue pour atteindre des valeurs voisines de 2 % de sursaturation critique pour une exposition de  $1,86 \times 10^{17}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s. Dans ces conditions, la nucléation hétérogène des gouttelettes d'eau en condition de sursaturation est alors favorisée par rapport aux suies fraîches de kérosène. Il est difficile d'évaluer l'influence de la taille (150 et 300 nm) sur la sursaturation critique de suies kérosène en présence d'ozone. En effet les incertitudes liées à la détermination de la sursaturation critique ne permettent pas de conclure.

## 2 Étude du vieillissement des propriétés hygroscopiques des suies en chambre de simulation atmosphérique CESAM.

Le vieillissement des suies a été étudié également en chambre de simulation atmosphérique (CESAM) du laboratoire LISA à Créteil. Dans cette étude, l'équipement du PC2A (brûleur, sonde, SMPS CCNc) a été couplé à CESAM. Une description de la chambre est réalisée dans le **Chapitre 3.7.3**. L'injection des suies dans la chambre de simulation atmosphérique est effectuée via la sonde de prélèvement (**Chapitre 3.3.2**). Un grand nombre de mesures physiques et chimiques ont été effectuées. Dans ce manuscrit, nous nous focaliserons sur les propriétés hygroscopiques en condition de sursaturation en humidité.

### 2.1 Protocole de l'étude du vieillissement atmosphérique des suies dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM.

Le dispositif expérimental déployé autour de la chambre CESAM pour étudier les propriétés hygroscopiques est présenté Figure V.11.

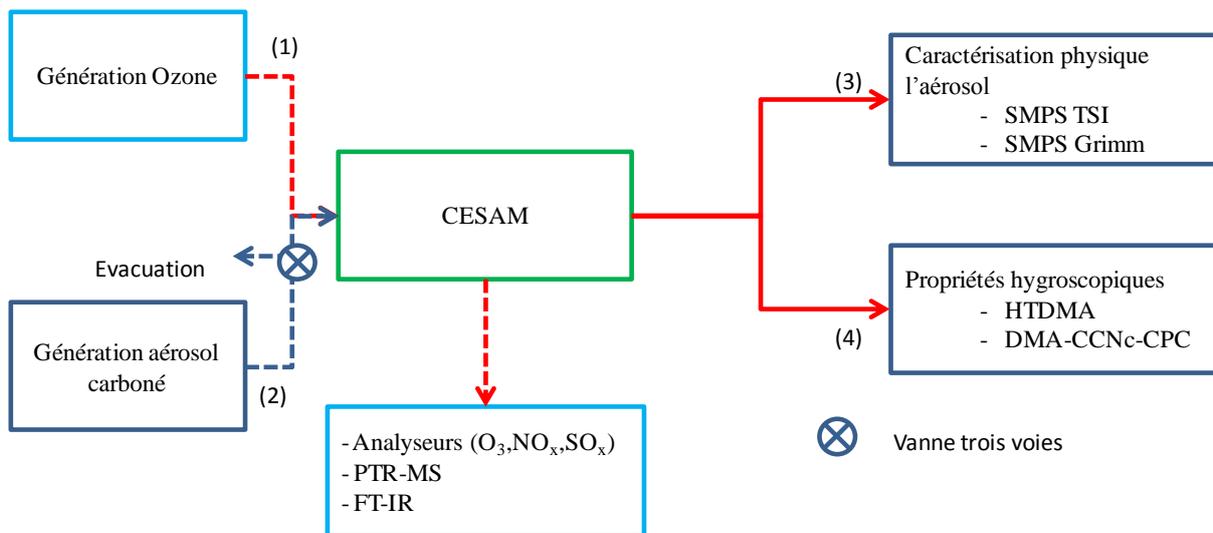
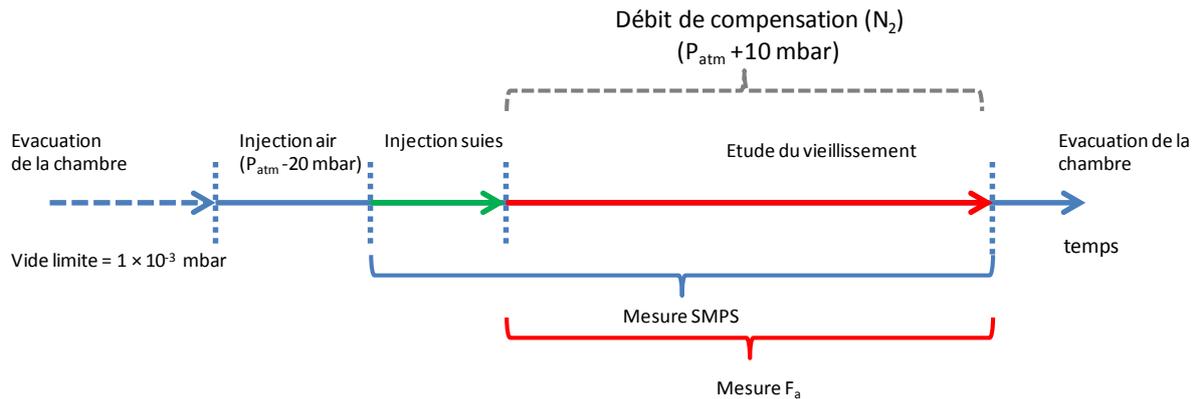


Figure V.11: Dispositif expérimental de l'étude du vieillissement atmosphérique.

L'injection des suies est réalisée en suivant un protocole identique à celui de l'expérience avec le réacteur de laboratoire, **Section 1 et 2** de ce chapitre. En fonctionnement normal, la chambre CESAM est placée en légère surpression pour éviter des entrées d'air lors des manipulations. Une problématique se pose, l'injection des suies avec la sonde s'effectue dans un volume en dépression par rapport à la pression atmosphérique. La stratégie adoptée pour l'injection est de placer la chambre de simulation atmosphérique en dépression (20 mbar par rapport à l'atmosphère) lors de l'injection des suies. Une fois l'injection faite, la pression est

réajustée en permanence pour obtenir une pression de 15 mbar supérieure à la pression atmosphérique. La sonde (débit de dilution de  $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $\Delta P$  de 20 mbar) est connectée à la chambre CESAM par l'intermédiaire d'une vanne trois voies. Un dénudeur est disposé entre la microsonde et CESAM. La hauteur de prélèvement des suies est fixée à une HAB de 130 mm pour l'étude du vieillissement des suies dans la chambre à CESAM. La Figure V.12 présente le chronogramme de l'expérience, il comprend les étapes de préparation de l'expérience, l'expérience et le nettoyage de la chambre.



**Figure V.12: Chronogramme du déroulement de l'étude du vieillissement atmosphérique des suies en chambre de simulation atmosphérique CESAM.**

À ce stade, le débit d'azote de la sonde est ajusté, la vanne trois voies est sur la position menant le prélèvement vers l'évacuation. Après quelques minutes de fonctionnement, la vanne est basculée pour injecter les suies dans la chambre CESAM. Le temps d'injection dans la chambre CESAM est de 8 minutes, un contrôle de la granulométrie est effectué lors de l'injection. Une fois l'injection terminée, la vanne trois voies est basculée vers l'évacuation. La pression dans la chambre CESAM est réajustée à une pression de 15 mbar au-dessus de la pression atmosphérique. L'ensemble des expériences est réalisé en maintenant cette surpression. La procédure d'injection mise en place permet d'effectuer aisément l'injection des particules de suies dans CESAM. Le Tableau V.3 montre la répétabilité de l'injection des suies dans la chambre CESAM.

**Tableau V.3: Concentration en nombre des suies kérosène injectées dans CESAM.**

| <i>Expériences</i> | <i>Concentration injectée (#.cm<sup>-3</sup>)</i> | <i>Mode (nm)</i> | <i>σ</i> |
|--------------------|---------------------------------------------------|------------------|----------|
| <b>03/09/2015</b>  | $9,30 \times 10^4$                                | 115,3            | 1,72     |
| <b>07/09/2015</b>  | $8,37 \times 10^4$                                | 116,9            | 1,72     |
| <b>08/09/2015</b>  | $1,35 \times 10^5$                                | 105,6            | 1,70     |
| <b>08/09/2015</b>  | $1,28 \times 10^5$                                | 115,2            | 1,66     |
| <b>09/09/2015</b>  | $9,33 \times 10^4$                                | 112,2            | 1,71     |

La concentration en nombre de particules de suies kérosène injectées dans la chambre CESAM varie entre  $8,37 \times 10^4$  et  $1,35 \times 10^5$  #.cm<sup>-3</sup>. Les distributions granulométriques sont centrées autour du même mode, quelle que soit l'injection considérée. Le protocole d'injection des suies avec la sonde permet donc d'introduire un aérosol de suies dans CESAM de manière répétable. Le débit de pompage de chacun des instruments connectés à CESAM est compensé en permanence afin d'assurer une surpression constante dans CESAM. Les résultats présentés dans le chapitre sont tous corrigés de cette dilution.

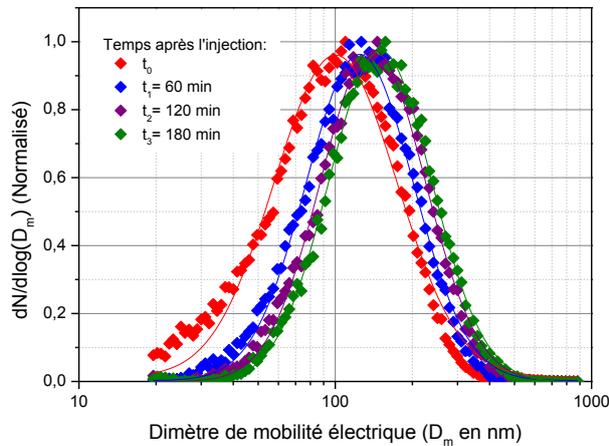
## **2.2 Caractérisation granulométrique des suies.**

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'aérosol carboné au cours du temps dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM en présence ou non d'ozone.

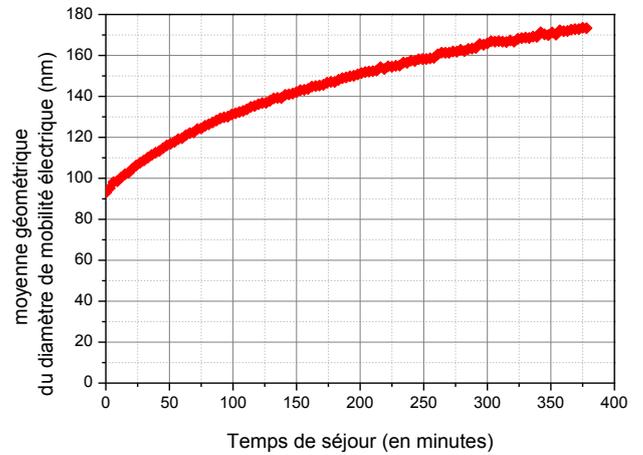
### **2.2.1 Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies.**

L'aérosol de suies kérosène injecté dans CESAM est sujet à la coagulation. Comme il a été mentionné dans la **Section 1** de ce chapitre, la coagulation se matérialise par une augmentation du mode de la distribution granulométrique et une diminution de la concentration totale. La Figure V.13 présente les distributions granulométriques des suies kérosène dans la chambre de simulation atmosphérique, lors de l'injection, une, deux et trois heures après l'injection de l'aérosol dans CESAM.

