

AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

ÉCOLE DOCTORALE PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIÈRE

Spécialité : Matière Condensée et Nanosciences

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par

Iman MARHABA

Structure et propriétés physico-chimiques à l'échelle nanométrique d'aérosols carbonés d'origine aéronautique

Soutenue le 05 Décembre 2017

devant le jury composé de

Directeur et codirecteur :

Daniel FERRY	Chargé de Recherche au CNRS	CINaM, Marseille
Philippe PARENT	Directeur de Recherche au CNRS	CINaM, Marseille

Rapporteurs :

Pascale DESGROUX	Directrice de Recherche au CNRS	PC2A, Villeneuve d'Ascq
Thomas PINO	Directeur de Recherche au CNRS	ISMO, Orsay

Examineurs :

Barbara D'ANNA	Directrice de Recherche au CNRS	IRCELYON, Villeurbanne
Daniel GAFFIÉ	Ingénieur de Recherche à l'ONERA	ONERA, Châtillon
Pascale LAUNOIS	Directrice de Recherche au CNRS	LPS, Orsay

Remerciements

Je suis à présent sur le point d'achever la rédaction de ma thèse, et j'aimerais terminer par remercier sincèrement tous ceux qui ont contribué, scientifiquement ou personnellement, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail avec un grand succès.

Je tiens tout d'abord à remercier Pascale DESGROUX - directrice de recherche au Laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, Thomas PINO - directeur de recherche à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Barbara D'ANNA - directrice de recherche à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Daniel GAFFIÉ - ingénieur de Recherche à l'ONERA au Département Energétique Fondamentale et Appliquée et Pascale LAUNOIS - directrice de Recherche au Laboratoire de Physique des Solides, pour avoir accepté d'être membre du jury de ma soutenance de thèse. Je vous remercie vivement pour votre lecture attentive de mon manuscrit de thèse et les remarques que vous m'avez adressées afin d'améliorer et enrichir mon travail.

Je veux exprimer ma gratitude à mes directeurs de thèse, Daniel FERRY et Philippe PARENT, pour leur encadrement tout au long de ces trois années, d'une manière que je considère comme parfaite et idéale. Daniel et Philippe, je vous suis très reconnaissante de la façon toute particulière, dont vous m'avez accueillie lors de mon arrivée du Liban. Je n'aurais pu imaginer meilleurs guides pour accompagner mes premiers pas dans un nouveau monde à la fois scientifique et culturel ! Je vous remercie également pour vos conseils et vos discussions scientifiques très riches, qui m'ont beaucoup aidé à progresser. Enfin, je n'oublierai jamais ces mots que vous m'avez toujours dits : « Iman ton travail doit toujours tendre vers l'excellence ». Ces mots étaient et resteront pour moi une motivation pour mes travaux futurs.

Un merci, tout spécial, à Carine Laffon, avec qui j'ai travaillé pendant ma thèse. Je n'ai jamais rencontré dans ma vie professionnelle une personne aussi aimable, gentille et généreuse que toi. J'ai beaucoup apprécié les moments que nous avons passés ensemble à faire des expériences. J'ai appris énormément de tes discussions scientifiques, très riches et claires. Je te remercie également pour l'opportunité que tu m'as donnée de nourrir les chats, c'était un travail très agréable !

Je tiens à remercier vivement Claude HENRY pour m'avoir accueilli au laboratoire CINaM lorsqu'il en était le Directeur, et Frédéric FAGÈS qui lui a succédé.

Je remercie tous les personnels du service de microscopie électronique, du service administratif, du service informatique et les personnels du CINaM avec qui j'ai pu avoir des discussions - scientifiques ou non - qui m'ont apporté beaucoup. Je remercie tous les thésards pour la bonne ambiance de travail, mais également pour les nombreux bons moments passés ensemble.

Je remercie également mes amis et ma famille française, qui m'ont permis d'oublier momentanément le travail dans des soirées, sortie vélo, repas ou autres.

Merci de tout mon cœur, à tous les membres de ma famille qui m'ont encouragé et soutenu tout au long de mes études depuis mon enfance, jusqu'à ce titre de Docteur, Docteur de la famille ! Le Doctorat c'est aussi pour vous tous.

Merci papa pour ta venue depuis le Liban pour assister à ma soutenance de thèse. Merci maman pour la nourriture que tu nous as préparée pour le pot de ma soutenance. Tout le monde était ravi par cette nourriture délicieuse et savoureuse ! Merci beaucoup à vous deux pour m'avoir fait confiance et toujours encouragé. Malgré l'éloignement durant ces trois années, vous étiez toujours à mes côtés. Je vous aime !

Le grand et le dernier merci est pour toi, mon amour Ahmad « habibi », qui m'a été si précieux par tout ce que tu m'as apporté. Tu m'as aidée, encouragée et accompagnée pas à pas avec grande patience tout au long de ces années. Plus particulièrement, durant les derniers mois de la rédaction de mon manuscrit de thèse, la partie la plus difficile. Tu as consacré tout ton temps pour me soutenir et rester à côté de moi. Je n'oublierai jamais ton expression « Imaaan t'inquiète pas, ça va tout bien passer à la fin, je suis à côté de toi ». Ta présence était suffisante pour me faire oublier tout le stress que j'avais. Cette thèse et moi te devons beaucoup !

Table des matières

Nomenclature.....	i
Chapitre 1. Introduction	1
1.1. Les aérosols.....	1
1.2. Les émissions des moteurs d’avion	12
Chapitre 2. Méthodes expérimentales.....	19
2.1. Les sources de particules aéronautiques : le turboréacteur SaM146-1S17 et le foyer tubulaire	19
2.2. Une source de laboratoire : le brûleur miniCAST	24
2.3. Méthodes d’échantillonnage.....	25
2.4. Méthodes de caractérisation.....	28
2.4.1. Microscopie électronique en transmission et spectrométrie dispersive d’énergie de rayons X	28
2.4.2. Spectroscopie de photoémission X (XPS)	32
2.4.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X (NEXAFS)	36
2.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	39
Chapitre 3. Étude des particules émises par le turboréacteur SaM146-1S17.....	41
3.1. Taille et morphologie des agrégats de suie	41
3.2. Taille et structure des particules primaires.....	47
3.3. Structure physico-chimique des particules de suie.....	61
3.3.1. XREDS	61
3.3.2. NEXAFS.....	62
3.3.3. XPS	71
3.4. Conclusion	75
Chapitre 4. Régime de croisière : étude des particules de suie émises par un foyer tubulaire.....	77
4.1. Morphologie et structure interne des agrégats de suie.....	77
4.2. Propriétés physico-chimiques des suies émises par le foyer tubulaire	88
4.2.1. XREDS	88

4.2.2. NEXAFS-----	91
4.2.3. XPS-----	93
4.3. Conclusion	96
Chapitre 5. Production en laboratoire de suies analogues des suies du SaM146-1S17	99
5.1. Taille et morphologie des agrégats de suie	101
5.2. Taille et structure des particules primaires.....	103
5.3. Représentativité des suies aéronautiques par les suies CAST : propriétés microphysiques.....	109
5.4. Propriétés physico-chimiques des suies CAST.....	111
5.4.1. NEXAFS-----	111
5.4.2. XPS-----	114
5.4.3. FTIR -----	117
5.5. Discussion	127
5.6. Conclusion	129
Chapitre 6. Réactivité des particules de suie à un plasma d'oxygène et à la vapeur d'eau	133
6.1. Oxydation par plasma d'oxygène	134
6.1.1. XPS au seuil du carbone-----	136
6.1.2. XPS au seuil de l'oxygène -----	138
6.2. Oxydation par la vapeur d'eau	141
6.2.1. XPS au seuil du carbone-----	142
6.2.2. XPS au seuil de l'oxygène -----	144
6.3. Conclusion	146
Conclusion et perspectives.....	147
Liste des tables	151
Liste des figures	153
Bibliographie	161

Nomenclature

Acronymes

BC	carbone noir (<i>Black Carbon</i>)
BP	Basse Pression
CAST	Combustion Aerosol STandard
CCN	noyaux de condensation d'eau liquide (<i>Cloud Condensation Nuclei</i>)
CINaM	Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille
CLS	Canadian Light Source
CORIA	COmplexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie
COTRA	traînée de condensation (<i>Condensation Trails Aloft</i>)
DLaTGS	Deuterated and L-alanine-doped TriGlycine Sulfate
DS	Doniach-Sunjic
EC	carbone élémentaire (<i>Elemental Carbon</i>)
ECR	résonance cyclotronique électronique (<i>Electron Cyclotron Resonance</i>)
EDM-SBS	Euclidian Distance Mapping Surface-Based Scale
FID	détecteur à ionisation de flamme (<i>Flame Ionization Detector</i>)
FT	Fischer-Tropsch
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>Fourier Transform InfraRed Spectroscopy</i>)
FWHM	largeur à mi-hauteur (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
GIEC	Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
HACA	H-Abstraction C ₂ H ₂ -Addition
HAP	Hydrocarbures Aliphatiques Polycycliques
HOPG	Highly Ordered Pyrolytic Graphite
HP	Haute Pression
HRJ	Hydro-treated Renewable Jet
IN	noyaux de condensation de glace (<i>Ice Nuclei</i>)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
LOSU	niveau de compréhension scientifique (<i>Level Of Scientific Understanding</i>)

LTO	Landing Take-Off
MET	Microscopie Électronique en Transmission
METHR	Microscopie Électronique en Transmission à Haute-Résolution
NEXAFS	spectroscopie d'absorption des rayons X (<i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i>)
OACI	Organisation de l'Aviation Civile Internationale
OC	carbone organique (<i>Organic Carbon</i>)
ONERA	Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales
PEY	rendement partiel d'électrons (<i>Partial Electron Yield</i>)
PM	matière particulaire (<i>Particulate Matter</i>)
POA	aérosol organique primaire (<i>Primary Organic Aerosols</i>)
RSF	facteur de sensibilité relative (<i>Relative Sensitive Factor</i>)
SMPS	analyseur de mobilité électrique (<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>)
SOA	aérosol organique secondaire (<i>Secondary Organic Aerosols</i>)
TC	carbone total (<i>Total Carbon</i>)
TEY	rendement total d'électrons (<i>Total Electron Yield</i>)
XPS	spectroscopie de photoélectrons de rayons X (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XREDS	spectroscopie dispersive d'énergie de rayons X (<i>X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy</i>)

Symboles

a	taille de boîte dans la méthode Box Counting	pixels ou nm
A	nombre d'Avogadro	mol ⁻¹
$c(a)$	nombre de boîtes recouvrant l'objet dans la méthode Box Counting	
d_a	diamètre aérodynamique	nm
D_f	dimension fractale massique	
d_g	diamètre de giration	nm
\hat{d}_g	valeur du mode de la distribution de diamètre de giration	nm
d_{gg}	valeur de la médiane de la distribution de diamètre de giration	nm
d_{hkl}	distance entre plans atomiques (hkl)	nm

Nomenclature

d_m	diamètre de mobilité électrique	nm
d_p	diamètre des particules primaires	nm
\hat{d}_p	valeur du mode de la distribution de diamètre des particules primaires	nm
d_{pg}	valeur de la médiane de la distribution de diamètre des particules primaires	nm
E	tension d'accélération du faisceau électronique	keV
E_c	énergie cinétique	eV
E_l	énergie de liaison	eV
F_{00}	poussée statique nominale de décollage au niveau de la mer	%
h, k et l	indices de Miller	
$[\text{HAP}]^{\text{surface}}$	concentration de HAP en surface	%
$[\text{HAP}]^{\text{volume}}$	concentration de HAP en volume	%
(hkl)	famille de plans atomiques	
$h\nu$	énergie de photon	eV
k_f	préfacteur fractal	
L	rapport permettant d'estimer la longueur des chaînes aliphatiques	
l_{C-C}	longueur de la liaison atomique carbone-carbone	nm
l_c	longueur des cristallites	nm
\hat{l}_c	valeur du mode de la distribution de longueur des cristallites	nm
l_{cg}	valeur de la médiane de la distribution de longueur des cristallites	nm
M_C	masse molaire du carbone	g.mol^{-1}
$m_{\text{particule}}$	masse d'une particule primaire	g
N	nombre de couches graphitiques	
n_{air}	nombre de moles d'air	mol
n_C	nombre total d'atomes de carbone	
$n_{\text{carburant}}$	nombre de moles de carburant	mol
N_p	nombre de particules primaires	
$[\text{O}]$	concentration en atome d'oxygène	at.%
$P_{\text{H}_2\text{O}}^0$	pression de vapeur saturante d'eau	torr
R et R'	rapports permettant d'estimer la longueur des cristallites	

Nomenclature

r_{hkl}	rayon d'un anneau de diffraction dans l'espace réciproque	nm^{-1}
r_i	rayon de la $i^{\text{ème}}$ couche graphitique	nm
S	surface totale de l'ensemble des couches graphitiques	nm^2
S_C	surface occupée par un atome de carbone	nm^2
S_i	surface de la $i^{\text{ème}}$ couche graphitique	nm^2
t	temps	s
$V_{particule}$	volume d'une particule primaire	nm^3
$X_c = (x_c; y_c)$	coordonnées du centre de gravité d'un agrégat	
$X_i = (x_i; y_i)$	coordonnées du $i^{\text{ème}}$ pixel d'un agrégat	
Z	numéro atomique	
\vec{u}, \vec{v}	vecteurs de base d'une maille élémentaire 2D	
γ	grandissement	
θ	angle entre les vecteurs de base de la maille élémentaire	deg
λ	libre parcours moyen	nm
λL	constante caméra	mm
$\rho_{graphite}$	masse volumique du graphite	kg.m^{-3}
$\rho_{particule}$	masse volumique d'une particule primaire	kg.m^{-3}
ρ_{suie}	masse volumique de la suie	kg.m^{-3}
σ_g	écart-type	
φ	travail de sortie	eV
ϕ	richesse	

Chapitre 1. Introduction

1.1. Les aérosols

Les aérosols atmosphériques peuvent perturber le climat et dégrader la qualité de l'air que nous respirons. Les sources naturelles comprennent les sels de mer, les poussières minérales, les éruptions volcaniques, l'érosion des sols, les feux de forêt, ainsi que les particules biogéniques (pollens, bactéries, fragments d'organismes). Les sources anthropiques comprennent la combustion des combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) et de la biomasse (bois, biométhane), l'industrie et l'agriculture. Ils sont produits de différentes manières. Les « aérosols primaires » sont émis directement dans l'atmosphère, comme dans le cas de la combustion (transports, chauffage, cuisine), de l'érosion des sols, des émissions volcaniques. Les « aérosols secondaires » se forment par dégradation chimique de composés inorganiques et organiques gazeux (oxydation photochimique), suivie d'une nucléation hétérogène ou homogène formant des particules solides ; c'est le cas par exemple des particules de sulfate ou encore des aérosols organiques secondaires. Les particules atmosphériques sont généralement appelées « PM » pour « Particulate Matter » (matière particulaire). Elles ont des dimensions, des morphologies, des structures et des compositions chimiques très variées. La majorité des aérosols atmosphériques est de taille microscopique, allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Les aérosols sont classés en fonction de leur diamètre aérodynamique, qui correspond au diamètre moyen d'une sphère qui aurait des propriétés aérodynamiques équivalentes à celles de d'un aérosol de morphologie quelconque. La distribution de taille varie selon la source, le mode de formation et l'évolution des aérosols dans l'atmosphère, comme l'illustre la figure 1.1.

On distingue plusieurs modes [\[Dupuy R., 2003\]](#) :

- Le mode de «nucléation», qui correspond à des particules ultrafines dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 0.01 μm . Ces particules résultent de nucléation de vapeur chaude (aérosol primaire) ou de vapeurs qui ont été chimiquement transformées (aérosol secondaire).

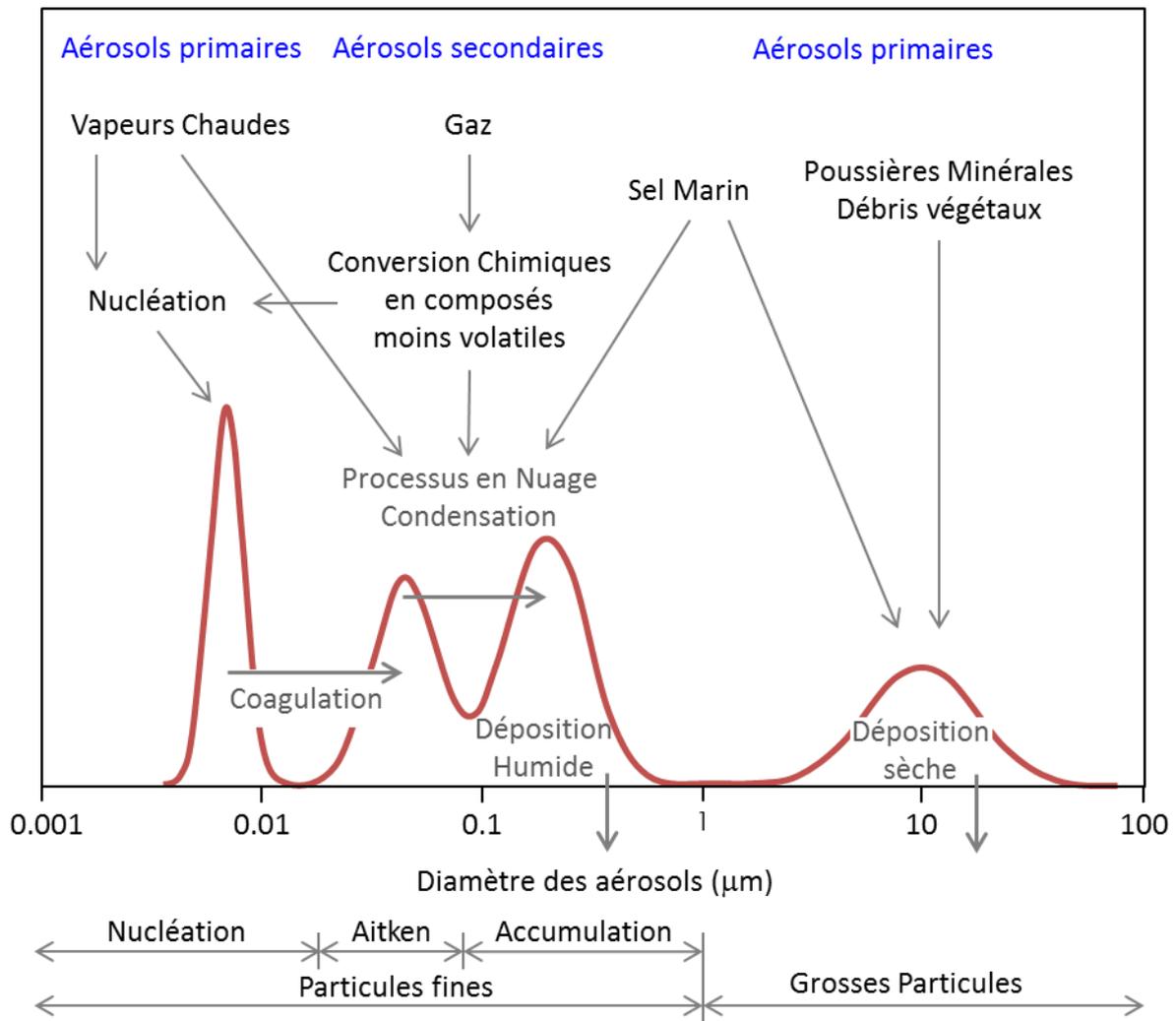


Figure 1.1. Schéma illustrant les gammes de taille et différents modes des aérosols atmosphériques (d'après [Dupuy R., 2003]).

- Le mode de «coagulation» (également appelé mode d'Aitken), centré autour de $0.05 \mu\text{m}$, qui résulte de la croissance par collisions de particules ultrafines.
- Le mode d'«accumulation», qui correspond aux particules dont le diamètre aérodynamique est compris entre 0.1 et $1 \mu\text{m}$. Ces particules résultent d'une croissance liée en grande partie à des processus physico-chimiques hétérogènes où des espèces gazeuses sont transformées et incorporées aux particules.
- Le mode «grossier», qui représente les particules dont le diamètre aérodynamique est supérieur à $1 \mu\text{m}$. Ce sont généralement des particules produites par divers processus mécaniques (érosion des sols, rejets volcaniques, soulèvement éolien des poussières désertiques/urbaines, ...) ainsi que des sels marins.

Les différentes classes de taille couramment utilisées pour la description des particules d'aérosols sont :

- Les particules ultrafines $PM_{0.1}$ dont le diamètre est inférieur à $0.1 \mu m$.
- Les particules fines $PM_{2.5}$ dont le diamètre est supérieur à $0.1 \mu m$ et inférieur à $2.5 \mu m$.
- Les particules grossières PM_{10} dont le diamètre est supérieur à $2.5 \mu m$ et inférieur à $10 \mu m$.

La composition chimique des particules d'aérosols atmosphériques dépendant de la source et de leur évolution dans l'atmosphère (vieillesse chimique et photochimique), elle est variable et complexe. De façon générale, les particules d'aérosols sont constituées de deux fractions, inorganique et organique. Les aérosols d'origine naturelle sont principalement constitués de matière inorganique, composée de sodium, chlore, magnésium, sulfate, potassium, phosphore, silicium, nitrate, ammonium, sel de mer, calcium, etc. [Gieré R., 2010]. Les aérosols carbonés sont généralement constitués d'une fraction de carbone inorganique dit « élémentaire » (EC : Elemental Carbon), et d'une fraction de carbone organique (OC : Organic carbon). Le carbone élémentaire peut exister sous forme d'une structure amorphe ou cristalline (graphitique). La fraction organique OC est formée de nombreux composés organiques où le carbone est combiné à l'hydrogène et à l'oxygène (ainsi que d'autres éléments tels que S, N, P, et Cl) [Petzold A., 2013], tels que des alcools, des esters, des acides carboxyliques, des aldéhydes, des cétones, des alcanes, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), etc.

La durée de vie des aérosols dans l'atmosphère dépend de leur taille et de leur composition chimique. Les particules ultrafines $PM_{0.1}$ ont une durée de vie de quelques minutes, car elles sont éliminées par la coagulation avec d'autres particules. Celle des particules grossières PM_{10} est de l'ordre d'une journée, en raison de leur masse qui les fait sédimenter rapidement à la surface de la Terre. Les particules atmosphériques $PM_{2.5}$ ont une durée de vie plus longue, de 7 à 10 jours en moyenne, car l'impaction et la sédimentation les affectent de façon moins importante. Ces particules étant également de trop grande taille pour coalescer, elles peuvent être transportées sur de longues distances et sont éliminées de l'atmosphère principalement par lessivage.

Les aérosols atmosphériques agissent sur le climat en modifiant le bilan radiatif de l'atmosphère selon plusieurs phénomènes, illustrés sur la figure 1.2.

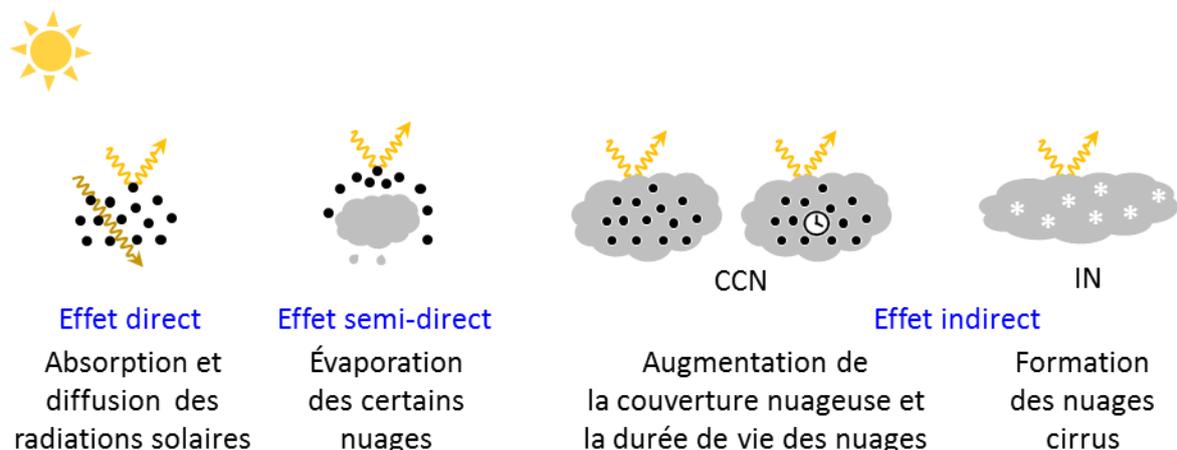


Figure 1.2. Les différents effets des aérosols atmosphériques sur le bilan radiatif de l'atmosphère.

Ils peuvent interagir directement par absorption et diffusion du rayonnement solaire ; c'est l'*effet direct* [Yu H., 2006]. Cette interaction est dépendante des caractéristiques physiques et chimiques des aérosols. La diffusion et l'absorption réduisent le flux solaire arrivant au sol, entraînant un refroidissement de la surface de la Terre. L'absorption conduit également à un réchauffement de l'atmosphère, pouvant entraîner l'évaporation des nuages, éclaircissant le ciel et entraînant un réchauffement de la surface ; c'est l'*effet semi-direct* [Hansen J., 1997 ; Lohmann U., 2005]. Les aérosols peuvent également agir comme noyaux de condensation d'eau liquide (CCN : Cloud Condensation Nuclei) ou de glace (IN : Ice Nuclei) conduisant à la formation de nuages d'eau ou de glace ; c'est l'*effet indirect*.

L'efficacité des aérosols à agir en tant que CCN ou IN dépend de leurs propriétés physiques et chimiques. Lorsqu'ils sont hydrophiles, les aérosols agissent efficacement comme noyaux de condensation des nuages. Pour un contenu de vapeur d'eau donné dans le nuage, une concentration élevée en CCN augmente le nombre des gouttelettes dans le nuage, mais réduit aussi leur taille, ce qui entraîne une augmentation de la surface totale des gouttelettes et de l'albédo des nuages [Twomey S., 1974]. Les radiations solaires sont alors réfléchies en plus grand nombre, ce qui entraîne le refroidissement de la surface de la Terre.

De plus, des gouttelettes plus petites réduisent l'efficacité de la précipitation des nuages, augmentant ainsi leur durée de vie, et donc leur réflectivité intégrée dans le temps [Albrecht B.A., 1989 ; Lohmann U., 2005]. À haute altitude (haute troposphère/basse stratosphère), les aérosols nucléent la glace, conduisant à la formation de nuages glacés de type cirrus.

Les aérosols affectent également la qualité de l'air que nous respirons, et donc notre santé. L'effet peut être plus ou moins grave selon leur taille et leur composition chimique. Selon les estimations de la World Health Organisation (<http://www.who.int/fr/>), la pollution de l'air cause en moyenne 7 millions de décès prématurés chaque année, ce qui en fait l'une des principales causes de mortalité mondiale. De nombreuses études épidémiologiques ont montré que les aérosols de petite taille (<PM_{2.5}) sont les plus nocifs. Ils peuvent circuler dans le système lymphatique et pénétrer dans les poumons jusqu'aux régions alvéolaires, augmentant la mortalité liée aux maladies cardio-vasculaires et respiratoires [Oberdörster G., 2005 ; Nel A., 2006 ; Pope C.A.III, 2009]. Au contraire, les aérosols de grande taille restent déposés dans les voies supérieures (nez, pharynx, larynx) et sont éliminés par l'éternuement et la toux.

La figure 1.3 présente une estimation des émissions annuelles relatives aux principales sources d'aérosols atmosphériques primaires et secondaires donnés par [Andreae M.O., 2008] et [Durant A.J., 2010]. 98% des aérosols sont d'origine naturelle et seulement 2% sont produits par l'activité humaine (12100 versus 300 Tg/an); cette différence est essentiellement due aux sels de mer et aux poussières minérales. L'émission de carbone noir (BC) est mineure par rapport aux autres sources, mais il constitue le deuxième facteur contribuant au réchauffement climatique après le dioxyde de carbone [Ramanathan V., 2008 ; Bond T.C., 2013]. Dans les zones urbaines, le carbone noir est également considéré comme un polluant dangereux pour la santé humaine et peut causer des maladies respiratoires, cardio-vasculaires et allergiques [Balbus J.M., 2007].

Parmi les sources de carbone noir, l'aviation mérite une attention particulière. En effet, elle constitue la principale source d'émission de suies dans la haute troposphère et la basse stratosphère, aux altitudes de croisière des avions [Blake D.F., 1995]. Les particules émises par les aéronefs absorbent et diffusent les radiations solaires (effet direct) [Wuebbles D.J., 1999 ; Bond T.C., 2013] et sont responsables de la formation des traînées de condensation

(effet indirect) [Murcray W.B., 1970 ; Schumann U., 2005], ces nuages linéaires visibles dans le sillage des avions (figure 1.4).

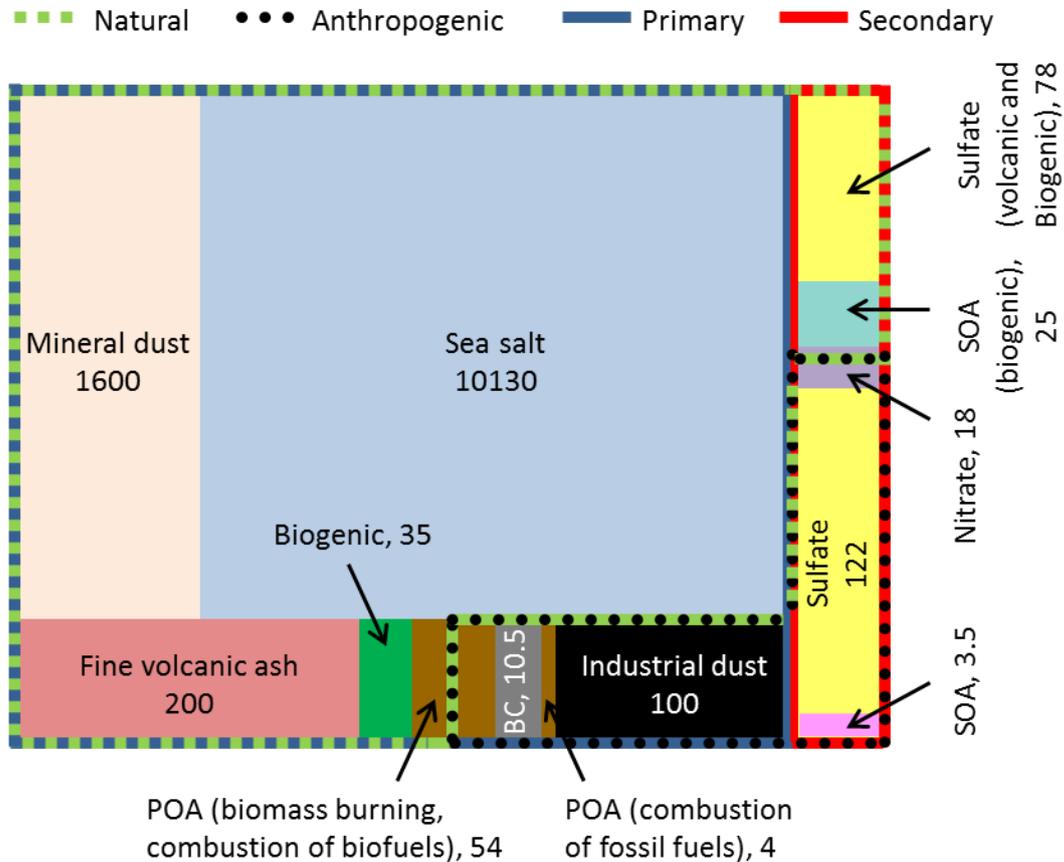


Figure 1.3. Estimation des émissions annuelles des aérosols atmosphériques primaires et secondaires différenciées selon leur origine (sources naturelles ou anthropiques). Ces émissions sont exprimées en Tg/an ($1 \text{ Tg} = 10^9 \text{ kg}$) et sont présentées comme une fraction de la surface d'un rectangle. POA = aérosol organique primaire ; SOA = aérosol organique secondaire ; BC = carbone noir. Source : [Gieré R., 2010].

Ces traînées se forment lorsque l'air chaud et humide émis par les réacteurs se mélange avec l'atmosphère environnante, à basse température et à faible pression de vapeur d'eau [Lohmann U., 2005]. Elles sont constituées de cristaux de glace qui se forment à la surface des particules de suie, qui agissent comme noyau glaciogène. La formation de ces traînées de condensation est dépendante de paramètres physiques tels que la température, la pression atmosphérique, les émissions de vapeur d'eau du moteur [Schumann U., 2005].



Figure 1.4. Traînées de condensation se formant à l'arrière d'un avion.



Figure 1.5. Traînées de condensation persistantes évoluant en nuages cirrus artificiels. Un exemple au-dessus parc Borely, Marseille (crédit photo : Iman MARHABA).

Dans l'air sec, les traînées de condensation disparaissent rapidement, ayant ainsi peu ou pas d'impact sur le climat. Dans l'air humide, ces traînées croissent en raison de l'adsorption de la vapeur d'eau ambiante. Dans la haute troposphère, elles peuvent persister longtemps dans les régions sursaturées de vapeur d'eau et se propager en raison du cisaillement par le vent, formant des cirrus artificiels (figure 1.5) [Minnis P., 1998 ; Haywood J.M., 2009 ; Lee D.S., 2010]. Sur certains espaces aériens de l'Europe centrale et des États-Unis, le taux de

couverture de cirrus dû aux activités aéronautiques peut atteindre 6 à 10 % [Burkhardt U., 2011].

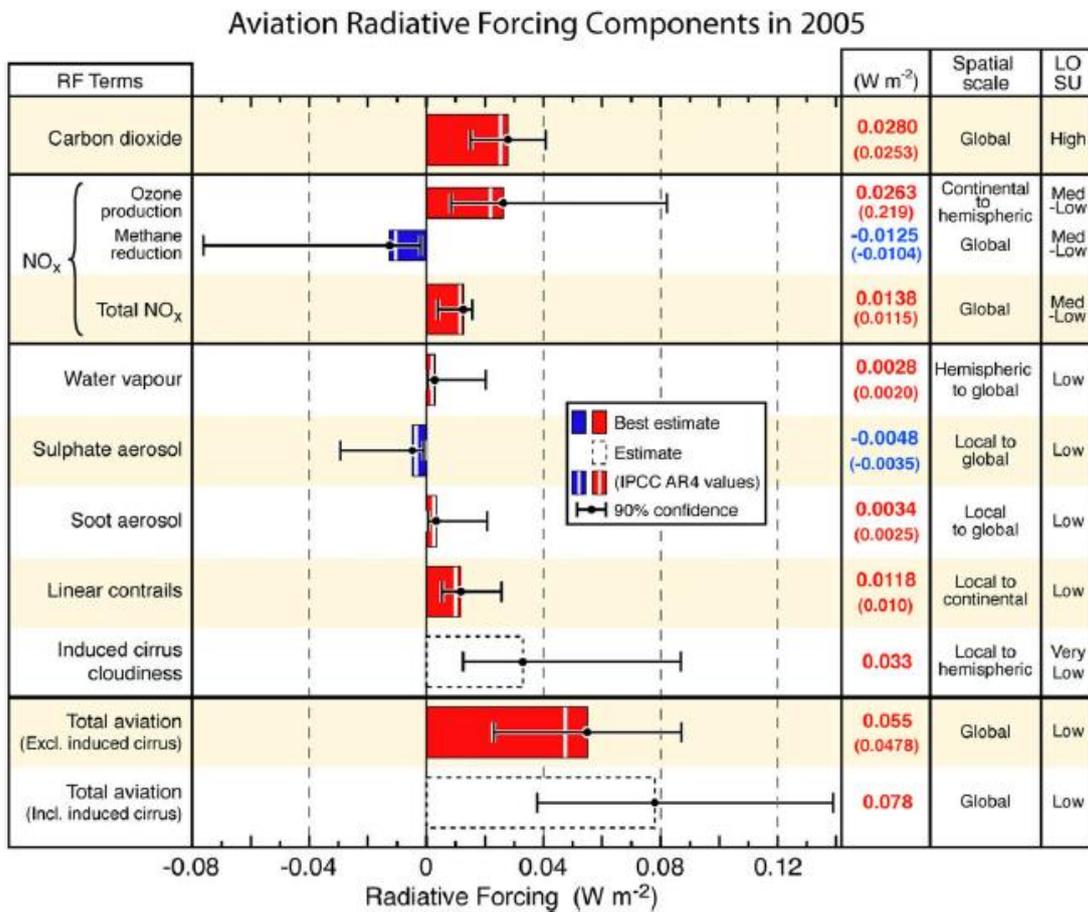


Figure 1.6. Contributions des émissions aéronautiques au forçage radiatif en 2005. Les valeurs à droite correspondent aux valeurs de l'IPCC (entre parenthèses) [Solomon S., 2007] et aux valeurs actualisées d'après [Lee D.S., 2009]. L'échelle spatiale de l'influence du forçage ainsi qu'un indice de confiance des connaissances scientifiques (LOSU : Level Of Scientific Understanding) sont indiqués à droite du tableau. Source : [Lee D.S., 2009].

Les perturbations liées à la pollution par le trafic aérien peuvent être quantifiées par le forçage radiatif. Ce terme quantifie en watts par mètre carré (W.m⁻²), l'influence d'un composé ou d'un processus sur l'équilibre énergétique entre le rayonnement solaire entrant et le rayonnement infrarouge sortant de l'atmosphère [Penner J.E., 1999 ; Solomon S., 2007]. Un forçage radiatif positif conduit à un réchauffement global de la surface de la Terre alors qu'un forçage radiatif négatif conduit à un refroidissement. La figure 1.6 présente les

estimations du forçage radiatif induit par les différents composés émis par les moteurs d'avion (données de 2005), indiquant la zone atmosphérique où le forçage est important, ainsi que l'indice de confiance dans les niveaux affichés. Les valeurs du forçage radiatif entre parenthèses correspondent aux estimations réalisées par le GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat ou IPCC pour Intergouvernemental Panel on Climate Change), les autres valeurs étant celles actualisées par [Lee D.S., 2009]. Nous remarquons que le forçage radiatif induit directement par les particules de suie est positif et relativement faible, mais l'incertitude associée est très importante. Les forçages radiatifs des traînées de condensation et des cirrus induits sont positifs et supérieurs à celui des suies, mais sont nuancés par de grandes incertitudes.

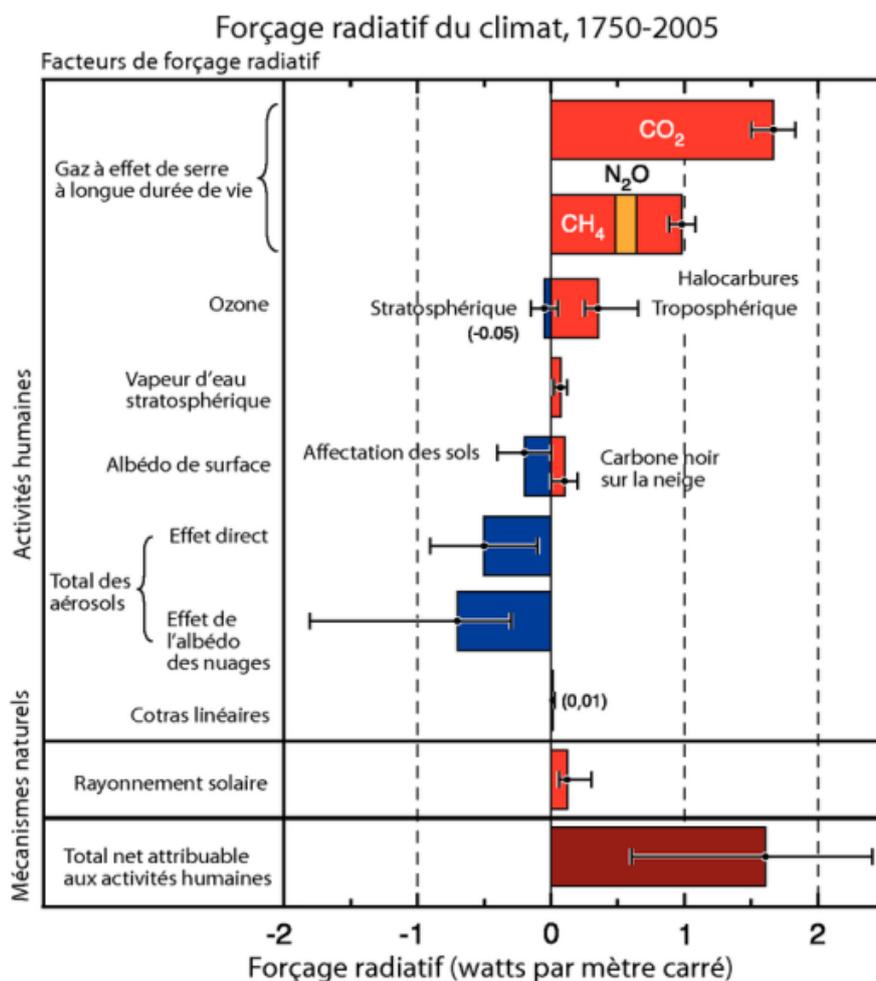


Figure 1.7. Estimation des principales composantes du forçage radiatif du changement climatique en 2005 par rapport à 1750. Le terme « cotras » signifie Condensation Trails Aloft ; c'est l'abréviation officielle française de « contrails ». Source : [IPCC, 2007].