La Figure V.14 présente l'évolution de la moyenne géométrique de la distribution granulométrique en fonction du temps de séjour dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM.



**Figure V.13 :** Distributions granulométriques des suies kérosène injectées dans CESAM (HAB = 130 mm), pour différents temps de séjour des suies.



**Figure V.14 :** Évolution de la moyenne géométrique de la distribution granulométrique des suies kérosène en fonction du temps de séjour dans CESAM.

La Figure V.13 et la Figure V.14 montrent les suies sont effectivement sujet à la coagulation dans la chambre CESAM. Le mode de la distribution est centré sur un diamètre de mobilité électrique de 110 nm lors de l'injection pour atteindre un mode centré sur 163 nm, trois heures après l'injection des suies dans la chambre de simulation atmosphérique (Figure V.13).

### 2.2.2 Influence du temps de séjour sur la granulométrie des suies en présence d'un oxydant.

Nous nous sommes intéressés à l'impact de l'ozone sur l'évolution de la granulométrie des suies. Pour réaliser cette expérience, les suies kérosène (HAB = 130 mm) sont injectées dans la chambre CESAM avec une concentration de 1,2 ppm d'ozone. La Figure V.15 présente l'évolution de la granulométrie de l'aérosol de kérosène pour les deux injections de suies kérosène.

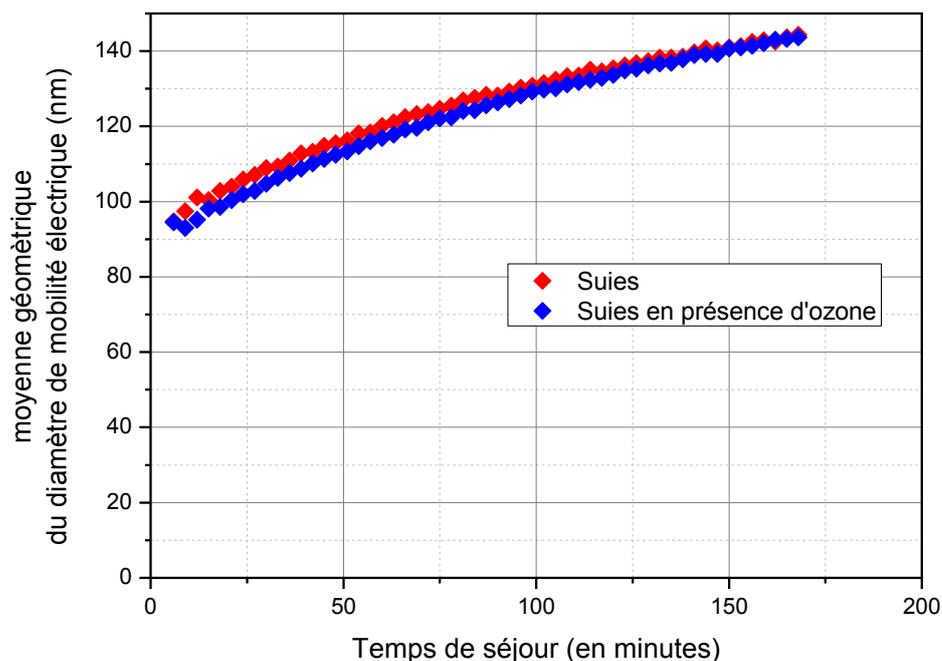


Figure V.15 : Évolution de la coagulation pour des prélèvements de suies kérosène à une HAB de 130 mm (rouge : suies kérosène « fraîches », bleu : suies kérosènes exposées à 1,2 ppm d'ozone).

On remarque que l'évolution de la distribution granulométrique des suies fraîches et celles des suies exposées à l'ozone suivent la même tendance dans la chambre CESAM. Ce résultat est cohérent avec la tendance observée avec les expériences réalisées dans le réacteur de 50 litres (Section 1.1.3). La présence de l'ozone n'impacte pas la coagulation des suies.

### 2.3 Propriétés hygroscopiques.

Une série d'expériences est réalisée dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM pour simuler le vieillissement des suies. Les propriétés hygroscopiques des suies kérosène ont été étudiées pour les quatre situations suivantes :

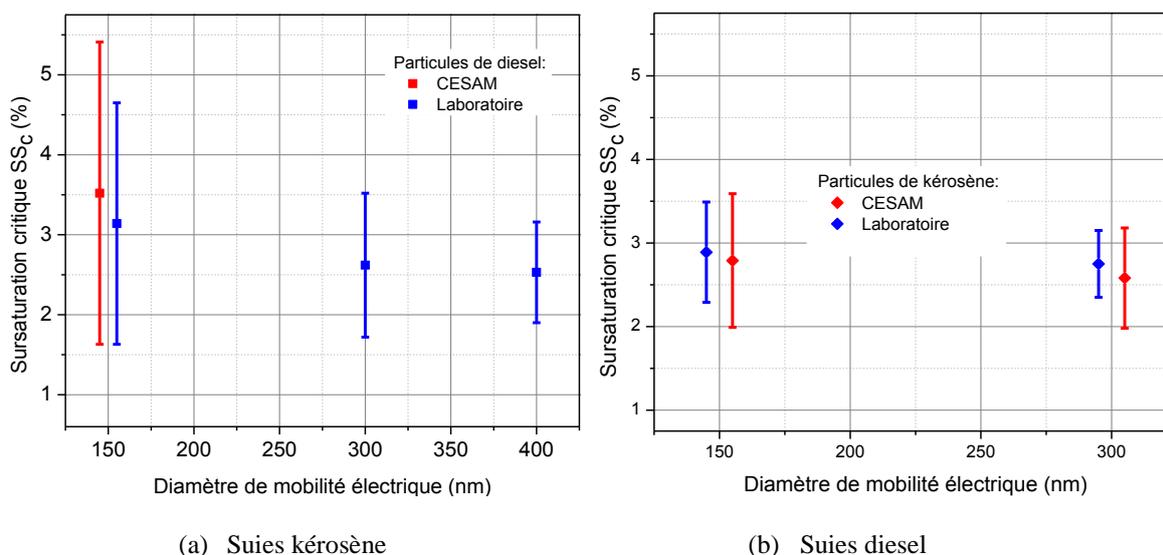
- Aucun forçage,
- Exposition à l'ozone,
- Exposition aux UV,
- Exposition au radical OH.

La fraction activée des suies kérosène est évaluée pour l'ensemble de ces vieillissements. Enfin une comparaison avec les suies formées dans la flamme de diesel est effectuée pour l'exposition des suies au radical OH.

### 2.3.1 Études des suies fraîches en chambre de simulation atmosphérique CESAM.

Nous présentons ici une étude comparative des propriétés hygroscopiques des suies fraîches (diesel et kérosène) effectuées au PC2A avec le dispositif de prélèvement muni de la microsonde (**Chapitre 3.3.2**) et de ces mêmes suies fraîches injectées dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM. Les courbes d'activation des suies fraîches sont enregistrées juste après la fin de l'injection des suies dans la chambre CESAM.

La Figure V.16 montre les valeurs de la sursaturation critique ( $SS_c$ ) mesurée pour des suies fraîches de kérosène dans la chambre CESAM. Nous avons reporté dans cette figure les valeurs correspondantes mesurées au PC2A et reporté dans le **Chapitre 4**. La sursaturation critique des suies kérosène (150 et 300 nm) et diesel (150 nm) est estimée pour les différentes tailles juste après l'injection des suies dans la chambre atmosphérique.



**Figure V.16:** Évolution de la sursaturation critique des suies kérosène et diesel issues des deux études (étude en laboratoire et étude CESAM). Les tailles des suies sélectionnées sont 150; 300 et 400 nm. Les points de même taille sont séparés sur la figure pour plus de clarté.

La sursaturation critique des suies fraîches de diesel et kérosène est identique aux incertitudes près pour les deux expériences mises en œuvre. Cet accord permettra de faire des intercomparaisons entre les expériences réalisées au PC2A et celles réalisées dans CESAM. Un des grands avantages de CESAM est en effet le très grand volume qui limite la contribution des pertes aux parois comparativement au volume du réacteur du PC2A. Le Tableau V.4 présente la comparaison entre le réacteur de laboratoire et la chambre de simulation atmosphérique CESAM.

Tableau V.4: Comparaison des différents dispositifs.

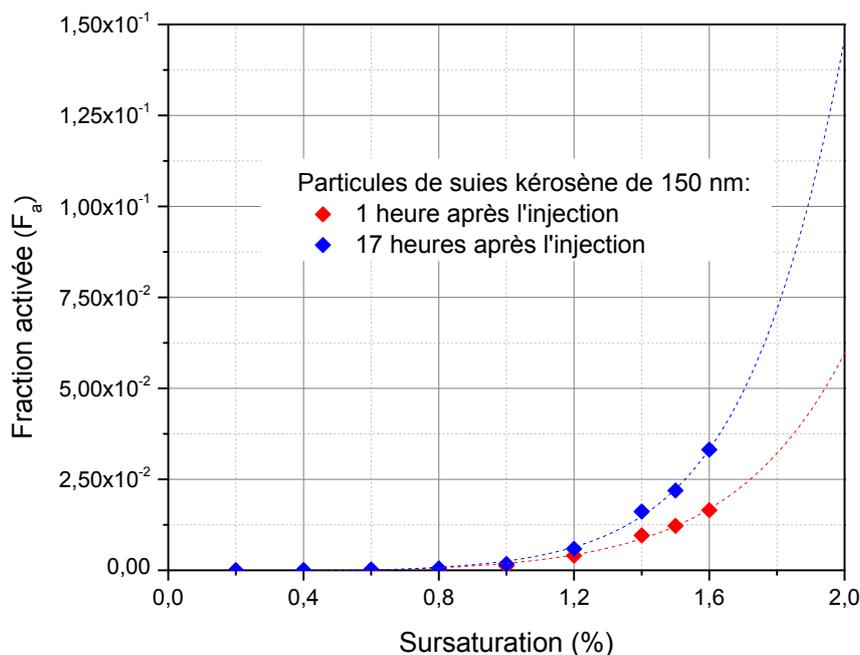
|                                     | <i>Réacteur laboratoire (PC2A)</i> | <i>CESAM (LISA) [15]</i>          |
|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Volume</b>                       | $5 \times 10^{-2} \text{ m}^3$     | 4,2 m <sup>3</sup>                |
| <b>Rapport S/V</b>                  | 16 m <sup>-1</sup>                 | 4,3 m <sup>-1</sup>               |
| <b>Matériaux du réacteur</b>        | Verre                              | acier inoxydable                  |
| <b>Système d'homogénéisation</b>    | aucun                              | oui                               |
| <b>Vieillessement atmosphérique</b> | Ozone                              | radical OH, ozone, irradiation UV |

Le réacteur du PC2A présente l'avantage d'être moins long à mettre en œuvre pour la réalisation des expériences avec l'ozone. L'évacuation du réacteur est rapide offrant la possibilité d'enchaîner facilement plusieurs mesures pour des conditions expérimentales différentes. La chambre de simulation atmosphérique CESAM présente d'autres avantages permettant d'effectuer une étude exhaustive du vieillissement atmosphérique des aérosols avec une grande variété d'oxydants. De nombreux instruments connectés à la chambre permettent des diagnostics optiques *in situ* ou des analyses nécessitant un prélèvement. Le volume très important du réacteur permet d'une part d'avoir un temps de résidence très long pour l'aérosol et d'autre part un taux de dilution faible et toujours mesuré quelque soit le débit total prélevé par l'instrumentation [15], [16].

L'impact du vieillissement atmosphérique des suies sur les propriétés hygroscopiques sera évalué en étudiant l'évolution de la sursaturation critique par rapport à celle établie pour les suies fraîches prélevées avec la microsonde dans les flammes des suies kérosène et diesel.

### 2.3.2 Influence du temps de résidence et de la coagulation sur les propriétés hygroscopiques.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution des courbes d'activation des suies kérosène de 150 nm de diamètre de mobilité électrique en fonction du temps de résidence dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM remplie d'air synthétique, 1 heure et 17 heures après l'injection. La Figure V.17 présente l'évolution de la courbe d'activation pour ces deux temps de résidence.



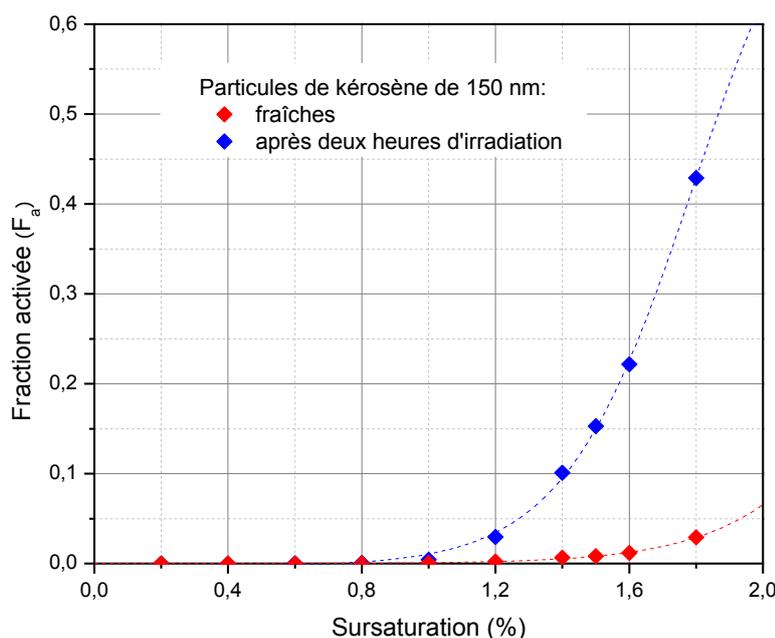
**Figure V.17:** Évolution des courbes d'activation des suies kérosène de 150 nm pour différents temps de résidence dans CESAM (HAB = 130 mm).

La Figure V.17 montre une faible augmentation de l'activation des suies kérosène après un temps de résidence de 17 heures dans la chambre CESAM. La sursaturation critique estimée est de  $2,7 \pm 0,8$  % après un temps de résidence d'une heure pour atteindre une sursaturation critique de  $2,3 \pm 0,5$  % pour un temps de résidence de 17 heures. Rappelons que la sursaturation critique des suies kérosène fraîches est de 2,7% (**Chapitre 4**). La sursaturation critique des suies kérosène diminue donc en fonction du temps de séjour dans CESAM. Compte tenu de l'incertitude liée à l'estimation de la sursaturation critique, on ne peut pas conclure sur l'effet du temps de séjour dans une atmosphère composée d'air synthétique et pour des temps de séjour de quelques heures. Kotzick et al. [9] ont également fait ce constat pour des particules de carbone pur et des particules de carbone où un composé hydrophobe (un HAP) est déposé. La sursaturation critique de ces deux natures de particules diminue légèrement en fonction du temps de séjour dans la chambre atmosphérique.

La coagulation et le temps de résidence ne présentent pas d'impact significatif sur la sursaturation critique des suies (**Section 3.2**). Dans le cadre de cette étude, les expériences de vieillissement (irradiation UV, exposition à l'ozone et au radical OH) sont réalisées sur une durée de 9 heures. Pour ces temps de vieillissement, nous négligeons l'influence de la coagulation et du temps de résidence sur l'évolution de la sursaturation critique.

### 2.3.3 Influence du rayonnement solaire simulé sur les propriétés hygroscopiques.

Il s'agit ici d'évaluer l'impact de l'irradiation sur l'activité hygroscopique des suies kérosène de 150 nm. L'irradiation est effectuée pour le spectre complet des lampes à xénon (sans la présence des filtres en pyrex de 12 mm). Une description du système d'irradiation est présentée dans le **Chapitre 3.7.3.2**. La Figure V.18 présente l'effet de l'irradiation sur l'activation des suies kérosène.



**Figure V.18: Évolution des courbes d'activation des suies kérosène sous l'effet de l'irradiation des lampes à xénon.**

La Figure V.18 montre une augmentation de l'activation des particules après deux heures d'irradiation. La sursaturation critique estimée pour ce temps d'irradiation est de  $1,8 \pm 0,4\%$ . Tritscher et al. [8] et Wittbom et al. [1] mettent également en avant l'activation progressive des suies diesel en fonction du temps d'exposition aux irradiations en chambre de simulation atmosphérique comme observé dans ce manuscrit pour les suies kérosène. Tritscher obtient une fraction activée des suies diesel (200 nm de mobilité électrique) de 0,5 pour une sursaturation de 1% (temps d'exposition aux UV : environ 1h).

La tendance observée lors de notre étude est cohérente avec celle observée dans la littérature. L'exposition des suies aux UV active progressivement les suies quelle que soit la nature du combustible : diesel [1], [8] et kérosène (cette étude).

### 2.3.4 Influence de l’ozone sur les propriétés hygroscopiques.

Il s’agit ici d’évaluer l’effet de l’ozone sur l’activité hygroscopique des suies kérosène de 150 nm. Pour réaliser cette étude, trois expériences de vieillissement à l’ozone sont comparées. L’exposition des suies kérosène à l’ozone est réalisée juste après l’injection dans la chambre CESAM pour la première expérience (Expérience du 04/09/2015). En ce qui concerne la seconde, l’exposition des suies vis-à-vis de l’ozone débute 17 heures après l’injection des suies (Expérience 07/09/2015). Pour la troisième expérience, les suies sont injectées dans le réacteur de laboratoire du PC2A. Nous avons ici exposé les suies kérosène à une concentration de 1,2 ppm d’ozone pour l’ensemble des expériences. La Figure V.19 présente l’évolution de la sursaturation critique en fonction de l’exposition à l’ozone dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM et dans le réacteur de laboratoire PC2A.

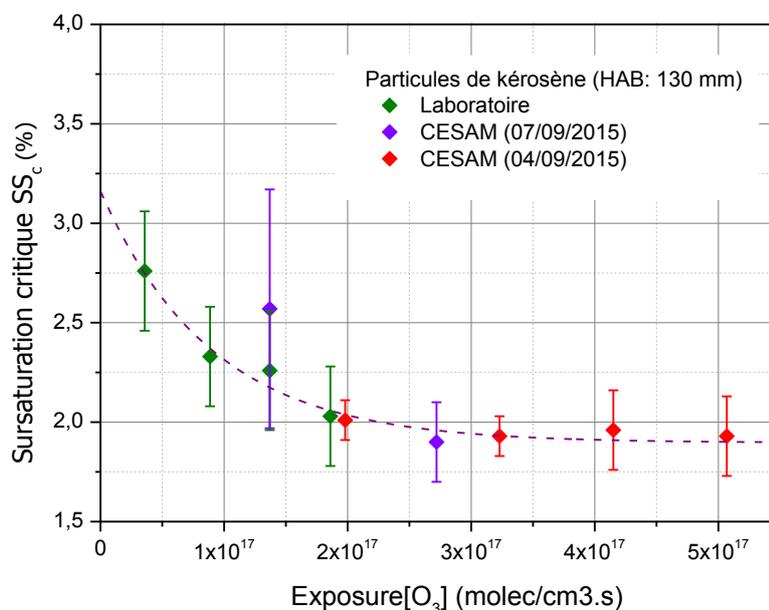


Figure V.19 : Évolution de la sursaturation critique des suies kérosène de 150 nm en fonction de l'exposition à l'ozone pour les expériences réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM et dans le réacteur du PC2A.

La Figure V.19 montre que la sursaturation critique tend à diminuer pour des temps d’exposition à l’ozone croissant, jusqu’à atteindre un palier avoisinant une valeur de sursaturation critique de  $1,90 \pm 0,2\%$ . On remarque une bonne continuité avec les résultats obtenus dans le réacteur PC2A, pour des expositions à l’ozone plus faibles. La sursaturation critique atteint un palier au-delà d’une exposition à l’ozone de  $2,7 \times 10^{17} \text{ molec.cm}^{-3}.\text{s}$ .

L'évaluation de la sursaturation critique des suies kérosène pour les deux expériences dans la chambre CESAM montre que le temps de résidence et la coagulation des suies n'affecte pas la sursaturation critique des suies kérosène oxydées avec l'ozone. L'hypothèse que nous avons réalisée dans la **Section 3.3.2** est vérifiée.

Nos résultats sur le kérosène sont cohérents avec des résultats de la littérature obtenus pour d'autres particules carbonées. Kotzick et al. [9] ont montré que l'exposition des particules de carbone (pur et avec une teneur en BaP) favorise l'activation et implique une diminution de la sursaturation critique en fonction du temps. Plus récemment Lambe et al. [3] ont montré que les particules d'éthylène de 224 nm de diamètre de mobilité électrique présente une fraction activée de 0 pour atteindre 0,5 à une sursaturation de 1,8% après une exposition de  $5,0 \times 10^{16}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s.