La figure 1.7 compare les estimations du forçage radiatif lié aux cirrus induits par l'aviation (+0.01 W.m⁻²) à d'autres composantes comme les gaz à effet de serre. Ce forçage reste très petit par rapport aux autres contributions. Cependant, l'augmentation du trafic aérien va conduire à un accroissement de cet impact. La figure 1.8 montre des prévisions du forçage radiatif provenant de l'aviation en 2005 et 2050. Selon les différents scénarios, le forçage radiatif dû à l'aviation devrait être en 2050 de 3.2 à 4.0 fois supérieur à celui de 2000, et environ 2 fois supérieur à celui de 2020. Ces estimations montrent également que le forçage radiatif lié aux nuages cirrus induits pourrait dépasser celui du dioxyde de carbone d'origine aéronautique [Lee D.S., 2009].

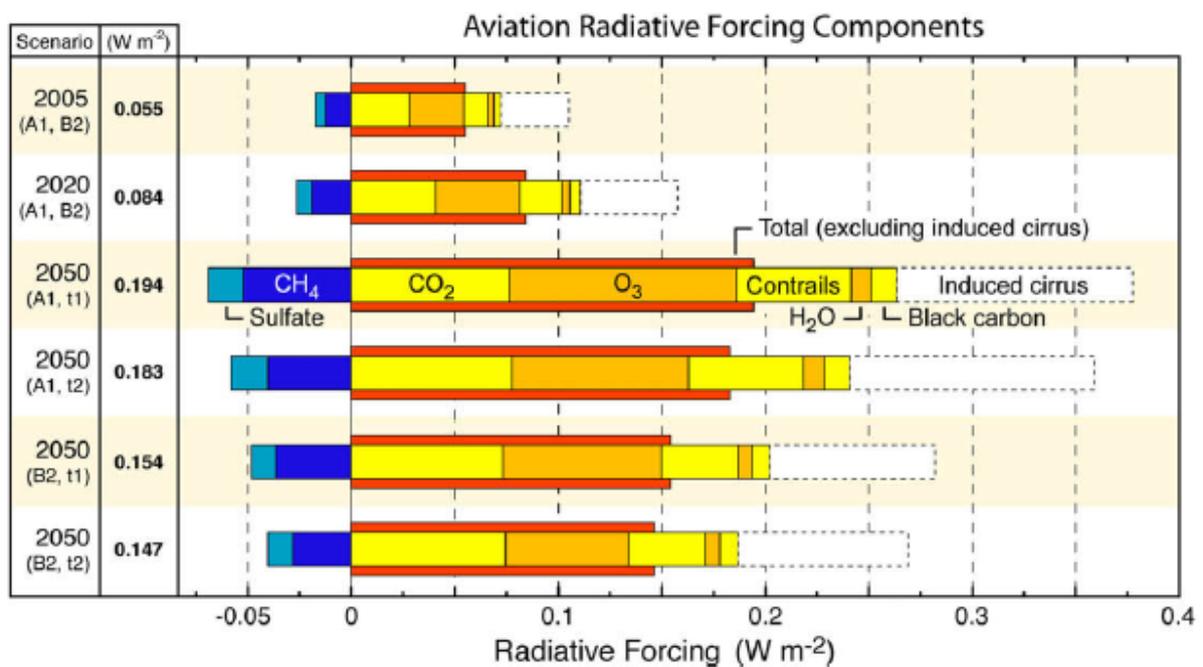


Figure 1.8. Prévisions du forçage radiatif induit par l'aviation en 2005, 2020 et 2050. Les barres rouges représentent le forçage radiatif total, qui est également indiqué numériquement à gauche (cette valeur n'inclut pas les nuages cirrus induits). Source : [Lee D.S., 2009].

À basse altitude, ces particules de suie peuvent affecter de façon significative la qualité de l'air [Yim S.H.L., 2015], notamment dans les zones aéroportuaires [Barrett S.R.H., 2010]. Des études menées aux États-Unis ont montré que les émissions de l'aviation durant les phases d'atterrissage et de décollage augmentent la concentration des particules PM_{2.5} [Woody M.,

2011], conduisant à environ 160 décès par an [Kapadia Z.Z., 2016]. L'exposition aux émissions $PM_{2.5}$ à court terme peut aggraver les maladies respiratoires et cardio-vasculaires déjà existantes, tandis que l'exposition à long terme peut entraîner des maladies respiratoires et cardio-vasculaires chroniques, le cancer des poumons, ou encore des changements chroniques des fonctions physiologiques [Pope C.A., 2002 ; Ostro B.D., 2004]. Par ailleurs [Pagan I., 2003] ont montré que les particules de suie contenant des métaux tels que le vanadium, le fer, le cuivre et le nickel peuvent causer des lésions dans les cellules épithéliales, il est donc important d'étudier les caractéristiques et propriétés chimiques des particules de suie aéronautique pour évaluer leur impact potentiel sur la santé.

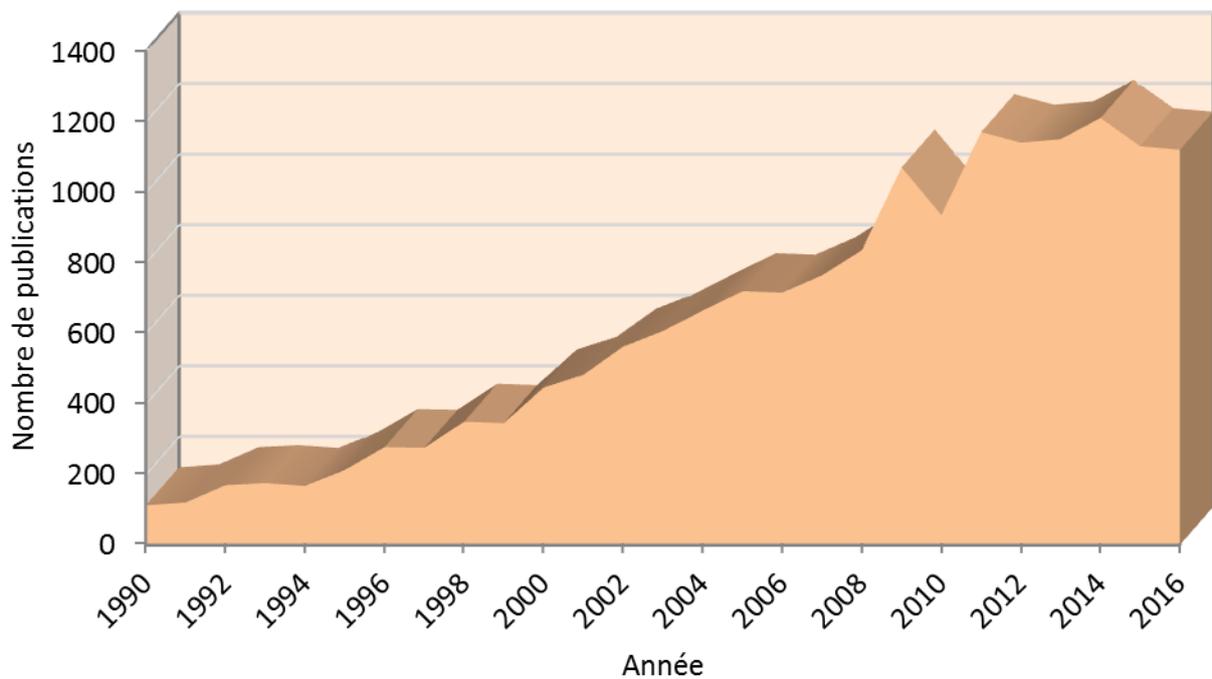


Figure 1.9. Évolution du nombre de publications par année.

Depuis plusieurs décennies, le trafic aérien est en augmentation continue, avec un rythme de croissance d'environ 5 %/an [Lee D.S., 2010]. Pour cette raison, les émissions aéronautiques ont reçu une attention croissante, comme en témoigne le nombre de publications en constante augmentation entre 1990 et 2016 (figure 1.9) – en utilisant comme mots-clés : aircraft, soot et particles.

1.2. Les émissions des moteurs d'avion

Les effets liés à l'aviation dépendent des propriétés physico-chimiques des particules de suie : morphologie, taille, structure, composition élémentaire et chimie de surface, capacité à nucléer la glace. Celles-ci dépendent des caractéristiques du carburant et des conditions de combustion [Liati A., 2014 ; Masiol M., 2014]. C'est dans ce contexte qu'a été développé le projet MERMOSE (<http://sites.onera.fr/MERMOSE/>), qui vise à caractériser la structure physico-chimique de ces particules de suie, afin de mieux comprendre leur rôle dans la formation des traînées de condensation.

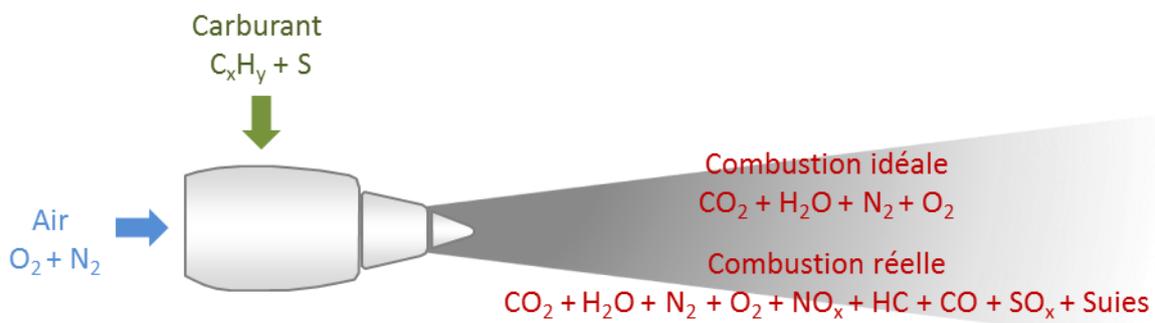


Figure 1.10. Émissions de combustion d'un turboréacteur.

Les carburants pour l'aviation sont composés d'alcane allant de $C_{10}H_{22}$ à $C_{14}H_{24}$ [Mze Ahmed A., 2015]. On y détecte également quelques traces de soufre. Dans le cas idéal, la combustion du carburant est complète et stœchiométrique, et les produits sont le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde d'azote (N_2) et le dioxygène (O_2) (figure 1.10). En réalité, la combustion n'est ni complète, ni stœchiométrique. Le mélange carburant/air est caractérisé par sa « richesse » ϕ , définie comme le rapport molaire entre le carburant et l'air divisé par le rapport molaire stœchiométrique, soit :

$$\phi = \left(\frac{n_{\text{carburant}}}{n_{\text{air}}} \right)_{\text{mélange}} / \left(\frac{n_{\text{carburant}}}{n_{\text{air}}} \right)_{\text{stœchiométrique}} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

où $n_{\text{carburant}}$ et n_{air} sont le nombre de moles du carburant et d'air.

La combustion d'un mélange riche en carburant ($\phi > 1$), favorise la production de monoxyde de carbone (CO), d'hydrocarbures imbrûlés (HC), d'oxydes d'azote (NO_x),

d'oxydes de soufre (SO_x) et de particules de suie. Au contraire, la combustion d'un mélange pauvre en carburant ($\phi < 1$) favorise la production de cétones, de peroxydes et d'oxydes d'azote NO_x [Braun-Unkhoff M., 2017] qui résultent de la combustion de l'azote atmosphérique. [Wormhoudt J., 2007] et [Wood E.C., 2008] ont montré que les NO_x se trouvent principalement sous forme de NO_2 à faible puissance du moteur, alors qu'ils sont sous forme de NO à des puissances élevées (régime de décollage, montée, croisière). Les oxydes de soufre SO_x proviennent de l'oxydation de soufre présent en faible teneur dans la plupart des carburants aéronautiques. Les autorités civiles limitent sa teneur à 3000 ppm/kg-carburant. Au niveau mondial, la teneur moyenne en soufre dans les carburants aéronautiques est comprise entre 500 ppm/kg-carburant et 830 ppm/kg-carburant [Taylor W.F., 2012]. Le dioxyde de carbone et l'eau sont des produits naturels de la combustion de tout hydrocarbure. La quantité d'eau libérée est d'autant plus grande que le rapport H/C du carburant est élevé. Le monoxyde de carbone, les hydrocarbures imbrûlés et les particules de suie résultent de la combustion incomplète du carburant et leur masse dépend des paramètres de combustion tels que la température, la pression, leur temps de résidence dans la chambre de combustion, etc. [Lewis J.S., 1999 ; Braun-Unkhoff M., 2017].

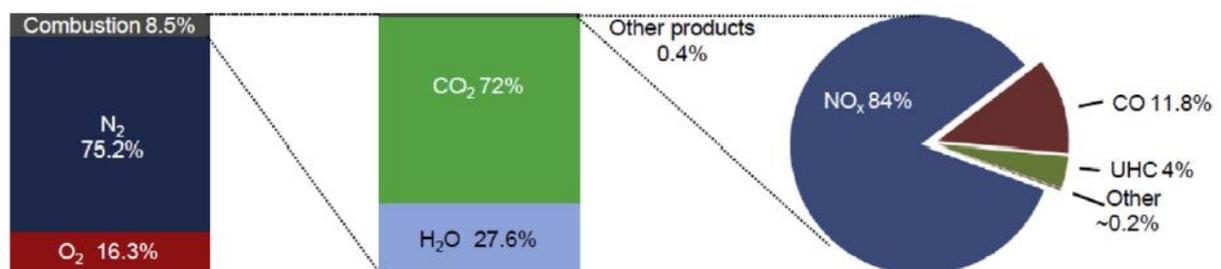


Figure 1.11. Bilan des émissions des produits de combustion d'un moteur d'avion, adaptée de [Lewis J.S., 1999]. Source : [Masiol M., 2014].

La figure 1.11 présente le bilan des émissions d'un moteur d'avion. Les produits majoritaires sont le dioxyde de carbone (72%) et la vapeur d'eau (27.6%). Le reste (0.4%) est composé à 84% d'oxydes d'azote, 11.8% de monoxyde de carbone, 4% d'hydrocarbures imbrûlés et 0.2% d'autres composés dont les particules de suie.

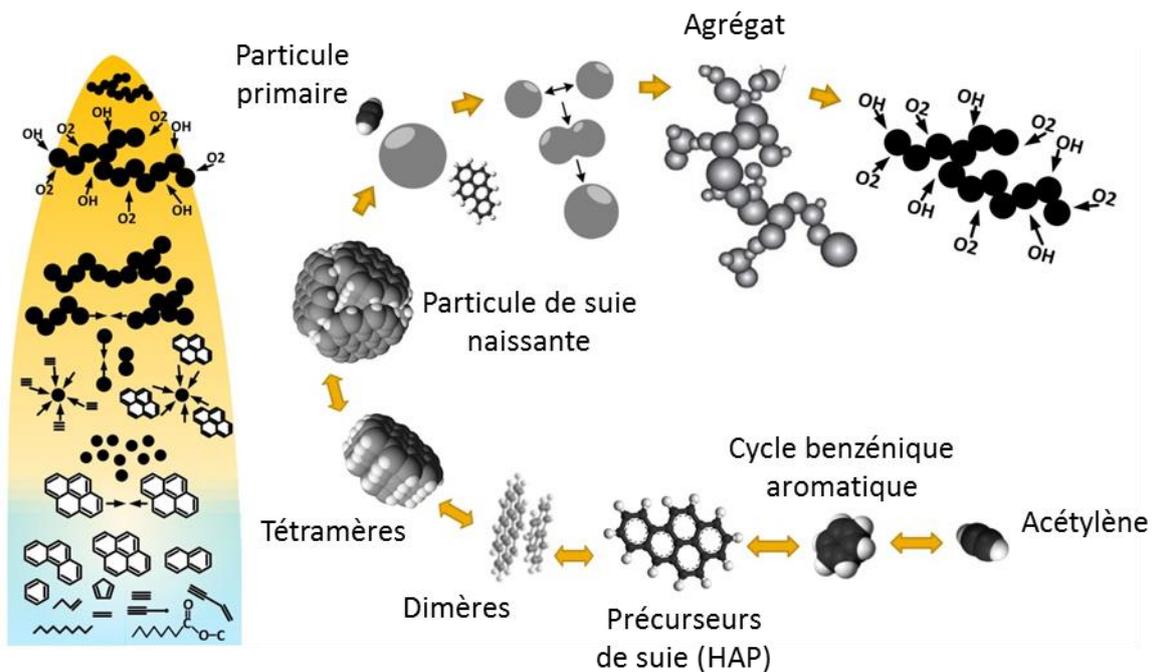


Figure 1.12. Les différentes étapes décrivant le processus de formation des particules de suie dans une flamme. Source : <http://combustion.mie.utoronto.ca>.

Les étapes du processus de formation des suies lors de la combustion dans une flamme sont illustrées sur la figure 1.12. Les hydrocarbures sont d’abord fragmentés en petites molécules instables et de nature radicalaire, réagissant ensemble pour produire un premier cycle benzénique aromatique [Richter H., 2000]. Le processus HACA (H-Abstraction C₂H₂-Addition) [Frenklach M., 1985 ; Frenklach M., 2002] enclenche la croissance du cycle aromatique par abstraction d’un atome d’hydrogène et réaction avec l’acétylène C₂H₂, formant des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui sont les précurseurs des particules de suie [Frenklach M., 2002 ; McEnally C.S., 2006 ; Wang H., 2011]. En effet, lorsqu’ils atteignent une certaine taille et que leur concentration devient suffisante, les HAP forment des dimères, puis des trimères, des tétramères, etc. Ces oligomères de HAP forment des structures tridimensionnelles appelées « particules de suie naissantes » [Frenklach M., 2002 ; Michelsen H.A., 2017]. Après leur formation, leur masse est augmentée par l’addition d’espèces en phase gazeuse telle que l’acétylène et des radicaux HAP, formant des particules primaires sphériques. Celles-ci entrent en collision et fusionnent, c’est l’étape de coagulation. La masse des particules de suie augmente alors significativement. Lorsque les particules de suie sont suffisamment grosses, l’agglomération se produit et aboutit à la

formation de chaînes de différentes tailles et morphologies appelées « agrégats ». Enfin, l'oxydation des particules de suie peut se produire à tout instant pendant le processus de formation. Dans les conditions de combustion pauvre en carburant ($\phi < 1$), l'oxydation de la suie se produit par attaque par du dioxygène (O_2) et des radicaux hydroxyles (OH). Tandis que, dans les conditions de combustion riche en carburant ($\phi > 1$) les radicaux OH sont plus susceptibles de dominer le processus d'oxydation des suies [Tree D.R., 2007]. Dans certaines conditions, d'autres espèces telles que l'oxygène atomique, l'eau et le dioxyde de carbone peuvent également jouer le rôle d'oxydant [Kennedy I.M., 1997].

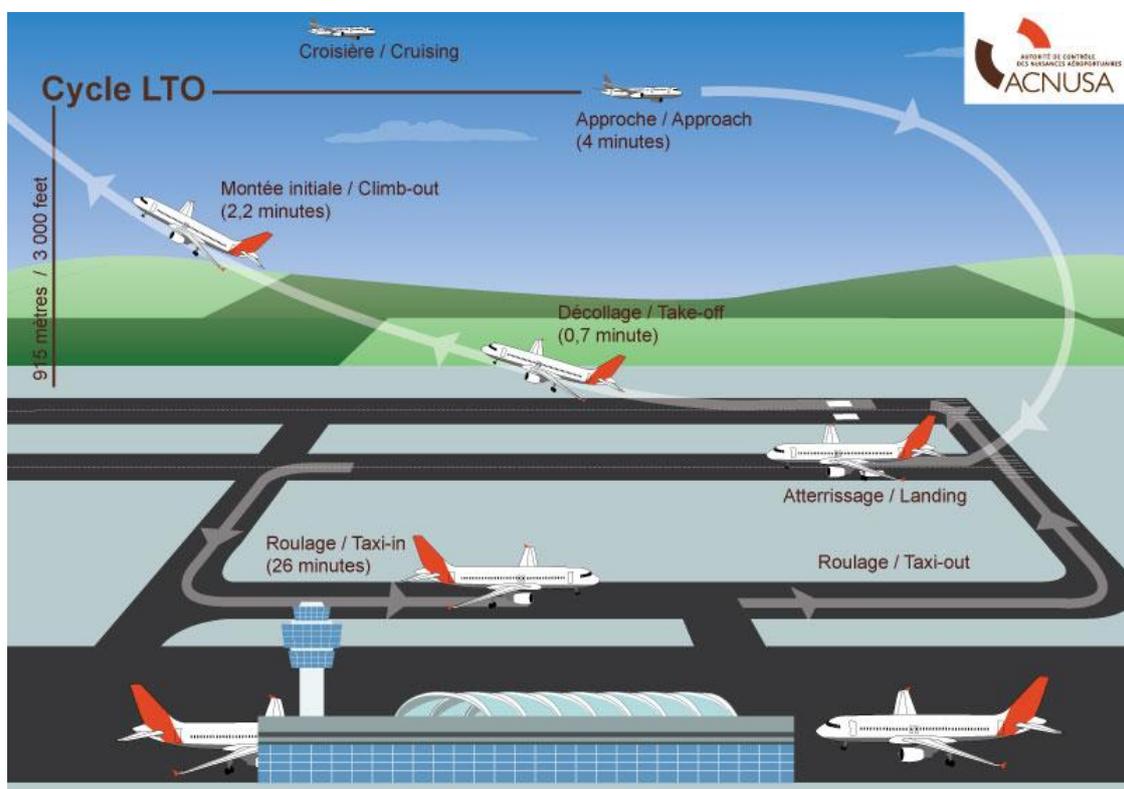


Figure 1.13. Cycle normalisé LTO (Landing Take-Off) indiquant les différentes phases, leur durée et le régime moteur associé. Source : <http://www.acnusa.fr>

Les émissions des avions (gaz et particules) sont déterminées à partir du cycle normalisé d'atterrissage-décollage (cycle LTO pour Landing and Take-Off) pour les réacteurs certifiés (ne sont concernés que ceux qui ont une poussée nominale au décollage supérieure à 26.7 kN). Ce cycle normalisé est défini par l'annexe 16 volume II de l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale (OACI). Il comprend les opérations de l'avion depuis le sol jusqu'à 3 000

pieds (915 m) d'altitude sur et autour de l'aéroport (figure 1.13). Il se décompose en quatre phases, associées à une altitude, une durée et un régime moteur exprimé en pourcentage de la poussée maximale du moteur rapportée au niveau de la mer (F_{00}) :

- l'approche : entre 915 et 0 m, dure 4 minutes à un régime moteur de 30% F_{00} .
- le roulage : au sol, dure 26 minutes à un régime moteur de 7% F_{00} .
- le décollage : entre 0 m et 152 m, dure 0.7 minutes à un régime moteur de 100% F_{00} .
- la montée : entre 152 et 915 m, dure 2.2 minutes à un régime moteur de 85% F_{00} .

Le projet MERMOSE étant dédié à la caractérisation des émissions moteur et à l'étude de la formation des traînées de condensation, les essais et prélèvements réalisés lors de ce projet ont également inclus une phase de croisière avec un régime moteur de 70% F_{00} . C'est en effet lors de la phase de croisière à des altitudes supérieures à 10 000 m, sur des durées allant de quelques dizaines de minutes (vols moyen-courriers) à plusieurs heures (vols transcontinentaux), que se forment les traînées de condensation.

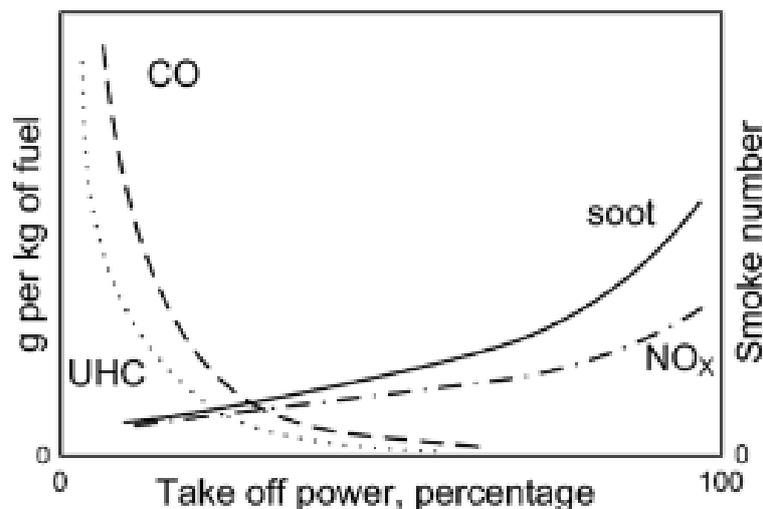


Figure 1.14. La variation des émissions d'un moteur d'avion durant le cycle LTO. Source : [Braun-Unkhoff M., 2017].

La figure 1.14 montre la variation des émissions de différents polluants en fonction du régime moteur [Braun-Unkhoff M., 2017] où l'on observe que les émissions de particules de suie (« Soot ») augmentent avec le régime moteur [Beyersdorf A.J., 2014]. Durant la campagne EXCAVATE [Anderson B.E., 2005] ont également observé que l'indice d'émission

des particules de suie augmente significativement avec le régime moteur. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus durant les campagnes APEX par [Wey C.C., 2007] et [Kinsey J.S., 2011].

Le JET A-1 est le kérosène le plus utilisé dans l'aviation civile internationale ; le JET A est également utilisé, mais est disponible seulement aux États-Unis. Ces carburants ont comme principale caractéristique un point de congélation très bas (-47°C pour le JET A-1, -40°C pour le JET A), permettant d'éviter la congélation durant la phase de vol à haute altitude où la température peut atteindre des valeurs de l'ordre de -50°C à -55°C [Masiol M., 2014]. Le carburant utilisé dans le projet MERMOSE est le JET A-1, dont les principales caractéristiques sont présentées dans la table 1.1.

Propriété	Limite autorisée	JET A-1 utilisé
Densité à 15°C (kg.m ⁻³)	720 - 820	803
Température de distillation (°C)		
10% du point d'ébullition	155 - 201	169
Point final d'ébullition	235 - 285	273
Chaleur nette de combustion (MJ.kg ⁻¹)	42.86 - 43.50	42.93
Aromatiques (volume %)	15 - 23	17
Naphtalènes (volume %)	1.0 - 3.5	1.9
Point de fumée (mm)	20 - 28	24
Hydrogène (masse %)	13.4 - 14.3	14.1
Soufre (masse %)	< 0.3	0.1
Viscosité cinématique à -20°C (mm ² .s ⁻¹)	2.5 - 6.5	4.1

Table 1.1. Caractéristiques du JET A-1 utilisé lors du projet MERMOSE [Delhaye D., 2017].

La nature du carburant influe sur la quantité de suies produites [Brem B.T., 2015 ; Moore R.H., 2015]. Ainsi, l'utilisation de carburants reformulés devrait permettre de réduire ces émissions [Yu H., 2006]. Notamment, le carburant Fischer-Tropsch (FT) est un bon candidat pour le remplacement du kérosène [Beyersdorf A.J., 2014]. Sa synthèse commence par la

production d'un gaz, appelé syngas, qui est un mélange de monoxyde de carbone (CO) et de dihydrogène (H₂), produit à partir de charbon, de gaz naturel ou de la biomasse. Le syngas est ensuite converti par le procédé FT pour produire un carburant composé principalement d'alcanes, sans soufre et avec très peu de contenu aromatique, permettant donc de réduire la production de suie [Beyersdorf A.J., 2014]. En effet, de nombreuses études ont montré que la production des particules de suie est liée à la fraction aromatique du carburant, et une réduction de la teneur en naphthalène jusqu'à des valeurs proches de zéro entraîne une diminution de l'indice d'émission d'environ un facteur 10 [Bulzan D., 2010 ; Anderson B.E., 2011 ; Kinsey J.S., 2011 ; Abegglen M., 2015 ; Brem B.T., 2015 ; Moore R.H., 2015]. Cependant, l'utilisation de ces carburants est susceptible de produire plus de CO₂ [Jaramillo P., 2008].

Les suies d'avion sont formées essentiellement de carbone élémentaire (EC), et d'une composante de carbone organique (OC). Les composés organiques qui s'évaporent à des températures autour de 400 K sont classés comme OC semi-volatils ; ceux qui s'évaporent à des températures supérieures à 800 K sont classés comme OC non-volatils ; c'est la fraction qui reste après chauffage au-delà de 800 K qui constitue le carbone élémentaire EC. Le rapport entre carbone organique et carbone élémentaire OC/EC peut varier avec la composition du carburant et les conditions de combustion, comme le rapport de richesse de mélange ϕ . La fraction OC exerce une forte influence sur les propriétés des suies. En effet, ces dernières sont essentiellement constituées de carbone élémentaire (EC) et ont donc un caractère hydrophobe, mais elles deviennent hydrophiles en présence de composés organiques, ce qui les rend actives en tant que noyau de condensation d'eau [Persiantseva N.M., 2004 ; Petzold A., 2005]. De plus [Bond T.C., 2006] ont montré que lorsque les particules de carbone élémentaire (EC) sont revêtues de carbone organique (OC), cela conduit à une augmentation de l'absorption de la lumière du EC d'au moins un facteur 1.5. Des études réalisées par [Han C., 2012] montrent que la composante organique à la surface des particules de suie joue un rôle très important dans le processus de vieillissement car les composés organiques sont oxydés en présence d'O₂ et produisent des espèces organiques. Ces derniers deviennent des sites d'adsorption hydrophiles et permettent aux suies d'agir comme CNN/IN. Par conséquent, la détermination de la composition chimique de cette fraction organique est très importante.

Chapitre 2. Méthodes expérimentales

2.1. Les sources de particules aéronautiques : le turboréacteur SaM146-1S17 et le foyer tubulaire

Le moteur le plus répandu dans l'aviation civile moderne est le turboréacteur à double flux [Masiol M., 2014], schématisé figure 2.1. L'air est aspiré à travers la soufflante située à l'avant du turboréacteur, puis divisé en flux d'air primaire et secondaire qui se rejoignent en fin de tuyère avant d'être éjectés. Le flux d'air primaire est d'abord comprimé, augmentant sa température et sa pression, avant d'arriver dans la chambre de combustion où le carburant est injecté. La combustion produit un mélange des gaz ayant une énergie thermique élevée, expulsé vers les turbines et entraînant leur rotation. La tuyère permet d'augmenter la vitesse du flux d'air chaud, contribuant à l'augmentation de la force propulsive. Le flux d'air secondaire assure le refroidissement des parois des parties chaudes du turboréacteur afin d'éviter leur déformation et leur dégradation.

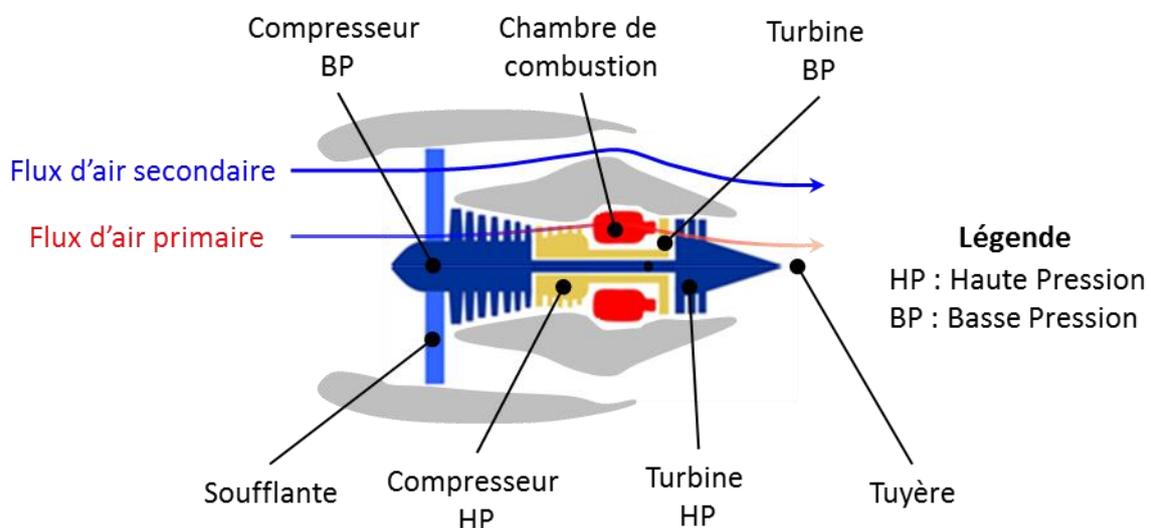


Figure 2.1. Vue schématique d'un turboréacteur à double flux.

Les particules de suie étudiées lors du projet MERMOSE sont émises par un turboréacteur PowerJet SaM146-1S17 (figure 2.2) dont les caractéristiques techniques sont données table

2.1. Il a été certifié en 2010 et est entré en service en 2011 ; il comptait 430 000 heures de vol au 31 juillet 2016. Ce turboréacteur équipe actuellement les avions Sukhoï Superjet SSJ100 avec un taux de disponibilité opérationnelle de 99.9% (<https://www.safran-aircraft-engines.com>).



Figure 2.2. Coupe du SaM146 et vue en vol du Superjet SSJ100 équipé du SaM146-1S17.

Poids sec (kg)	2259
Diamètre de soufflante (m)	1.22
Longueur du moteur (m)	3.59
Taux de dilution	4.43
Compresseur axial	1 étage fan – 3 étages BP* – 6 étages HP**
Chambre de combustion	Annulaire
Turbine	1 étage HP** – 3 étages BP*
Poussée au décollage (kN)	68.5
Poussée maximale en montée (kN)	16.6
Carburant	Jet A-1
Moteurs comparables	General Electric CF34, Pratt & Whitney PW6000, Progress D-436, Rolls-Royce BR 700

* Basse Pression ; ** Haute Pression

Table 2.1. Fiche technique du turboréacteur SaM146-1S17.

Ce moteur a été installé sur le banc d'essai 1H8 de SNECMA (site de Villaroche, France), où une campagne de prélèvement des émissions a été effectuée du 6 au 11 juin 2013. Il a fonctionné suivant les régimes du cycle LTO (7%, 30%, 85% et 100% F_{00}), ainsi qu'au régime 70% F_{00} , représentatif du régime de croisière. Les prélèvements ont été effectués dans le flux primaire à l'aide d'un bras robotisé (figure 2.3). Ce bras est équipé d'une sonde de prélèvement isocinétique, située dans un plan à 5 cm de la sortie de la tuyère, permettant de collecter et cartographier les émissions particulaires et gazeuses en déplaçant la sonde dans ce plan. Les points de prélèvement sont indiqués en jaune sur la figure 2.3.

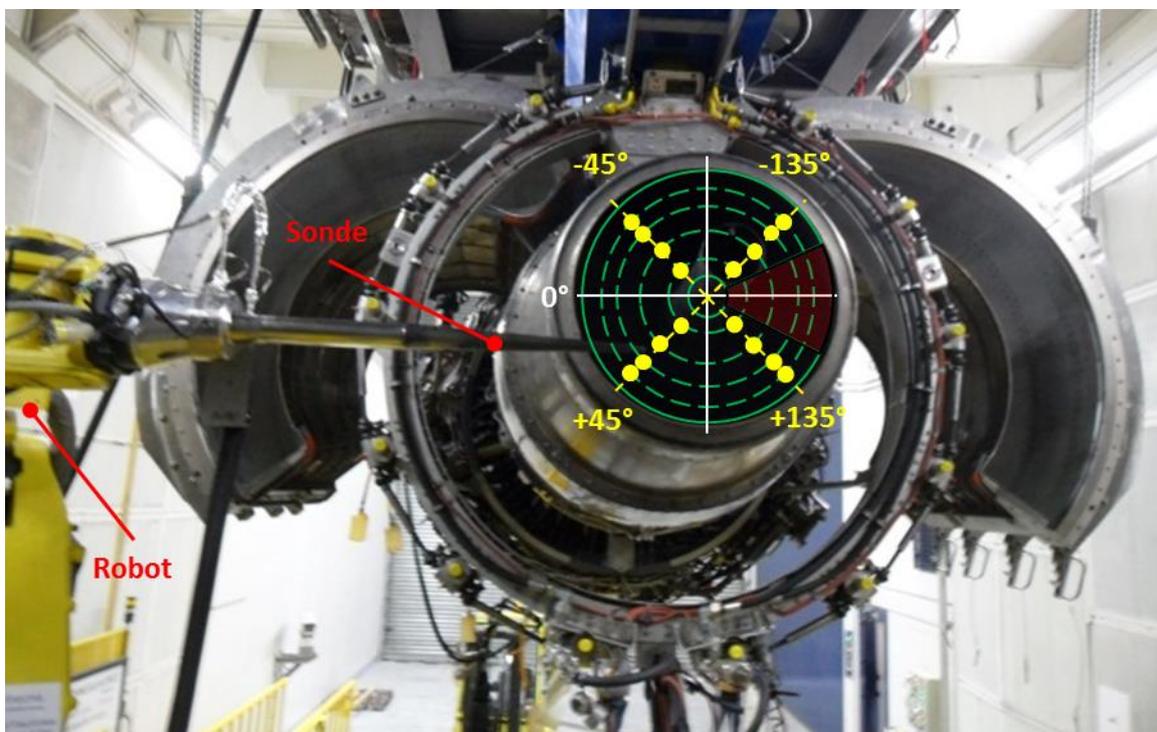


Figure 2.3. Vue arrière du turboréacteur SaM146-1S17 monté sur le banc 1H8, et sonde de prélèvement pour les gaz et les particules actionnée par un bras robotisé. Les points jaunes indiquent les positions d'échantillonnage par la sonde dans un plan situé à 5 cm de la sortie de la tuyère.

Cette sonde est prolongée par une ligne de prélèvement (figure 2.4) thermostatée à 160°C afin d'éviter les phénomènes de condensation des gaz dans la ligne. Elle est également équipée d'instruments de métrologie de la taille, de la masse et de la concentration des particules en temps réel, ainsi que de dispositifs de collection de particules par filtration et

impaction sur différents supports de collecte. Les échantillons de suie collectés par impaction sur des grilles de microscopie électronique et sur des fenêtres de silicium font l'objet de nos études.