A notre connaissance, il s'agit des premières données sur la sursaturation critique des suies kérosène oxydées. Nous avons tenté d'extrapoler ces données de laboratoire dans des conditions réalistes de sursaturation présentes dans l'atmosphère. On peut considérer une atmosphère avec une concentration moyenne en ozone de  $5 \times 10^{11}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s (20 ppb) [17]. L'exposition à l'ozone étudiée dans cette expérience, entre  $1,2 \times 10^{17}$  et  $5 \times 10^{17}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s correspond à un vieillissement compris entre 3 et 12 jours dans l'atmosphère. La sursaturation critique des suies kérosène atteint une valeur de seuil de 1,9% pour un vieillissement des suies de 12 jours dans l'atmosphère. Cependant, la nucléation hétérogène des gouttelettes d'eau sera difficilement amorcée dans des conditions de sursaturation rencontrées dans l'atmosphère qui sont comprises entre 0,3 et 0,8 % dans les nuages de type cumulus [18].

### **2.3.5 Influence du radical OH sur les propriétés hygroscopiques.**

Le vieillissement au radical OH est étudié pour deux types de combustibles (diesel et kérosène). Les suies sont prélevées dans la flamme à une HAB de 130 mm. Dans cette partie, nous avons étudié l'impact du temps d'exposition des deux natures de suies à une concentration au radical OH. La procédure de génération du radical OH est présentée dans le **Chapitre 3.7.3.3**. Il faut noter que la génération du radical OH est réalisée dans un premier temps avec le spectre d'irradiation des lampes munies de filtres en pyrex de 12 mm. Dans un deuxième temps, les filtres en pyrex sont retirés, afin d'augmenter la concentration du radical OH, en élargissant le spectre d'irradiation des lampes vers les UV (**Chapitre 3.7.3.2**).

2.3.5.1 Particules de suies kérosène.

La Figure V.20 présente les courbes d'activation des particules de suies kérosène de 150 et 300 nm de diamètre de mobilité électrique en fonction de l'exposition au radical OH, ainsi que celle des suies fraîches. La courbe d'activation des suies kérosène fraîches est utilisée comme référence pour évaluer l'effet du vieillissement atmosphérique.

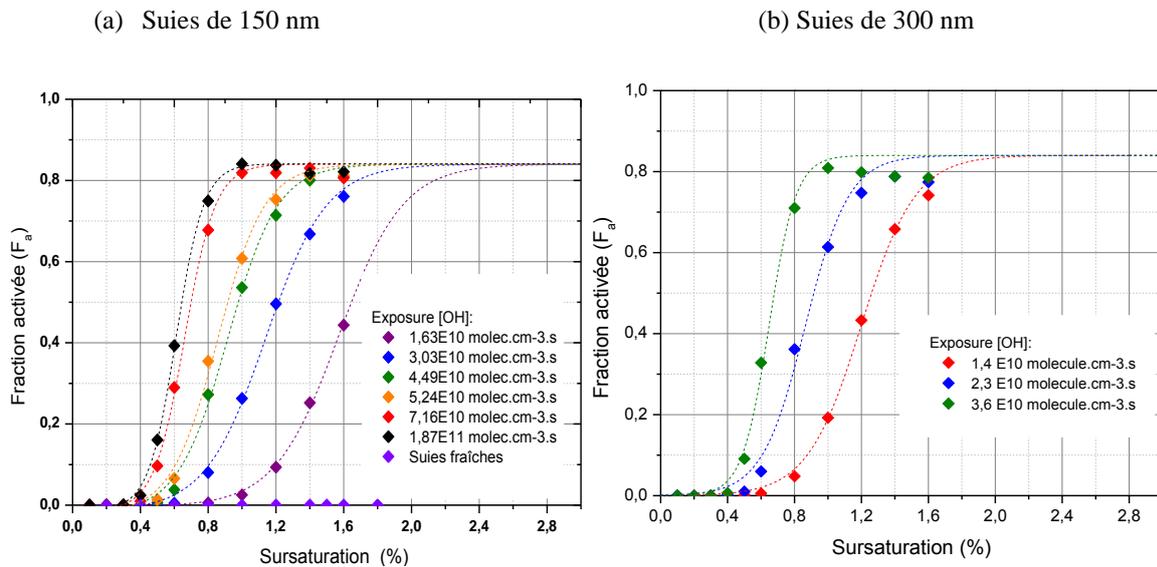
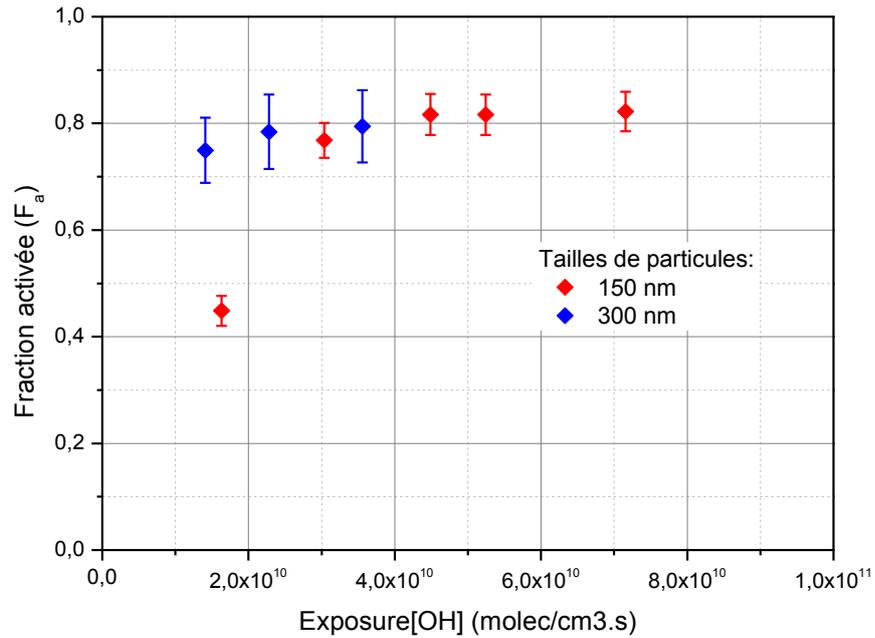


Figure V.20: Courbe d'activation des suies kérosène en fonction de l'exposition au radical OH, pour les diamètres de mobilité électrique de 150 et 300 nm.

L'ajustement des points expérimentaux est réalisé avec la fonction de Boltzmann pour les graphiques (a) et (b) de la Figure V.20. Pour les suies de 150 nm de diamètre de mobilité électrique, la fraction activée des suies fraîches est faible, quelle que soit la sursaturation imposée. On note, sous l'effet du radical OH que la fraction activée des suies kérosène augmente significativement en fonction de l'exposition au radical pour atteindre un maximum,  $F_a = 0,84$ . Ce plateau jamais observé dans les expériences précédentes avec les UV et l'ozone est ici observé pour les plus fortes expositions ( $7,16 \times 10^{10}$  et  $1,87 \times 10^{11}$   $\text{molecule.cm}^{-3}.\text{s}$ ). Nous avons vu dans le **Chapitre 3** que ce plateau correspond au fait que la totalité des suies sont activées. Pour les suies de 300 nm de diamètre de mobilité électrique, on constate également le même comportement, le plateau de fraction activée est obtenu pour une exposition voisine de  $3,56 \times 10^{10}$   $\text{molecule.cm}^{-3}.\text{s}$ .

Nous avons cherché à évaluer l'influence du diamètre des particules de suie kérosène sur la fraction activée. La Figure V.21 présente l'évolution de la fraction activée de particule de suies kérosène de 150 et 300 nm à une sursaturation de 1,6% en fonction de l'exposition au radical OH.



**Figure V.21 : Évolution de la fraction activée des suies kérosène (150 et 300 nm) en fonction de l'exposition au radical OH, pour une sursaturation 1,6%.**

La fraction activée maximale de 0,84 est rapidement atteinte pour les suies kérosène de 300 nm. Alors qu'une exposition de  $4 \times 10^{10}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s est nécessaire pour activer les suies de 150 nm de diamètre mobilité électrique. L'augmentation du diamètre de mobilité électrique des suies est un paramètre favorisant la nucléation hétérogène.

### 2.3.5.2 Particules de suies diesel.

La Figure V.22 présente les courbes d'activation des particules de suies diesel, pour un diamètre de mobilité électrique de 150 et de 300 nm en fonction de l'exposition au radical OH. La courbe d'activation des suies diesel fraîches de 150 nm est utilisée comme référence pour évaluer l'influence du vieillissement sur les suies ayant ce diamètre.

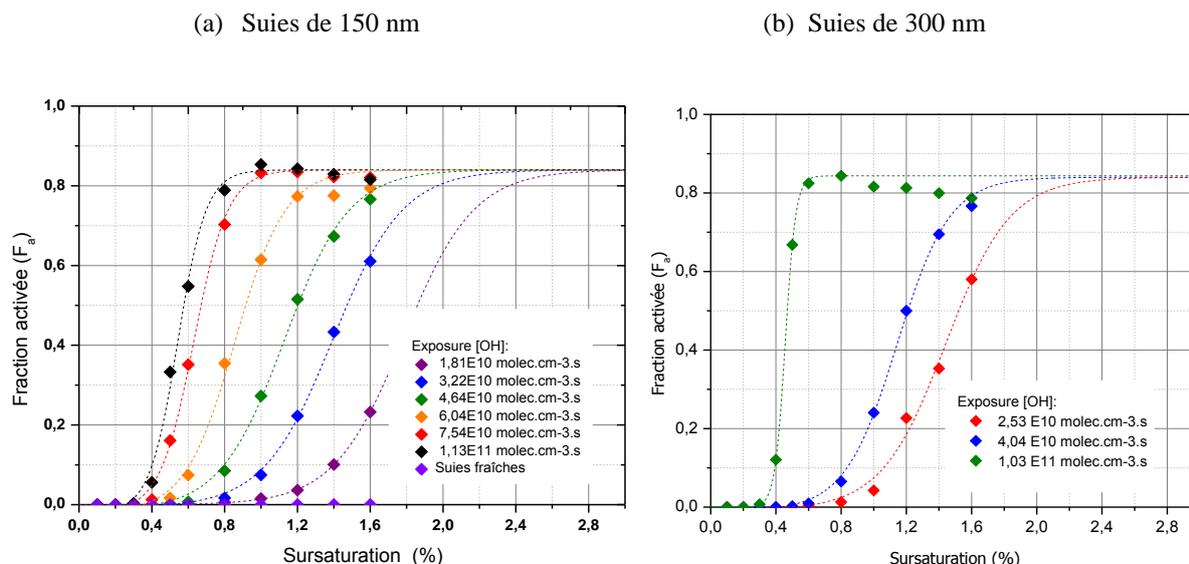


Figure V.22: Courbe d'activation des suies diesel en fonction de l'exposition au radical OH, pour les diamètres de mobilité électrique de 150 et 300 nm.

L'ajustement des points expérimentaux est réalisé avec la fonction de Boltzmann pour les graphiques (a) et (b) de la Figure V.22. Les suies diesel fraîches de 150 nm de diamètre de mobilité électrique présentent également une très faible affinité avec l'eau. Sous l'effet du radical OH, on observe une augmentation significative de la fraction activée jusqu'à atteindre également un plateau pour  $F_a = 0,84$ . Cette tendance est également observée pour les suies de 300 nm.

Lambe et al. [3] montrent une activation progressive des suies d'éthylène jusque l'obtention d'un plateau en fonction de l'exposition des suies au radical OH. Ce plateau est obtenu pour des expositions au radical OH de  $4,9 \times 10^{10}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s.

Tableau V.5: Exposition au radical OH des suies de différentes natures pour lequel il est un plateau.

|                  | Nature des suies           | Exposition au radical OH (molec.cm <sup>-3</sup> .s) |
|------------------|----------------------------|------------------------------------------------------|
| Lambe et al. [3] | Ethylène ( $D_m = 222$ nm) | $4,9 \times 10^{10}$                                 |
| Ce travail       | Diesel ( $D_m = 150$ nm)   | $6 \times 10^{10}$                                   |
| Ce travail       | Kérosène ( $D_m = 150$ nm) | $5,2 \times 10^{10}$                                 |

La tendance observée pour les suies kérosène et diesel est cohérente avec celle décrite dans les travaux de Lambe.

### 2.3.5.3 Sursaturation critique des suies (diesel et kérosène) en présence du radical OH.

La Figure V.23 présente l'évolution de la sursaturation critique en fonction de l'exposition à l'oxydant OH, pour les deux natures de suies et pour les deux tailles ciblées dans l'étude.

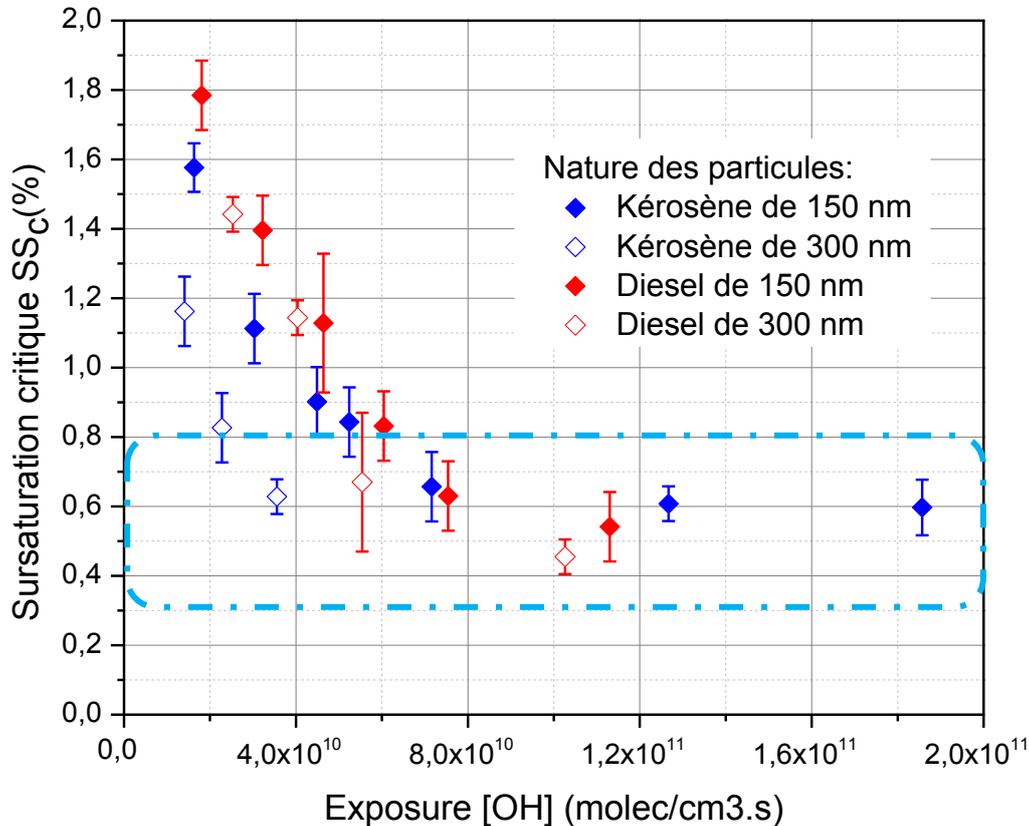


Figure V.23: Évolution de la sursaturation critique des suies (kérosène et diesel) en fonction de l'exposition au radical OH. La zone en pointillée correspond à la gamme de sursaturation rencontrée dans les cumulus [18].

Pour une nature de suies donnée et un diamètre de mobilité électrique, on observe une décroissance de la sursaturation critique en fonction de l'exposition au radical OH, jusqu'à atteindre une sursaturation critique minimale de 0,6%. Une fois cette sursaturation minimale atteinte, le temps d'exposition n'impacte plus la sursaturation critique. Cette décroissance est effective pour les deux natures de suies et les différents diamètres de mobilité ciblés (150 et 300 nm).

Lambe et al. [3] observent également une diminution de la sursaturation critique des suies d'éthylène (222 nm) jusqu'à atteindre une valeur minimale de  $SS_c = 0,4\%$  (exposition au radical OH de  $1,3 \times 10^{12}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s). Il effectue cette observation avec seulement trois points. Pour des expositions similaires, en deçà de  $5 \times 10^{10}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s, on observe que la

sursaturation critique des suies diesel exposées à l'oxydant est légèrement supérieure à celle de kérosène et ce pour les deux tailles étudiées. Par contre la sursaturation critique des suies diesel et kérosène exposées au radical OH tend vers une même sursaturation critique voisine de 0,6% pour les deux natures de combustible après une exposition supérieure à  $7,3 \times 10^{10}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s. La différence de composition des carburants en particulier la présence de soufre dans kérosène (**Chapitre 3.2.2**), n'a donc pas d'influence sur la sursaturation critique.

La fraction activée des suies est fortement accrue en présence d'oxydant. Le radical OH agit sur les composés organiques présents dans les suies, mis en évidence par chromatographie (**Chapitre 4.2.1.1.1**). L'oxydation de ces espèces favoriserait l'activation des suies. Dans le **Chapitre 4** nous avons évoqué que la présence d'espèces oxygénées favorisait l'hydrophilie des suies [5], [7], [19]. Des analyses chimiques complémentaires sont en cours de réalisation afin d'identifier l'évolution de la composition de la fraction organique en fonction du vieillissement. Par ailleurs des clichés TEM seront réalisés pour identifier les éventuelles modifications morphologiques des suies au cours du processus de vieillissement. Des travaux font état d'une restructuration des suies lors de leur exposition à des fortes humidités relatives [15],[16]. D'autres études montrent que la restructuration dépend de la nature des suies [2], [7], [22]. Enfin d'autres équipes mettent en avant l'influence du vieillissement atmosphérique sur la restructuration de l'agrégat de suies [1], [8].

#### 2.3.5.4 Calcul du coefficient d'hygroscopicité $\kappa$ et discussion.

Dans cette partie, nous avons cherché à estimer le coefficient d'hygroscopicité des suies kérosène de 150 nm de diamètre mobilité électrique lors d'un vieillissement en présence d'ozone (Figure IV.12) et du radical OH (Figure V.23). Pour évaluer ce coefficient, nous employons les relations 21 et 56 du **Chapitre 2**, rappelé ci-dessous.

$$\kappa = \frac{4A^3}{27D_p^3 \ln(S_c)^2} \quad \text{avec} \quad A = \frac{4\sigma_w M_w}{RT\rho_w} \quad \text{et} \quad SS_c = (S_c - 1) * 100$$

$\kappa$  est déterminé pour une température de 298,15 K et une tension de surface de l'eau pure, de 0,072 J.m<sup>-2</sup> à 298,15 K [23].

Pour estimer le coefficient d'hygroscopicité, il est nécessaire de connaître la saturation critique ( $S_c$ ) et le diamètre des particules sèches ( $D_p$ ). Lors de l'étude du vieillissement des suies kérosène, nous avons accès à l'évolution de la sursaturation critique ( $SS_c$ ) des particules d'un diamètre de mobilité électrique ( $D_m$ ) en fonction de l'exposition à l'oxydant. Dans la théorie Köhler, le noyau de condensation présente une géométrie sphérique et toute la matière du composant est soluble. Les suies présentent une morphologie complexe (**Chapitre 4.2.1.2** ; Figure IV.7) sous forme d'agrégats de particules primaires et présentent une fraction de composés insolubles. Dans notre étude nous n'avons accès qu'au diamètre de mobilité électrique ( $D_m$ ) or, il est nécessaire d'introduire le diamètre de volume équivalent ( $D_{ve}$ ) défini dans le **Chapitre 1.1.4**.

Lambe et al. [3] réalise une conversion du diamètre de mobilité en diamètre de volume équivalent. Cette conversion est possible lors de leurs travaux, car ils ont accès à la masse des particules de suies (du carbone pur, des hydrocarbures aromatiques et des composés aliphatiques) en mesurant indépendamment  $D_m$  et  $D_{ve}$ . A partir de ces deux diamètres, il est possible de remonter au diamètre de volume équivalent  $D_{ve}$ . La valeur ainsi calculée du rapport  $\frac{D_m}{D_{ve}}$  vaut 1,79 pour des suies d'éthylène. N'ayant accès qu'au diamètre de mobilité électrique, nous proposons de transposer ce rapport aux suies kérosène et diesel.

Nous avons pris parti d'appliquer un facteur compris entre 1 et 2 afin de convertir le  $D_{ve}$  en  $D_m$  pour les suies kérosène étudié dans notre étude. Donc pour  $D_m = 150$  nm, on obtient  $D_{ve}$  :

$$\frac{D_m}{2} \leq D_{ve} \leq D_m$$

Le coefficient d'hygroscopicité des suies kérosène et diesel sont évalués en fonction de l'exposition de ces suies au radical OH. Le diamètre  $D_{ve}$  est fixé à 75 et 150 nm. Les Figure V.24 et Figure V.25 présentent l'évolution du coefficient d'hygroscopicité des suies kérosène et diesel ( $D_{ve} = 75$  et 150 nm) en fonction de l'exposition au radical OH.