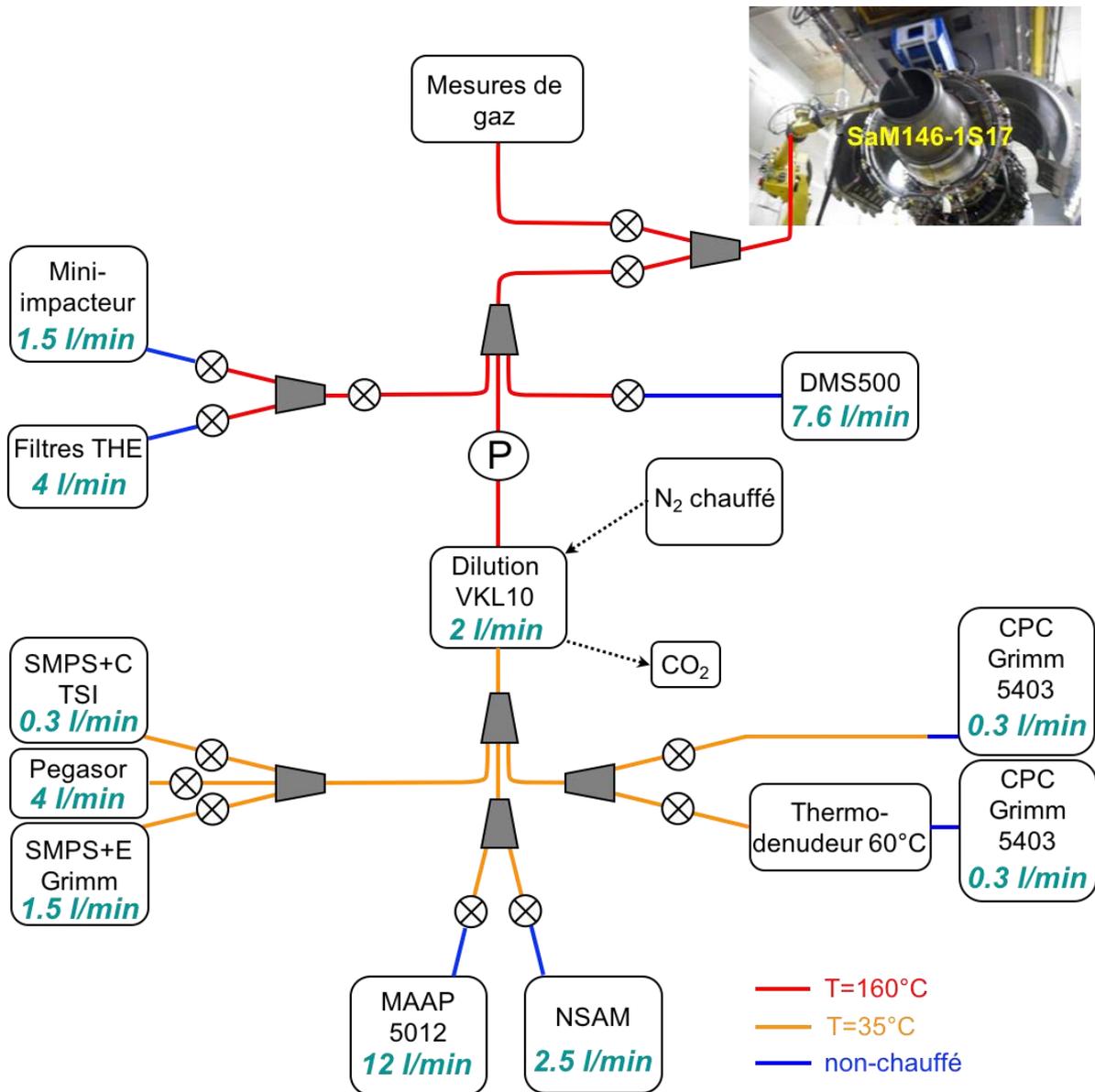


Figure 2.4. Représentation de la ligne de mesures et prélèvements d'échantillons de suie émis par le turboréacteur SaM146-1S17.

Le banc d'essai 1H8 de la SNECMA, ne permet pas de reproduire exactement les conditions thermodynamiques du régime correspondant au vol de croisière. L'étude des particules émises à ce régime particulier, nécessaire à la compréhension des processus de

formation des traînées de condensation, a été donc réalisée sur un autre banc d'essais lors d'une deuxième campagne de mesures. Elle s'est déroulée du 8 au 18 décembre 2014 à Palaiseau, sur le banc M1 (figure 2.5) de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques (ONERA).



Figure 2.5. Vue générale du banc d'essais M1 de l'ONERA à Palaiseau.

Cette seconde campagne a été menée en utilisant un foyer tubulaire représentatif de la chambre de combustion annulaire du moteur SaM146-1S17, qui a été conçu, fabriqué, et instrumenté par SNECMA. Ce foyer tubulaire a été spécifiquement dimensionné afin d'assurer :

- une répartition parfaitement conforme des valeurs de richesse.
- la conservation des temps de séjour dans les différentes zones constitutives du volume de la chambre de combustion.
- l'adjonction d'un système d'injection réaliste vis-à-vis de celui utilisé dans la chambre de combustion réelle.

Les particules de suie ont été échantillonnées à l'aide d'une sonde de prélèvement directement implantée à l'intérieur du foyer, prolongée par une ligne similaire à celle qui a

été utilisée sur le banc 1H8 (figure 2.4), et en utilisant les mêmes types de support de collecte.

Il existe dans la littérature quelques études consacrées à la caractérisation des émissions particulaires des aéronefs, mais les conditions d'échantillonnage sont très diverses et dépendent des techniques de mesure mises en œuvre. Dans certains cas, les particules sont collectées en bord de piste au passage des aéronefs [Mazaheri M., 2013], dans d'autres elles le sont directement à la sortie du moteur d'un aéronef stationné dans l'aéroport [Kinsey J.S., 2011 ; Beyersdorf A.J., 2014 ; Moore R.H., 2015 ; Huang C.-H., 2016]. Enfin, plusieurs études ont été menées dans une installation de maintenance des moteurs [Durdina L., 2014 ; Liati A., 2014 ; Abegglen M., 2015]. Notons que pour les mesures et collectes d'échantillons réalisées au bord des pistes et/ou sur les aires de parking des aéronefs, l'air de la zone aéroportuaire peut contribuer à polluer les échantillons par l'apport de particules provenant d'autres sources que le turboréacteur en raison de la proximité des véhicules de maintenance, d'approvisionnement des avions, de transport des passagers, mais aussi du trafic des infrastructures routières alentour par exemple. Sur le banc SNECMA, l'air est filtré avant d'être aspiré par le moteur et sur le banc M1 de l'ONERA, l'air injecté dans le foyer tubulaire est de l'air comprimé purifié, ce qui évite dans les deux cas toute contamination par l'air ambiant. Le fait que la chambre de combustion soit alimentée par de l'air comprimé - dont on peut faire varier le débit - permet de reproduire les conditions d'un vol en altitude, contrairement au banc 1H8 alimenté par l'air ambiant.

2.2. Une source de laboratoire : le brûleur miniCAST

Comme nous venons de le voir, la collecte de particules de suie à la sortie d'un moteur d'avion exige des installations complexes et coûteuses, dont le temps d'accès est limité, ne permettant de collecter que de très faibles quantités de particules de suie. Un des objectifs du programme MERMOSE était donc de produire des analogues des suies aéronautiques, afin de permettre de réaliser des expériences nécessitant des quantités de matière importantes. Ces suies analogues ont été produites à l'aide d'un générateur de suie CAST (pour Combustion Aerosol STandard, Jing AG ; modèle miniCAST 5201 type C), par le Dr François-Xavier Ouf, de l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, Saclay). Ce

générateur alimente de façon contrôlée une flamme de mélange propane-azote assistée par un jet d'air (figure 2.6). Les particules générées lors de la combustion sont mélangées à un gaz neutre qui fige le processus de formation des suies (« quenching »). C'est un générateur très stable qui produit des particules de suie de manière reproductible par un contrôle actif des débits de propane, d'air, d'azote et d'air de dilution. Les réglages de ces débits permettent d'agir sur les propriétés des particules de suie [Henning S., 2012 ; Maricq M.M., 2014 ; Moore R.H., 2014 ; Durdina L., 2016 ; Ouf F.X., 2016]. Par exemple, le rapport entre carbone élémentaire (EC) et carbone organique (OC) des suies peut être modifié en agissant sur la richesse de la flamme. Il est également possible de changer la morphologie et la taille des particules de suie en faisant varier les débits de l'air de dilution et de quenching.

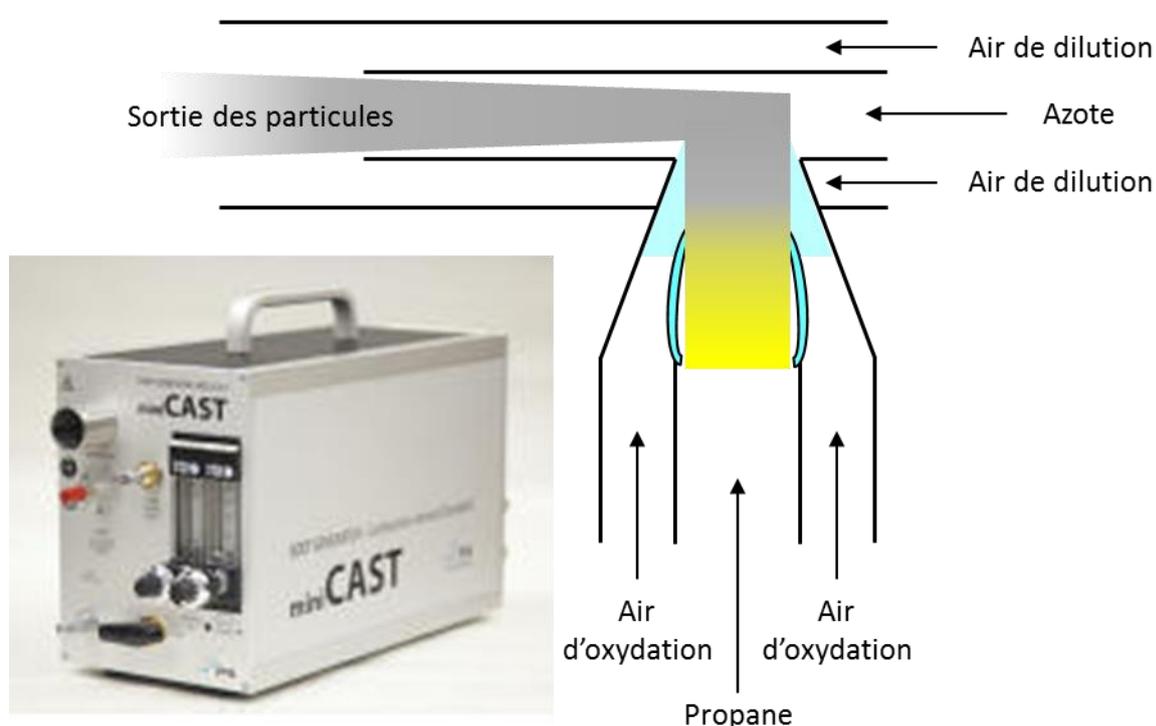


Figure 2.6. Le brûleur miniCAST et son principe de fonctionnement.

2.3. Méthodes d'échantillonnage

Les particules de suie émises par le moteur SaM146-1S17, le foyer tubulaire et le brûleur miniCAST ont été collectées sur différents types de substrats, adaptés aux techniques expérimentales mises en œuvre pour la détermination de leurs propriétés physiques et

chimiques. Ainsi, pour la microscopie électronique en transmission (MET) et la spectroscopie dispersive d'énergie de rayons X (XREDS) – également réalisée dans le microscope – l'échantillonnage a été réalisé sur des grilles de microscopie électronique de type « Holey Carbon Film » (AGAR Scientific® AGS147-3). Elles sont constituées d'un maillage carré en cuivre supportant une fine membrane de carbone amorphe trouée (figure 2.7), transparente aux électrons. Les grilles vierges sont placées dans un mini-impacteur situé dans la ligne de prélèvement. Cet impacteur est composé d'un tube cylindrique dans lequel deux étages de collecte sont disposés en cascade. Chaque étage est composé d'un cône de focalisation et d'une grille de microscopie électronique sur laquelle se déposent les particules de suie par impaction inertielle et diffusion (figure 2.8). Dans le cas des suies aéronautiques, les échantillons étudiés en absorption des rayons X (NEXAFS), en spectroscopie de photoélectrons des rayons X (XPS) et en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été collectés sur des fenêtres en silicium (optical grade, UQG optics) également positionnées dans le mini-impacteur à la place de la grille MET.

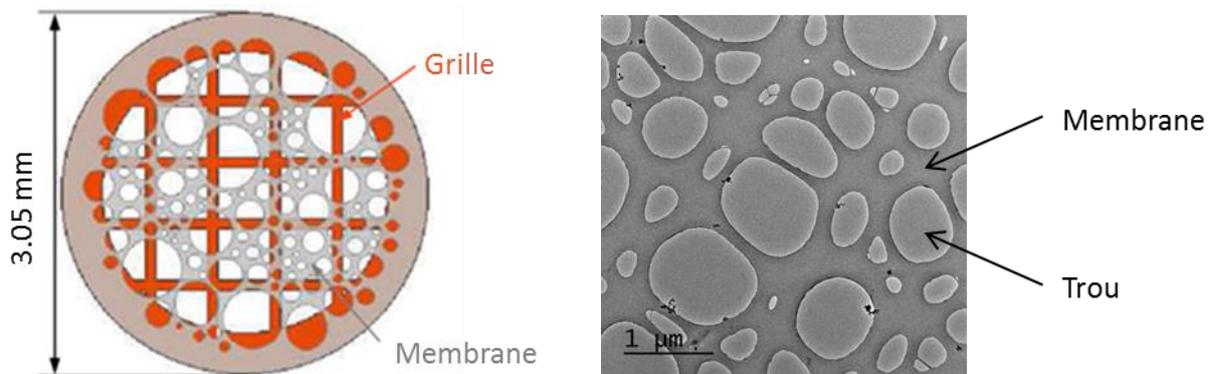


Figure 2.7. Schéma d'une grille MET et Micrographie MET de la membrane de carbone amorphe.

La figure 2.9 (gauche) montre un échantillon de suie émise par le turboréacteur SaM146-1S17 et collecté sur une fenêtre en silicium. Les particules forment au centre de la fenêtre un point noir d'une surface d'environ 1 mm^2 . Notons ici que pour le régime $30\% F_{00}$, il n'y avait pas de dépôt sur la fenêtre en raison de la faible émission du moteur à ce régime. Par conséquent, nous n'avons pas pu réaliser d'analyses XPS, NEXAFS et FTIR, mais seulement des expériences de MET. De même, pour le régime moteur de $7\% F_{00}$, le flux de particules

était trop faible pour permettre l'échantillonnage, tant sur les grilles de microscope que sur les fenêtres de silicium. Ce régime n'a donc pas été étudié au cours de ce travail. Les échantillons générés par le brûleur miniCAST ont été collectés par impaction sur des grilles de microscope pour les expériences de microscopie électronique, et par thermophorèse sur divers types de fenêtres de silicium pour l'XPS et le NEXAFS (wafer de silicium découpés, puis fenêtres UQG optique nues ou dorées). La thermophorèse permet de réaliser des échantillons ayant une surface de l'ordre de 1 cm^2 (figure 2.9, droite), beaucoup plus grande que celle obtenue par impaction.

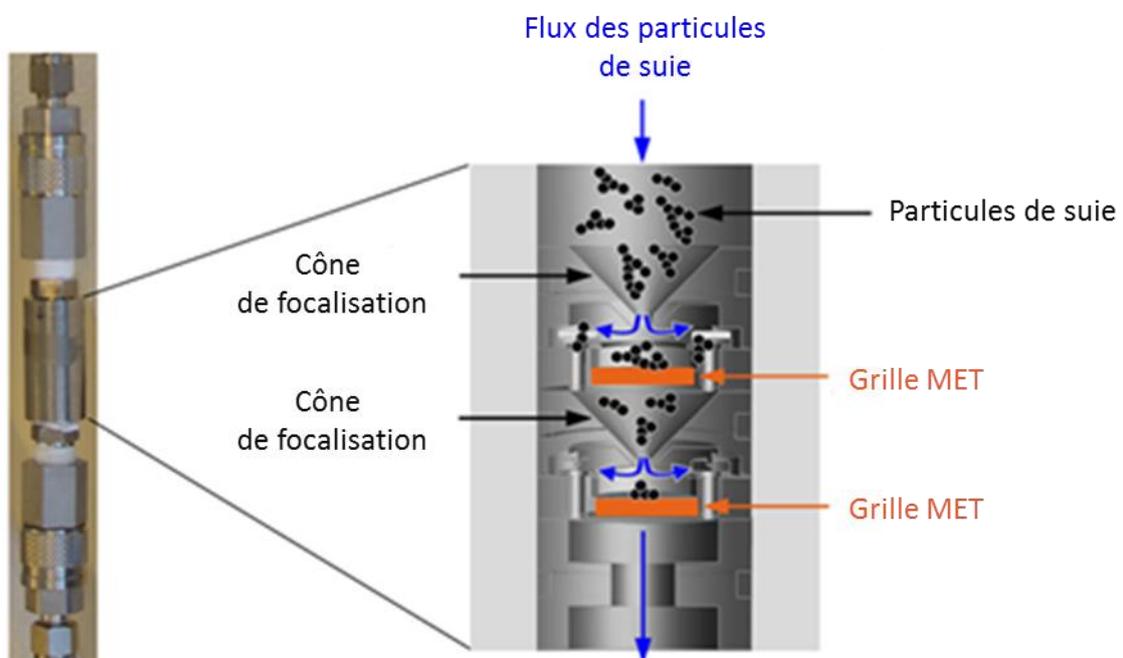


Figure 2.8. Dispositif de collection des particules de suie sur des grilles MET.

Les échantillons sont stockés sous vide ou sous azote sec après la collecte, mais leur réactivité vis-à-vis de l'air ambiant peut poser question. Des expériences de spectroscopies NEXAFS et XPS menées sur des particules de suie générées par le miniCAST ont permis de comparer les propriétés chimiques analysées directement en phase aérosol à celles des mêmes particules déposées sur silicium [Ouf F.X., 2016]. Une légère oxydation de surface a été observée par XPS (quelques %) sur les particules déposées, conséquence probable de leur contamination lors du stockage. Cependant, cette contamination ne modifie pas les

propriétés physiques et chimiques de la partie interne des particules de suie, et de façon négligeable leur surface, comme nous le montrerons.

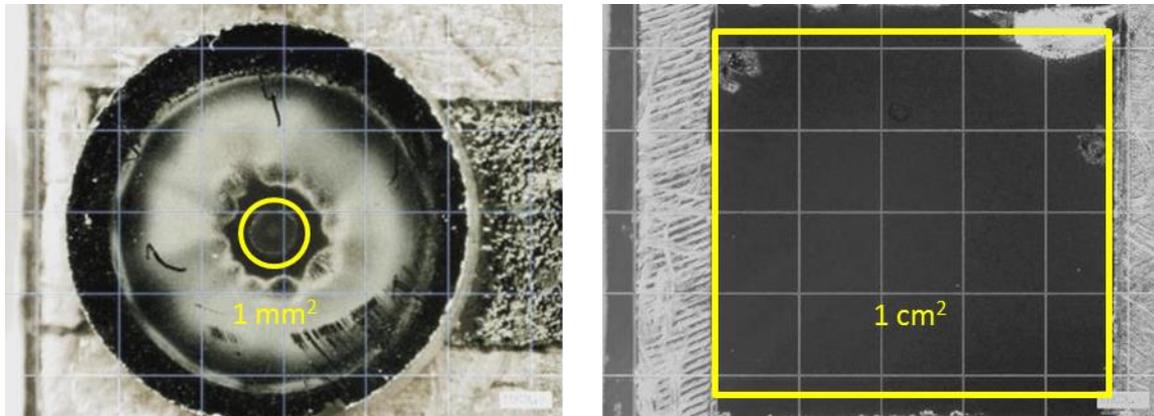


Figure 2.9. Particules de suie collectées sur des substrats en silicium, émises par le moteur SaM146-1S17 (gauche) et le brûleur miniCAST (à droite).

2.4. Méthodes de caractérisation

2.4.1. Microscopie électronique en transmission et spectrométrie dispersive d'énergie de rayons X

Dans un microscope électronique, les électrons sont émis par une source puis accélérés et focalisés dans une colonne incluant divers éléments optiques (figure 2.10). Ces électrons interagissent avec l'échantillon (figure 2.11), et la fraction transmise est utilisée pour former l'image dans l'espace réel, permettant d'obtenir des informations sur la morphologie, la texture et la structure de l'échantillon. Les électrons diffusés élastiquement permettent quant à eux d'observer la structure de l'échantillon dans l'espace réciproque, en visualisant son diagramme de diffraction (ou diffractogramme). Nous avons utilisé au CINaM un microscope JEOL-JEM 2010 (figure 2.12) équipé d'une pointe LaB_6 comme source d'électrons. Nous avons travaillé avec une tension d'accélération des électrons $E = 200 \text{ keV}$, pour laquelle la résolution point-à-point du microscope est égale à 0.23 nm . Il permet d'observer les échantillons pour des grossissements γ compris entre $\times 2000$ à $\times 1200000$. Le logiciel DigitalMicrograph™ (Gatan Image Suite v.2.31) permet à la fois de contrôler les

paramètres de fonctionnement du microscope et de réaliser l'acquisition des images avec une caméra CCD (GATAN, Ultrascan® 1000XP modèle 994). À titre d'illustration, une image MET présentée figure 2.13 et prise à faible grandissement ($\gamma = 40000$) permet d'observer un agrégat de suie dans son ensemble. Il est constitué des petites entités sphériques appelées « particules primaires » dont on observe la structure interne à plus fort grandissement ($\gamma = 400000$) (figure 2.13 droite).

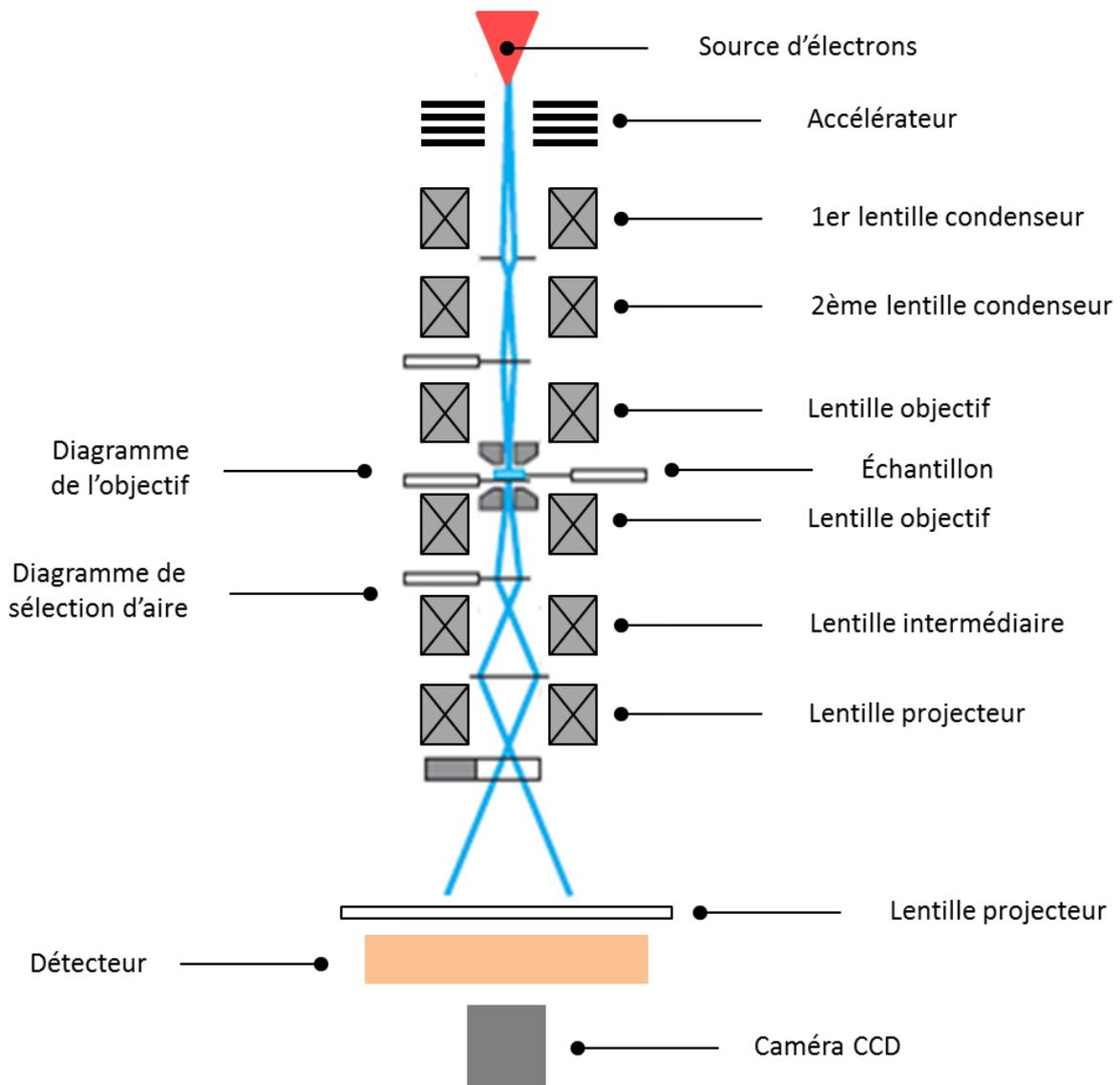


Figure 2.10. Principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission.

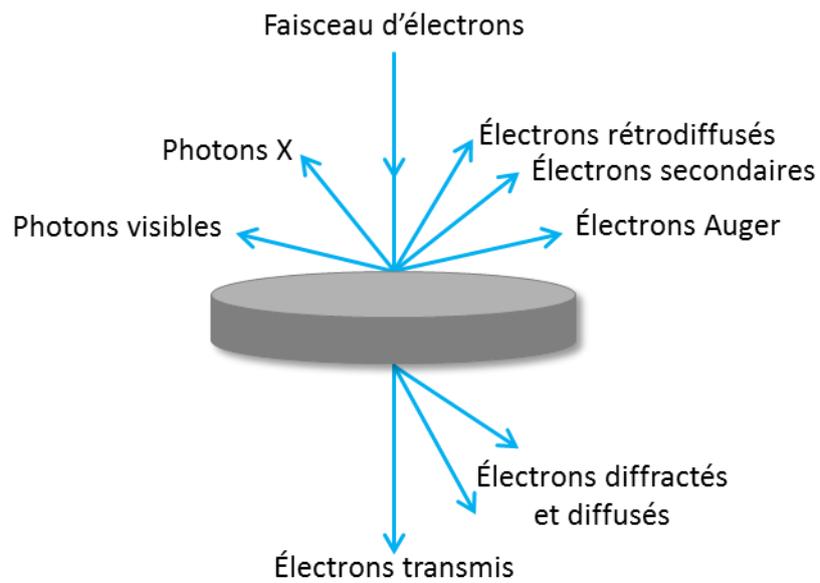


Figure 2.11. Interactions entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

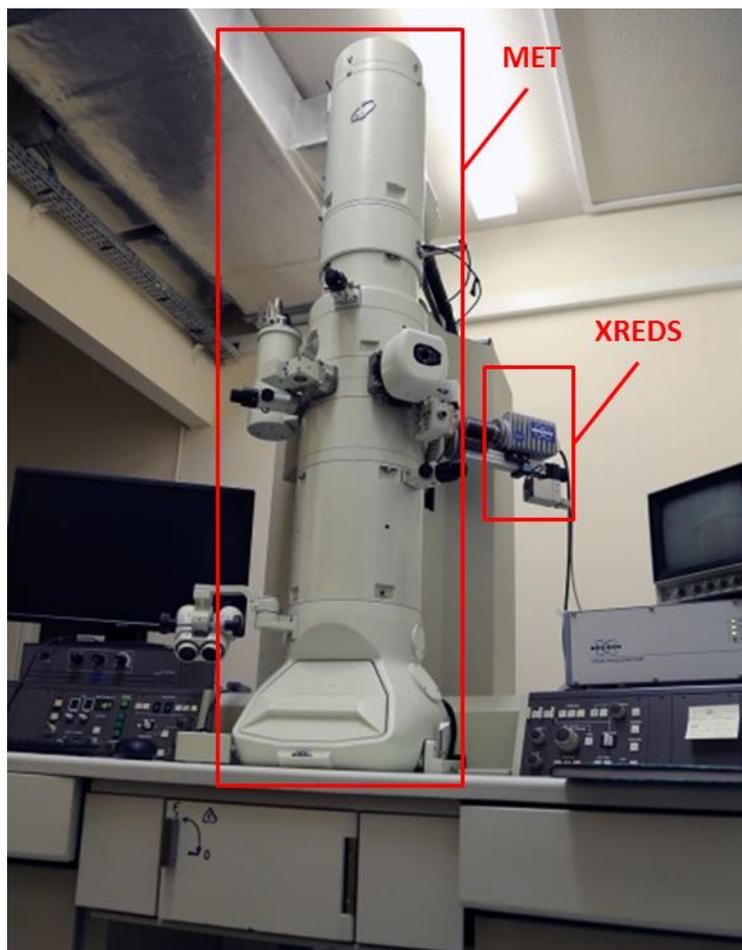


Figure 2.12. Microscope électronique en transmission Jeol-JEM 2010.

Pour déterminer la distribution de taille des particules primaires à partir de ces images MET, une première méthode consiste à mesurer – à l’aide du logiciel libre ImageJ (<http://rsbweb.nih.gov/ij/>) – le diamètre de plusieurs centaines de particules primaires de suie choisies au hasard. La seconde consiste à analyser les images MET par la méthode itérative « Euclidian Distance Mapping Surface-Based Scale » (EDM-SBS) en utilisant un programme développé par [Bescond A., 2014] au laboratoire CORIA et fonctionnant avec le logiciel libre de calcul numérique Scilab (<http://www.scilab.org>). La distribution de longueur des cristallites carbonées qui composent les particules primaires est mesurée manuellement, à l’aide d’ImageJ, sur les images prises à haute-résolution. Les caractéristiques structurales 2D des particules primaires de suie sont obtenues par l’analyse des diagrammes de diffraction.

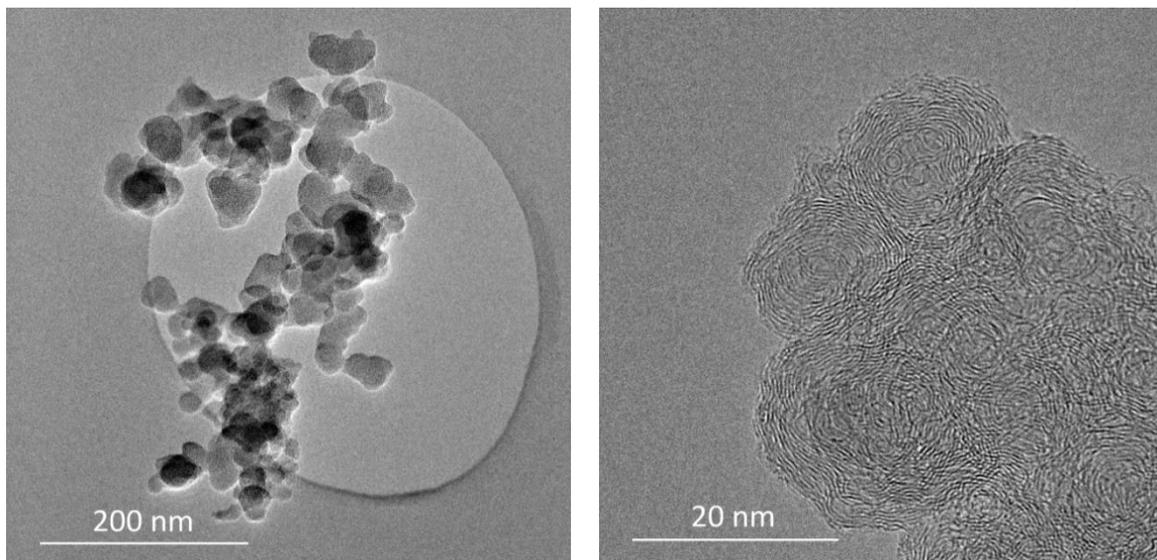


Figure 2.13. Image MET ($E = 200 \text{ keV}$) obtenue à un faible grandissement $\gamma = 40000$ pour un agrégat de suie composé de particules primaires (gauche). Texture de ces particules primaires à fort grandissement $\gamma = 400000$ (droite).

Également réalisée dans la colonne du microscope électronique, la spectrométrie dispersive d’énergie de rayons X (XREDS) repose sur la détection des photons X émis lors de la désexcitation des atomes de l’échantillon ionisés par le faisceau d’électrons du microscope électronique. Les énergies des photons X émis étant caractéristiques des niveaux de transition électronique des atomes émetteurs, il est possible d’identifier les espèces

atomiques présentes dans l'échantillon (figure 2.14). Cette technique permet également de faire une analyse semi-quantitative des éléments ayant un numéro atomique $Z \geq 6$ (carbone). L'acquisition des spectres XREDS est effectuée à l'aide du système Bruker QUANTAX, qui utilise un détecteur XFlash® SDD ayant une résolution en énergie de 65 eV et 73 eV sur les raies d'émission $K\alpha$ du carbone et du fluor. Le pilotage du spectromètre et l'analyse des spectres sont réalisés avec le logiciel ESPRIT (Bruker AXS microanalysis GmbH). Afin d'obtenir l'analyse quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon, l'intensité des raies de chacune d'éléments est corrigé par le facteur k de sensibilité, introduit dans le logiciel ESPRIT à partir de matériaux étalons de stoechiométrie connue.

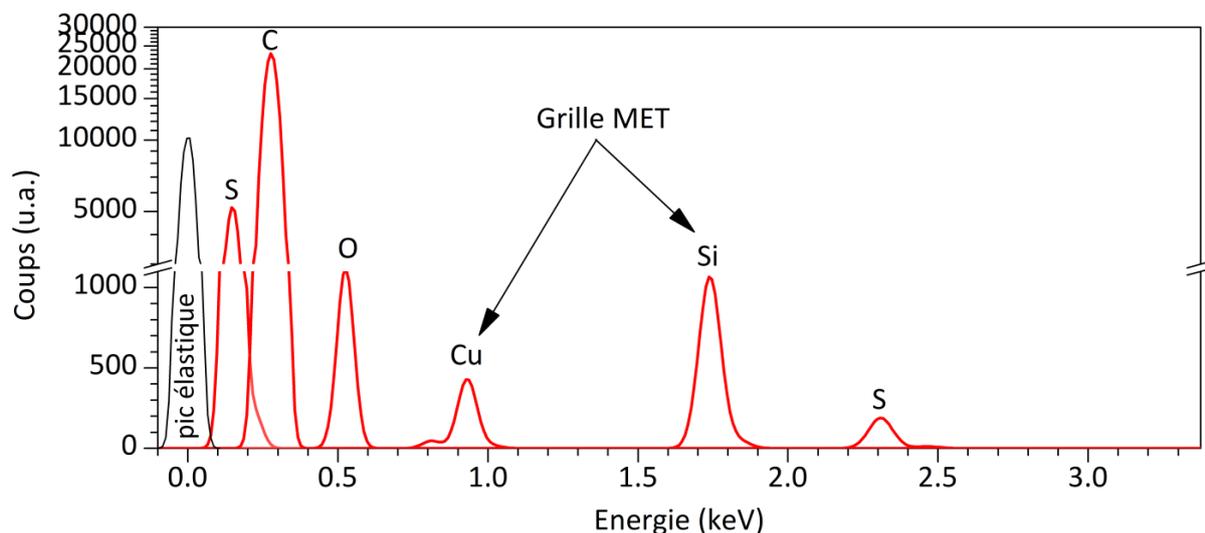


Figure 2.14. Spectre XREDS d'un agrégat de suie émis par le moteur SaM146-1S17.

2.4.2. Spectroscopie de photoémission X (XPS)

L'XPS consiste à mesurer le spectre d'énergie cinétique des électrons émis après photo-excitation par des rayons X dont l'énergie $h\nu$ est de l'ordre de grandeur (mais supérieure) à l'énergie d'ionisation des électrons de cœur du matériau étudié. L'énergie cinétique E_c est mesurée par un analyseur électrostatique hémisphérique (figure 2.15). Connaissant l'énergie d'excitation $h\nu$ et l'énergie cinétique d'un photoélectron, on en déduit l'énergie de liaison E_l du niveau de cœur duquel le photoélectron est émis :

$$E_l = h\nu - E_c - \varphi \quad (\text{Eq. 2.1})$$

où φ est le « travail de sortie » de l'échantillon correspondant à l'énergie cédée par le photoélectron lorsqu'il traverse l'interface échantillon-vide. L'énergie de liaison E_l est spécifique d'un élément chimique et de son environnement.

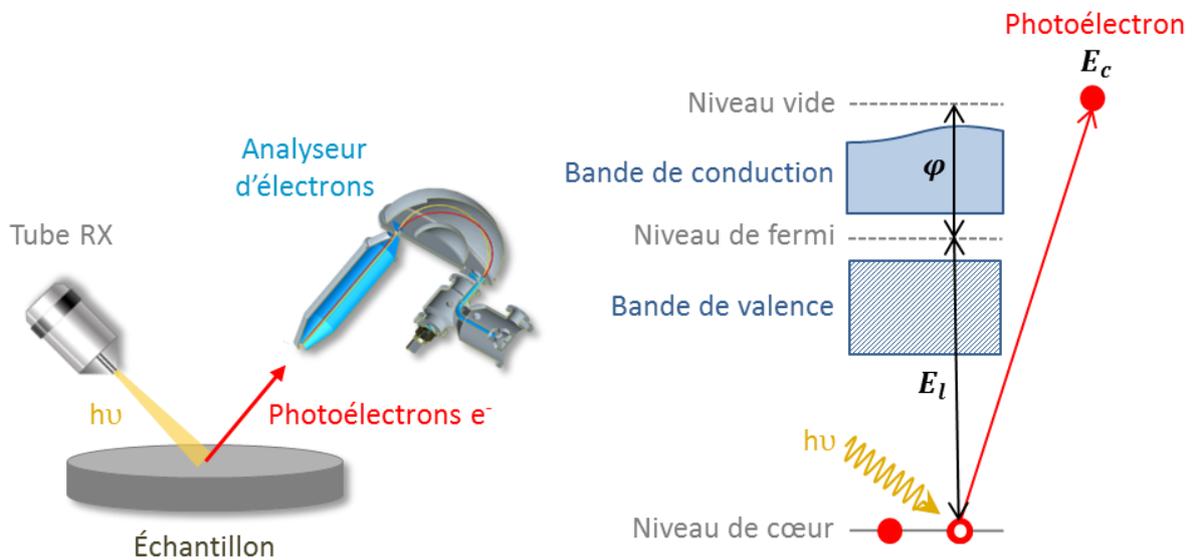


Figure 2.15. Principe de la spectroscopie de photoémission X.

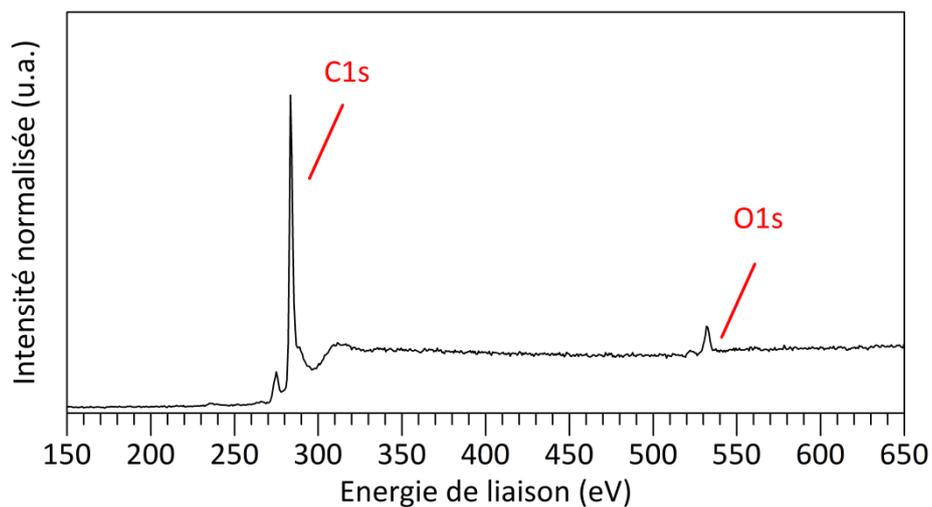


Figure 2.16. Spectre de survol XPS typique d'un échantillon de particules de suie.

La figure 2.16 montre un spectre XPS « de survol » d'un échantillon de suie sur une large fenêtre d'énergie de liaison. On observe le pic principal du carbone C1s à l'énergie de liaison 284.5 eV et un pic de plus faible intensité à 533 eV, correspondant à l'oxygène O1s.

L'XPS permet donc d'identifier les espèces chimiques dans un échantillon, mais aussi de quantifier leur concentration, car celle-ci est proportionnelle à l'aire des pics d'émission. Il faut cependant corriger l'aire des pics par un facteur de sensibilité relative (RSF), tabulé pour chaque élément chimique [Wagner C.D., 1983], afin que les aires soient représentatives de la concentration. Enfin, l'XPS permet également la spéciation chimique des éléments. En effet, l'environnement chimique autour d'un atome induit de petites variations en énergie autour de l'énergie moyenne de ses niveaux électroniques, appelées déplacements chimiques. Ces déplacements chimiques sont relatifs à un environnement spécifique, et sont obtenus soit par des calculs, soit empiriquement à partir d'échantillons de référence. La figure 2.17 montre un spectre O1s typique de particules de suie, ainsi que sa déconvolution spectrale permettant de préciser cette spéciation. Réalisée à l'aide du logiciel CasaXPS, cette déconvolution est réalisée dans ce cas avec cinq pics ayant une forme spectrale convoluant forme gaussienne et lorentzienne afin de tenir compte de la largeur naturelle des niveaux atomiques et de la largeur instrumentale. Le pic à 530.9 eV est attribué aux fonctions carbonyles conjugués, le pic à 532.2 eV est associé à des liaisons doubles carbone-oxygène (C=O), comme dans les fonctions carbonyles et carboxyles, le pic à 533.3 eV est assigné à des fonctions éthers (C-O-C), le pic à 534.5 eV est assigné à des fonctions hydroxyles (C-OH), et le pic à 536.5 eV est attribué à la présence d'eau [Schuster M.E., 2011].