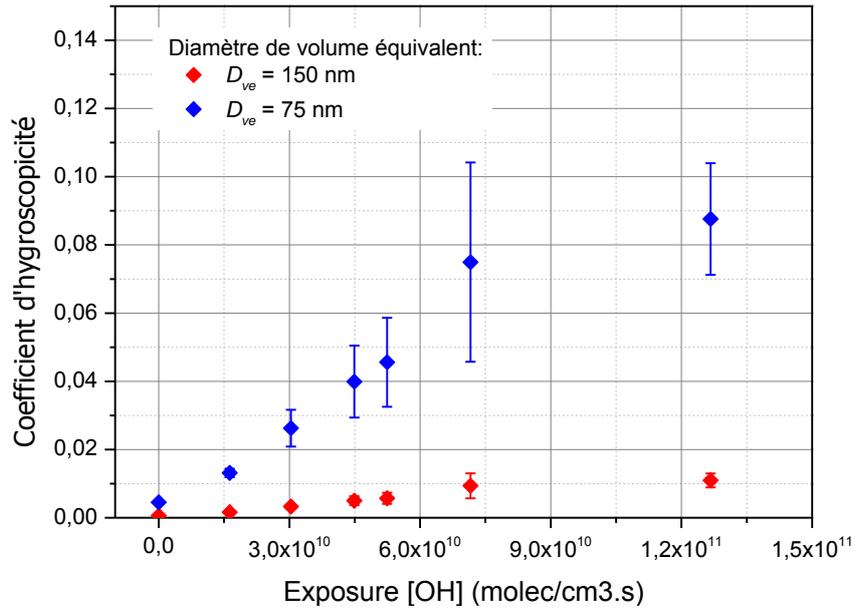


Figure V.24: Évolution du coefficient d'hygroscopité des suies kérosène ( $D_{ve} = 75$  et  $150$  nm) en fonction de l'exposition au radical OH.

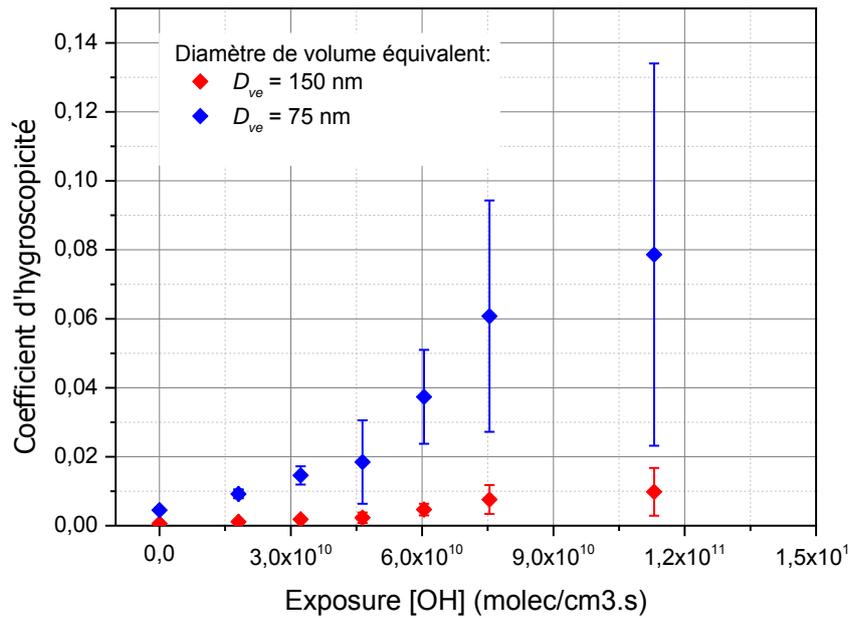


Figure V.25: Évolution du coefficient d'hygroscopité des suies diesel ( $D_{ve} = 75$  et  $150$  nm) en fonction de l'exposition au radical OH.

La Figure V.24 et la Figure V.25 montrent que les suies fraîches (diesel et kérosène) présentent un coefficient d'hygroscopicité  $\kappa = 6 \times 10^{-4}$  pour  $D_{ve} = 75$  nm et  $4,5 \times 10^{-4}$  pour  $D_{ve} = 150$  nm.

Lambe et al. [3] montrent que des suies fraîches d'éthylène présente un  $\kappa < 8 \times 10^{-4}$  pour un diamètre  $D_{ve}$  de 124 nm et Tritscher et al. [8] évaluent ce coefficient pour des suies diesel prélevées à la sortie d'un moteur à  $\kappa = 0$ . Nos résultats montrent que le  $\kappa$  évalué pour les suies diesel et kérosène est cohérent avec la littérature.

Lors de l'exposition des suies au radical OH ( $1,3 \times 10^{11}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s), le coefficient d'hygroscopicité atteint des valeurs  $\kappa = 8 \times 10^{-2}$  pour  $D_{ve} = 75$  nm et  $1 \times 10^{-2}$  pour  $D_{ve} = 150$  nm. Le Tableau V.6 rassemble les valeurs de coefficient d'hygroscopicité des suies oxydées calculées lors de cette étude.

**Tableau V.6 : Données de littérature concernant le coefficient d'hygroscopicité  $\kappa$  des suies oxydées en présence du radical OH.**

| <i>Auteurs</i>             | <i>Nature des suies</i>    | <i>Vieillessement atmosphérique<br/>(molec.cm<sup>-3</sup>.s)</i> | <i>Coefficient<br/>d'hygroscopicité « <math>\kappa</math> »</i> |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Lambe et al.[3]            | Ethylène                   | $2,5 \times 10^{11}$                                              | $9 \times 10^{-2}$ ( $D_{ve} = 124$ nm)                         |
| <b>Ce travail de thèse</b> | Kérosène (HAB :<br>130 mm) | $1,9 \times 10^{11}$                                              | $1 \times 10^{-2}$ ( $D_{ve} = 150$ nm)                         |
|                            | Diesel (HAB :<br>130 mm)   |                                                                   | $8 \times 10^{-2}$ ( $D_{ve} = 75$ nm)                          |

Le Tableau V.6 montre que les valeurs minimales et maximales du coefficient d'hygroscopicité des suies oxydées (diesel et kérosène) sont cohérentes avec les travaux de Lambe.

Dans le **Chapitre 2.3.8**, nous avons vu qu'il était possible de classer les aérosols suivant la valeur du paramètre  $\kappa$  et ainsi évaluer la capacité des aérosols de composition complexe à agir comme noyaux de condensation pour la formation de gouttelettes d'eau. Dans cette section, nous avons montré que les suies fraîches présentent un coefficient d'hygroscopicité  $\kappa$  évalué à  $6 \times 10^{-4}$  pour  $D_{ve} = 75$  nm et  $4,5 \times 10^{-4}$  pour  $D_{ve} = 150$  nm, ces valeurs de  $\kappa$  correspondent aux espèces très peu actives ( $\kappa$  inférieur à 0,01). Le  $\kappa$  des suies (diesel et kérosène) tend vers des valeurs de  $8 \times 10^{-2}$  ( $D_{ve} = 75$  nm) et  $1 \times 10^{-2}$  ( $D_{ve} = 150$  nm) après vieillissement

atmosphérique. Cette gamme de  $\kappa$  correspond aux espèces intermédiaires ( $\kappa$  compris entre 0,01 et 0,5).

Les suies ayant subi un vieillissement atmosphérique peuvent donc agir comme noyaux de condensation et ainsi aboutir à la formation de gouttelette.

### **2.3.5.5 Discussion sur le rôle du radical OH dans la formation des gouttelettes et des traînées de condensation.**

L'étude ci-dessus montre que le radical OH a un rôle majeur dans l'activation des suies. Le radical OH est présent dans la haute troposphère à des teneurs de l'ordre de  $2 \times 10^6$  molec.cm<sup>-3</sup> [24]. Il est aussi présent dans les gaz brûlés du turboréacteur avec une fraction massique de l'ordre de  $2 \times 10^{-3}$  molec.cm<sup>-3</sup>.

Nous avons fait le choix de travailler avec des concentrations en radical OH inférieures à celles des travaux de Lambe, afin d'évaluer le vieillissement des suies dans des conditions réalistes rencontrées dans l'atmosphère. En effet dans cette étude, l'exposition des suies kérosène et diesel au radical OH a varié entre  $1,4 \times 10^{10}$  et  $1,87 \times 10^{11}$  molec.cm<sup>-3</sup>.s. Cette gamme d'expositions correspond à un vieillissement atmosphérique dans la haute troposphère (altitude de 10-12 km) compris entre 2h30 et 25h, pour une concentration moyenne du radical OH de  $2 \times 10^6$  molec.cm<sup>-3</sup> (moyenne sur 24h) [24]. Pour cette exposition, la sursaturation critique est voisine de 0,6% (Figure V.23).

La sursaturation en humidité maximale rencontrée dans les nuages de type cumulus peut atteindre des valeurs comprises entre 0,3 et 0,8 % de sursaturation [18]. Le temps de vieillissement au bout duquel la sursaturation critique des suies (kérosène et diesel) permet la nucléation des gouttelettes d'eau dans des conditions de sursaturation en humidité rencontrée dans l'atmosphère est de 7 heures dans une atmosphère de concentration moyenne de  $2 \times 10^6$  molécule.cm<sup>-3</sup>[24].

L'étude réalisée dans ce travail montre que les suies kérosène et diesel oxydées peuvent après vieillissement servir de noyaux de condensation et ainsi aboutir à la formation de gouttelettes par nucléation hétérogène dans des conditions de sursaturation rencontrées dans l'atmosphère qui peuvent évoluer en nuages.

Rappelons maintenant que le contexte dans lequel s'inscrivait cette thèse était celui du rôle des particules de suies dans la formation des traînées de condensation. Ces traînées sont constituées de cristaux de glace et il est également admis qu'elles résultent de l'activation des aérosols émis par le turboréacteur. Notre étude a montré que l'activation des suies était très

fortement accrue en présence des radicaux OH. En partant d'une concentration dans l'atmosphère, nous avons établi qu'il fallait environ 7 heures pour que les suies s'activent, un temps bien trop long pour expliquer la formation quasi instantanée des traînées de condensation.

Une hypothèse généralement retenue est que le soufre serait à l'origine de l'activation des suies en formant une couche « hydrophile » à la surface. Notre étude avec un brûleur de laboratoire montre que le soufre n'a aucun impact sur les propriétés hygroscopiques des suies. Bien entendu, il s'agit de conditions de combustion de laboratoire et il ne faut pas exclure le fait que des quantités de SO<sub>2</sub> présent dans les gaz brûlés puissent avoir un rôle dans l'activation des suies en condition de combustion dans un turboréacteur. Ceci étant, nous avons toutefois considéré la possibilité que les suies émises par le turboréacteur puissent être oxydées par les radicaux OH que l'on retrouve dans les gaz brûlés du moteur.

Suite à une communication avec la SNECMA, nous avons obtenu les conditions en « sortie » de chambre de combustion : fraction massique du radical OH :  $Y_{OH} = 2 \times 10^{-3}$  à  $P = 18 \text{ bar}$  et  $T = 1600 \text{ K}$ . A partir de ces données, nous avons estimé la concentration du radical OH en considérant une pression de 1 bar et une température de 800 K dans la tuyère.

La concentration du radical OH à la sortie du turboréacteur est de l'ordre de  $10^{16} \text{ molec.cm}^{-3}$  soit 5 ordres de grandeur supérieurs à celle utilisée dans ce travail et 10 ordres de grandeur supérieurs à la concentration du radical OH troposphérique. Nous rappelons que l'exposition est le produit du temps de contact entre l'oxydant et les suies avec la concentration moyenne de l'oxydant (Equation 63).

$$\text{Exposition [OH]} = [\text{OH}] \times \Delta t \quad \text{Équation 63}$$

Où  $\Delta t$  : temps de contact entre l'oxydant et les suies (en s)

Les radicaux OH étant très réactifs vont se recombinaison très rapidement à la sortie du réacteur. Le temps de vie de OH dans la troposphère est estimée entre 10 ms et 1 s [25]. En sortie de réacteur, il faut considérer que les températures et la pression plus élevées peuvent aussi favoriser les recombinaisons. En prenant une durée de vie de 1 ms, l'exposition au radical OH atteint  $10^{13} \text{ molec.cm}^{-3} \cdot \text{s}$  soit au moins deux ordres de grandeur supérieurs aux conditions de notre étude. Notons que des calculs sont en cours pour estimer de façon plus précise cette durée de vie. Cette exposition au radical OH montre que l'oxydation partielle des suies à la sortie du turboréacteur pourrait initier la nucléation hétérogène sur des temps très courts. De

plus, dans la **Section 2**, nous avons montré la présence d'une corrélation entre la maturité des suies lors du processus de combustion et leurs sursaturations critiques. L'oxydation partielle des suies implique une diminution de la sursaturation critique. Cette observation conforte l'hypothèse de l'activation des suies à la sortie du turboréacteur.

### 3 Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons identifié l'impact de différents vieillissements atmosphériques sur l'activité hygroscopique des suies kérosène. Ces différents vieillissements atmosphériques ont montré qu'ils favorisaient l'affinité des suies kérosène avec l'eau avec plus ou moins d'efficacité en fonction de la nature du vieillissement atmosphérique. Les résultats les plus marquants des différents vieillissements atmosphériques sont présentés Tableau V.7.

**Tableau V.7 : Évolution de la sursaturation critique pour l'ensemble des vieillissements atmosphériques simulé dans la chambre CESAM pour les suies kérosène de 150 nm de diamètre de mobilité électrique (HAB : 130 mm).**

| <i>Nature du vieillissement</i> | <i>SS<sub>c</sub> (en %)</i> |
|---------------------------------|------------------------------|
| <i>Aucun</i>                    | 2,7                          |
| <i>Temps de résidence</i>       | 2,3 ± 0,5                    |
| <i>UV</i>                       | 1,8 ± 0,4                    |
| <i>Ozone</i>                    | 1,9 ± 0,2                    |
| <i>Radical OH</i>               | 0,6 ± 0,1                    |

La sursaturation critique des suies diminue lors de l'exposition de celles-ci aux oxydants de type OH ou O<sub>3</sub> et aux rayonnements UV. Cette étude montre que la nature du vieillissement impacte fortement les propriétés hygroscopiques des suies fraîches. Le vieillissement des suies peut être de différentes natures oxydatives ou photochimiques. Il ressort de cette étude que le vieillissement le plus favorable est l'exposition à l'oxydant OH. La génération du radical OH nécessite la présence d'UV et d'ozone qui eux-mêmes participent à l'activation des suies. Cependant leur effet est faible comparé à celui de OH (Tableau V.7).

Les propriétés hygroscopiques des suies dépendent donc :

- De la maturité des suies.
- Du diamètre de mobilité électrique des suies.
- De la composition chimique de surface.
- De la nature du vieillissement atmosphérique.

Le vieillissement des suies kérosène vis-à-vis d'un oxydant atmosphérique a montré que la sursaturation critique de ces particules carbonées tend à diminuer lors de l'exposition à l'oxydant jusqu'à atteindre une valeur seuil. Cette valeur seuil a été mesurée pour le vieillissement des suies vis-à-vis de deux oxydants :

- Radical OH.
- Ozone.

Au-delà de cette valeur seuil, l'exposition ne semble plus impacter la sursaturation critique des suies. Cette observation a été faite pour le vieillissement au radical OH des particules des suies kérosène et diesel ainsi que pour le vieillissement à l'ozone avec les suies kérosène.

L'étude des propriétés hygroscopiques des suies (diesel et kérosène) a également permis d'estimer le coefficient d'hygroscopicité  $\kappa$  qui est compris entre  $4,5 \times 10^{-4}$  pour  $D_{ve} = 150$  nm et  $6 \times 10^{-4}$  pour  $D_{ve} = 75$  nm. Lors du vieillissement des suies au radical OH, ce coefficient tend vers des valeurs de  $1 \times 10^{-2}$  ( $D_{ve} = 150$  nm) et  $8 \times 10^{-2}$  ( $D_{ve} = 75$  nm) et présente ainsi une activité hygroscopique correspondant aux espèces intermédiaires pouvant aboutir à la formation de gouttelettes par nucléation hétérogène.

Par ailleurs, nous avons tenté de proposer une hypothèse concernant la formation des traînées de condensation. Cette hypothèse reposerait sur l'oxydation des suies kérosène à la sortie du turboréacteur avec les radicaux OH.

#### 4 Bibliographie.

- [1] C. Wittbom, A. C. Eriksson, J. Rissler, J. E. Carlsson, P. Roldin, E. Z. Nordin, P. T. Nilsson, E. Swietlicki, J. H. Pagels, et B. Svenningsson, « Cloud droplet activity changes of soot aerosol upon smog chamber ageing », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 14, n° 18, p. 9831–9854, 2014.
- [2] O. Popovicheva, N. M. Persiantseva, N. K. Shonija, P. DeMott, K. Koehler, M. Petters, S. Kreidenweis, V. Tishkova, B. Demirdjian, et J. Suzanne, « Water interaction with hydrophobic and hydrophilic soot particles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 17, p. 2332-2344, 2008.
- [3] A. Lambe, A. Ahern, J. Wright, D. Croasdale, P. Davidovits, et T. Onasch, « Oxidative aging and cloud condensation nuclei activation of laboratory combustion soot », *J. Aerosol Sci.*, 2014.
- [4] B. Zuberi, K. S. Johnson, G. K. Aleks, L. T. Molina, M. J. Molina, et A. Laskin, « Hydrophilic properties of aged soot », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 32, n° 1, 2005.
- [5] O. Popovicheva, N. Persiantseva, E. Kireeva, T. Khokhlova, et N. Shonija, « Quantification of the hygroscopic effect of soot aging in the atmosphere: laboratory simulations », *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, n° 3, p. 298-306, 2010.
- [6] S. Henning, M. Ziese, A. Kiselev, H. Saathoff, O. Möhler, T. Mentel, A. Buchholz, C. Spindler, V. Michaud, et M. Monier, « Hygroscopic growth and droplet activation of soot particles: uncoated, succinic or sulfuric acid coated », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 12, n° 10, p. 4525-4537, 2012.
- [7] K. A. Koehler, P. J. DeMott, S. M. Kreidenweis, O. B. Popovicheva, M. D. Petters, C. M. Carrico, E. D. Kireeva, T. D. Khokhlova, et N. K. Shonija, « Cloud condensation nuclei and ice nucleation activity of hydrophobic and hydrophilic soot particles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 36, p. 7906-7920, 2009.
- [8] T. Tritscher, Z. Jurányi, M. Martin, R. Chirico, M. Gysel, M. F. Heringa, P. F. DeCarlo, B. Sierau, A. S. Prévôt, et E. Weingartner, « Changes of hygroscopicity and morphology during ageing of diesel soot », *Environ. Res. Lett.*, vol. 6, n° 3, p. 034026, 2011.
- [9] R. Kotzick et R. Niessner, « The effects of aging processes on critical supersaturation ratios of ultrafine carbon aerosols », *Atmos. Environ.*, vol. 33, n° 17, p. 2669–2677, 1999.
- [10] M. M. Maricq, « Coagulation dynamics of fractal-like soot aggregates », *J. Aerosol Sci.*, vol. 38, n° 2, p. 141–156, 2007.
- [11] K.-H. Naumann, « COSIMA—a computer program simulating the dynamics of fractal aerosols », *J. Aerosol Sci.*, vol. 34, n° 10, p. 1371-1397, 2003.
- [12] M. Wentzel, H. Gorzawski, K.-H. Naumann, H. Saathoff, et S. Weinbruch, « Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols », *J. Aerosol Sci.*, vol. 34, n° 10, p. 1347–1370, 2003.

- [13] J. Yon, A. Bescond, et F.-X. Ouf, « A simple semi-empirical model for effective density measurements of fractal aggregates », *J. Aerosol Sci.*, vol. 87, p. 28–37, 2015.
- [14] R. Lemaire, *Étude de l'impact de la combustion de différents types de carburants sur les caractéristiques physico-chimiques des particules de suie par couplage de l'incandescence et de la fluorescence induite par laser*. Lille 1, 2008.
- [15] J. Wang, J. F. Doussin, S. Perrier, E. Perraudin, Y. Katrib, E. Pangui, et B. Picquet-Varrault, « Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photosmog, aerosol and cloud chemistry research », *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 4, n° 11, p. 2465–2494, 2011.
- [16] J. Wang, « Caractérisation et mise en oeuvre d'une nouvelle Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (Projet CESAM) », Paris 7, 2010.
- [17] A. M. Hough et R. G. Derwent, « Changes in the global concentration of tropospheric ozone due to human activities », *Nature*, vol. 344, n° 6267, p. 645–648, avr. 1990.
- [18] H. R. Pruppacher et J. D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation: Reprinted 1980*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] C. Han, Y. Liu, C. Liu, J. Ma, et H. He, « Influence of combustion conditions on hydrophilic properties and microstructure of flame soot », *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, n° 16, p. 4129–4136, 2012.
- [20] R. Zhang, A. F. Khalizov, J. Pagels, D. Zhang, H. Xue, et P. H. McMurry, « Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, n° 30, p. 10291–10296, 2008.
- [21] M. Gysel, S. Nyeki, E. Weingartner, U. Baltensperger, H. Giebl, R. Hitzenberger, A. Petzold, et C. Wilson, « Properties of jet engine combustion particles during the PartEmiss experiment: Hygroscopicity at subsaturated conditions », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 30, n° 11, p. 1566, 2003.
- [22] E. Weingartner, H. Burtscher, et U. Baltensperger, « Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles », *Atmos. Environ.*, vol. 31, n° 15, p. 2311–2327, 1997.
- [23] M. Petters et S. Kreidenweis, « A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity », *Atmos Chem Phys*, vol. 7, n° 8, p. 1961–1971, 2007.
- [24] J. Mao, X. Ren, W. H. Brune, J. R. Olson, J. H. Crawford, A. Fried, L. G. Huey, R. C. Cohen, B. Heikes, H. B. Singh, et others, « Airborne measurement of OH reactivity during INTEX-B », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 9, n° 1, p. 163–173, 2009.
- [25] J. H. Seinfeld et S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, 2012.