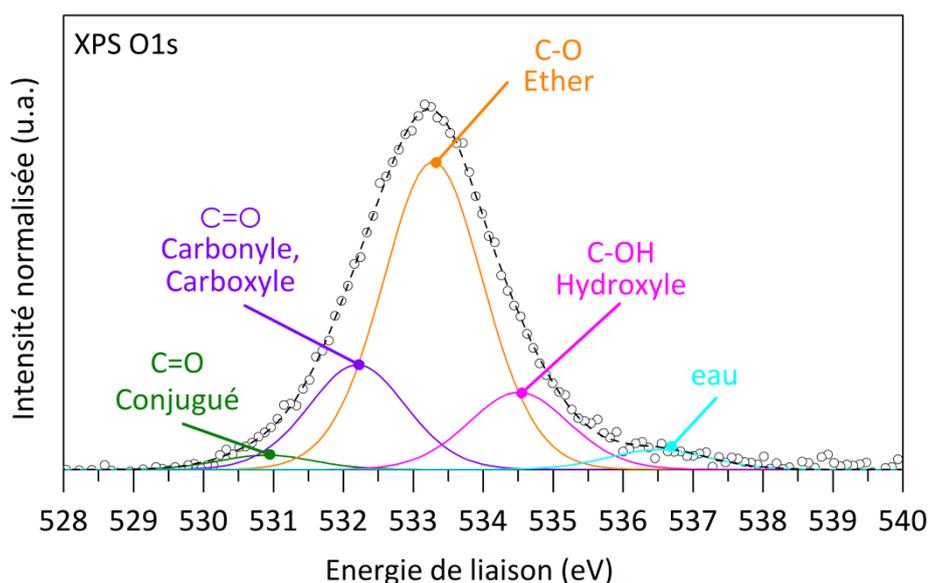


Figure 2.17. Spectre XPS des particules de suie au seuil de la bande d'oxygène O1s.

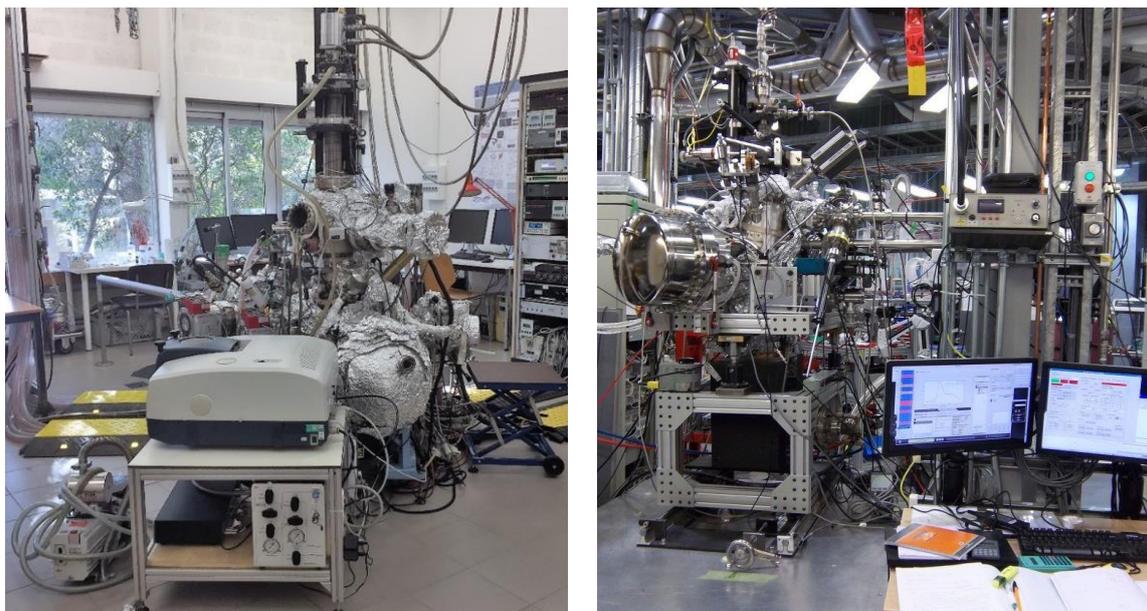


Figure 2.18. L'expérience SUMO du CINaM (gauche) et la station SGM (XPS ; NEXAFS) de la ligne de lumière 11ID-1 à CLS.

Au CINaM, la source de rayons X utilisée est une anode Mg K α à 1253.6 eV (PSP Vacuum TX400) fonctionnant à 120 W, et l'analyseur d'électrons est un analyseur hémisphérique PSP Vacuum RESOLVE 120 à 5 canaux de détection. Les spectres de survol sont acquis avec une énergie de passage de 50 eV tandis que les spectres de niveaux de cœur de l'oxygène O1s et du carbone C1s sont mesurés avec une énergie de passage de 20 eV. La résolution totale de l'expérience (limitée par la largeur de la source X) est typiquement de 0.7 eV. Au synchrotron CLS, l'analyseur d'électron est un analyseur hémisphérique SCIENTA 100 utilisé dans tous les cas avec une énergie de passage de 50 eV. L'excitation est produite par le rayonnement synchrotron, accordé à 650 eV pour les enregistrements de survol et du seuil de l'oxygène O1s, et à 460 eV pour le seuil du carbone C1s. La résolution totale des expériences d'XPS en synchrotron est de l'ordre de 0.1 eV. Les expériences de spectroscopie XPS (et NEXAFS) en synchrotron ont été réalisées lors de deux sessions, la première de 6 jours en 2014 et la seconde de 6 jours en 2015.

Les interactions inélastiques subies par le photoélectron se traduisent par un libre parcours moyen λ . Il dépend de l'énergie cinétique du photoélectron émis et de la nature du matériau à traverser (densité, composition chimique, etc...). Au laboratoire, l'énergie

d'excitation 1253.6 eV correspond à un électron provenant d'une profondeur de 2.5 nm et 2.1 nm aux seuils respectifs C1s et O1s, dans le graphite [Tanuma S., 1991]. L'angle entre les rayons X incidents et la normale à l'échantillon étant de 35°, il faut multiplier le libre parcours moyen par le sinus de 35°, ce qui le réduit à 1.4 nm et 1.2 nm aux seuils C1s et O1s. Ces valeurs correspondent à une épaisseur d'environ quatre plans atomiques dans le graphite. Dans le cas des mesures XPS réalisées en synchrotron, l'énergie d'excitation (460 eV au seuil du carbone C1s et 650 eV au seuil de l'oxygène O1s) correspond à une profondeur de 0.8 nm au seuil du carbone C1s et de 0.7 nm au seuil de l'oxygène O1s.

2.4.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X (NEXAFS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X, ou NEXAFS pour Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure, nécessite d'exciter l'échantillon par un faisceau accordable de photons X. Cette technique requiert donc l'utilisation d'une source accordable de rayon X, le rayonnement synchrotron, et ne peut pas être réalisée en laboratoire. Pour acquérir un spectre NEXAFS, l'énergie des photons est balayée autour du seuil d'ionisation d'un atome. Au seuil d'absorption, les photons ont juste assez d'énergie pour exciter un électron de niveau de cœur vers les niveaux vides du bas de la bande de conduction (figure 2.19), révélant la densité des états inoccupés. En augmentant l'énergie des photons au-delà du seuil d'absorption, on décrit la densité d'état de la bande de conduction jusqu'à quelques dizaines d'électron volts au-dessus du niveau de Fermi.

Nous avons utilisé deux modes de mesure pour les spectres NEXAFS:

- Le « rendement total d'électrons » (TEY, pour Total Electron Yield). Après l'excitation par les photons X, l'atome se désexcite en émettant des électrons Auger qui vont produire des cascades d'électrons secondaires de faible énergie cinétique. Ces électrons, en sortant dans le vide, induisent un courant électrique proportionnel à ce qui leur a donné naissance, c'est-à-dire l'absorption du photon X ; ce courant fournit donc un signal proportionnel à la section efficace d'absorption X. Il est mesuré par un pico-ampèremètre placé entre l'échantillon et la masse. La mesure TEY intègre donc tous les électrons émis, dont les électrons secondaires qui ont un grand libre parcours moyen à cause de leur faible énergie cinétique, de l'ordre de 5 nm [Stöhr J., 1992]. Cette valeur correspond au diamètre typique des

particules de suies (de l'ordre d'une dizaine de nm), et le **TEY sonde donc le volume des suies** (figure 2.20).

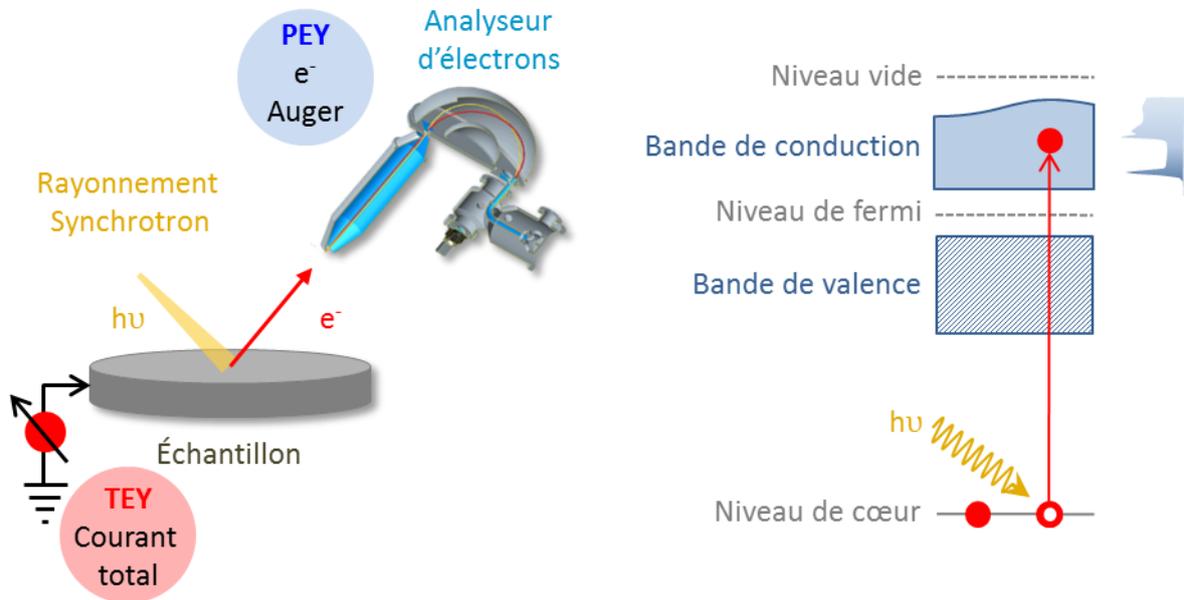


Figure 2.19. Principe du NEXAFS.

- Le « rendement partiel d'électrons » (PEY, pour Partial Electron Yield). On se sert de l'analyseur hémisphérique utilisé pour l'XPS comme filtre en énergie, afin de ne sélectionner que les électrons Auger et de ne pas compter les électrons secondaires. L'énergie cinétique des électrons Auger étant plus grande, ils ont un libre parcours moyen plus faible et n'émanent que de la surface. Techniquement, la mesure est réalisée en centrant le filtre en énergie de l'analyseur sur le pic Auger d'un élément donné. Dans notre cas, les fenêtres en énergie étaient de 257-262 eV au seuil K du carbone C1s et de 501-506 eV au seuil K de l'oxygène O1s. Cela correspond à des profondeurs sondées d'environ 0.6 nm et 1 nm au seuil du carbone C1s et de l'oxygène O1s [Lesiak B., 1989], c'est-à-dire les 2-3 premières couches de surface des particules primaires (figure 2.20). **Le PEY sonde donc la surface des suies** (figure 2.20).

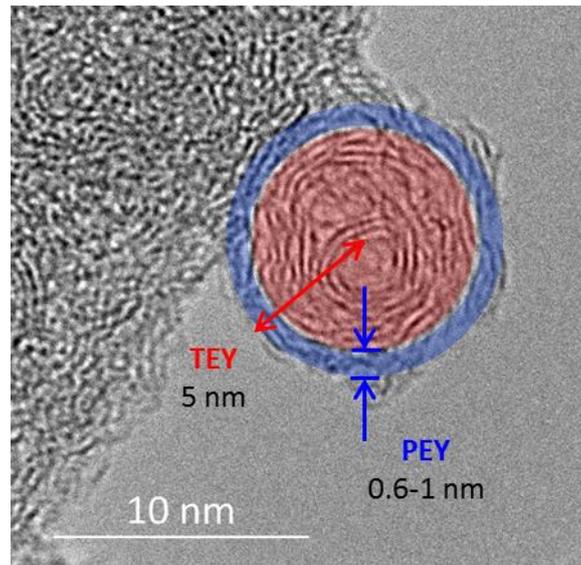


Figure 2.20. Profondeur sondée par les deux modes de NEXAFS (PEY et TEY).

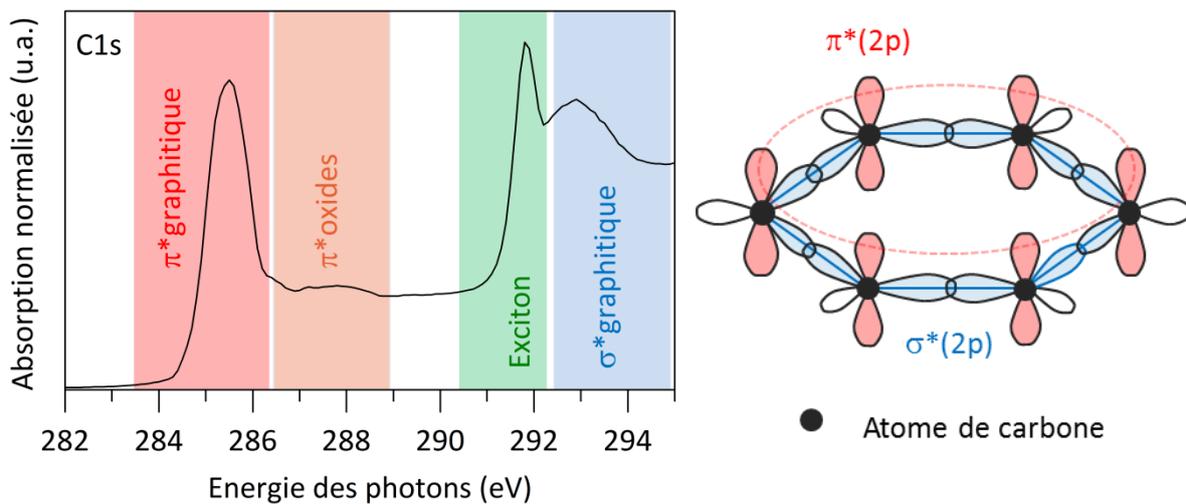


Figure 2.21. Spectre NEXAFS (TEY) du graphite HOPG au seuil K du carbone et représentation des orbitales 2p du carbone dans le graphite formant les états π^* et σ^* observés en NEXAFS.

Pour illustrer la technique NEXAFS, la figure 2.21 montre un spectre NEXAFS enregistré au seuil du carbone en TEY sur un échantillon de graphite HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite). Le pic intense à 285.4 eV correspond à l'excitation du photoélectron vers le premier état vide du graphite (bas de bande de conduction), qui est un état π^* formé par la combinaison anti-liante des orbitales $2p_z$ des atomes de carbone dirigés

perpendiculairement aux plans du graphite (figure 2.21). La transition à 292.9 eV correspond à une transition de l'électron vers l'état σ^* formé par la combinaison anti-liante des orbitales $2p_{xy}$ dans le plan du graphite [Rosenberg R.A., 1986 ; Pacilé D., 2008]. Entre les deux, nous observons un continuum plat, caractéristique du graphite, sur lequel se superposent une faible résonance vers 288 eV correspondant à des groupes carbonyles ou carboxyles dues à la contamination [Jeong H.K., 2008]. La transition étroite à 291.8 eV provient d'un exciton, une paire électron-trou dont l'état électronique associé, à grande durée de vie, s'étend sur plusieurs cycles du plan graphitique [Brühwiler P.A., 1995].

2.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR, pour Fourier Transform InfraRed spectroscopy) permet de caractériser la structure chimique des matériaux carbonés, notamment la phase OC [Centrone A., 2005], car les composés aromatiques et aliphatiques qui la compose ont des signatures vibrationnelles bien résolues et bien identifiées [Russo C., 2014]. Les spectres infrarouge ont été mesurés en transmission avec un spectromètre VERTEX 70 (Bruker) équipé d'un détecteur DLaTGS (pour Deuterated and L-alanine-doped TriGlycine Sulfate). Le spectromètre est purgé en permanence avec un flux d'azote gazeux afin de supprimer les signaux de l'eau et du dioxyde de carbone atmosphériques. Un bord de la fenêtre de silicium, nettoyé et donc exempt de suie, est utilisé pour enregistrer le signal IR de référence. Un second spectre IR est ensuite enregistré sur la zone recouverte de suie. Les spectres vibrationnels présentés dans ce travail résultent de la différence entre le signal obtenu sur la suie et le signal de référence. Tous les spectres ont été enregistrés grâce au logiciel OPUS v7.5 (Bruker), dans l'intervalle spectral 400-7000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 3000 scans. Le logiciel OPUS est également utilisé pour corriger la ligne de base des spectres.

Chapitre 3. Étude des particules émises par le turboréacteur SaM146-1S17

3.1. Taille et morphologie des agrégats de suie

La figure 3.1 présente des images MET des particules de suie émises par le turboréacteur aux régimes 30%, 70%, 85% et 100% F_{00} .

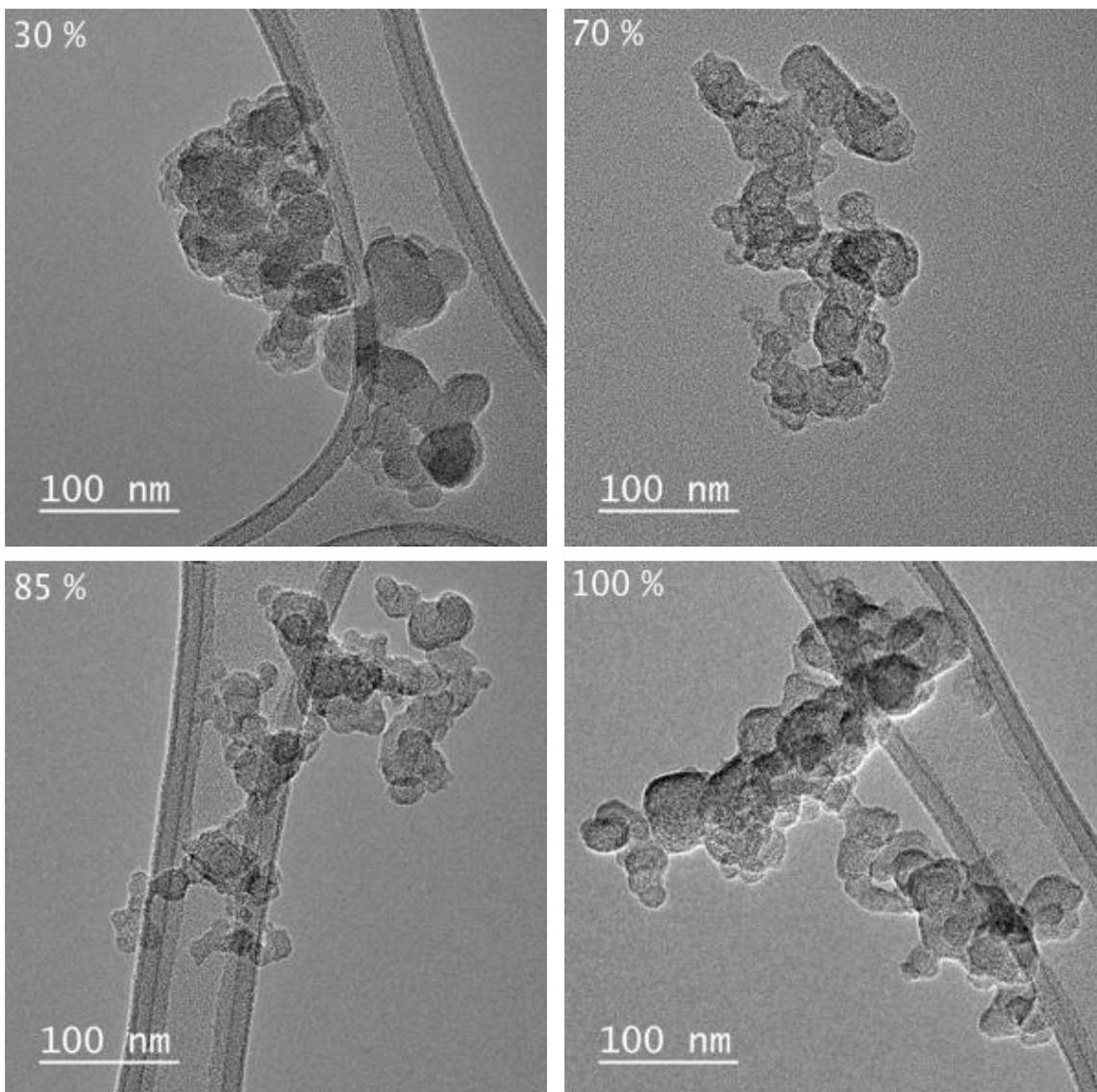


Figure 3.1. Images MET de particules de suie collectées à la sortie du moteur SaM146-1S17 aux régimes de fonctionnement 30%, 70%, 85% et 100% F_{00} .

Quel que soit le régime moteur, ces suies sont constituée de petites entités sphériques de taille nanométrique, appelées « particules primaires », agglomérées sous forme d'agrégats. Comme la morphologie de ces agrégats est irrégulière, il est délicat de caractériser leur taille de manière unique. Par exemple, il est possible d'exprimer la longueur maximale ou encore le diamètre d'une sphère dans laquelle l'agrégat est circonscrit. Dans le domaine de la métrologie des aérosols, les appareils de référence pour mesurer la taille des aérosols sont les impacteurs aérodynamiques, les appareils reposant sur la mobilité électrique, et les méthodes optiques. Ils permettent de déterminer des diamètres équivalents comme :

- le diamètre aérodynamique (d_a)
- le diamètre de mobilité électrique (d_m)
- le diamètre de giration (d_g)

Les images MET permettent de déterminer le diamètre de giration d_g . Il correspond à celui d'une sphère ayant le même moment d'inertie que l'agrégat et dont toute la masse est répartie à sa surface (figure 3.2).

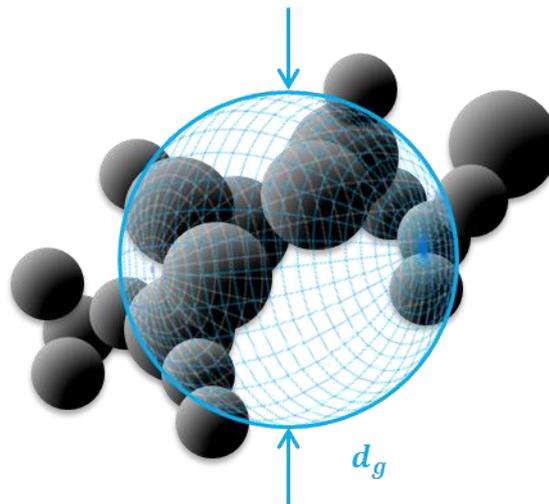


Figure 3.2. Illustration du diamètre de giration d_g d'un agrégat de suie.

d_g est obtenu à partir de l'image MET de l'agrégat, binarisée avec ImageJ (figure 3.3), à partir de la relation :

$$d_g = 2\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^A \|X_i - X_c\|^2}{A}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

où A est l'aire de l'agrégat, $X_i = (x_i; y_i)$ les coordonnées du $i^{\text{ème}}$ pixel de l'agrégat et $X_c = (x_c; y_c)$ les coordonnées du centre de gravité de l'agrégat.

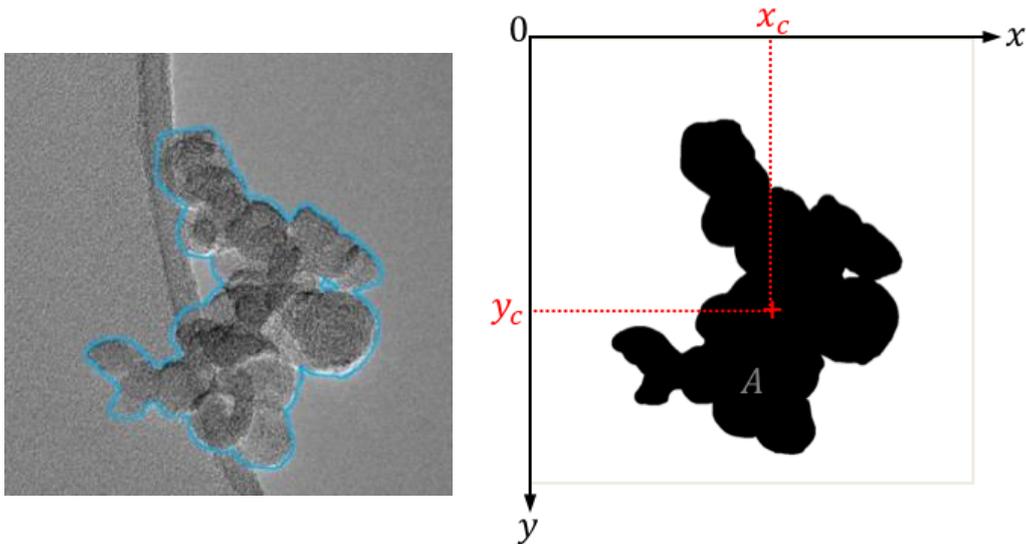


Figure 3.3. Image MET d'un agrégat de suie, avant et après binarisation de l'image. Son aire A apparaît en noir sur fond blanc et son centre de gravité est repéré par ses coordonnées $(x_c; y_c)$.

Pour chaque régime moteur, nous avons déterminé la valeur de d_g pour un ensemble de plusieurs dizaines d'agrégats choisis aléatoirement parmi les images MET afin d'en établir la distribution de taille, présentée sous forme d'histogramme figure 3.4. Ceux-ci sont asymétriques et parfaitement ajustés par une loi log-normale dont l'expression générale s'écrit :

$$N(x) = \frac{dN}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \times x \ln \sigma_g} \exp \left[-\frac{(\ln x - \ln x_g)^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Lorsque la variable considérée est le diamètre de giration ($x \equiv d_g$), cette équation devient :

$$N(d_g) = \frac{dN}{d(d_g)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \times d_g \ln \sigma_g} \exp \left[-\frac{(\ln d_g - \ln d_{gg})^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] \quad (\text{Eq. 3.3})$$

où N est le nombre d'agrégats considérés, $x_g \equiv d_{gg}$ la moyenne géométrique de d_g , et σ_g l'écart type géométrique.

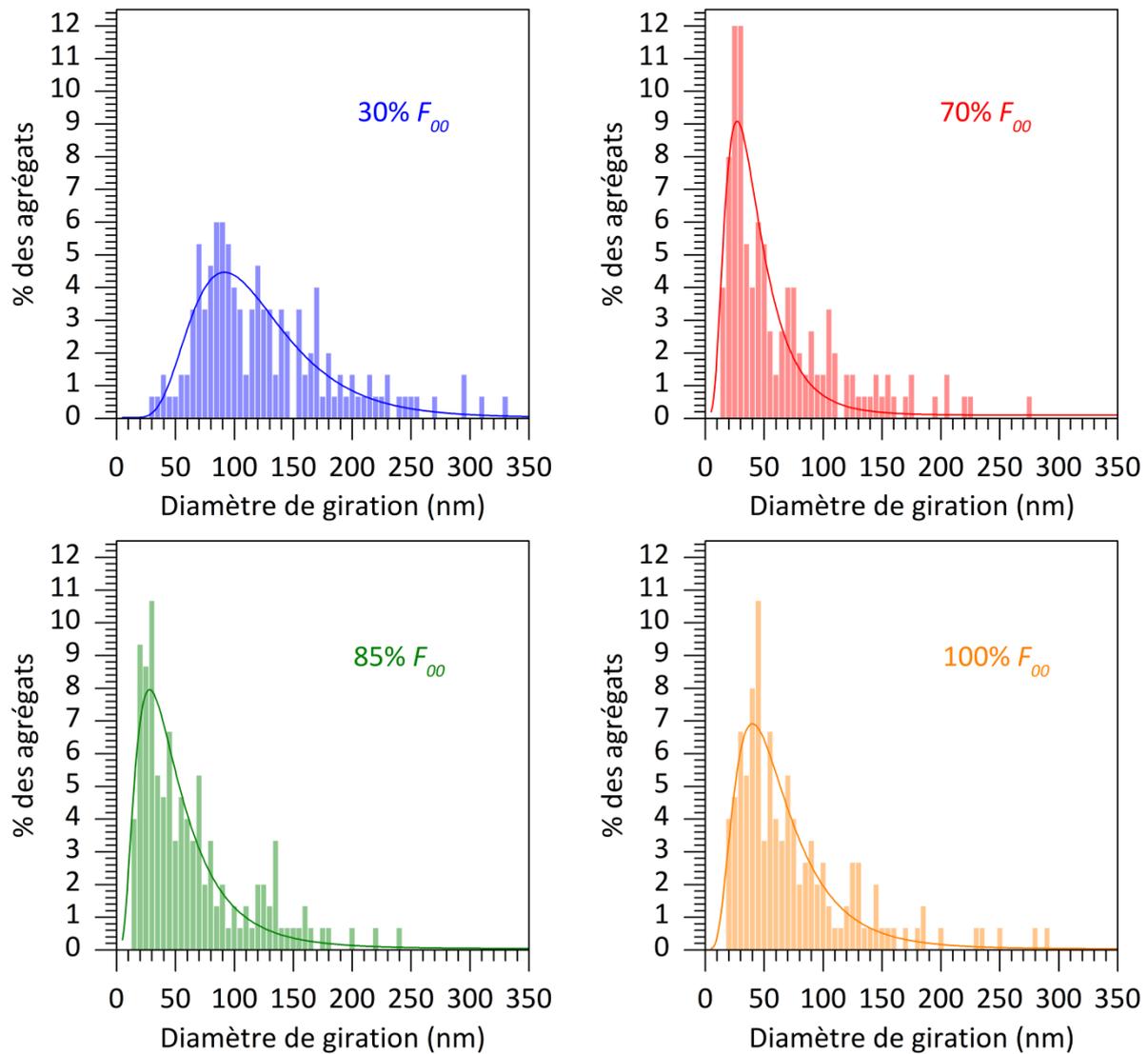


Figure 3.4. Distribution de taille d'agrégats de suie émis par le moteur SaM146-1S17 aux différents régimes de fonctionnement du cycle LTO.

La valeur de la moyenne géométrique d_{gg} est la médiane de cette distribution. Elle est intéressante à considérer pour caractériser la taille des agrégats d'une population, car elle exprime la valeur de d_g pour laquelle la moitié des agrégats ont un diamètre de giration $d_g \leq d_{gg}$. Mais ce n'est cependant pas la valeur qui est statistiquement la plus rencontrée pour l'ensemble des agrégats considérés. En effet, cette dernière correspond à la valeur du maximum de la distribution, qui est le *mode* de cette distribution. Nous noterons \hat{d}_g ce diamètre de giration « modal », déterminé à partir des valeurs d_{gg} et σ_g en utilisant l'une des équations de Hatch-Choate [Hatch T., 1929]:

$$\hat{d}_g = d_{gg} e^{-(\ln \sigma_g)^2} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

La table 3.1 présente les valeurs de d_{gg} , σ_g et \hat{d}_g qui caractérisent la distribution de diamètre de giration des agrégats émis par le turboréacteur SaM146-1S17. Les valeurs de \hat{d}_g étant toutes inférieures à 100 nm, la matière particulaire émise par le moteur SaM146-1S17 est constituée de nanoparticules au sens de la norme ISO TS 80004-1. En effet, celle-ci précise qu'un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique – c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm – ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. De plus, les nanoparticules désignent les nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, ce qui est le cas ici.

Régime moteur	30% F_{00}	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
d_{gg} (nm)	108.1 ± 3.3	38.0 ± 1.9	43.8 ± 2.7	56.6 ± 1.8
\hat{d}_g (nm)	91.1 ± 2.8	27.5 ± 1.3	27.4 ± 2.3	41.7 ± 1.3
σ_g	1.51 ± 0.04	1.76 ± 0.09	1.98 ± 0.10	1.78 ± 0.05
D_f	1.7	1.8	1.9	1.8

Table 3.1. Valeurs des paramètres d_{gg} , \hat{d}_g et σ_g caractérisant la distribution de diamètre de giration des agrégats émis par le turboréacteur à différents régimes, et leur dimension fractale D_f .

La morphologie des agrégats de suie est irrégulière et complexe, et ne peut être décrite de manière simple par la géométrie euclidienne. Sa description repose généralement sur une approche qualitative utilisant le concept de dimension fractale [Mandelbrot B.B., 1982], qui caractérise un objet irrégulier à toutes les échelles tel que tout ou partie de cet objet est semblable au tout. Cette définition implique que la structure de ces objets est auto-similaire à toutes les échelles, ce qui n'est jamais vérifié par les agrégats de suie comme pour tous les objets physiques réels. En effet, ce critère d'autosimilarité ne peut être vérifié que sur une

gamme d'échelle limitée, comprise (au plus) entre l'échelle de l'atome et celle de l'objet. C'est pourquoi les objets physiques étudiés en utilisant ce concept sont seulement qualifiés d'objets « quasi-fractals ».

Les objets (quasi-)fractals ne répondent pas aux relations topologiques classiques de la géométrie euclidienne mais à une loi de puissance qui lie une de leurs grandeurs caractéristiques comme la masse, le volume ou la surface, à leur taille [Theiler J., 1990]. La dimension fractale massique (D_f) d'un agrégat, qui rend compte de la répartition de sa masse dans l'espace, peut alors être définie par une relation de la forme :

$$masse \propto taille^{D_f} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

La dimension fractale massique prend une valeur qui est au maximum égale à celle de l'espace topologique de l'objet. Ainsi, pour un agrégat de suie, D_f prendra une valeur d'autant plus grande que la répartition de la masse de l'agrégat remplit l'espace, mais elle sera au maximum égale à 3. Comme le montre la figure 3.1, les agrégats de suie sont constitués de particules primaires et la masse des agrégats est donc directement liée au nombre de particules primaires qui les composent. Jullien et Botet [Jullien R., 1987] ont montré qu'il existe la relation suivante entre le nombre de particules primaires N_p et d_g , soit entre la masse et la taille de l'agrégat :

$$N_p = k_f \left(\frac{d_g}{d_p} \right)^{D_f} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

où k_f est le préfacteur fractal et d_p le diamètre des particules primaires.

Les images MET permettent de déterminer d_g , N_p , de mesurer d_p et conduisent donc à la détermination de D_f qui est donnée – dans une représentation log-log – par la pente de la droite exprimée à l'équation 3.6. Il existe toutefois d'autres méthodes pour déterminer D_f à partir d'images MET, comme la méthode de comptage des boîtes (Box Counting) que nous avons utilisée. Elle consiste à placer une grille virtuelle de pas "a" (définissant des boîtes carrées) sur l'image binarisée d'un agrégat de suie et de compter le nombre $c(a)$ de boîtes qui recouvrent cet agrégat (cf. figure 3.5). Ce comptage de boîtes de recouvrement est effectué pour chaque grille de pas "a" que l'on fait varier, puis D_f est déterminé en utilisant la loi de puissance qui lie $c(a)$ à la taille de boîte "a" :

$$c(a) = k \cdot a^{-D_f} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Lottin [Lottin D., 2013] a cependant montré que cette loi de puissance n'est vérifiée pour les agrégats de suie que sur un intervalle fini de pas de grille (ou taille de boîte) défini par :

- une taille minimale a_{min} correspondant à la taille des particules primaires d_p .
- une taille maximale a_{max} correspondant (au plus) à la moitié de la taille de l'agrégat.

Nous avons utilisé le module « Fractal Box Count » du logiciel ImageJ pour déterminer la valeur moyenne de D_f pour les agrégats émis par le turboréacteur SaM146-1S17. Ces valeurs (cf. table 3.1) sont comprises entre 1.7 et 1.9 et indiquent donc une répartition de la masse relativement compacte dans l'espace. Cette morphologie compacte est aussi observée pour les émissions particulaires des moteurs diesel [Surawski N.C., 2011].

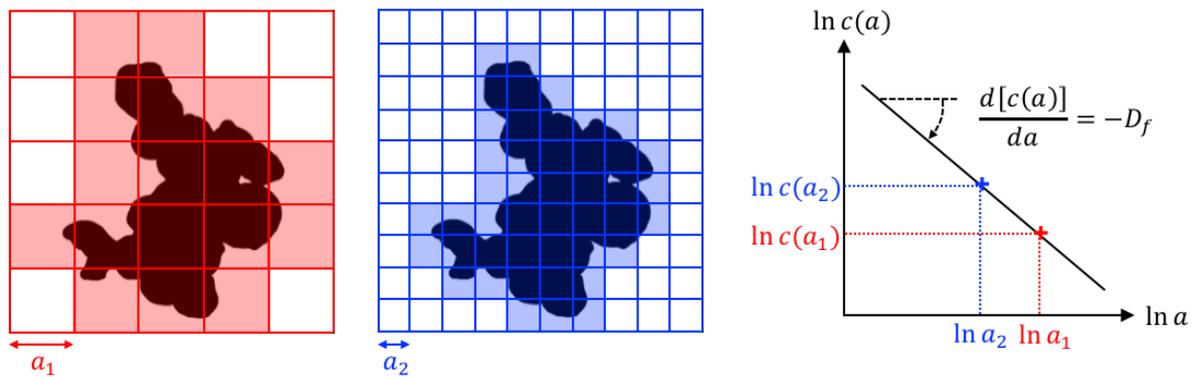


Figure 3.5. Recouvrement d'un agrégat de suie par des grilles de pas " $a_{i=1,2}$ " sur une image MET binarisée. Le nombre $c(a_{i=1,2})$ de boîtes colorées recouvrant l'agrégat en fonction de " $a_{i=1,2}$ " permet de déterminer la dimension fractale D_f de l'agrégat à partir d'un tracé log-log de l'équation 3.7.

3.2. Taille et structure des particules primaires

Nous avons vu précédemment que les agrégats de suie sont formés de particules primaires. Nous pouvons établir la distribution de taille de ces dernières en les identifiant manuellement sur les images MET, comme illustré sur la figure 3.6, et en mesurant leur diamètre pour tracer un histogramme tel que ceux établis pour d_g dans le paragraphe 3.1.

Cette méthode, bien que longue et fastidieuse, a été appliquée pour mesurer le diamètre d_p de plusieurs milliers de particules primaires pour chacun des régimes du turboréacteur. Les distributions de taille correspondantes – qui suivent toutes une loi log-normale (cf. eq. 3.2) – sont présentées figure 3.7 et leurs paramètres sont présentés table 3.2. Les particules primaires composant les agrégats de suie émis par le turboréacteur SaM146-1S17 sont de taille nanométrique puisque les valeurs du diamètre géométrique d_{pg} sont comprises entre 14.2 et 16.6 nm pour l'ensemble des régimes moteurs investigués. À titre de comparaison, les particules primaires émises par les moteurs Diesel ont des diamètres supérieurs, généralement de l'ordre de 30 nm [Lee K.O., 2002 ; Park K., 2004].

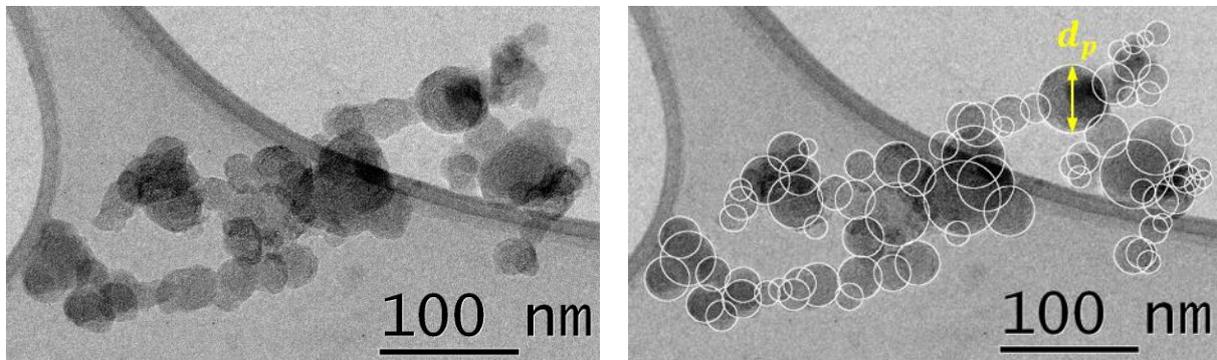


Figure 3.6. Agrégat de suie émis par le turboréacteur SaM146-1S17 à un régime de 85% F_{00} . Identification des particules primaires (cerclées de blanc) permettant de mesurer leur diamètre d_p .