***Conclusion et perspectives.***

## *Conclusion et perspectives*

Au cours de ce travail de thèse, nous avons mis en place au PC2A un nouveau dispositif expérimental pour la mesure en ligne de la fraction activée des suies produites dans une flamme de diffusion. Cette procédure comprend le prélèvement des suies à une hauteur au brûleur de 130 mm, l'analyse de la fraction activée des suies en fonction de la taille des suies et de la nature du combustible. Ce travail a abouti à l'enregistrement des courbes d'activation des suies fraîches de diesel et de kérosène en fonction de la sursaturation. Le dispositif expérimental a subi un certain nombre d'améliorations lors de ce travail, notamment grâce à l'utilisation d'une microsonde pour prélever en ligne les suies dans la flamme de diffusion. Par rapport à la remise en suspension de particules prélevées par dépôt, la fiabilité en terme de reproductibilité des prélèvements des suies avec la microsonde nous a permis d'obtenir des courbes d'activation de suies fraîches en faisant varier plusieurs paramètres: la taille des suies, la nature du combustible et la hauteur au brûleur).

La fraction activée des suies fraîches est de l'ordre de  $10^{-2}$ , valeur très proche des nombreuses mesures déjà publiées dans ce domaine. L'exploitation de ces courbes d'activation montre que la sursaturation critique des suies fraîches est de 2,7%. La sursaturation critique des suies fraîches n'est pas sensible à la taille ( $D_m = 150, 300$  et  $400\text{nm}$ ) ni à la nature du combustible (diesel et kérosène). Cette valeur justifie de la faible activité hygroscopique des suies. Nous avons cherché à expliquer cette faible hydrophilie avec des analyses de caractérisation physico-chimique des suies kérosène et diesel. Les suies fraîches de diesel et kérosène présentent une composition chimique similaire, notamment des HAP hydrophobes et des teneurs faibles en composés organiques volatils. Néanmoins, on ne retrouve pas d'espèces sulfurées dans des suies issues du carburant contenant du soufre.

Nous avons aussi caractérisé la granulométrie de l'aérosol (agglomérats et particules primaires) en effectuant des prélèvements à différentes hauteurs au-dessus du brûleur.

Nous avons constaté que le mode de la distribution granulométrique des agrégats de suies et le diamètre des particules primaires augmentent pour des hauteurs de prélèvements croissantes. Par ailleurs, nous avons également montré une croissance en taille. Ces résultats sont en bon accord avec le processus de formation des suies dans la littérature.

Dans un second temps, nous avons fait évoluer le dispositif expérimental, afin d'étudier le vieillissement des suies en présence d'un oxydant atmosphérique (l'ozone). Cette simulation du vieillissement atmosphérique montre que la sursaturation critique des suies fraîches ( $SS_c = 2,7\%$ ) diminue jusqu'à atteindre une valeur seuil de  $SS_c = 1,9\%$ , ainsi la nucléation hétérogène des gouttelettes est favorisée pour des sursaturations plus faibles. La sursaturation critique des

suies dépend du vieillissement des suies, mais également de leur maturité. En effet, il existe une corrélation entre la maturité des suies et l'évolution de leur sursaturation critique. Les suies les plus matures correspondent aux suies ayant la plus faible activité hygroscopique. L'affinité des suies avec l'eau est plus importante pour les suies jeunes ou partiellement oxydées.

Une étude exhaustive de l'influence de l'oxydation des suies sur leurs propriétés hygroscopiques a aussi été étudiée dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM (LISA-Université Paris-Est Créteil). Les suies ont été exposées séparément et pendant des durées variables à : ozone, radical OH et radiations émises par des lampes Xe.

La fraction activée des suies augmente significativement sous l'effet de ces différentes expositions jusqu'à atteindre un plateau ( $F_a = 0,84$ ) pour le vieillissement le plus favorable, avec le radical OH. Ces vieillissements impliquent une diminution de la sursaturation critique des suies kérosène, la nucléation hétérogène est favorisée à des sursaturations plus faibles pour les suies kérosène oxydées.

La comparaison du vieillissement des suies (diesel et kérosène) vis-à-vis du radical OH, montre que l'absence du soufre dans la composition chimique du carburant (diesel) n'est pas un obstacle à la nucléation hétérogène et ne favorise pas les propriétés hygroscopiques des suies kérosène par rapport aux suies diesel. L'exposition des suies kérosène et diesel au radical OH abouti à une sursaturation critique commune de 0,6%.

L'évaluation de la sursaturation critique a permis de déterminer le coefficient d'hygroscopicité  $\kappa$  des suies fraîches. Ce coefficient des suies fraîches est compris entre  $4,5 \times 10^{-4}$  et  $8 \times 10^{-4}$ . Notons que ce coefficient d'hygroscopicité est caractéristique des espèces très peu actives ( $\kappa \leq 0,01$ ). Lors du vieillissement des suies, le coefficient d'hygroscopique des suies oxydées (diesel et kérosène) augmente pour atteindre des valeurs comprises entre  $1 \times 10^{-2}$  et  $8 \times 10^{-2}$ . La gamme de  $\kappa$  évalué pour les suies oxydées correspond aux espèces intermédiaires ( $0,01 \leq \kappa \leq 0,5$ ).

Ce travail s'inscrit dans un projet ambitieux qui a pour objectif d'étudier la formation des traînées de condensation. À travers, l'étude du vieillissement atmosphérique des suies (diesel et kérosène) dans des conditions réalistes en sortie de turboréacteur (concentration en radicaux OH, gamme de sursaturation), nous avons montré dans ce travail de thèse que l'oxydation des suies en présence des radicaux OH représentait un phénomène pouvant contribuer à la formation des traînées de condensation.

## *Conclusion et perspectives*

Cette étude marque le début du travail original réalisé au PC2A mais nécessite bien sûr de poursuivre les investigations. En effet de nombreuses questions apparues au cours de cette thèse méritent de mettre en place de nouvelles expériences pour tenter d'y répondre. Ces différentes interrogations portent sur le rôle du soufre, des composés volatils organiques.

Nous avons vu dans ce travail que les suies oxydées présentent une activité hygroscopique permettant la nucléation de gouttelette d'eau pour des conditions de sursaturation réaliste. L'analyse chimique des suies oxydées pourrait permettre d'identifier les modifications en surface et en masse des suies ayant subi un vieillissement atmosphérique (rapport EC/OC, désorption laser couplée à la spectrométrie de masse, analyse Raman...).

Le soufre est peu présent dans la composition chimique des suies kérosène. Le soufre serait plutôt présent sous forme  $\text{SO}_2$  lors de la combustion du kérosène. Il serait intéressant de réaliser des expériences de vieillissement des suies en introduisant une faible concentration de  $\text{SO}_2$  dans le réacteur ou dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM. L'exposition du  $\text{SO}_2$  aux UV ou aux radicaux OH oxyde le  $\text{SO}_2$  en sulfates à la surface des suies et ainsi favoriser l'hygroscopicité des suies.

Lors de l'étude du vieillissement des suies (diesel et kérosène), nous avons éliminé les COV en intercalant un dénudeur au charbon actif entre la sonde de prélèvement et la chambre ou le réacteur. Il faudrait réitérer l'expérience en éliminant le dénudeur et comparer l'hygroscopicité des suies dans les deux cas de figure. Cette étude permettrait d'évaluer l'impact des COV sur l'hygroscopicité des suies.

Ce travail de thèse a permis de mettre en place un protocole d'échantillonnage des suies dans les flammes. Ce protocole permet d'évaluer la fraction activée des suies à des conditions de sursaturation par rapport à l'eau liquide. Ce protocole mis en place sera transposé au réacteur LINC (Lille Ice Nucleation Chamber). Le réacteur LINC est en cours de développement au laboratoire, il permettra d'évaluer la fraction activée des suies à des conditions de sursaturation par rapport à la glace rencontrée dans la haute troposphère.



## PROPRIÉTÉS HYGROSCOPIQUES DE PARTICULES DE SUIE PRÉLEVÉES DANS DES FLAMMES DE KÉROSÈNE ET DE DIESEL : INFLUENCE DE L'EXPOSITION À DES OXYDANTS ATMOSPHERIQUES

L'aviation civile a connu une forte croissance et occupe actuellement une place importante dans l'économie mondiale. L'intensification du trafic aérien s'accompagne d'une augmentation importante des émissions de gaz à effet de serre et d'aérosols dans la haute troposphère, ceux-ci contribuent au réchauffement climatique. Les particules de suie rejetées dans la haute troposphère peuvent agir comme noyaux de condensation et induire la formation de gouttelettes d'eau ou de particules de glace qui constituent les traînées de condensation (*contrails*). Celles-ci, peuvent persister et évoluer en formant des nuages artificiels, sous forme de cirrus induit.

Ce travail vise à acquérir une meilleure connaissance du rôle des particules de suie dans le processus de formation des contrails. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons déterminé la fraction activée et la sursaturation critique des suies avec un dispositif expérimental permettant de prélever les suies dans une flamme de laboratoire. Nous avons dans un premier temps déterminé les propriétés hygroscopiques des suies fraîches. Nous avons également évalué l'impact de la composition chimique du carburant (kérosène et diesel), la maturité et la taille des suies sur les propriétés hygroscopiques. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'impact de différents vieillissements atmosphériques sur les propriétés hygroscopiques des suies kérosène. Enfin, nous avons estimé le paramètre d'hygroscopicité  $\kappa$  des suies fraîches (kérosène et diesel) et celui des suies ayant subi un vieillissement atmosphérique.

## HYGROSCOPIC PROPERTIES OF SOOT PARTICLES SAMPLED FROM KEROSENE AND DIESEL FLAMES: INFLUENCE OF ATMOSPHERIC AGING.

Civil aviation has traditionally experienced faster growth than most other industries, and currently is a leading part of the global transport economy. In parallel to the civil aviation growth, larger and larger amount of greenhouse gases and aerosol particles are emitted in the high troposphere. Especially, aerosol emissions can trigger the formation of condensation trails (*contrails*) that may persist and eventually evolve in cirrus-like artificial clouds. Soot particles released on the high troposphere may act as precursors for the water droplets or ice particles of which contrails are formed, ultimately initiating the formation of clouds in conditions where they would not otherwise persist.

In this work we aim to gain better insights on the role of soot in the contrail formation process. To better understand this phenomenon, we determined the activated fraction and the critical supersaturation of soot sampled from laboratory flames. We evaluated the hygroscopic properties of fresh soot. We studied the influence of sampling method, particle size and maturity of soot. We were then interested in the impact of different atmospheric aging on the hygroscopic properties of kerosene soot. Finally, we determined the hygroscopicity parameter  $\kappa$  of fresh soot and aging soot (diesel and kerosene).