Régime moteur	30% F_{00}	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
d_{pg} (nm)	14.2 ± 0.1	15.3 ± 0.1	16.6 ± 0.1	16.1 ± 0.1
\hat{d}_p (nm)	12.0 ± 0.1	13.0 ± 0.1	13.8 ± 0.1	13.7 ± 0.1
σ_g	1.51 ± 0.01	1.50 ± 0.01	1.54 ± 0.01	1.50 ± 0.01

Table 3.2. Valeurs des paramètres d_{pg} , \hat{d}_p et σ_g caractérisant la distribution de diamètre des particules primaires en fonction du régime du moteur SaM146-1S17.

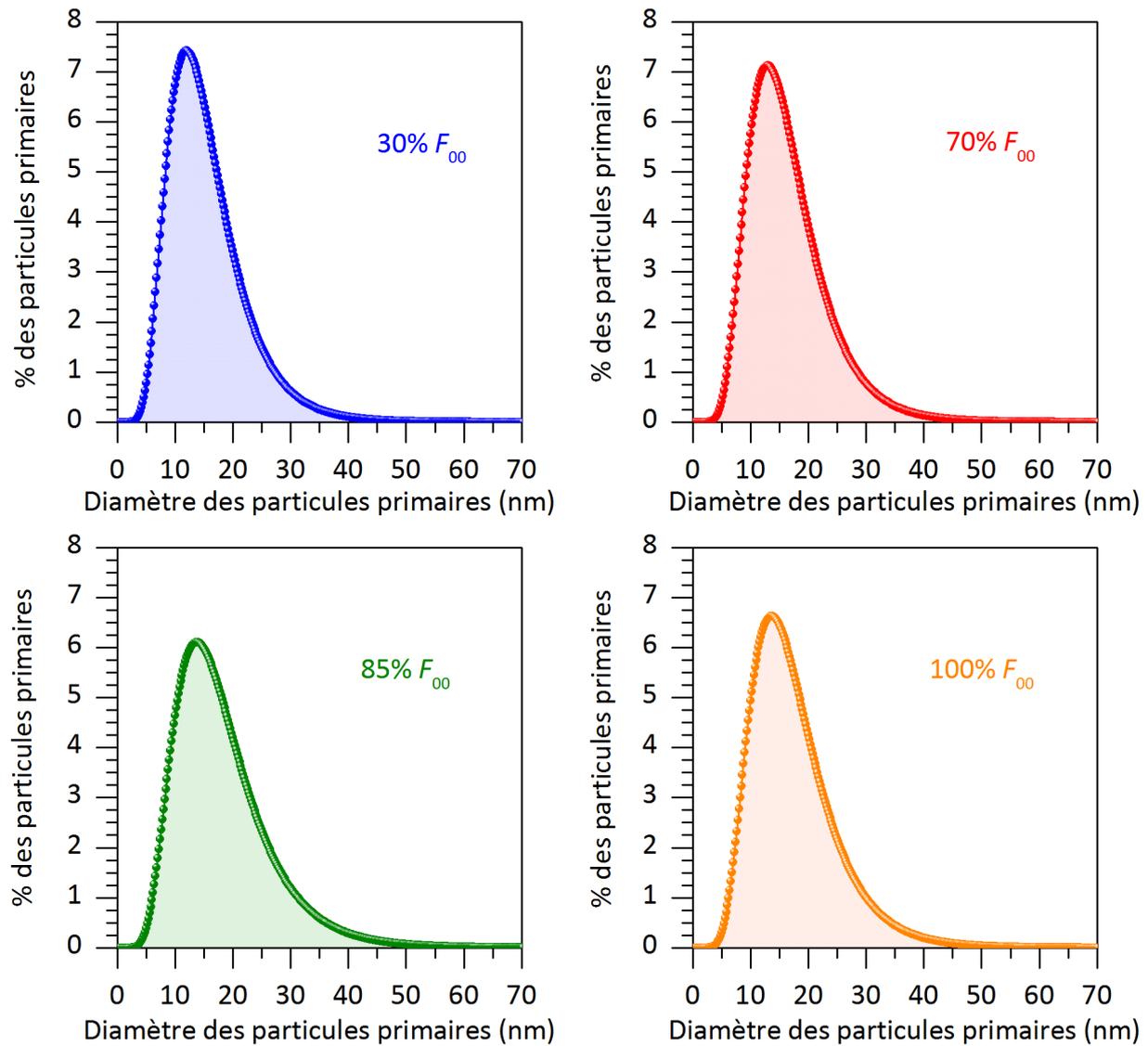


Figure 3.7. Distribution du diamètre des particules primaires d_p en fonction du régime de fonctionnement du moteur SaM146-1S17.

On peut dès lors se demander si la taille déterminée ici est typique de ce turboréacteur ou si cela est généralement constaté pour les émissions de turbines aéronautiques. Nous comparons sur la figure 3.8 les valeurs et la variation de d_{pg} pour différents régimes de fonctionnement de plusieurs turboréacteurs, à savoir le SaM146-1S17 de Powerjet (ce travail), le CFM56-7B26/3 [Liati A., 2014] et le CFM-56-3 [Vander Wal R.L., 2014] de CFM. À l'exception de Vander Wal *et al.* qui observent deux populations de particules primaires, l'une de diamètres importants $d_{pg} \geq 35$ nm et l'autre de plus faibles diamètres $d_{pg} \leq 25$ nm, les diamètres des particules primaires montrent une tendance à l'augmentation avec

le régime moteur et leur valeur est comprise entre 10 et 20 nm. Bien que le nombre de mesures soit insuffisant pour établir une loi de comportement robuste, nous observons que l'augmentation de d_p ne semble pas linéaire avec le régime de fonctionnement des turboréacteurs.

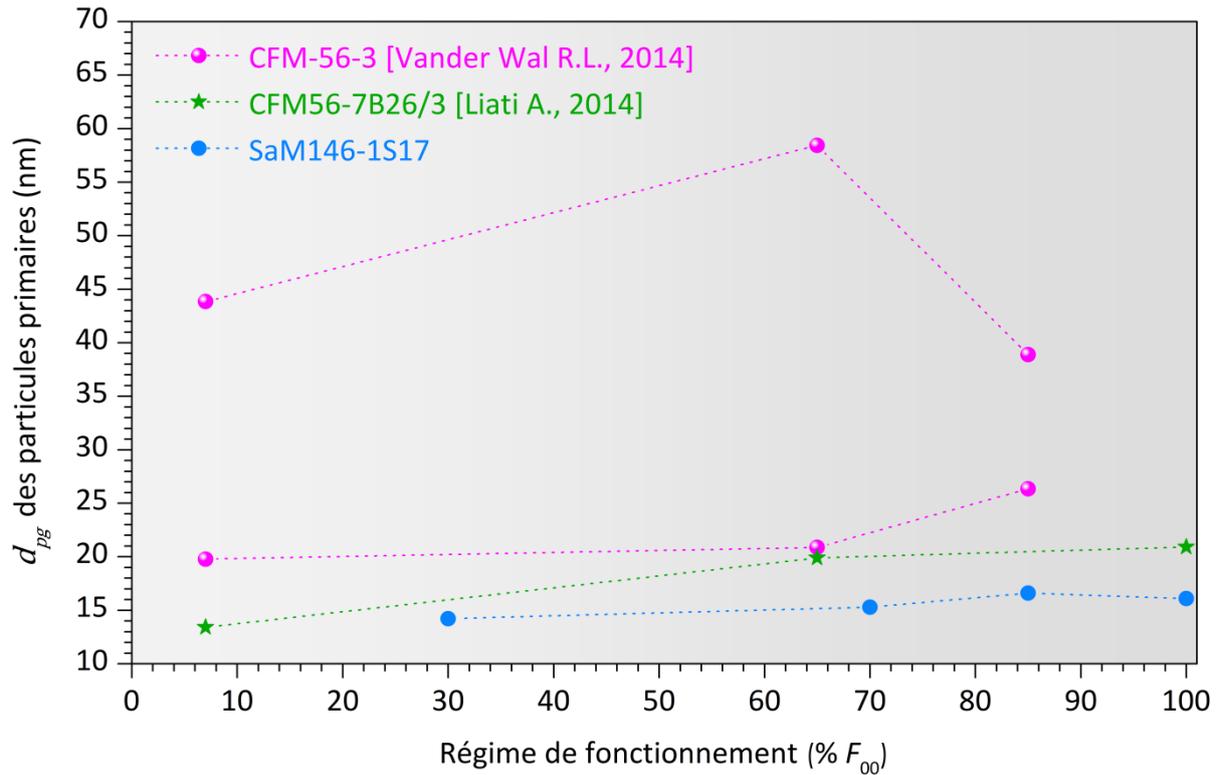


Figure 3.8. Évolution du diamètre géométrique d_{pg} de particules primaires émises par différents turboréacteurs en fonction du régime de fonctionnement.

Plus loin dans ce manuscrit, nous présenterons des distributions de taille de particules primaires qui ont parfois été établies avec une autre méthode que celle précédemment exposée. En effet, dans le cadre du projet MERMOSE, un travail de développement d'une méthode automatisée de détermination de la distribution de taille de particules a été réalisé par le Dr. Alexandre BESCOND (CORIA UMR-CNRS 6614, Saint-Etienne-du-Rouvray). Elle est basée sur des processus de traitements d'image combinant l'utilisation de cartographie des distances euclidiennes par analyse d'échelles et d'opérateurs de morphologie mathématique. Cette méthode, nommée EDM-SBS (pour « Euclidian Distance Mapping – Surface Based Scale »), est présentée en détail dans [Bescond A., 2014].

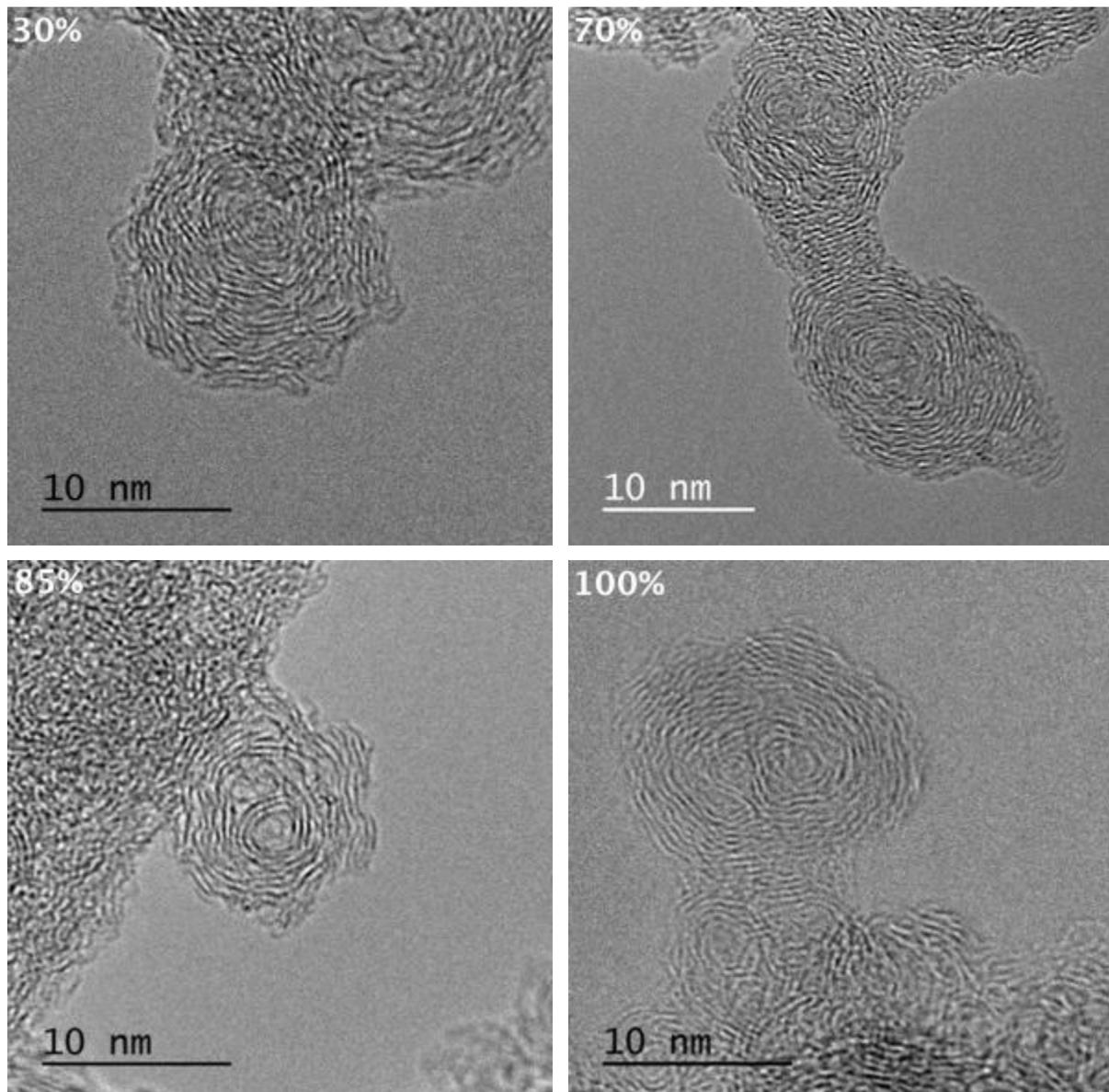


Figure 3.9. Texture « en pelure d'oignon » des particules primaires émises aux différents régimes de fonctionnement du SaM146-1S17.

Pour des valeurs élevées du grandissement, typiquement $\gamma \geq 3 \cdot 10^5$, la microscopie électronique en transmission à haute-résolution (METHR) permet d'étudier la texture et la structure interne des particules primaires, comme illustré figure 3.9. Quel que soit le régime de fonctionnement du turboréacteur, les particules primaires sont constituées de petites cristallites arrangées de manière plus ou moins concentrique selon une texture généralement qualifiée de « pelure d'oignon ». Cette texture est classiquement observée pour les particules primaires de suie émises par les turboréacteurs, comme l'ont montré les

travaux menés avec un CFM56-2C1 [Huang C.H., 2013], un CFM-56-3 [Vander Wal R.L., 2014] ou encore un CFM56-7b26/3 [Liati A., 2014], par exemple.

Les cristallites ne sont pas planes mais présentent des courbures plus ou moins importantes. De manière générale les suies sont essentiellement composées de carbone et de quelques impuretés atomiques/moléculaires, comme nous le verrons dans la partie consacrée aux caractérisations chimiques. Cependant, si ces plans carbonés ont une structure graphitique, cette courbure suggère que cette structure n'est pas purement graphitique mais qu'elle contient des défauts structuraux et/ou topologiques nécessaires à la courbure d'une telle structure.

Nous avons identifié sur les images METHR plusieurs milliers de cristallites constituant des particules primaires, puis mesuré leur longueur l_c afin de déterminer leur distribution de taille en fonction du régime de fonctionnement du moteur SaM146-1S17. Ces mesures ont été réalisées manuellement à l'aide du logiciel libre ImageJ. Les histogrammes de ces mesures sont présentés sur la figure 3.10, pour les quatre régimes moteurs investigués, ainsi que leur ajustement par des fonctions log-normales dont les paramètres sont donnés dans la table 3.3. Ces cristallites sont de taille nanométrique, avec des longueurs de l'ordre de quelques nanomètres puisque $3.59 \leq l_{cg}(\text{nm}) \leq 4.97$.

Ces valeurs sont cependant beaucoup plus élevées que celles établies par Vander Wal *et al.* [Vander Wal R.L., 2014] pour un moteur CFM-56-3 fonctionnant avec un carburant JP-8 à des régimes très similaires à ceux que nous avons considérés. D'après les distributions log-normales établies par ces auteurs, la longueur des cristallites est majoritairement sub-nanométrique, puisque la médiane et le mode de la distribution sont respectivement inférieures à 1 nm et 0.7 nm quel que soit le régime moteur considéré. L'écart entre ces valeurs et celles que nous avons déterminées est important, mais nous devons rester prudents quant à la comparaison entre ces résultats car de nombreuses différences sont à prendre en considération. En effet, les turboréacteurs utilisés dans ces deux études ne fonctionnent pas avec la même technologie, ils sont alimentés avec des carburants différents et nous ne savons pas dans quelle mesure ces différences de technologie et de carburant influencent les processus de formation des cristallites dans la chambre de combustion. De plus, les analyses d'images sont elles aussi réalisées de manière différente. Nous avons opté pour une identification manuelle des cristallites alors que Vander Wal *et al.* ont utilisé une

procédure automatisée. Ceci peut avoir une grande importance et conduire à des écarts notables dans les mesures car les variations de contraste permettant l'identification des cristallites sur les images sont parfois difficiles à interpréter, notamment lorsque les cristallites se croisent, l'une passant par-dessus l'autre. Dans ce dernier cas, qui est très fréquent, les algorithmes rompent généralement la continuité de la cristallite se trouvant au-dessous, qui se retrouve ainsi sectionnée en plusieurs sous-cristallites de tailles inférieures à l'entité originale.

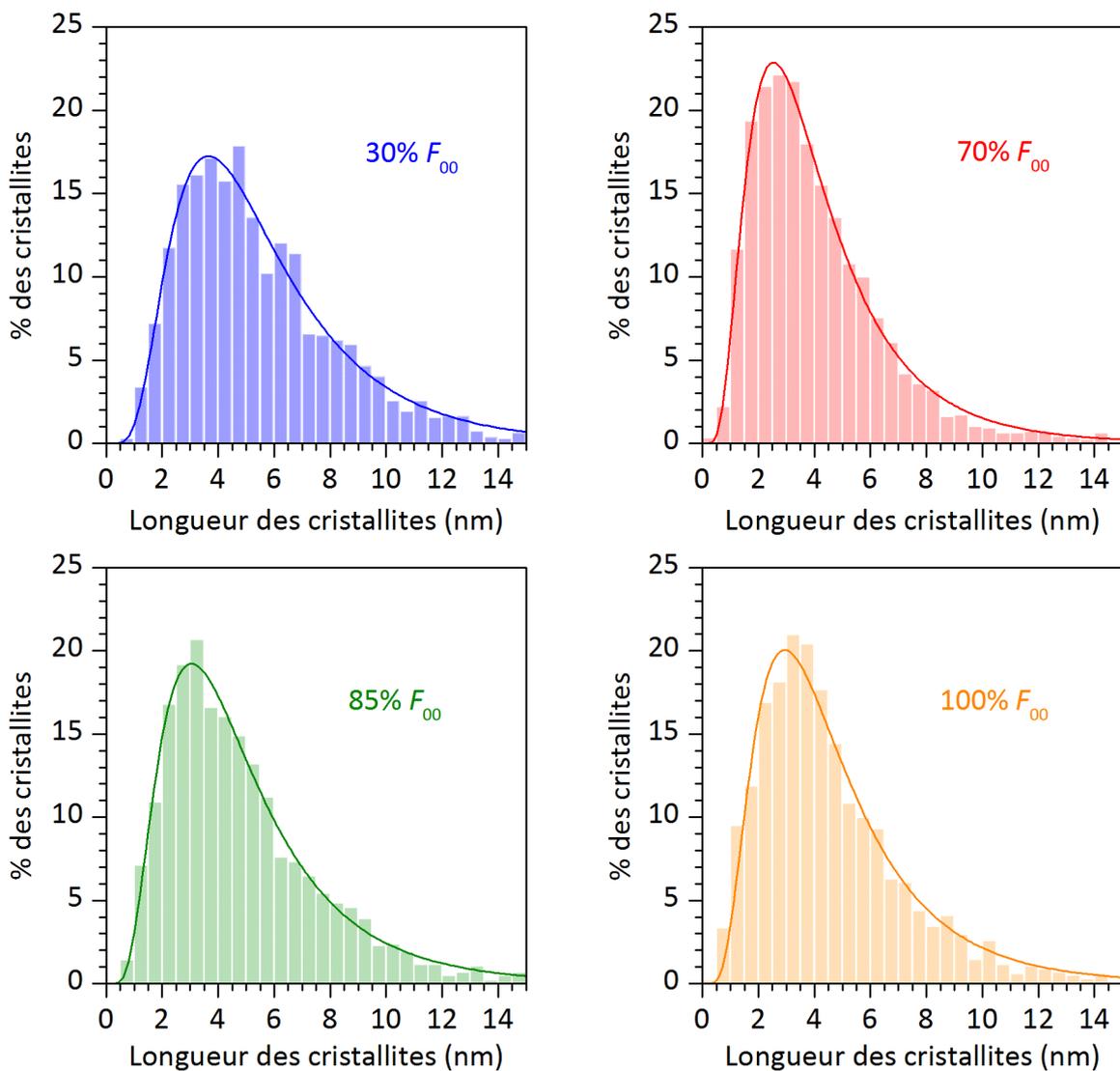


Figure 3.10. Histogrammes des mesures de longueur de cristallites constituant les particules primaires de suie et ajustements par des fonctions log-normales pour les différents régimes de fonctionnement du turboréacteur SaM146-1S17.

Régime moteur	30% F_{00}	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
l_{cg} (nm)	4.97 ± 0.09	3.59 ± 0.04	4.27 ± 0.07	4.10 ± 0.05
\hat{l}_c (nm)	3.66 ± 0.07	2.54 ± 0.03	3.04 ± 0.05	2.94 ± 0.04
σ_g	1.74 ± 0.03	1.80 ± 0.02	1.79 ± 0.02	1.78 ± 0.02

Table 3.3. Valeurs des paramètres l_{cg} , \hat{l}_c et σ_g caractérisant la distribution de longueur des cristallites constituant les particules primaires, en fonction du régime du moteur SaM146-1S17.

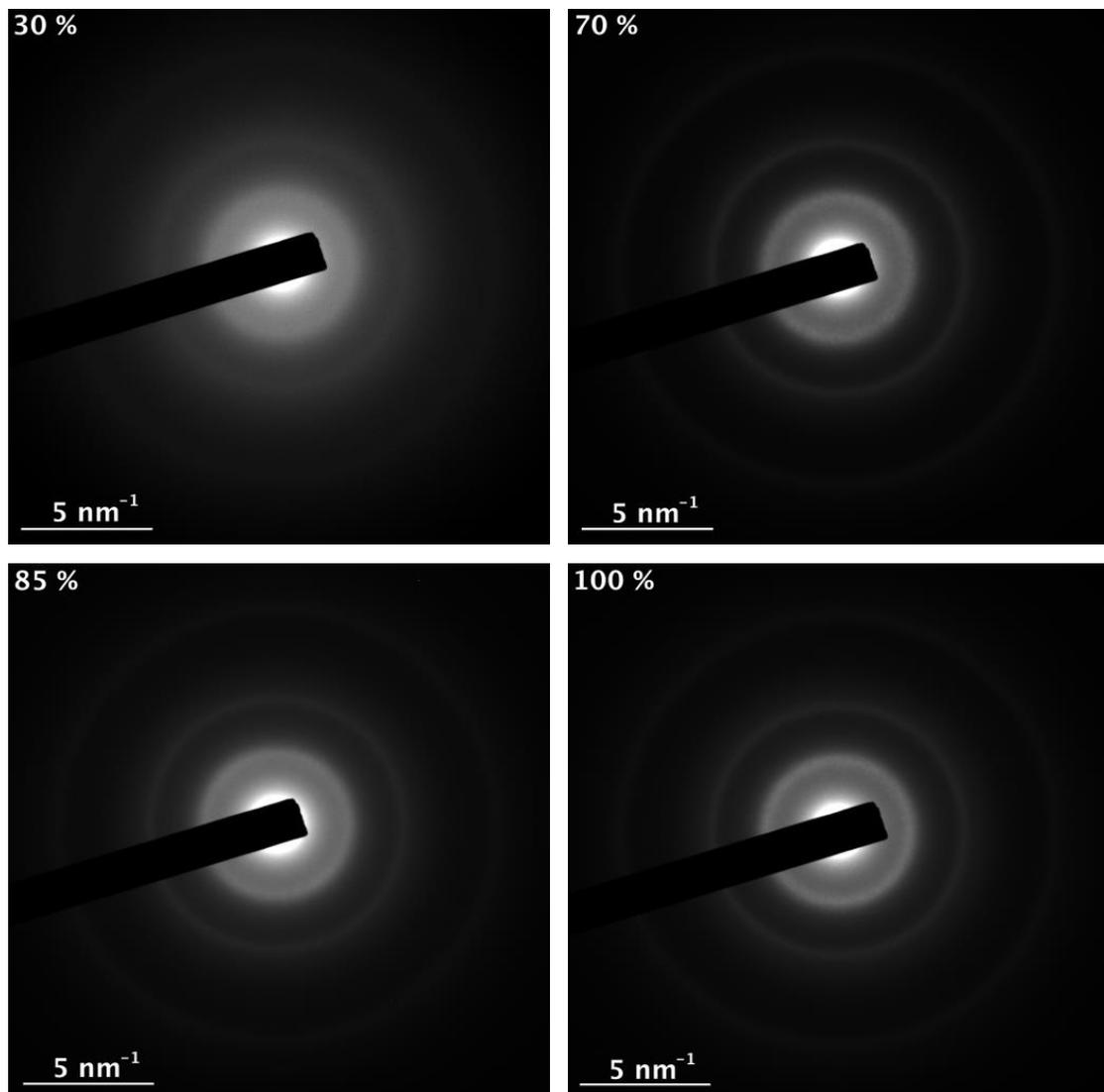


Figure 3.11. Diffractogrammes électroniques ($E = 200 \text{ keV}$) de particules primaires de suie émises aux différents régimes de fonctionnement du turboréacteur.

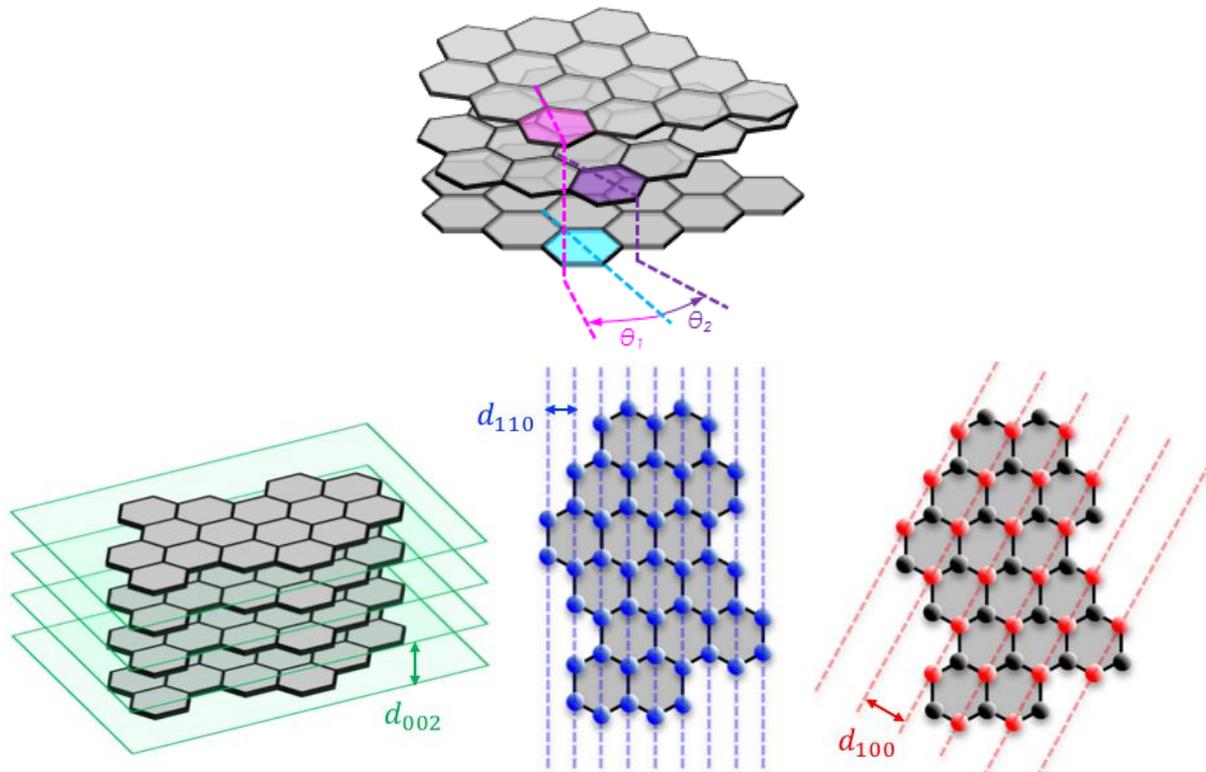


Figure 3.12. En haut : représentation de la texture turbostratique des cristallites montrant leur empilement avec des rotations aléatoires d'angle θ_1 et θ_2 entre les plans successifs. En bas : représentation des familles de plans atomiques (hkl) à l'origine des anneaux de diffraction.

La microscopie électronique en transmission ne permet pas seulement l'observation des agrégats, particules primaires et cristallites dans l'espace direct avec le mode d'imagerie conventionnel, elle permet également d'étudier leur structure en mode de diffraction. Nous pouvons ainsi visualiser dans l'espace de Fourier, ou espace réciproque, la structure des objets étudiés. Nous présentons sur la figure 3.11 les diffractogrammes de particules primaires émises aux quatre régimes de fonctionnement du turboréacteur. Ils se présentent sous la forme d'une tache spéculaire intense (partiellement masquée afin d'éviter l'endommagement de la caméra CCD par une surexposition) qui est entourée d'un ensemble d'anneaux concentriques et diffus. Ils correspondent à la diffraction des électrons par des familles de plans cristallins empilés parallèlement entre eux, mais avec des angles de rotation (selon un axe perpendiculaire aux plans considérés) aléatoires entre les plans successifs, dans une texture dite turbostratique [Rouzaud J.N., 1983] illustrée figure 3.12.

Cette figure montre également l'indexation des distances inter-réticulaires d_{110} , d_{100} et d_{002} caractéristiques de la structure cristallographique des cristallites, où les valeurs des indices de Miller h , k et l définissent les familles de plans atomiques (hkl) qui diffractent les électrons.

L'exploitation des diffractogrammes, et notamment la connaissance de la valeur du rayon r_{hkl} de chaque anneau de diffraction dans l'espace réciproque (figure 3.13), permet d'accéder aux valeurs de l'ensemble des paramètres structuraux caractéristiques des cristallites. Pour cela, nous établissons d'abord le profil radial d'intensité du diffractogramme en fonction de la fréquence spatiale pour déterminer les valeurs de r_{hkl} , données par la position des maxima de la courbe (figure 3.13). Nous déterminons ensuite la valeur de chacune des distances inter-réticulaires dans l'espace direct à partir de la relation de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{r_{hkl}} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

où le produit λL est une constante (appelée constante caméra) spécifique aux conditions de réglages du microscope électronique, qui vaut ici 551.59 mm.

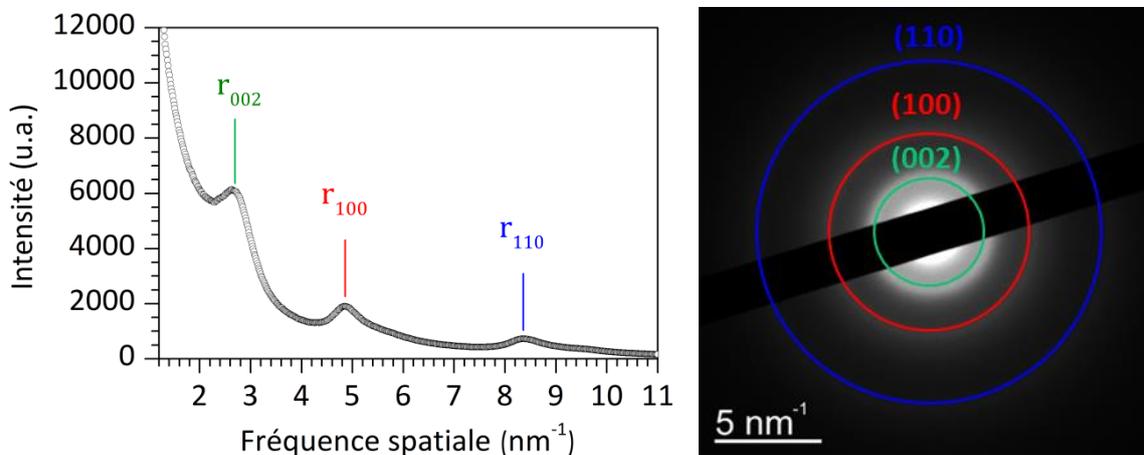


Figure 3.13. À gauche : diffractogramme électronique indexé. À droite : profil d'intensité intégrée du diffractogramme indiquant les maxima correspondant aux anneaux de diffraction indexés.

La distance inter-réticulaire d_{002} correspond à la distance entre deux cristallites parallèles entre elles, alors que les distances d_{100} et d_{110} correspondent à des distances entre

différentes rangées atomiques, comme illustré sur la figure 3.12, et donnent donc une information structurale dans le plan des cristallites. Ces dernières permettent donc d'accéder à une valeur moyenne de la longueur de la liaison carbone-carbone (l_{C-C}) dans la structure.

Nous présentons dans la table 3.4 les valeurs d_{hkl} et l_{C-C} déterminées pour les particules de suie émises aux différents régimes de fonctionnement du moteur SaM146-1S17. Celles du graphite sont également présentées, permettant de souligner par comparaison le caractère très graphitique des cristallites de suie émises par le turboréacteur.

Régime moteur	30% F_{00}	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}	Graphite ^(*)
d_{002} (nm)	0.367 ± 0.004	0.363 ± 0.004	0.365 ± 0.004	0.358 ± 0.004	0.3354
d_{100} (nm)	0.208 ± 0.002	0.207 ± 0.002	0.206 ± 0.002	0.209 ± 0.002	0.2131
d_{110} (nm)	0.122 ± 0.001	0.120 ± 0.001	0.119 ± 0.001	0.122 ± 0.001	0.1231
l_{C-C} (nm)	0.138 ± 0.001	0.138 ± 0.001	0.137 ± 0.001	0.139 ± 0.001	0.1421
ρ ($10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.79 ± 0.02	1.81 ± 0.02	1.80 ± 0.02	1.84 ± 0.02	2.25

(*) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th edition 1998-1999

Table 3.4. Valeur des distances inter-réticulaires d_{hkl} , de la longueur de liaison entre atomes de carbone l_{C-C} et de la masse volumique ρ des particules de suies émises par le turboréacteur SaM146-1S17, et du graphite.

Quel que soit le régime de fonctionnement du turboréacteur, la distance d_{002} entre cristallites est de l'ordre de 0.36-0.37 nm, soit une relaxation d'environ 10% par rapport au graphite. Ces valeurs sont proches de celles correspondant à des suies carbonées émises par différentes sources de combustion où $0.34 \leq d_{002}$ (nm) ≤ 0.42 [Vander Wal R.L., 2010]. La relaxation de la distance d_{002} indique d'une part que les interactions entre cristallites sont plus faibles que celles existant entre plans du graphite, et que d'autre part la densité de ces suies aéronautiques est inférieure à celle du graphite. Nous observons que les valeurs de

d_{100} , d_{110} et l_{C-C} ne varient pas avec le régime de fonctionnement du moteur et qu'elles sont très similaires à celles du graphite.

Nous pouvons donc considérer à ce stade que la structure des cristallites carbonées constituant les particules primaires de suie est graphitique, mais imparfaite puisque nous avons vu sur les images METHR que ces cristallites de taille nanométrique présentent généralement une courbure, indiquant la présence de défauts structuraux et/ou topologiques.

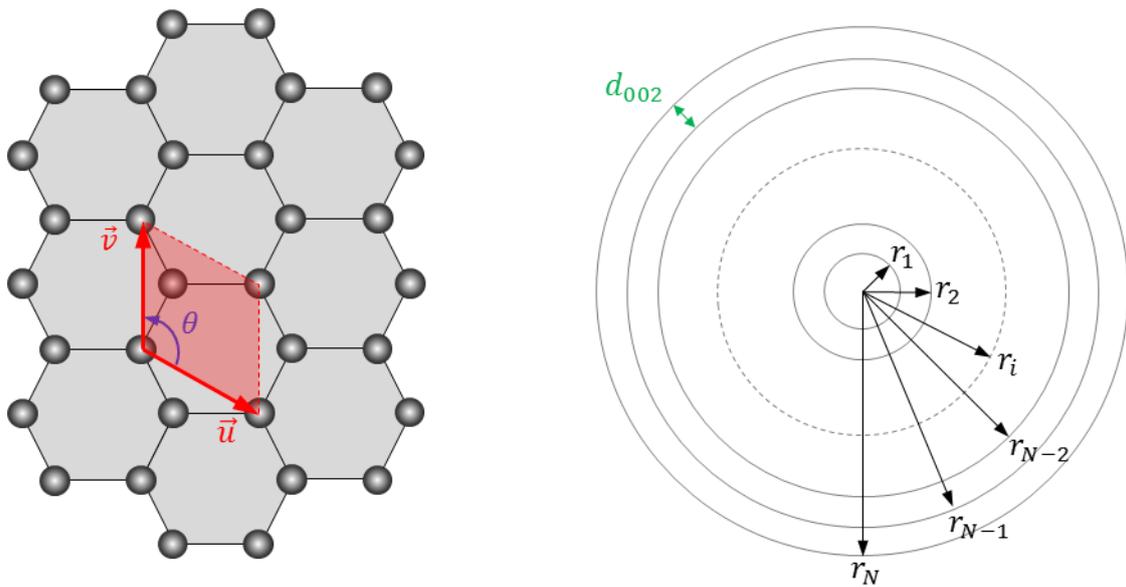


Figure 3.14. À gauche : représentation du réseau cristallin graphitique d'une cristallite carbonée où les vecteurs \vec{u} et \vec{v} définissent la maille élémentaire dont la surface apparaît en rouge. À droite : modélisation de la texture en pelure d'oignon des particules primaires de suie par un ensemble de N couches graphitiques concentriques séparées par une distance d_{002} .

Nous pouvons estimer la masse volumique de ces suies, dont la mesure est très complexe du fait de leur nature nanométrique, à partir d'une représentation simplifiée à l'échelle de la particule primaire en considérant les hypothèses suivantes :

- la structure des cristallites carbonées est purement graphitique

- la texture en « pelure d'oignon » des particules primaires peut être approchée par un ensemble de N couches graphitiques sphériques et concentriques comme illustré sur la figure 3.14
- la distance séparant deux couches graphitiques successives est égale à la distance inter-réticulaire d_{002} établie à partir de la diffraction électronique

Considérons une particule primaire satisfaisant à nos hypothèses. La surface S_i de la $i^{\text{ème}}$ couche graphitique de rayon $r_i = i \times d_{002}$ est donnée par :

$$S_i = 4\pi \times (i \times d_{002})^2 \quad (\text{Eq. 3.9})$$

La surface totale S de l'ensemble des N couches composant la particule primaire s'écrit donc :

$$S = \sum_{i=1}^N S_i = 4\pi d_{002}^2 \times \sum_{i=1}^N i^2 \quad (\text{Eq. 3.10})$$

La masse de la particule primaire peut alors être déterminée à partir du nombre total d'atomes de carbone (n_C) répartis sur cette surface S . La structure carbonée, représentée sur la figure 3.14, contient deux atomes de carbone par maille élémentaire donc la surface S_C occupée par un atome de carbone est :

$$S_C = \frac{1}{2} |\vec{u}| |\vec{v}| \sin \theta \quad (\text{Eq. 3.11})$$

où \vec{u} et \vec{v} sont les vecteurs de base de la maille élémentaire et θ l'angle entre ces deux vecteurs.

La détermination du nombre total d'atomes de carbone constituant la particule primaire s'obtient à partir du rapport des surface S et S_C :

$$n_C = \frac{S}{S_C} = \frac{8\pi d_{002}^2}{|\vec{u}| |\vec{v}| \sin \theta} \times \sum_{i=1}^N i^2 \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Comme $\sum_{i=1}^N i^2 = \frac{N(N+1)(2N+1)}{6}$, l'équation 3.12 prend la forme :

$$n_C = \frac{4\pi d_{002}^2}{|\vec{u}| |\vec{v}| \sin \theta} \times \frac{N(N+1)(N+2)}{3} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Nous pouvons dès lors déterminer la masse de la particule primaire :

$$m_{\text{particule}} = \frac{n_C \times \mathcal{M}_C}{\mathcal{A}} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

où $\mathcal{M}_C = 12.01074 \text{ g. mol}^{-1}$ est la masse molaire du carbone et $\mathcal{A} = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est le nombre d'Avogadro.

D'après les équations 3.13 et 3.14, l'expression de la masse d'une particule primaire constituée de N couches graphitiques concentriques distantes de d_{002} est :

$$m_{particule} = \frac{4\pi \mathcal{M}_C d_{002}^2}{\mathcal{A} |\vec{u}| |\vec{v}| \sin \theta} \times \frac{N(N+1)(N+2)}{3} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Le volume de cette particule primaire s'exprimant comme suit :

$$V_{particule} = \frac{4\pi r_N^3}{3} = \frac{4\pi N^3 d_{002}^3}{3} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

il est alors aisé d'établir l'expression de sa masse volumique à partir de 3.15 et 3.16 :

$$\rho_{particule} = \frac{m_{particule}}{V_{particule}} = \frac{\mathcal{M}_C}{\mathcal{A} d_{002} |\vec{u}| |\vec{v}| \sin \theta} \times \frac{(N+1)(2N+1)}{N^2} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

et en remplaçant dans 3.17 les valeurs des constantes \mathcal{M}_C , \mathcal{A} , $|\vec{u}| = |\vec{v}| = 2.4612 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, et $\theta = 120 \text{ deg}$, nous aboutissons à :

$$\rho_{particule} (\text{kg. m}^{-3}) = \frac{3.293 \cdot 10^{-7}}{d_{002}} \times \frac{(N+1)(2N+1)}{N^2} \quad (\text{Eq. 3.18})$$

Cette dernière expression indique que la masse volumique de la particule primaire n'est pas une constante et qu'elle dépend du nombre de couches qui la constitue. Pour estimer la masse volumique du matériau « suie », ρ_{suiie} , nous considérons un nombre de couches N infini qui ne fait plus intervenir d'effet de taille. Ainsi nous pouvons écrire que :

$$\rho_{suiie} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{3.293 \cdot 10^{-7}}{d_{002}} \times \frac{(N+1)(2N+1)}{N^2} \right) \quad (\text{Eq. 3.19})$$

Comme $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{(N+1)(2N+1)}{N^2} = 2$, l'expression de la masse volumique de la suie carbonée prend alors une forme très simple qui dépend maintenant seulement de la distance inter-réticulaire d_{002} , soit :

$$\rho_{suiie} (\text{kg. m}^{-3}) = \frac{6.586 \cdot 10^{-7}}{d_{002}(\text{m})} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

Les valeurs de la masse volumique des suies émises par le turboréacteur SaM146-1S17 estimées à partir de l'équation 3.20 sont présentées dans la table 3.4. Elles sont toutes inférieures à celle du graphite ($\rho_{\text{graphite}} = 2.25 \cdot 10^3 \text{ kg. m}^{-3}$) et sont comprises dans

l'intervalle de valeurs $1.79 \cdot 10^3 \leq \rho_{\text{suie}} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \leq 1.84 \cdot 10^3$, ce qui est cohérent avec les valeurs classiquement rapportées dans la littérature qui sont de l'ordre de $1.8 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3.3. Structure physico-chimique des particules de suie

3.3.1. XREDS

Nous avons déterminé la composition chimique élémentaire des particules de suie par XREDS. La figure 3.15 montre par exemple le spectre d'une suie collectée pour le régime de fonctionnement 85% F_{00} du turboréacteur SaM146-1S17. Ce spectre est corrigé du bruit de fond dû au rayonnement de freinage des photoélectrons. Nous observons la présence des éléments carbone (C), oxygène (O), et soufre (S). Le silicium (Si) et le cuivre (Cu) proviennent respectivement de la membrane et de la grille MET supportant l'échantillon.

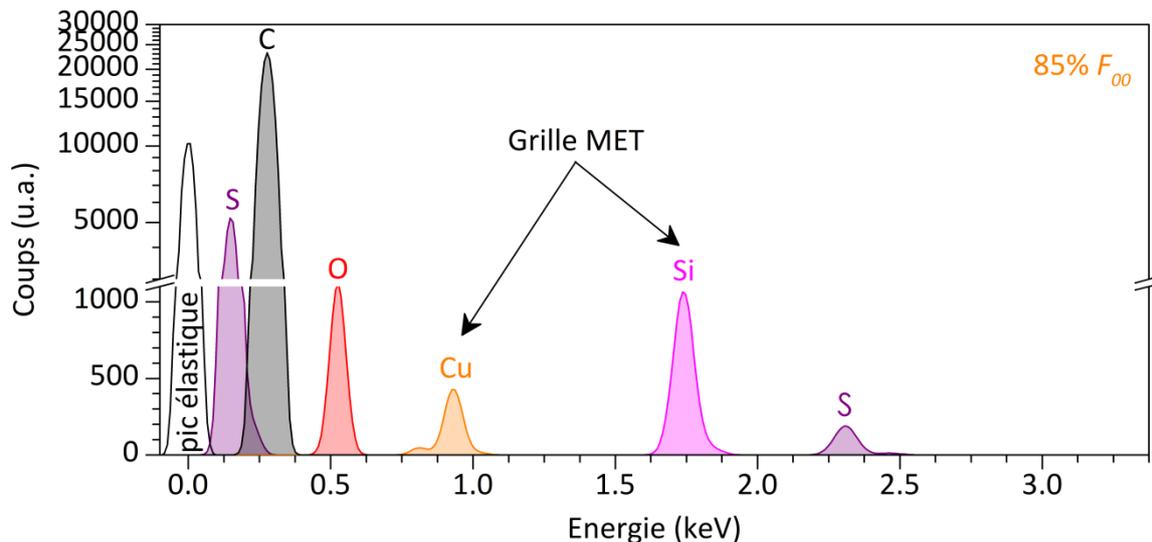


Figure 3.15. Spectre XREDS présentant les raies d'émission des éléments chimiques présents dans des particules de suie émises par le turboréacteur SaM146-1S17 fonctionnant à 85% F_{00} .

Nous avons réalisé plusieurs dizaines de mesures par XREDS sur autant d'agrégats choisis aléatoirement pour chaque régime de fonctionnement moteur, afin d'évaluer statistiquement la dispersion de leur composition chimique élémentaire (sans prendre en considération les éléments cuivre et silicium du support). Nous donnons table 3.5 la

composition chimique élémentaire moyenne des agrégats de suie émis aux différents régimes de fonctionnement du turboréacteur SaM146-1S17. Les valeurs indiquent qu'elle évolue peu avec le régime de fonctionnement ; nous observons que les agrégats de suie sont majoritairement constitués de carbone (~97 at. %), d'un peu d'oxygène (~3 at. %) et de quelques traces de soufre (<< 1 at. %). La présence de soufre s'explique par le fait qu'il se trouve à l'état de traces dans les carburants d'aviation [Fine P., 2010 ; Mazaheri M., 2013]; le JET A-1 utilisé lors du projet MERMOSE en contient 0.1% en masse.

Les valeurs présentées dans la table 3.5 sont en accord avec une étude menée sur des particules de suie émises par les avions au décollage et à l'atterrissage sur l'aéroport de Brisbane (Australie) [Mazaheri M., 2013], où les auteurs indiquent que les particules correspondant aux modes de nucléation et d'accumulation (donc de tailles typiquement inférieures à 100 nm) ne contiennent que 4 éléments : carbone, oxygène, soufre, et chlore. La présence de chlore est attribuée à l'interaction de l'air marin ambiant avec les particules de suie dans la mesure où les aérosols de sels marins contiennent cet élément en quantité importante. Bien que cette étude ne présente pas de quantification des éléments, nous constatons que la nature des éléments chimiques, hormis le chlore lié à l'air ambiant, est identique à celle que nous avons déterminée.

Régime moteur	30% F_{00}	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
C (at.%)	96.3 ± 0.9	96.3 ± 0.9	96.3 ± 0.8	96.3 ± 0.8
O (at.%)	3.6 ± 0.9	3.2 ± 0.9	3.0 ± 0.9	3.1 ± 0.9
S (at.%)	0.08 ± 0.03	0.08 ± 0.03	0.07 ± 0.02	0.08 ± 0.02

Table 3.5. Composition chimique élémentaire moyenne des particules de suie émises à différents régimes de fonctionnement du turboréacteur SaM146-1S17.

3.3.2. NEXAFS

La figure 3.16a montre les spectres NEXAFS au seuil K du carbone pour les particules de suie émises aux différents régimes du moteur SaM146-1S17, comparés au spectre NEXAFS

du graphite HOPG. Ces spectres sont enregistrés en détection totale d'électron (TEY), qui sonde le volume de la suie sur une épaisseur d'environ 5 nm. Comme décrit au chapitre précédent, le graphite présente un pic intense à 285.5 eV correspondant à la transition $C1s \rightarrow \pi^*_{\text{graphitique}}$ [Rosenberg R.A., 1986], prolongé par un continuum plat (286-291 eV) de symétrie π et caractéristique du graphite [Gago R., 2001 ; Mane J.M., 2014], auquel se superposent à 288 eV les transitions $C1s \rightarrow \pi^*C=O$ relatives à des espèces oxygénées [Jeong H.K., 2008]. Une résonance excitonique étroite est également observée à 291.5 eV [Brühwiler P.A., 1995], suivie de la transition $C1s \rightarrow \sigma^*_{\text{graphitique}}$ à 292.8 eV [Pacilé D., 2008]. À plus haute énergie, les faibles oscillations du spectre sont attribuées à des excitations vers des états du continuum électronique [Rosenberg R.A., 1986 ; Mane J.M., 2014], que l'on peut aussi assimiler à des processus de diffusion multiple dans la structure du graphite [Zou Y., 1994]. Les spectres des particules de suie sont très similaires entre eux, indiquant qu'il n'y a pas de dépendance marquée de la structure physico-chimique en fonction du régime moteur. Par ailleurs, ces spectres ont une allure générale très proche de celle du graphite. Cela est cohérent avec les observations de microscopie électronique, qui montrent que la structure interne des particules de suie est essentiellement constituée de plans graphitiques. Cependant, il existe quelques différences par rapport au graphite :

1. la transition $C1s \rightarrow \pi^*_{\text{graphitique}}$ à 285.5 eV est asymétrique à basse énergie.
2. la résonance excitonique à 291.5 eV est atténuée.
3. la transition $C1s \rightarrow \sigma^*_{\text{graphitique}}$ est élargie et atténuée.

Ces différences résultent essentiellement du fait que les particules de suie sont constituées de cristallites de dimension finie et nanométrique, et sont défectueuses. Ces différences sont mises en évidence par la déconvolution du spectre NEXAFS des particules de suie (figure 3.16b). Nous nous sommes contraints à utiliser le même ensemble de fonctions pour déconvoluer les spectres NEXAFS TEY et PEY de tous les échantillons de suie émis par le moteur SaM146-1S17, ainsi que tous les spectres NEXAFS des échantillons de suie émis par le foyer tubulaire et le brûleur CAST, présentés dans les chapitres ultérieurs. Les spectres expérimentaux de NEXAFS sont ajustés par la méthode des moindres carrés, à l'aide d'une procédure spécifique écrite pour le programme d'analyse de données « Igor Pro » (Wavemetrics). Notre choix de fonctions utilisées pour la déconvolution nous a permis de réaliser des ajustements de grande qualité, avec des erreurs de l'ordre de 2 %. Tous les

régimes étudiés étant très similaires entre eux, seule la déconvolution du régime 70% F_{00} est présentée. L'asymétrie de la transition π^* à 285.5 eV est due à la présence d'une résonance supplémentaire à 284.7 eV, appelée π^*_{bord} , provenant d'une transition C1s $\rightarrow \pi^*$ localisée sur les atomes de carbone situés au bord des cristallites (figure 3.17) [Nakada K., 1996 ; Entani S., 2006 ; Enoki T., 2009 ; Suenaga K., 2010 ; Velez-Fort E., 2013 ; Hao S.-J., 2014]. Du fait de leur coordinance incomplète – et donc différente des atomes de carbone au centre de la cristallite – l'orbitale π^*_{bord} produite par l'hybridation de leurs états $2p_z$ se trouve à une énergie différente – et plus basse – que l'état $\pi^*_{\text{graphitique}}$. Une telle transition C1s $\rightarrow \pi^*_{\text{bord}}$ est également observée dans le cas de particules de suie émises par une flamme d'éthylène [di Stasio S., 2006 ; Hopkins R.J., 2007] et pour des particules de suie d'origine diesel [Braun A., 2007]. Il est à noter que cette signature à 284.7 eV est parfois attribuée à des fonctions quinones. Comme nous le verrons, ces fonctions ne sont pas observées sur les spectres NEXAFS au seuil K de l'oxygène, et cette attribution n'est donc pas retenue.

Les intensités de ces bandes étant proportionnelles au nombre d'atomes de carbone situés au bord et au centre des cristallites, le rapport R de l'aire de la transition C1s $\rightarrow \pi^*_{\text{bord}}$ sur celui de la transition C1s $\rightarrow \pi^*_{\text{graphitique}}$ permet d'estimer la taille moyenne des cristallites :

$$R = \frac{\pi^*_{\text{bord}}}{\pi^*_{\text{graphitique}}} \quad (\text{Eq. 3.21})$$

R diminue quand la taille des cristallites augmente, et tend vers 0 pour le graphite, dont la longueur des plans est infinie [Entani S., 2006 ; Kiguchi M., 2011]. Les valeurs de R obtenues pour les particules de suie émises aux différents régimes sont 0.45, 0.45 et 0.47 respectivement pour les régimes 70%, 85% et 100% F_{00} . Elles sont très semblables, indiquant que la taille des cristallites varie peu avec le régime moteur. Ces valeurs sont toutes proches de 0.44 et correspondent à une cristallite modèle dont la taille est 2.7 nm dans sa plus grande longueur (figure 3.17), en bon accord avec les valeurs de \hat{l}_c déduites des expériences MET, qui sont comprises entre 2.54 et 3.66 nm (cf. table 3.3).

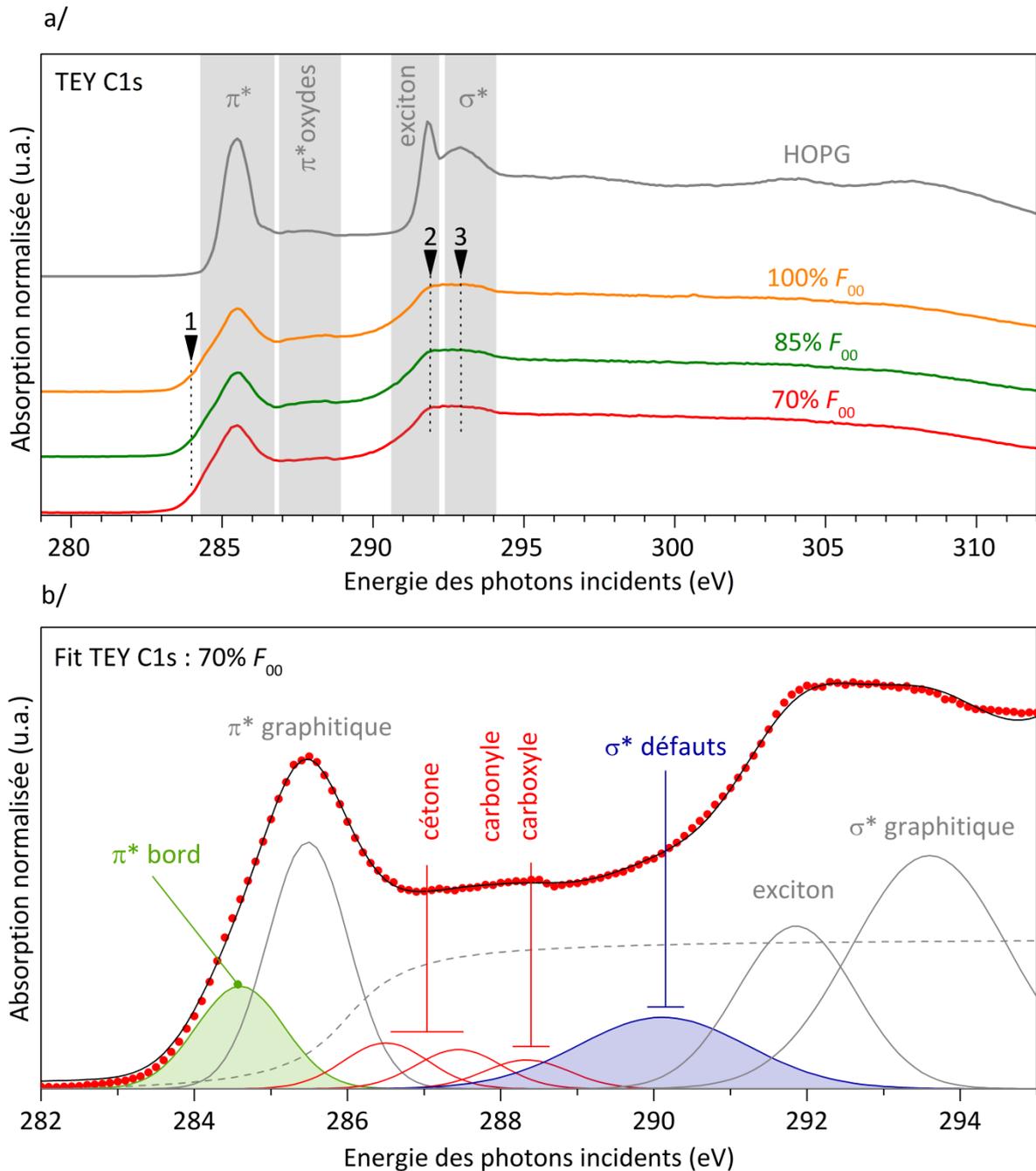


Figure 3.16. a) Spectres NEXAFS (TEY) volumique au seuil K du carbone pour les particules de suie émises aux différents régimes de fonctionnement du moteur SAM146-1S17 comparés avec le graphite. b) Déconvolution spectrale du NEXAFS (TEY) volumique entre 282 et 295 eV des particules de suie émises au régime de fonctionnement 70% F_{00} .

La faible dimension des cristallites est également responsable de l'atténuation de la résonance excitonique à 291.5 eV, dont la fonction d'onde très étendue [Ahuja R., 1996] ne

peut se développer que pour les excitations des atomes du centre de la cristallite. Enfin, l'élargissement spectral autour de 291 eV est simulé par une gaussienne, nommée $\sigma^*_{\text{défauts}}$ centrée à 290 eV (figure 3.16b). Cet élargissement est également observé dans le graphite bombardé par l'argon Ar^+ [Gago R., 2001], et est associé à des défauts structuraux dans les plans de graphène. Par ailleurs, il existe une corrélation linéaire entre l'énergie des résonances σ^* et les longueurs $l_{\text{C-C}}$ des liaisons interatomiques dans lesquelles elles se développent [Stöhr J., 1984]. Plus la liaison est longue, plus cette énergie est faible. À l'aide d'un modèle de diffusion que nous ne décrivons pas ici [Stöhr J., 1984], le décalage en énergie de $\sigma^*_{\text{défauts}}$, de -2.9 eV par rapport à la résonance $\sigma^*_{\text{graphitique}}$, permet de déduire que la longueur des liaisons C-C dans le défaut est de 0.146 nm (0.142 nm dans le graphite). Une telle distance est observée dans les structures de type Stone-Wales, couplant un cycle à 5 et un cycle à 7 [Leyssale J.-M., 2012], et observé expérimentalement sur le graphène bombardé par des électrons [Hashimoto A., 2004]. Ces résultats sont également en bon accord avec des calculs DFT récents, qui montrent que de tels défauts génèrent une densité d'états σ^* à 290 eV [Ehlert C., 2014].

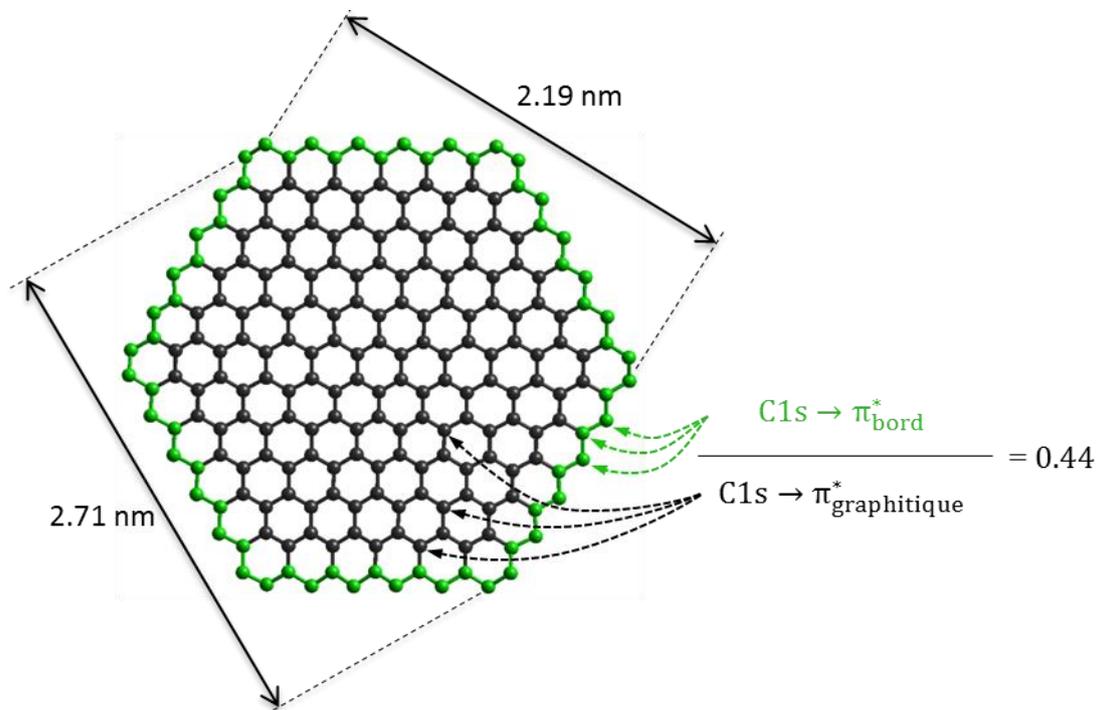


Figure 3.17. Représentation d'une cristallite montrant les atomes du carbone de bord et ceux du centre.

La figure 3.18 présente les spectres NEXAFS (TEY) au seuil K de l'oxygène aux différents régimes. La présence de fonctions oxydées – les seules contributrices à ces spectres – résultent de l'oxydation du carbone au cours du processus de combustion, mais aussi lors du refroidissement des particules en sortie du réacteur, et probablement lors de leur contamination au cours de leur stockage. Les spectres de l'acétone, de la benzoquinone [Francis J.T., 1992] et du di-isopropyle éther $C_6H_{14}O$ [Urquhart S.G., 1995] sont aussi présentés. La comparaison avec le spectre de l'acétone indique que le pic à 530.8 eV correspond à des fonctions carbonyles et cétones. La faible transition à 534.5 eV est associée à la transition vers l'état π^* des fonctions carboxyles [Brühwiler P.A., 1995]. Le spectre du di-isopropyle éther permet d'associer la résonance à 538.5 eV aux fonctions éthers C-O-C. Par contre, la transition π^* de la benzoquinone n'est pas observée sur les spectres des suies. Ceci confirme que la résonance à 284.7 eV observée sur les spectres NEXAFS au seuil K du carbone ne peut pas être due à de telles fonctions.

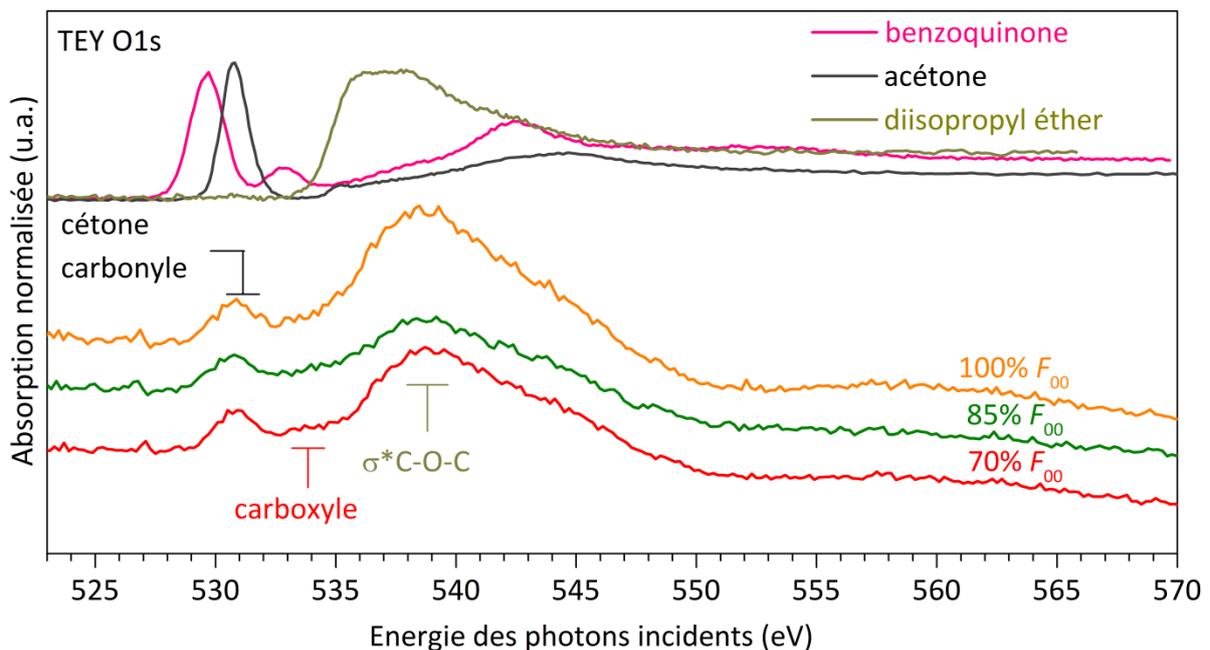


Figure 3.18. Spectres NEXAFS (TEY) au seuil K de l'oxygène pour les particules de suie émises aux différents régimes de fonctionnement du moteur SaM146-1S17, comparés aux spectres de l'acétone, de la benzoquinone et du diisopropyle éther.

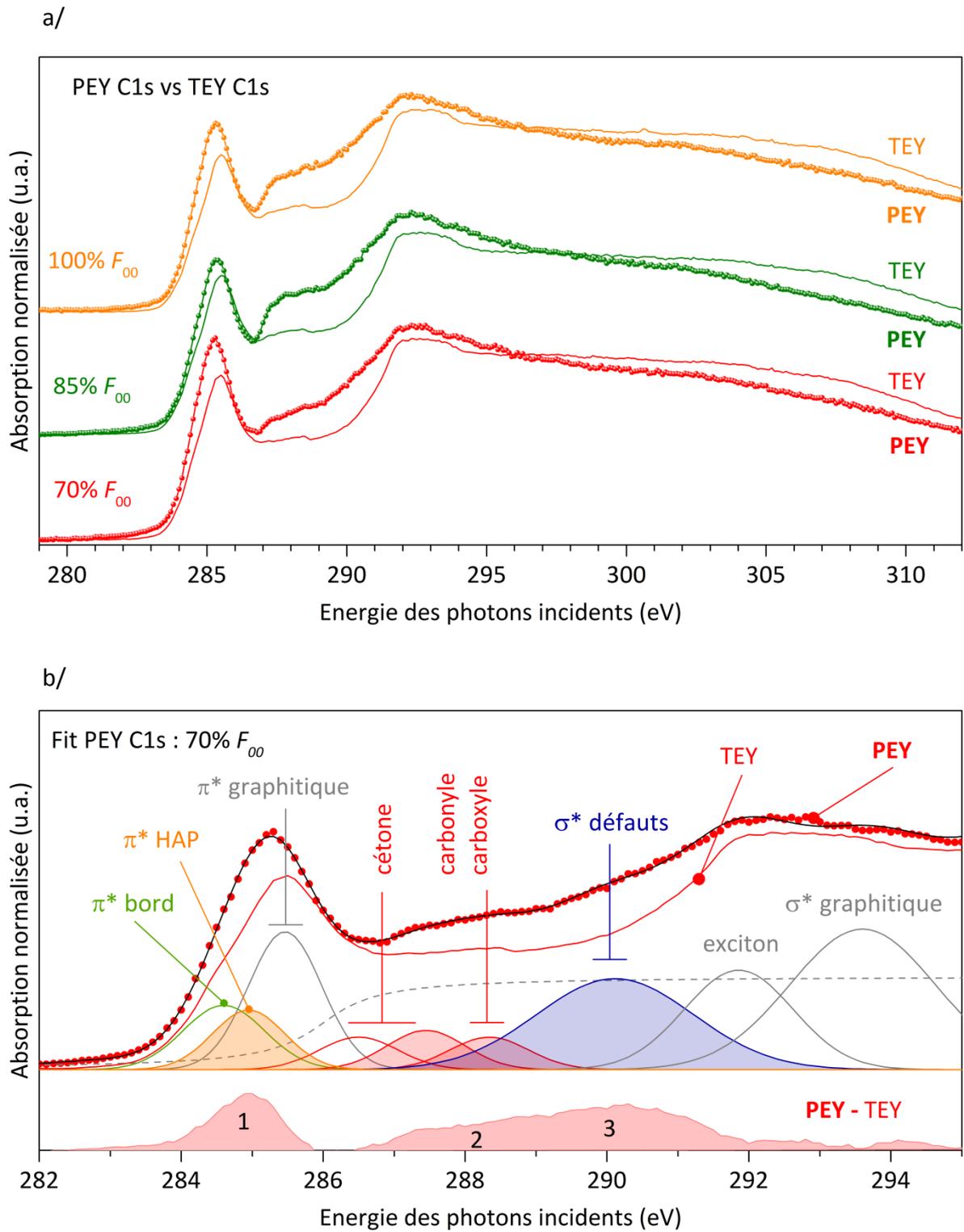


Figure 3.19. a) Spectres NEXAFS PEY (en gras) au seuil K du carbone pour les suies émises à différents régimes du moteur SaM146-1S17, comparés aux spectres en TEY. b) déconvolution du spectre NEXAFS (PEY) au régime 70% F_{00} , et spectre différence PEY-TEY.

La figure 3.19a montre les spectres NEXAFS au seuil K du carbone des suies aux différents régimes moteurs, enregistrés en rendement partiel d'électron (PEY), qui sonde les 2-3 premières couches de surface. Les spectres PEY sont tracés en gras et sont comparés avec les spectres NEXAFS du volume (TEY) déjà présentés figure 3.16a. Les spectres PEY et TEY présentent quelques différences, bien mises en évidence par leur différence arithmétique PEY-TEY présentée en bas de la figure 3.19b dans le cas du régime 70% F_{00} . Ce spectre différence nous guide dans le choix des composantes permettant de déconvoluer les spectres PEY. Il nous indique que :

1. un pic gaussien apparaît à 284.9 eV, entre le pic π^*_{bord} et le pic $\pi^*_{\text{graphitique}}$. Cette énergie est caractéristique des transitions $C1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ dans les molécules organiques linéaires insaturées [Hitchcock A.P., 1984] et dans les molécules de HAP [Gordon M.L., 2003]. Il est couramment admis que les molécules de HAP sont des composants importants de la phase organique des suies [Pitz W.J., 2011 ; Dandajeh H.A., 2017] et nous assignons donc cette bande comme provenant principalement de ce type de molécules. Elle est donc indexée π^*_{HAP} . Cette transition est donc la signature spectrale de molécules organiques présentes à la surface des particules de suies, et absente dans le volume puisque cette contribution n'est pas observée en TEY.
2. de l'intensité apparaît aux énergies caractéristiques des fonctions carbonyles et carboxyles, indiquant une plus forte oxydation de la surface que du volume, ce qui est attendu lors d'une oxydation des suies après leur formation, que ce soit à la sortie du réacteur ou par contamination lors du stockage.
3. une augmentation de l'intensité à 290 eV, qui indique un accroissement de la concentration de défauts structuraux à la surface des particules de suie.

Les spectres NEXAFS PEY sont donc déconvolués en appliquant la procédure utilisée pour les spectres NEXAFS TEY, en ajoutant une contribution gaussienne à 284.9 eV (HAP) et en sachant que les intensités liées aux fonctions carbonyles et aux défauts doivent être plus intenses que dans les spectres TEY. La figure 3.19b montre le résultat de la déconvolution du spectre PEY pour le régime 70% F_{00} . Comme en TEY, le pic π^* est simulé avec des contributions π^*_{bord} provenant des atomes situés au bord des cristallites et $\pi^*_{\text{graphitique}}$ provenant de ceux situés au centre. Les valeurs du rapport R sont égales à 0.51, 0.43 et 0.42

pour les régimes 70%, 85% et 100% F_{00} , et sont très similaires à celles déterminées en TEY. Il n'y a donc pas de différence de longueur entre les cristallites de surface et celles du volume. L'intensité du pic π^*_{HAP} à 284.7 eV permet d'estimer l'abondance relative des molécules HAP, par le calcul de $[\text{HAP}]^{\text{surface}}$ donnée par le rapport de l'aire de la bande π^*_{HAP} sur la somme des autres contributions de carbone sp^2 , c'est-à-dire $\pi^*_{\text{graphitique}} + \pi^*_{\text{bord}} + \pi^*_{\text{HAP}}$:

$$[\text{HAP}]^{\text{surface}} = \frac{\pi^*_{\text{HAP}}}{\pi^*_{\text{graphitique}} + \pi^*_{\text{bord}} + \pi^*_{\text{HAP}}} \quad (\text{Eq. 3.22})$$

Nous obtenons une teneur des molécules HAP (en surface) de 0.30, 0.17, et 0.22 pour les régimes 70%, 85% et 100% F_{00} (table 3.6).

L'enrichissement de la surface en espèces oxydées et en défauts peut être aussi calculé à partir du rapport des aires de leur signature respective entre PEY et TEY (Table 3.6). Pour les oxydes, on obtient 1.4, 1.8, 1.4 pour les régimes 70%, 85% et 100% F_{00} . Cela signifie, par exemple, que pour le régime 85% F_{00} pour lequel le rapport vaut 1.8, les espèces oxydées sont 80% plus abondantes à la surface des particules de suie qu'en volume. Pour les défauts structuraux, ce rapport est de 1.7, 2.1 et 1.9 pour les régimes 70%, 85% et 100% F_{00} . La concentration de défauts structuraux en surface est donc environ deux fois plus grande qu'en volume probablement en raison des dernières étapes de la combustion qui laissent la surface des particules très défectueuse.

Régime moteur	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
$[\text{HAP}]^{\text{surface}}$	0.30	0.17	0.22
$\frac{\text{oxydation}_{\text{surface}}}{\text{oxydation}_{\text{volume}}}$	1.4	1.8	1.4
$\frac{\text{défauts structuraux}_{\text{surface}}}{\text{défauts structuraux}_{\text{volume}}}$	1.7	2.1	1.9

Table 3.6. Enrichissement de la surface des particules de suie en espèces oxydées et en défauts structuraux par rapport au volume.

3.3.3.XPS

L’XPS permet de déterminer la composition chimique de la surface des suies et leur spéciation chimique. Les expériences ont été réalisées à CLS, avec une énergie d’excitation de 650 eV au seuil de l’oxygène O1s et de 460 eV au seuil du carbone C1s. Rappelons que la profondeur sondée est de 0.7 nm au seuil de l’oxygène O1s et de 0.8 nm au seuil du carbone C1s, sensiblement la même qu’en NEXAFS PEY (0.6 nm), ce qui correspond donc à la surface des suies. La figure 3.20 présente les spectres de survol des échantillons 70%, 85% et 100% F_{00} , comparés au graphite HOPG. Les spectres XPS sont essentiellement constitués des lignes d’émission du carbone C1s et de l’oxygène O1s. Une faible émission du soufre S2p est également détectée (qui n’est pas visible sur les spectres de survol). Les proportions relatives de carbone, d’oxygène et de soufre déduites de l’XPS sont présentées dans la table 3.7. Les concentrations de soufre sont de 1%, 0.4% et 0.5% pour les régimes 70%, 85% et 100% F_{00} . Les concentrations d’oxygène en surface sont de 2.3%, 1.7% et 2.4% aux régimes 70%, 85% et 100% F_{00} et celles en volume peuvent être obtenues à partir du rapport de l’enrichissement de la surface des particules de suie en espèces oxydées établis entre le NEXAFS PEY surfacique et le NEXAFS TEY volumique. Nous obtenons des valeurs de 1.8%, 1% et 2.4%, en bon accord avec la quantification réalisée par l’XREDS.

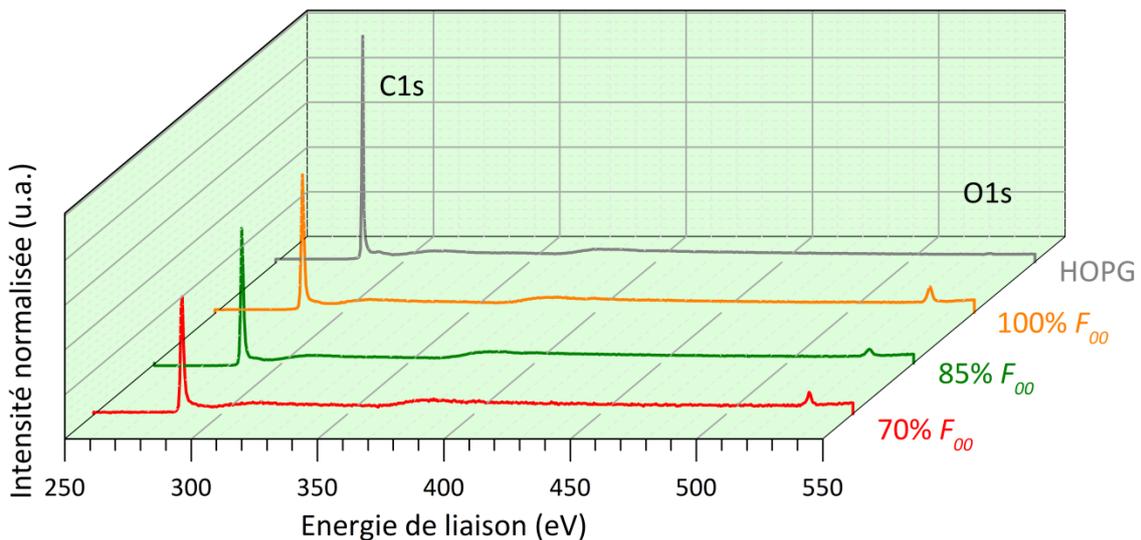


Figure 3.20. Spectres de survol XPS des échantillons 70%, 85% et 100% F_{00} , comparés au graphite HOPG.

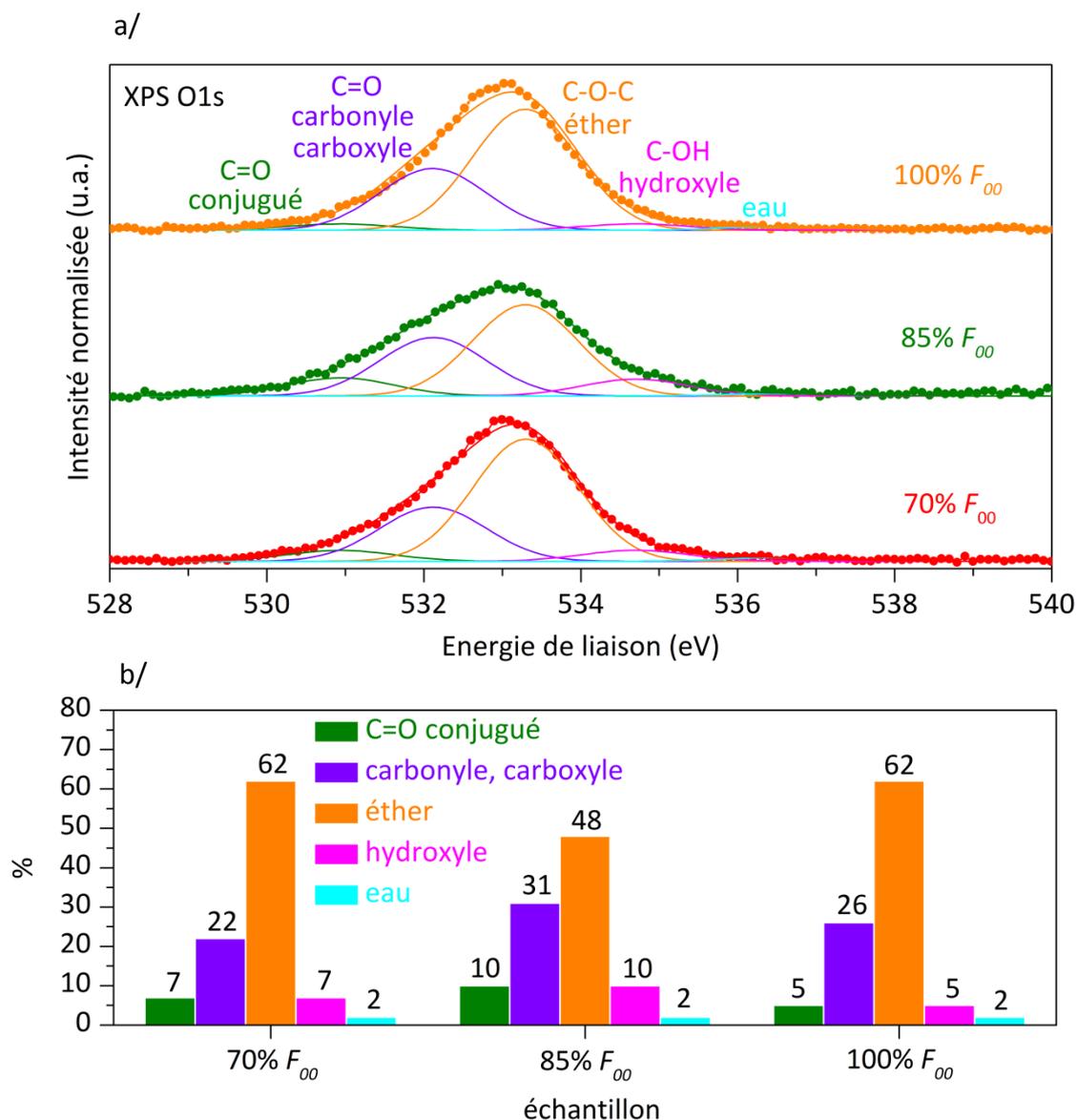


Figure 3.21. a) Déconvolution des bandes de l'oxygène O1s pour les particules de suie émises à des différents régimes du moteur SaM146-1S17. b) Contribution des espèces oxygénées rapportées à l'intensité totale de la bande O1s.

La spéciation chimique de l'oxygène est obtenue en déconvoluant le pic O1s à l'aide de cinq fonctions gaussiennes (figure 3.21a) correspondant à des groupes carbonyles conjugués (530.9 eV), des carbonyles et des carboxyles non conjugués (532.2 eV), des éthers (533 eV), des fonctions hydroxyles (534.5 eV) et de l'eau (536.5 eV) [Schuster M.E., 2011]. L'aire de chacun des pics rapportée à l'aire totale de la bande O1s permet de déterminer la proportion relative de chacune des fonctions oxygénées (figure 3.21b). Les fonctions

oxydées à la surface des suies sont composées de 50-60 % d'éthers, de 20%-30% de fonctions carbonyles, de 5-9 % de fonctions C=O conjuguées et de quelques traces d'eau (environ 2%). Ces résultats sont en accord avec les fonctions de carbone oxydé détectées en NEXAFS au seuil K de l'oxygène.

Régime moteur	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
$[S/C]_{\text{surfactive}}$ (%)	1.0	0.4	0.5
$[O/C]_{\text{surfactive}}$ (%)	2.3	1.7	3.5
$[O/C]_{\text{volumique}}$ (%)	1.8	1.0	2.4

Table 3.7. Concentrations relatives de chacun des éléments présents dans les particules de suie émises à des différents régimes de fonctionnement du moteur SaM146-1S17.

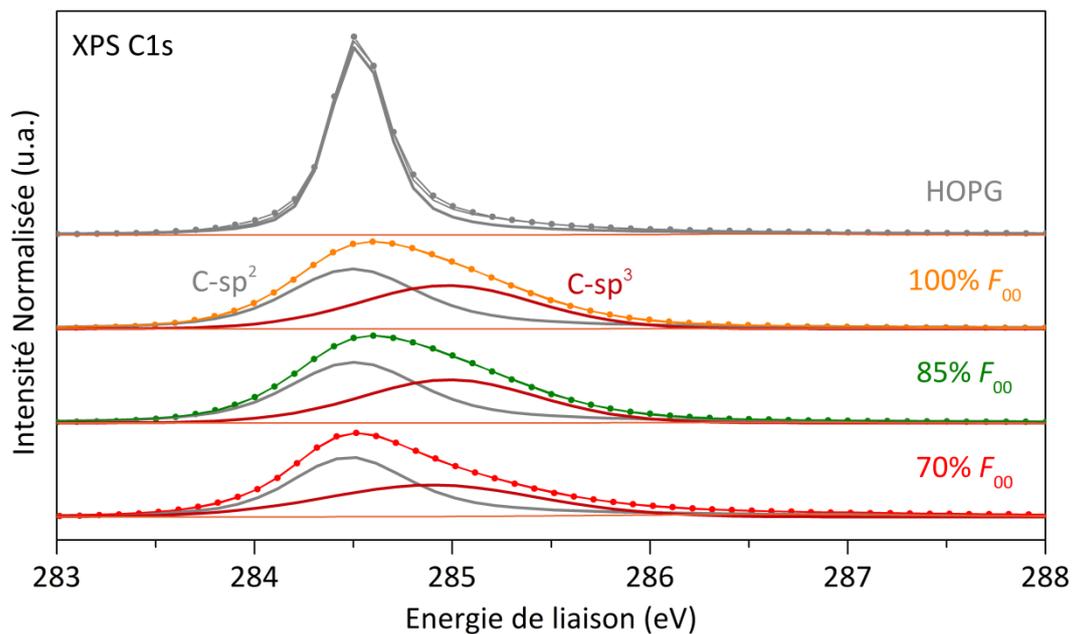


Figure 3.22. Bandes du carbone C1s des suies émises par le moteur SaM146-1S17 comparées au graphite (HOPG).

La figure 3.22 compare les spectres XPS C1s des suies à celui du graphite (HOPG). Pour le graphite, nous observons une bande unique à 284.5 eV provenant de l'excitation des atomes

de carbone graphitique, en hybridation sp^2 . Cette bande est simulée par une fonction Doniach-Sunjic (DS) asymétrique (largeur à mi-hauteur FWHM = 0.35 eV, paramètre d'asymétrie = 0.08) [Sette F., 1990].

La bande C1s des particules de suie est plus large. Pour la simuler, nous avons utilisé la procédure décrite par [Estrade-Szwarczopf H., 2004], qui a suivi par XPS l'évolution de cette bande durant la graphitisation de l'antracène chauffé de 400 à 2990 °C. Ce chauffage entraîne la polymérisation de l'antracène en larges plans graphitiques par l'élimination des atomes d'hydrogène de bord, et par la perte de l'oxygène provenant de la contamination. Les plans aromatiques formés augmentent en taille et forment des empilements, puis cristallisent à 2200°C. À cette température, la bande du carbone C1s est identique à celle du graphite. À plus basse température, durant la graphitisation, la bande C1s est constituée d'un pic principal 284.5 eV, asymétrique, dont la largeur diminue quand la température augmente. Ce pic, associé au carbone graphitique, se combine à un pic de « défauts » situé à 0.45 ± 0.15 eV, dont l'intensité diminue lors du chauffage. Il est généralement admis que ce pic provient d'atomes de carbone hybridés sp^3 , comme des molécules aliphatiques [Anderson B.E., 2011 ; Vander Wal R.L., 2011]. Les bandes C1s des particules de suie du SaM146-1S17 sont donc déconvoluées avec une telle combinaison : un pic asymétrique C- sp^2 à 284.5 eV (FWHM = 0.68 eV, paramètre d'asymétrie de 0.08) pour le carbone hybridé sp^2 et un pic gaussien/lorentzien C- sp^3 à 284.9 eV (FWHM = 1.25 eV) pour le carbone hybridé sp^3 . Le pic C- sp^2 est fortement élargi par rapport au HOPG (FWHM = 0.35 eV), comme cela a été observé pour le graphite après bombardement ionique [Xie W., 2017]. Cet élargissement provient d'atomes de carbone sp^2 non-graphitique, sans signature bien résolue, ayant des énergies de liaison légèrement différentes par rapport au graphite. Il peut s'agir par exemple d'atomes de carbone sp^2 impliqués dans des espèces organiques insaturées, linéaires ou cycliques (PAH), et détectées à la surface des suies par le NEXAFS en PEY. Le rapport de l'aire du pic C- sp^3 sur l'aire totale du pic du carbone permet d'estimer les quantités d'atomes hybridés sp^3 par rapport aux carbones hybridés sp^2 (graphitique + espèces organiques). Nous obtenons un rapport d'environ 36% de C- sp^3 pour tous les régimes de fonctionnement du moteur.

Les spectres XPS - au seuil de l'oxygène et du carbone - des échantillons de suie émis par le foyer tubulaire et le brûleur CAST, présentés dans les chapitres suivants, sont déconvolués

avec les mêmes bandes que celles utilisées pour les suies émises par le moteur SaM146-1S17. De la même manière que pour les spectres NEXAFS, ces déconvolutions conduisent à des erreurs très faibles de l'ordre de 2.5 %.

3.4. Conclusion

En résumé de ce chapitre, nous avons montré que les particules de suie émises par le moteur SaM146-1S17 se présentent sous forme d'agrégats fractals ayant un diamètre de giration compris entre 27.4 et 91.1 nm selon le régime moteur. Ces agrégats sont constitués de particules primaires dont le diamètre est compris entre 12 nm et 13.8 nm, avec une tendance à augmenter avec le régime moteur. La structure interne des particules est constituée de petites cristallites graphitiques arrangées en « pelure d'oignon », avec une texture turbostratique. Comme cela est illustré sur la figure 3.23, les cristallites composant la surface et celles composant le volume des particules de suie sont différentes. Nous avons réalisé à l'aide du logiciel Hyper-ChemTM des modèles moléculaires compatibles avec nos caractérisations NEXAFS et XPS. Elles respectent également la longueur des cristallites déterminée par METHR et confirmée par NEXAFS. Les cristallites de volume sont essentiellement graphitiques, avec quelques défauts structuraux tels que des cycles à 5 et 7 (défauts Stone-Wales). Elles ont un faible taux d'oxydation en volume (< 2 at.%) et présentent quelques traces de soufre (< 1 at.%). Les cristallites de surface présentent deux fois plus de défauts structuraux que celles du volume et sont également plus oxydées (3 at.%). De plus, environ 30% des atomes de carbone se trouvent sous la forme d'une phase organique, absente en volume de ces particules de suie, et représentés figure 3.23 comme des fragments moléculaires attachés à la surface ou au bord des cristallites.

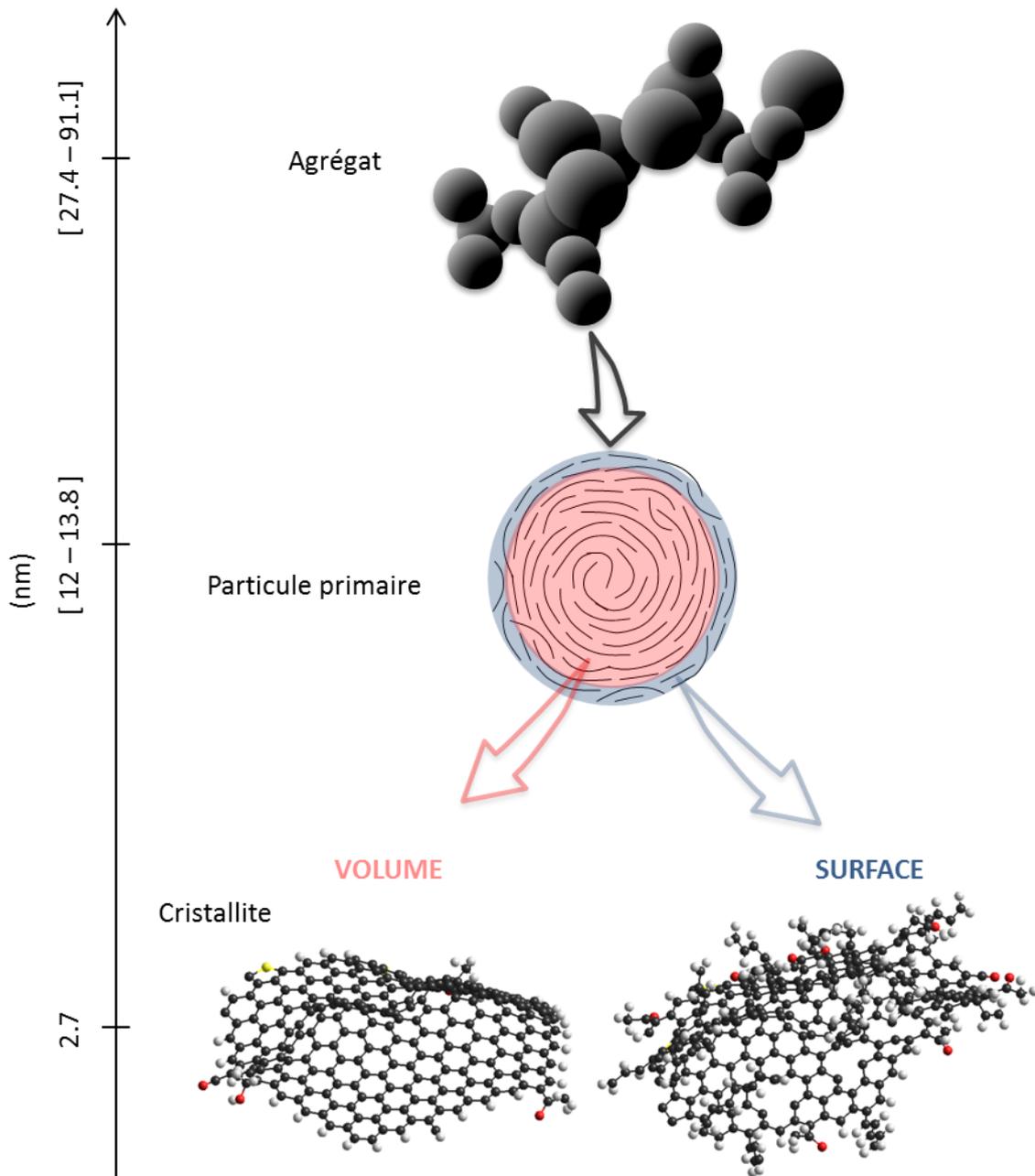


Figure 3.23. Illustration de la structure multi-échelles des particules de suie et représentation schématique des caractéristiques physico-chimiques des cristallites carbonées composant la surface et le volume des particules primaires de suie (carbone en noir, oxygène en rouge, hydrogène en blanc et soufre en jaune).

Chapitre 4. Régime de croisière : étude des particules de suie émises par un foyer tubulaire

Nous avons étudié sur le banc M1 de l'ONERA les suies émises par le foyer tubulaire au régime dénommé « croisière », correspondant aux conditions de réglages thermodynamiques les plus proches de celles du vol de croisière réel, que le banc 1H8 ne permet pas de reproduire. Un second régime du foyer tubulaire, noté 71% F_{00} , correspond aux réglages simulant un vol de croisière lorsque le moteur est au sol, c'est-à-dire des conditions proches de celles utilisées lors de l'essai au banc 1H8 avec le turboréacteur SaM146-1S17 au régime 70% F_{00} . La comparaison des régimes « croisière » (croisière réelle) et 71% F_{00} (croisière au sol) permettra d'établir l'influence éventuelle de l'altitude sur les caractéristiques physico-chimiques des particules émises par le foyer tubulaire. La comparaison des caractéristiques des suies émises par le foyer au régime 71% F_{00} et le SaM146-1S17 au régime 70% F_{00} permettra de démontrer la pertinence de ce dernier point pour simuler les émissions en phase de croisière lors des essais au sol sur le banc 1H8. Les régimes 30% et 85% F_{00} , dont les conditions opératoires sont similaires entre le foyer tubulaire sur banc M1 et le moteur complet sur banc 1H8, permettront également de valider la pertinence des essais réalisés à l'ONERA.

4.1. Morphologie et structure interne des agrégats de suie

La figure 4.1 montre les images TEM d'agrégats de suie émis par le foyer tubulaire aux régimes 30% F_{00} , 71% F_{00} , croisière et 85% F_{00} . Comme pour le moteur SaM146-1S17, ces suies sont composées d'une agglomération de particules primaires sphériques. Les images METHR (figure 4.2), montrent qu'elles ont aussi la même structure interne, en « pelure d'oignon ». Nous avons déterminé – pour tous les régimes du foyer tubulaire – les caractéristiques morphologiques et dimensionnelles des agrégats, des particules primaires et des cristallites carbonées selon les méthodes exposées dans chapitre 3. Nous présentons dans la table 4.1 l'ensemble des valeurs de D_f , d_g , d_p et l_c qui les caractérisent.

RÉGIME		30% F_{00}	71% F_{00}	croisière	85% F_{00}
AGRÉGATS	D_f	1.8	1.8	1.8	1.8
	d_{gg} (nm)	48.6 ± 1.1	71.6 ± 1.4	80.1 ± 1.8	67.8 ± 0.5
	\hat{d}_g (nm)	38.6 ± 0.7	58.9 ± 0.9	65.0 ± 1.1	62.5 ± 0.4
	σ_g	1.62 ± 0.03	1.56 ± 0.03	1.58 ± 0.03	1.33 ± 0.01
PARTICULES PRIMAIRES	d_{pg} (nm)	19.5 ± 0.1	23.0 ± 0.1	21.4 ± 0.1	20.6 ± 0.1
	\hat{d}_p (nm)	17.4 ± 0.1	20.8 ± 0.1	19.4 ± 0.1	17.8 ± 0.1
	σ_g	1.41 ± 0.01	1.37 ± 0.01	1.36 ± 0.01	1.47 ± 0.01
CRISTALLITES	l_{cg} (nm)	2.17 ± 0.03	1.65 ± 0.02	2.09 ± 0.01	2.85 ± 0.06
	\hat{l}_c (nm)	1.61 ± 0.02	1.14 ± 0.01	1.66 ± 0.01	2.24 ± 0.03
	σ_g	1.72 ± 0.02	1.84 ± 0.02	1.61 ± 0.01	1.64 ± 0.03

Table 4.1. Valeurs des grandeurs caractérisant les particules émises par le foyer tubulaire aux différents régimes de fonctionnement.

La dimension fractale D_f vaut 1.8 pour tous les régimes de fonctionnement du foyer tubulaire, valeur similaire à celles établies pour les suies du moteur SaM146-1S17, et caractéristique d'agrégats ayant une morphologie plutôt compacte. Cette morphologie est également typique des suies aéronautiques étudiées lors de la campagne de mesures NASA APEX III pour différents moteurs d'avion alimentés avec du JET A : CFM56-3 (B737-300), CJ610 (Lear 25), AE 3007 (ERJ145-XR) et PW4158 (A300-600), pour lesquelles D_f est comprise entre 1.6 et 1.8 [Huang C.-H., 2016]. Une étude réalisée par [Saffaripour M., 2017]

avec un brûleur miniCAST alimenté avec du propane et un turbopropulseur alimenté avec du JET A-1, montre aussi que $1.6 \leq D_f \leq 1.8$ pour les agrégats émis. De même, les suies d'une flamme d'éthylène de laboratoire présentent une dimension fractale de 1.74 [Hu B., 2003].

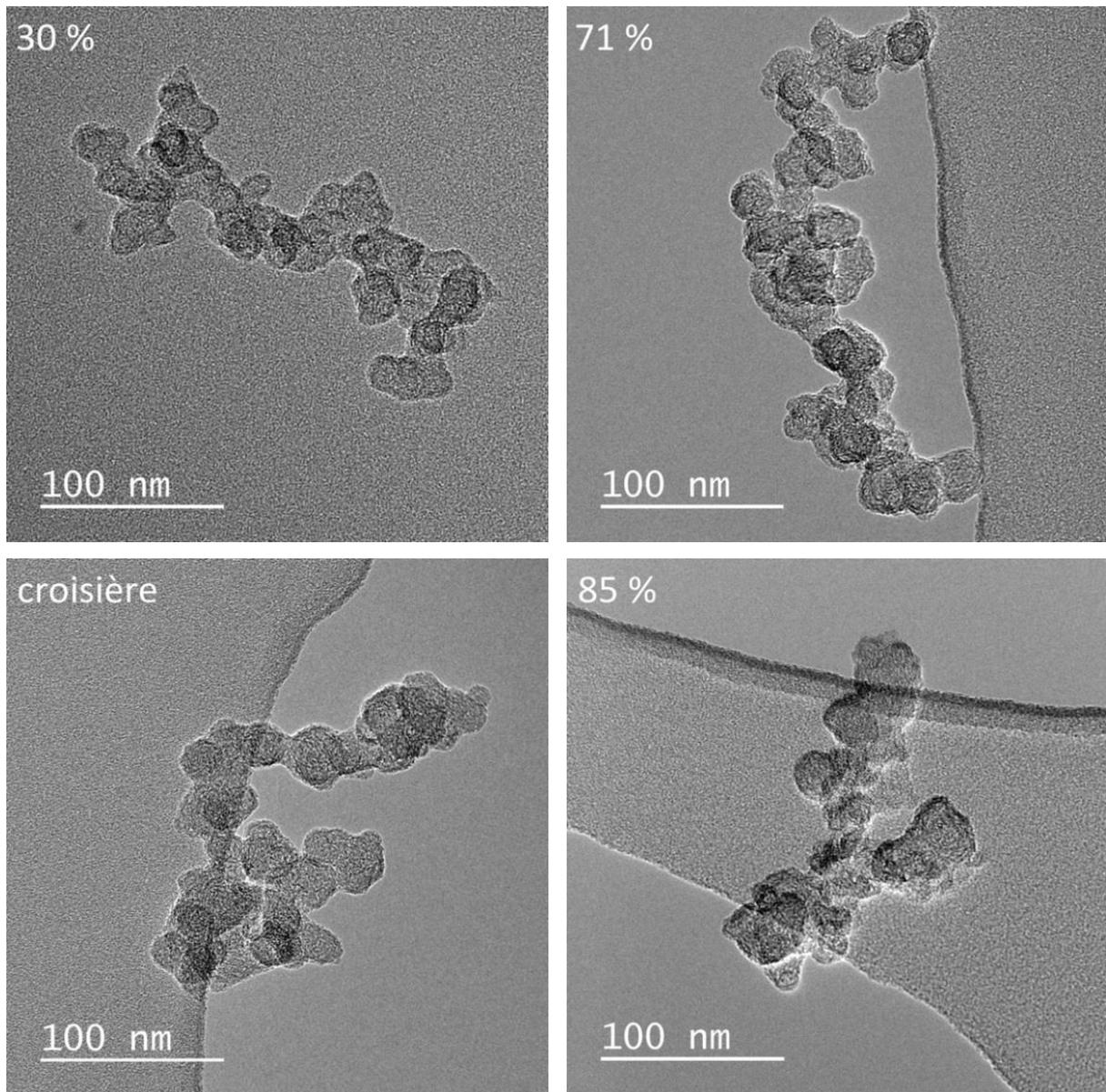


Figure 4.1. Images MET des agrégats de suie émis par le foyer tubulaire à des différents régimes de fonctionnement (30% F_{00} , 71% F_{00} , croisière et 85% F_{00}).

Les distributions de diamètre de giration des agrégats de suie émis par le foyer tubulaire sont tracées sur la figure 4.3. Les valeurs du diamètre géométrique d_{gg} , du diamètre modal

\hat{d}_g et de l'écart-type σ_g sont reportés dans la table 4.1. Nous observons que $48.6 \leq d_{gg}(\text{nm}) \leq 80.1$, indiquant que les diamètres de giration sont proches de ceux déterminés pour le moteur SaM146-1S17 pour lesquels $38.0 \leq d_{gg}(\text{nm}) \leq 108.1$ (cf. table 3.1). Du point de vue de la taille et de la morphologie, les émissions particulaires du foyer tubulaire sont donc représentatives de celles du moteur SaM146-1S17.

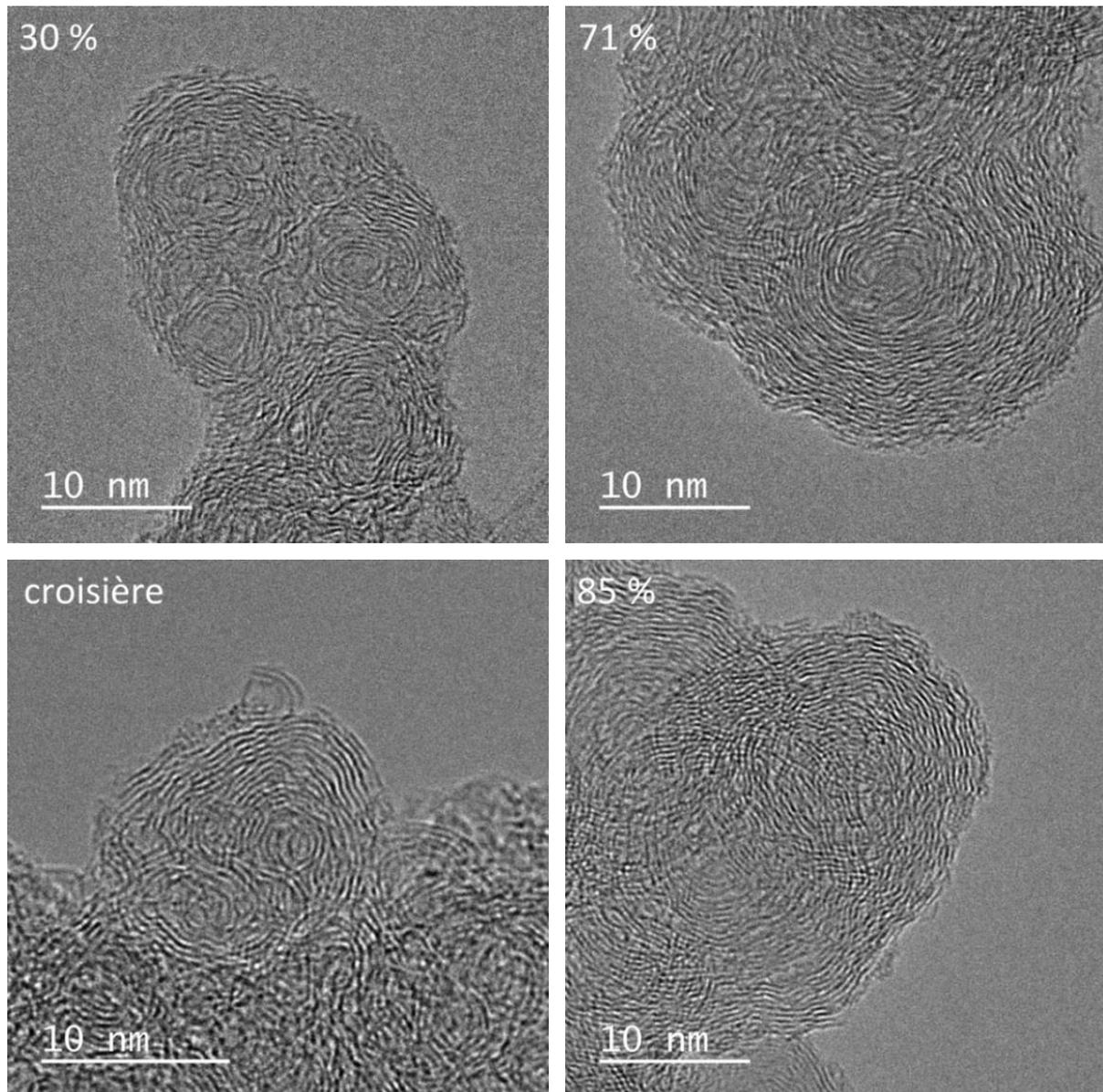


Figure 4.2. Images METHR de particules primaires composant les agrégats de suie émis par le foyer tubulaire fonctionnant à différents régimes.

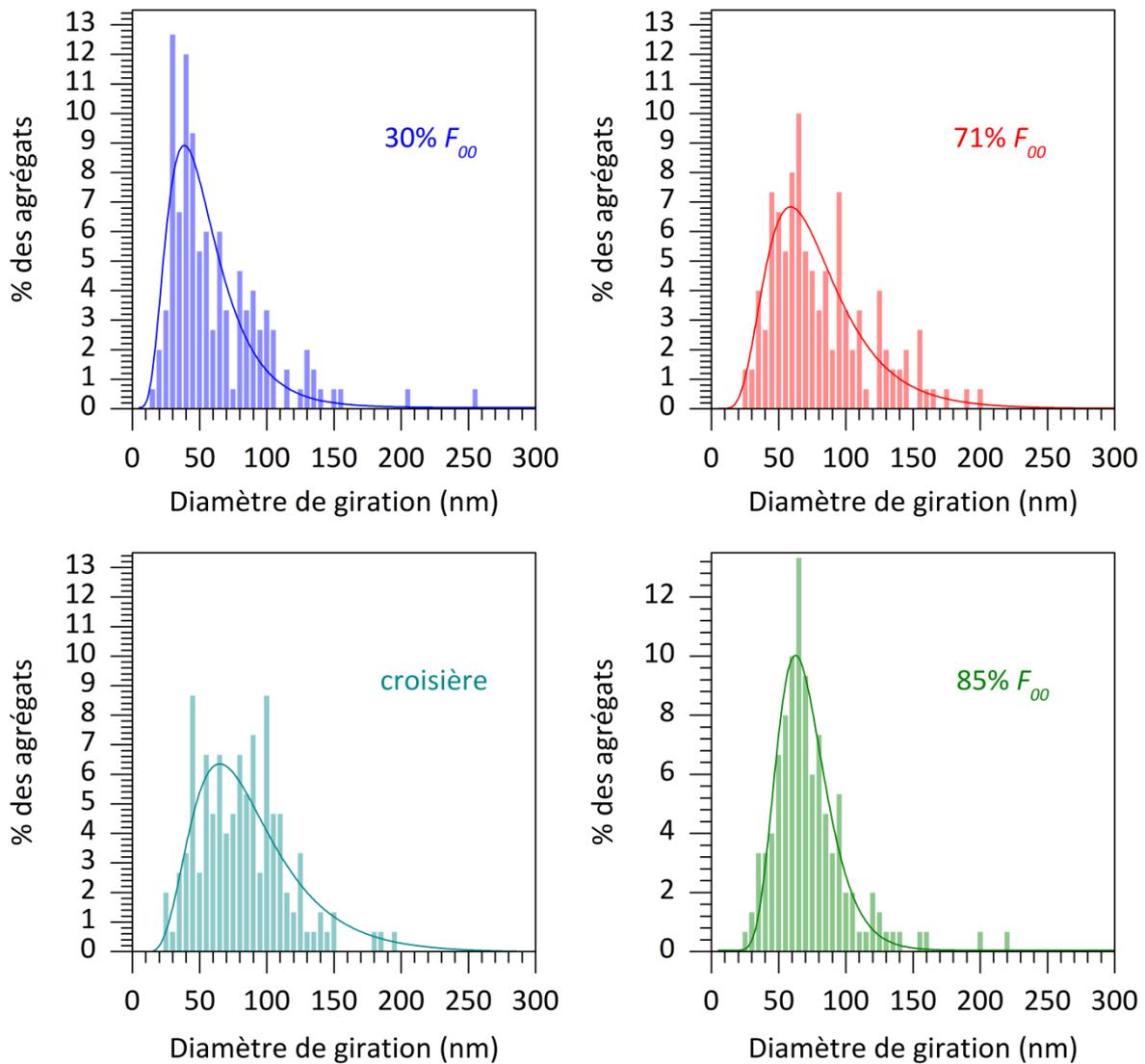


Figure 4.3. Distribution du diamètre de giration des agrégats de suie émis par le foyer tubulaire pour différents régimes de fonctionnement.

Que ce soit pour les suies émises par le moteur SaM146-1S17 ou le foyer tubulaire, le diamètre de giration des agrégats d_{gg} reste inférieur à 100 nm. Ceci est en accord avec les résultats de [Mazaheri M., 2013] où le diamètre de mobilité électrique, mesuré par SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), reste inférieur à 100 nm pour des agrégats émis en phase de décollage et d'atterrissage à l'aéroport de Brisbane (Australie). D'autres travaux montrent également que les agrégats de suie aéronautique ont un diamètre inférieur à 100 nm [Lelievre C.P., 2006 ; Cheng M.-D., 2010 ; Boies A.M., 2015]. Par contre, les études de [Huang C.H., 2013] sur les émissions du moteur CFM56-2C1 alimenté par différents types de

carburants JP-8, HRJ (hydro-treated renewable jet) et FT (Fischer-tropsch), indiquent un diamètre de giration des suies supérieur à 100 nm. Par exemple, le moteur CFM56-2C1 alimenté avec du JP-8 émet des agrégats ayant un diamètre de giration de 100 nm et 500 nm pour les régimes de fonctionnement (4-7 %) et (8-100 %). Cette différence peut être attribuée à la variation du type de carburant et au moteur (technologie de la chambre de combustion), qui influencent les propriétés physiques des agrégats de suie.

La variation du diamètre de giration (géométrique) d_{gg} en fonction du régime de fonctionnement du foyer tubulaire est présentée figure 4.4, où l'on observe une tendance à l'augmentation de d_{gg} avec la puissance. Cette tendance a déjà été observée pour les émissions du moteur CFM56-7B alimenté par de JET A-1 ou de FT [Onasch T.B., 2009 ; Cheng M.-D., 2010 ; Timko M.T., 2010 ; Lobo P., 2011 ; Boies A.M., 2015].

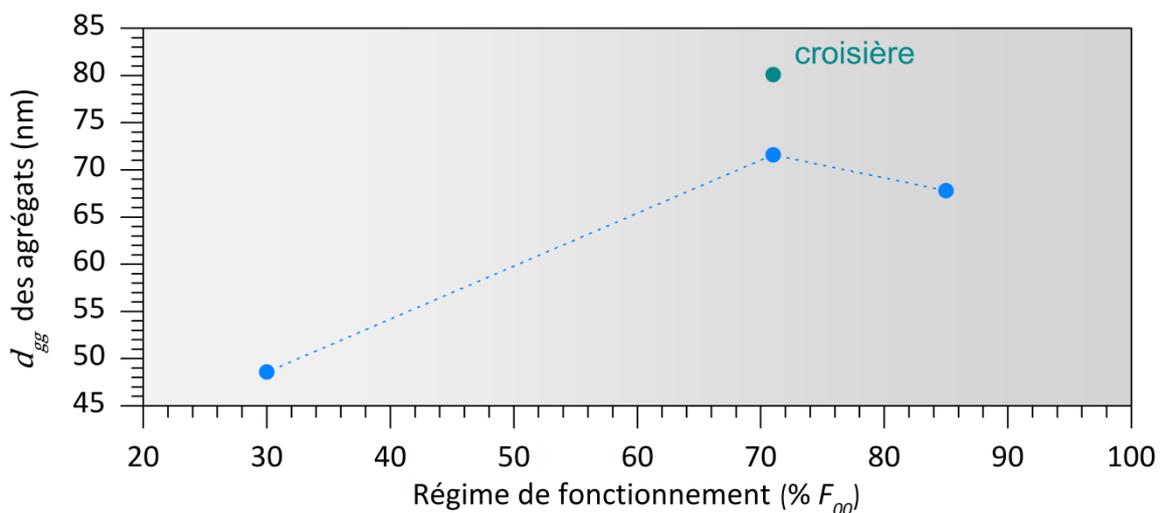


Figure 4.4. Représentation graphique de la variation du diamètre de giration géométrique d_{gg} en fonction du régime de fonctionnement du foyer tubulaire.

La figure 4.5 présente les distributions du diamètre des particules primaires émises par le foyer tubulaire ; les paramètres d_{pg} , \hat{d}_p et σ_g de ces distributions sont présentés table 4.1. Les diamètres géométriques d_{pg} sont compris entre 19.5 et 23 nm, ce qui est un peu plus grand que pour les suies du moteur SaM146-1S17 ($12 \leq d_{pg}(\text{nm}) \leq 13.8$), mais reste du même ordre de grandeur. La figure 4.6 montre la variation de d_{pg} en fonction du régime du foyer tubulaire. Comme déjà observé pour le moteur SaM146-1S17 et pour d'autres

émissions [Liati A., 2014 ; Vander Wal R.L., 2014] (cf. figure 3.8), le diamètre géométrique d_{pg} montre une tendance à l'augmentation avec le régime de fonctionnement du foyer tubulaire.

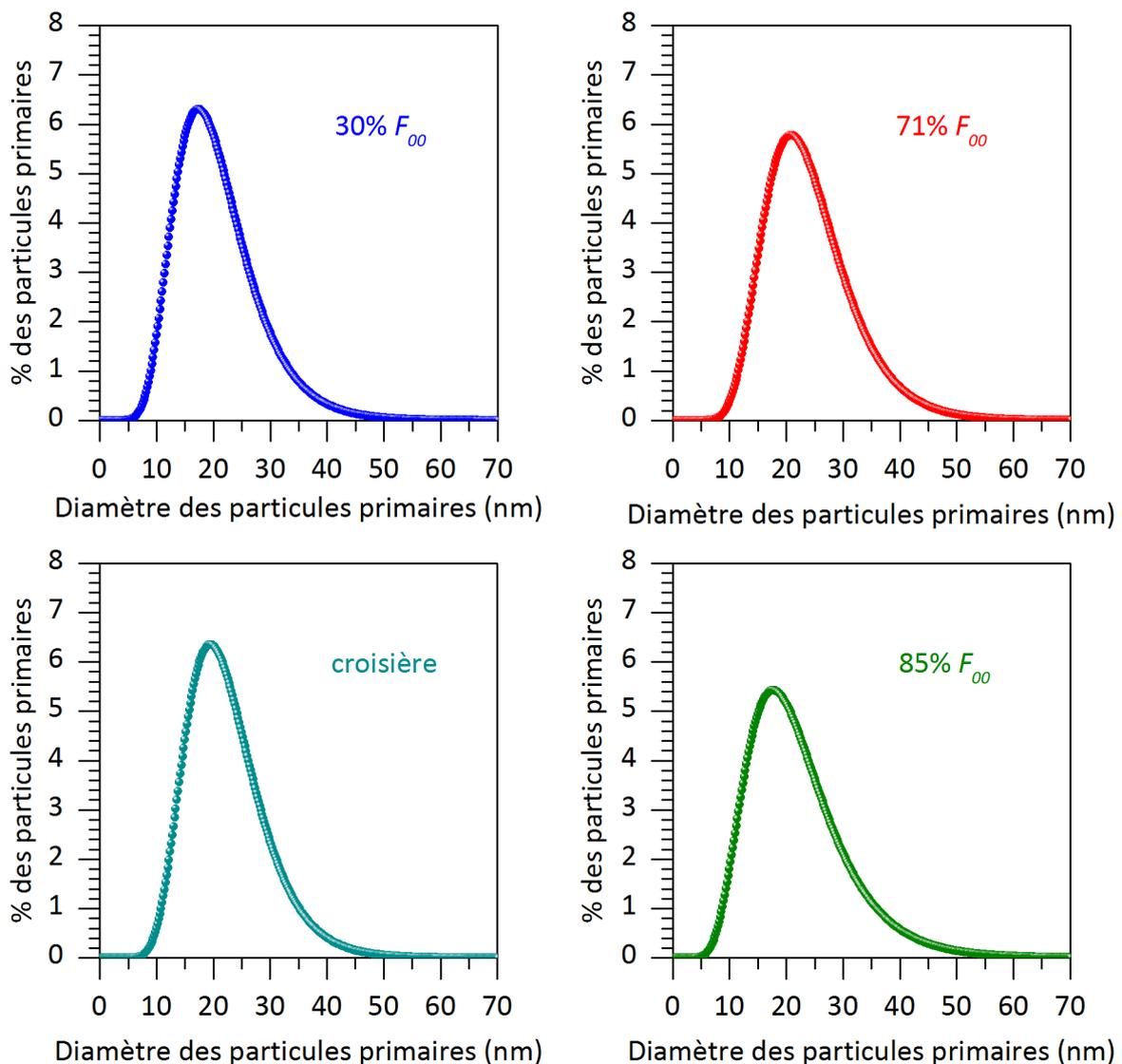


Figure 4.5. Distribution du diamètre des particules primaires d_p émises par le foyer tubulaire.

Les distributions de longueur de cristallites constituant les particules primaires du foyer tubulaire sont présentées figure 4.7, et les paramètres de ces distributions l_{cg} , \hat{l}_c et σ_g dans la table 4.1. La longueur des cristallites l_{cg} est comprise entre 1.65 et 2.85 nm, soit 50% plus petite que celle des cristallites du moteur SaM146-1S17 où $3.59 \leq l_{cg}(\text{nm}) \leq 4.97$, mais elle reste du même ordre de grandeur.

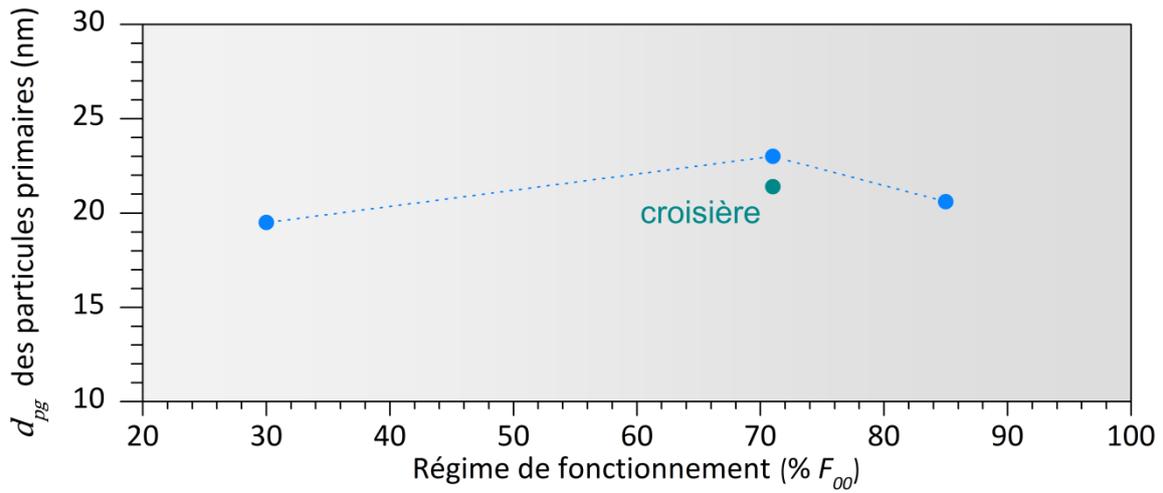


Figure 4.6. Variation de d_{pg} en fonction du régime de fonctionnement du foyer tubulaire.

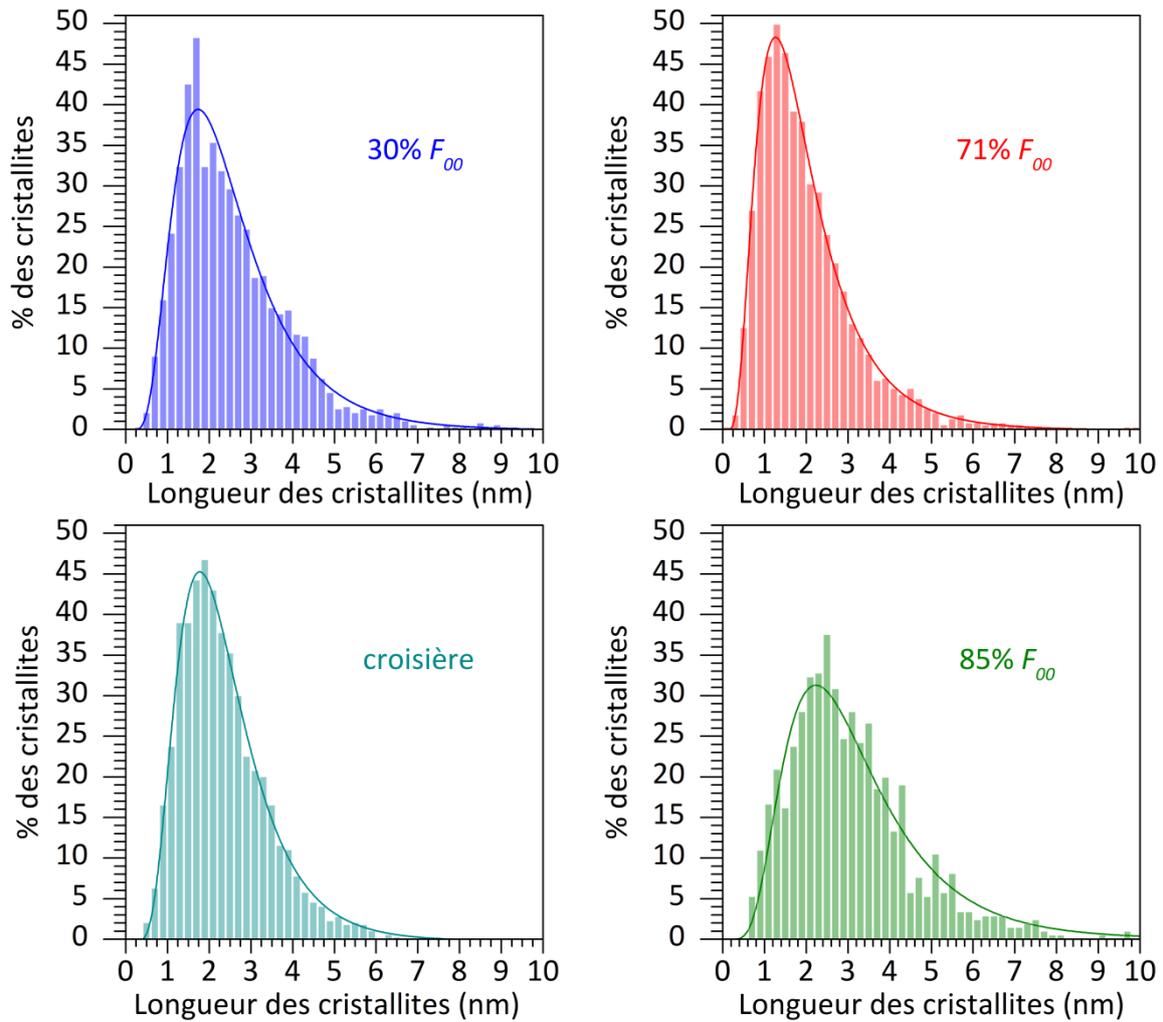


Figure 4.7. Distribution de longueur de cristallite carbonée constituant les particules primaires de suie émises aux différents régimes de fonctionnement du foyer tubulaire.

Les travaux de [Huang C.H., 2013] sur les cristallites des suies émises par un moteur CFM56-2C1 alimenté par différents carburants (JP-8, HRJ et FT) indiquent des longueurs \hat{l}_c de 0.8 nm. Nos valeurs sont plus élevées, ce qui peut être lié à la méthode de mesure automatique réalisée par ces auteurs (cf. §3.2), ou du fait que le moteur d'avion et le carburant étudiés par [Huang C.H., 2013] sont différents par rapport à ceux utilisés pendant le projet MERMOSE, ce qui complique la comparaison en raison de l'influence de la technologie du moteur et du carburant sur les conditions de la combustion.

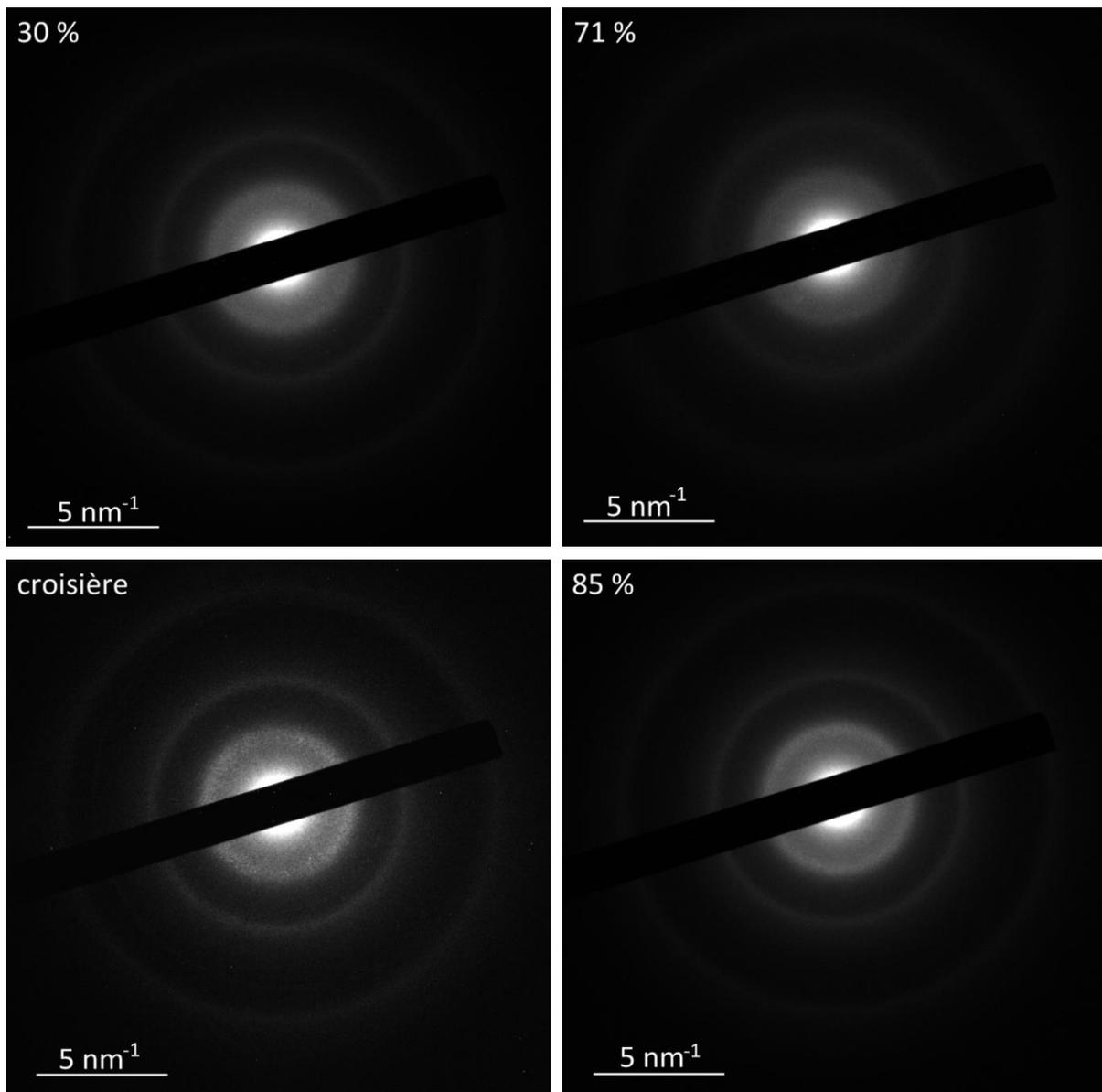


Figure 4.8. Diffractogrammes électroniques ($E = 200 \text{ keV}$) de particules primaires de suie émises par le foyer tubulaire aux différents régimes de fonctionnement.

Nous avons également étudié la structure des particules primaires et des cristallites carbonées par diffraction électronique (figure 4.8). Les diffractogrammes présentés sont similaires à ceux obtenus pour les particules émises par le moteur SaM146-1S17 (cf. figure 3.11). Ils sont caractéristiques de particules primaires composées de cristallites carbonées ayant une structure graphitique, et spatialement arrangées dans une texture turbostratique. La figure 4.9 montre un exemple de profil radial d'intensité d'un diffractogramme obtenu pour un agrégat de suie émis par le foyer tubulaire au régime de croisière. Ce profil possède trois maxima correspondant aux trois anneaux de diffraction de rayons r_{hkl} . En utilisant l'équation 3.8, nous avons déterminé la valeur des distances inter-réticulaires d_{hkl} et la longueur moyenne de la liaison carbone-carbone l_{C-C} des cristallites, qui sont présentées dans la table 4.2.

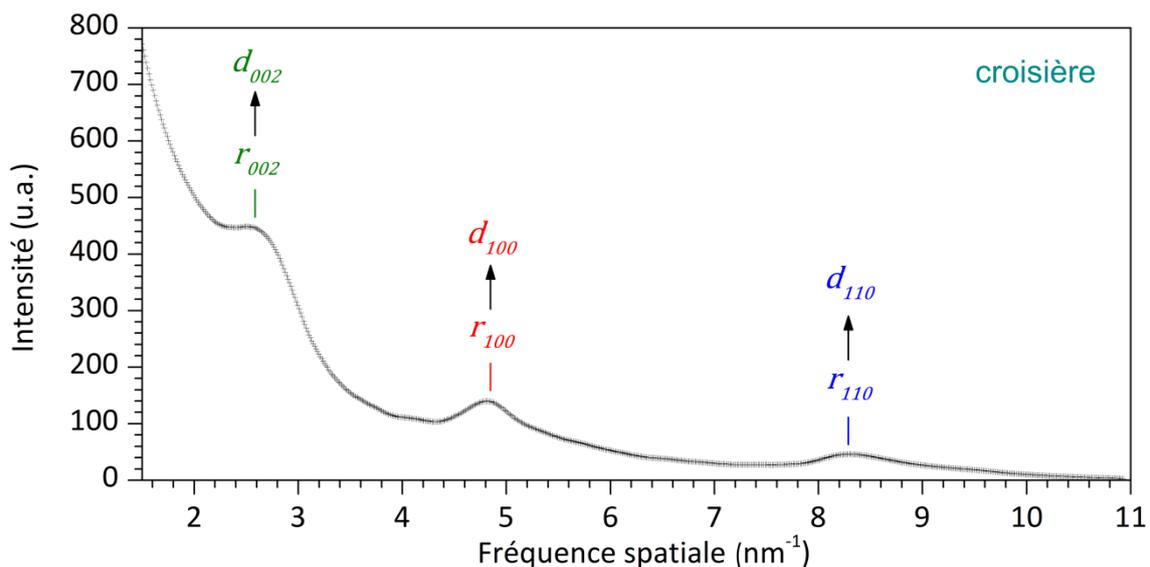


Figure 4.9. Profil radial d'intensité du diffractogramme électronique d'un agrégat de suie émis par le foyer tubulaire fonctionnant au régime de croisière. Les maxima r_{hkl} de la courbe permettent de déterminer les distances inter-réticulaires d_{hkl} .

La comparaison des tables 4.2 et 3.4 montre que les distances d_{002} , d_{100} , d_{110} et la longueur de liaison l_{C-C} pour les cristallites de suies émises par le foyer tubulaire sont très similaires à celles des suies émises par le moteur SaM146-1S17. Ces données sont cohérentes avec les résultats de [Liati A., 2014] sur les émissions du moteur CFM-56-7B26/3

alimenté avec du JET A-1, dont la distance moyenne entre cristallites varie entre 0.36 et 0.41 nm pour les différents régimes moteurs étudiés (7%, 65% et 100% F_{00}). Ces valeurs sont aussi similaires à celles de suies émises par d'autres sources de combustion : moteur diesel, d'avion et incendie, dont la distance inter-réticulaire varie entre 0.34 et 0.42 nm [Vander Wal R.L., 2010].

Les valeurs de la masse volumique des suies du foyer tubulaire qui apparaissent dans la table 4.2 sont estimées à partir de l'équation 3.2, selon le modèle présenté dans le chapitre 3 (cf. figure 3.14). Ces valeurs sont similaires à celles que nous avons établies pour les suies émises aux différents régimes de fonctionnement du moteur SaM146-1S17 (cf. table 3.4).

Régime moteur	30% F_{00}	71% F_{00}	croisière	85% F_{00}
d_{002} (nm)	0.37	0.37	0.37	0.36
d_{100} (nm)	0.22	0.21	0.21	0.21
d_{110} (nm)	0.12	0.12	0.12	0.12
l_{C-C} (nm)	0.14	0.14	0.14	0.14
ρ (kg. m ⁻³)	1.78 10 ³	1.78 10 ³	1.78 10 ³	1.83 10 ³

Table 4.2. Valeurs des distances inter-réticulaires d_{hkl} , de la longueur de liaison entre atomes de carbone l_{C-C} et de la masse volumique ρ des particules de suies émises par le foyer tubulaire.

La table 4.3 compare les grandeurs D_f , d_{gg} , d_{pg} , l_{cg} , d_{002} et l_{C-C} des régimes 71% F_{00} et croisière du foyer tubulaire à celles obtenues pour le régime 70% F_{00} du moteur SaM146-1S17. On remarque que les suies émises aux deux régimes du foyer tubulaire ont des propriétés microphysiques similaires, ce qui montre que les différentes conditions thermodynamiques utilisées pour simuler la croisière au sol (70-71% F_{00}) et la croisière réelle n'ont pas eu d'influence notable sur les propriétés physiques des suies. En faisant l'hypothèse que c'est aussi le cas pour le moteur SaM146-1S17, on peut estimer que le régime 70% F_{00} simulant la croisière peut être représentatif de la croisière réelle.

Les propriétés microphysiques des suies émises au régime 71% F_{00} du foyer tubulaire sont donc assez similaires à celles émises au régime 70% F_{00} du moteur SaM146-1S17. On note toutefois quelques différences. Le diamètre de giration d_{gg} des agrégats de suie émis par le moteur SaM146-1S17 est inférieur à celui des agrégats de suies émis par le foyer tubulaire ; le diamètre d_{pg} des particulaires primaires est également inférieur, et la longueur des cristallites l_{cg} est supérieure. Néanmoins, ces paramètres physiques restent dans le même ordre de grandeur, et on peut conclure que, du point de vue des propriétés microphysiques, les suies provenant du foyer tubulaire sont très proches de celles du moteur SaM146-1S17.

Source Régime	Foyer tubulaire		SaM146-1S17
	71% F_{00}	croisière	70% F_{00}
D_f	1.8	1.8	1.8
d_{gg} (nm)	71.6	80.1	38.0
d_{pg} (nm)	23.0	21.4	15.3
l_{cg} (nm)	1.65	2.09	3.59
d_{002} (nm)	0.37	0.37	0.36
l_{C-C} (nm)	0.14	0.14	0.14

Table 4.3. Récapitulatif des grandeurs microphysiques établies pour les régimes (71% F_{00} et croisière) du foyer tubulaire et du régime 70% F_{00} du moteur SaM146-1S17.

4.2. Propriétés physico-chimiques des suies émises par le foyer tubulaire

4.2.1. XREDS

La figure 4.10 présente un spectre XREDS caractéristique d'un agrégat de suie émis par le foyer tubulaire fonctionnant au régime de croisière. Comme pour les suies du moteur SaM146-1S17, on retrouve la présence de carbone, d'oxygène et de soufre, ainsi que les contributions de la grille MET (cuivre et le silicium).

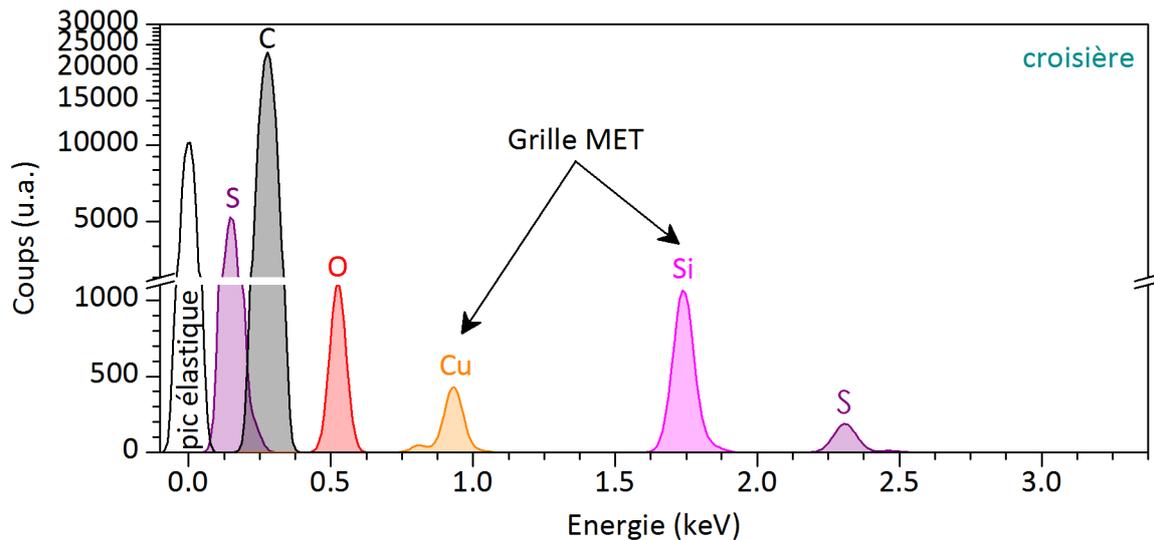


Figure 4.10. Spectre XREDS d'un agrégat de suie émis par le foyer tubulaire fonctionnant au régime de croisière.

La nature des éléments chimiques détectés est identique à celle que nous avons déterminée lors des analyses menées sur les particules émises par le turboréacteur SaM146-1S17 et d'autres travaux sur les émissions aéronautiques [Mazaheri M., 2013]. Une étude réalisée sur les émissions aéronautiques à l'aéroport de Charles de Gaulle, dans le cadre du projet AIRPUR de l'ONERA [Lelievre C.P., 2006], montre la présence de traces de silicium, fer, calcium, magnésium et potassium. [Vander Wal R.L., 2016] ont identifié par XPS les différents éléments chimiques présents dans les émissions particulaires de différents moteurs : CFM56-3 (CFM), CJ610 (General Electric), AE 3007 (Rolls-Royce) et PW4158 (Pratt & Whitney), et leurs résultats montrent la présence d'autres éléments chimiques à l'état de traces : azote, soufre, sodium, calcium, zinc, baryum, étain, cobalt, chrome, aluminium. L'azote et le soufre étant sous forme d'oxydes et non pas sous forme élémentaire, les auteurs ont suggéré que ceci est lié à l'adsorption d'espèces d'oxydes d'azotes/de soufre provenant de l'air de combustion, qui forment ainsi à la surface des particules de suie des liaisons d'oxyde d'azote/de soufre. Le sodium peut quant à lui provenir de la contamination par des sels marins ou du prétraitement du carburant. En effet, les additifs au carburant peuvent contenir du sodium, du calcium, du baryum, ou encore du magnésium. La présence de baryum, cobalt et chrome peut également indiquer une érosion/usure d'éléments du moteur. La différence entre nos résultats et ceux présentés dans la littérature peut être liée

d'une part à l'utilisation de moteurs ayant des technologies différentes conduisant à des conditions de combustion qui ne sont pas identiques pour un même régime moteur, et d'autre part à l'utilisation de carburants et/ou d'additif(s) qui diffèrent du carburant JET-A1 de notre étude et qui peuvent influencer sur la composition chimique des suies.

Régime moteur	30% F_{00}	71% F_{00}	croisière	85% F_{00}
C (at.%)	97.0 ± 0.9	96.7 ± 0.9	96.3 ± 0.8	96.1 ± 0.9
O (at.%)	2.9 ± 0.9	3.1 ± 0.9	3.5 ± 0.7	3.4 ± 0.8
S (at.%)	0.06 ± 0.03	0.08 ± 0.03	0.07 ± 0.02	0.09 ± 0.02

Table 4.4. Composition chimique élémentaire moyenne des particules de suie émises à différents régimes de fonctionnement du foyer tubulaire.

La table 4.4 présente la composition chimique élémentaire moyenne des agrégats de suie pour chaque régime de fonctionnement du foyer tubulaire. La teneur atomique de chacun des éléments évolue très peu avec le régime de fonctionnement, dans la mesure où les variations sont inférieures au pourcent. Nous pouvons donc considérer que la composition chimique élémentaire des suies émises par le foyer tubulaire est constante et qu'elle est très largement dominée par le carbone (~ 96-97 at.%), d'un peu d'oxygène (~ 3-3.5 at.%) et quelques traces de soufre (< 0.1 at.%). Une comparaison de ces valeurs avec celles déjà déterminées pour les émissions particulaires du moteur SaM146-1S17 pour les mêmes régimes de fonctionnement (cf. table 3.5) met en évidence leur extrême similitude, montrant ainsi que le foyer tubulaire simule parfaitement les émissions particulaires de la chambre de combustion du SaM146-1S17. L'étude menée avec le foyer tubulaire montre également qu'il n'y a pas de différence de composition chimique élémentaire entre le régime de croisière simulé avec le foyer tubulaire et le régime de croisière simulé avec le moteur au sol. On constate également qu'il n'y a pas de différence entre les régimes 71% F_{00} (croisière au sol) et croisière réelle du foyer tubulaire, ce qui montre que les différentes conditions opératoires entre croisière réelle et croisière au sol n'influencent pas la composition chimique des suies émises.

4.2.2. NEXAFS

Seuls les spectres NEXAFS (TEY) au seuil K du carbone, enregistrés aux régimes de fonctionnement 30% F_{00} , 71% F_{00} et croisière ont été analysés, car les spectres PEY se sont avérés inexploitable. Ils sont comparés sur la figure 4.11 à ceux obtenus sur le moteur SaM146-1S17 fonctionnant à 70% F_{00} . Leur allure générale – et donc la structure physico-chimique des suies – est similaire.

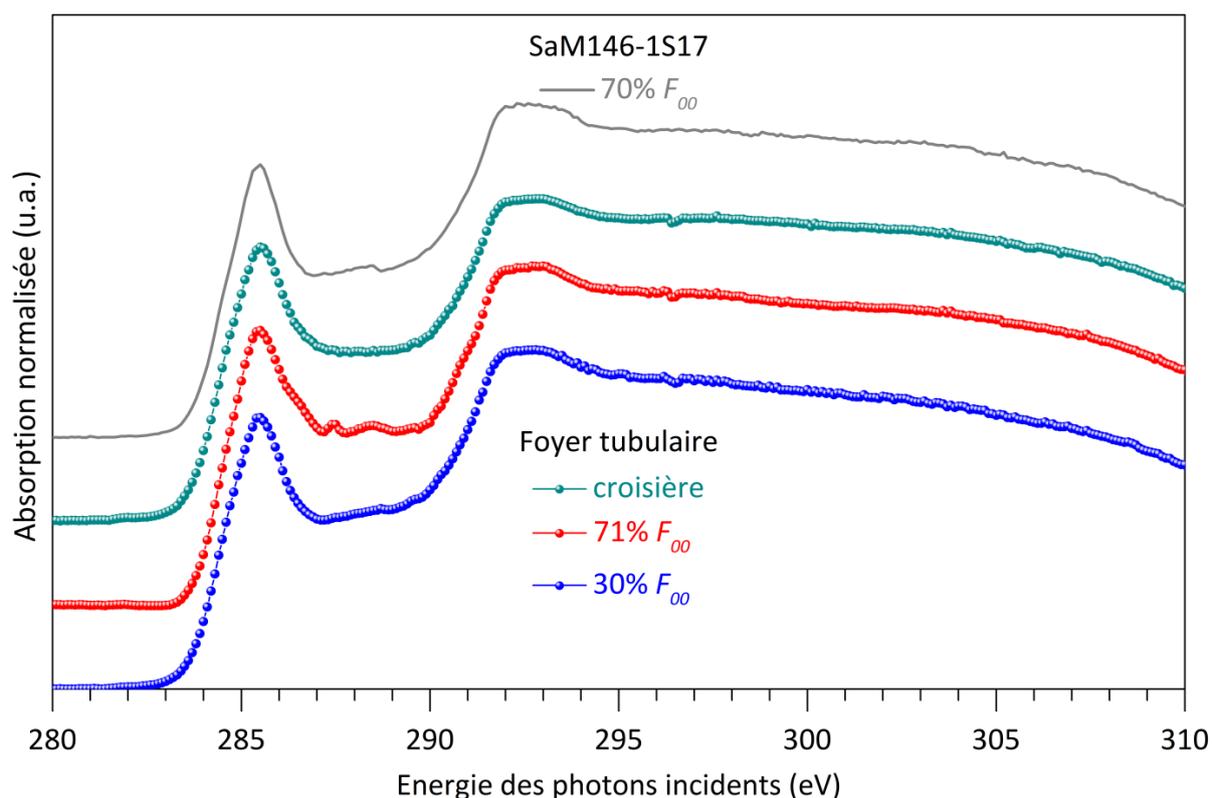


Figure 4.11. Comparaison des spectres NEXAFS (TEY) au seuil K du carbone C1s des particules de suie émises par le foyer tubulaire fonctionnant à des différents régimes, avec celui des particules de suie émises par le SaM146-1S17 fonctionnant à 70% F_{00} .

La déconvolution des spectres a été réalisée avec les mêmes composantes que pour le SaM146-1S17 ; elle est présentée figure 4.12. La bande π^* est déconvoluée avec deux bandes π^*_{bord} et $\pi^*_{\text{graphitique}}$, ce qui permet d'estimer la dimension des cristallites à partir de leur rapport d'intensité R . Nous obtenons des valeurs $R = 0.58, 0.50$ et 0.56 pour 30% F_{00} , 71% F_{00} et croisière, qui correspondent respectivement à des dimensions de cristallite de

1.8, 2.1 et 1.75 nm. Ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs obtenues par analyse des images METHR (cf. table 4.1). Les cristallites ont une taille légèrement inférieure à celle qui a été établie pour le turboréacteur SaM146-1S17, pour lequel $2.54 \leq \hat{l}_c(\text{nm}) \leq 3.66$.

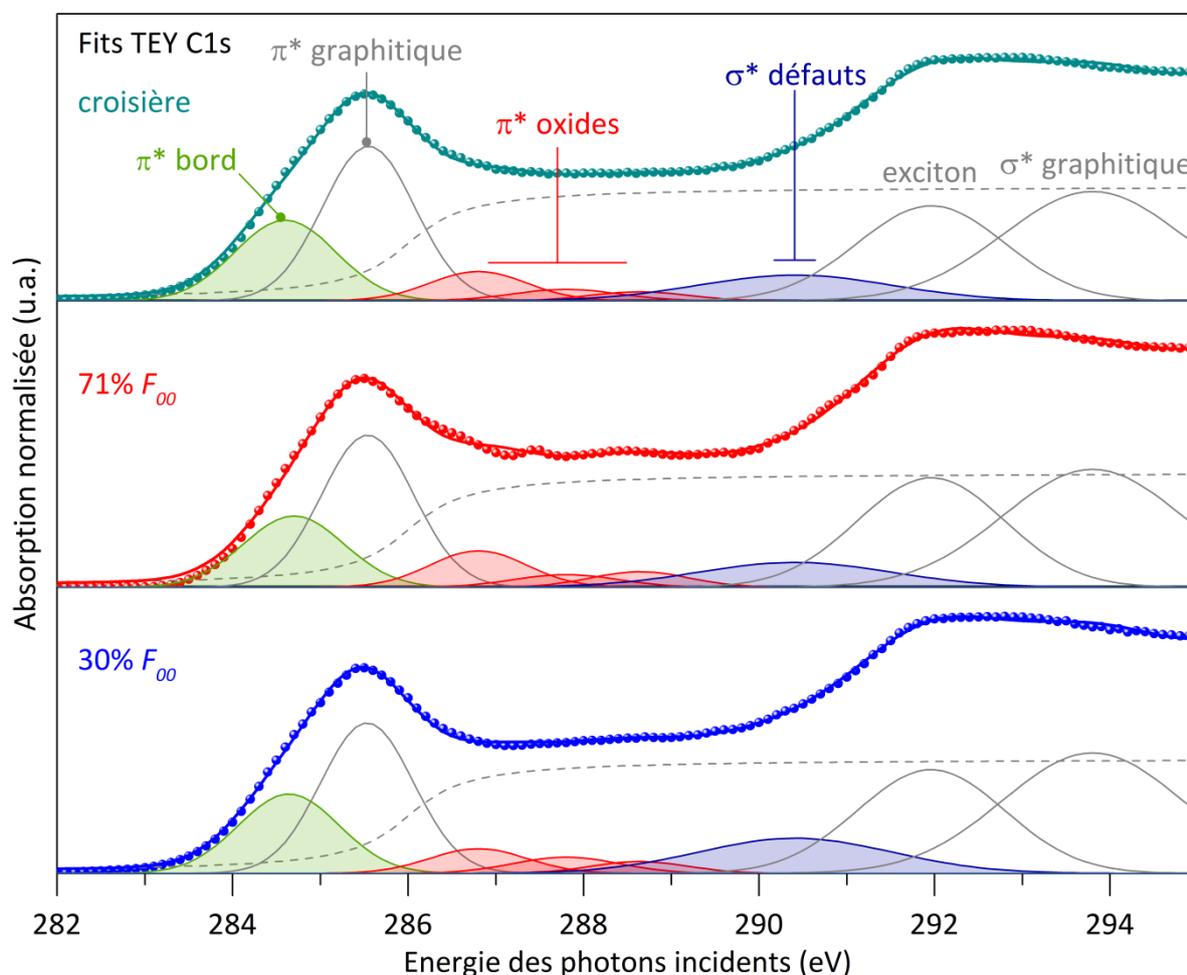


Figure 4.12. Déconvolution des spectres NEXAFS (TEY) volumique des particules de suie émises par le foyer tubulaire à des différents régimes de fonctionnement.

Le domaine entre 286 eV et 296 eV est déconvolué avec plusieurs résonances d'oxydes de carbone : cétones à 286.5 eV, carbonyles à 2873.5 eV et carboxyles à 288.3 eV. L'élargissement spectral autour de 291 eV est simulé par une gaussienne σ^* _{défauts} à 290 eV relative aux défauts structuraux.

La figure 4.13 présente la contribution en % de chacune des bandes (π^* _{bord}, π^* _{graphitique}, π^* _{oxides} et σ^* _{défauts}) par rapport à l'intensité totale du spectre NEXAFS C1s intégrée entre 280 et 320 eV. Les suies émises aux différents régimes du foyer tubulaire (30% F_{00} , 71% F_{00} et croisière) présentent une distribution d'intensité très proche entre elles, et similaire au régime 70% F_{00} du moteur SaM146-1S17. Elles ont donc une structure physico-chimique similaire en volume.

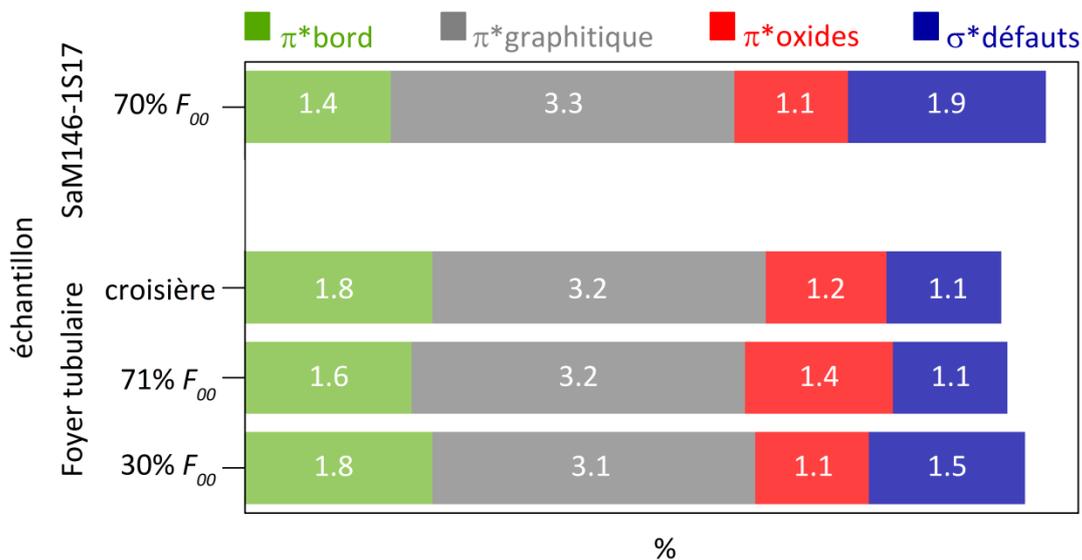


Figure 4.13. Contribution en % des bandes (π^* _{bord}, π^* _{graphitique}, π^* _{oxides} et σ^* _{défauts}), rapportée à l'intégrale du spectre NEXAFS entre 280 et 320 eV.

4.2.3. XPS

L'analyse des spectres XPS au seuil de l'oxygène O1s et du carbone C1s a été réalisée uniquement pour le régime de fonctionnement 71% F_{00} , car les spectres XPS correspondant aux autres régimes se sont avérés inexploitable. Comme pour les suies du moteur SaM146-1S17, ces suies sont essentiellement constituées de bandes d'émission du carbone, de l'oxygène et du soufre, éléments également observés par XREDS. Leurs concentrations relatives par rapport au carbone sont reportées dans la table 4.5, avec celles obtenues pour le régime 70% F_{00} SaM146-1S17. On remarque que les suies du foyer tubulaire à ce régime ont une abondance relative en soufre très faible, qui est très proche des suies du SaM146-

1S17. L'abondance en oxygène pour les suies du foyer tubulaire est supérieure à l'abondance du SaM146-1S17, ce qui peut être expliqué par leur contamination lors du stockage.

Source	Foyer Tubulaire	SaM146-1S17
Régime de fonctionnement	71% F_{00}	70% F_{00}
$[S/C]_{\text{surfactive}} (\%)$	1.3	1.0
$[O/C]_{\text{surfactive}} (\%)$	7.5	2.3

Table 4.5. Abondance relative des éléments chimiques constituant les particules de suie émises au régime 71% F_{00} du foyer tubulaire et au régime 70% F_{00} du SaM146-1S17.

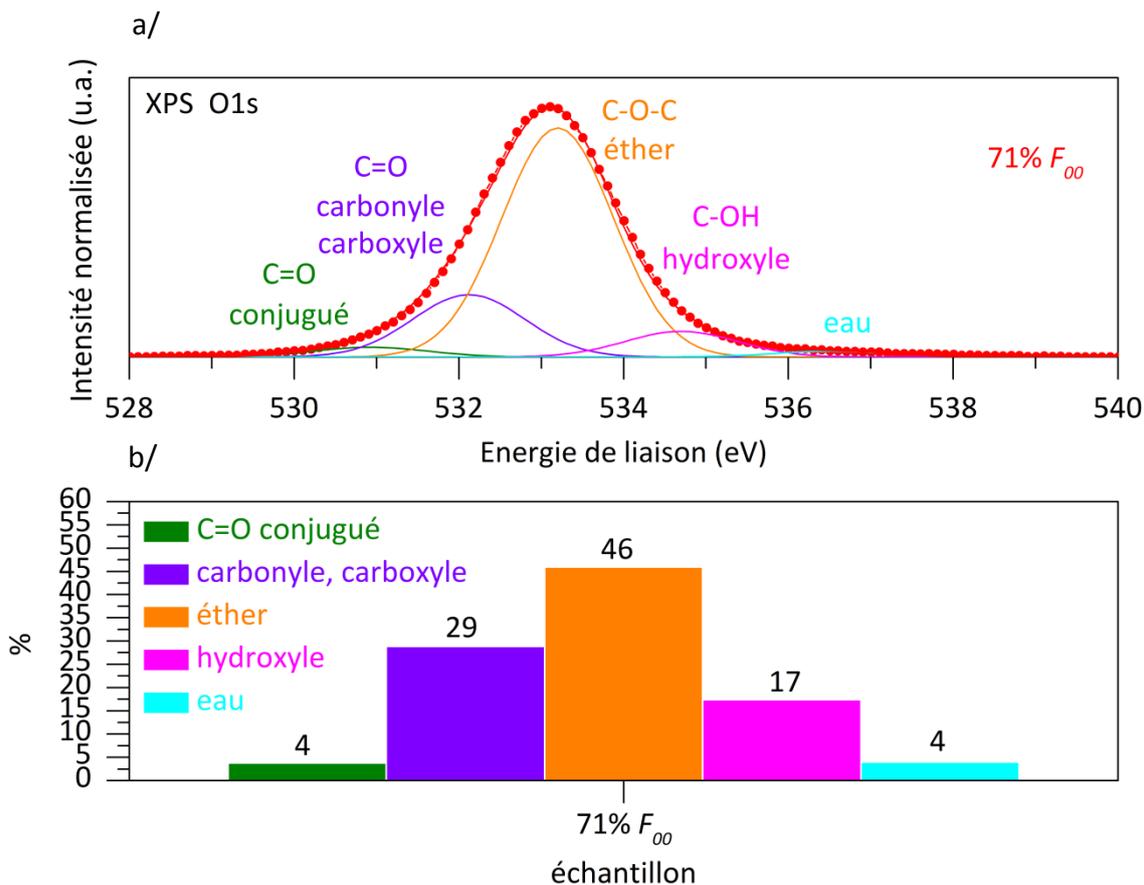


Figure 4.14. a) Déconvolution du spectre XPS O1s à 71% F_{00} . b) Contribution de chacune des espèces oxygénées rapportée à l'aire de la bande O1s.

La déconvolution de la bande d'oxygène O1s ainsi que la contribution des fonctions oxydées qui en découle sont présentées figure 4.14. Comme pour les suies du SaM146-1S17, les fonctions éthers sont dominantes (46%), les fonctions carbonyles/carboxyles (C=O) et les hydroxyles (C-OH) sont minoritaires avec des contributions respectives de 29% et 17%, et les fonctions C=O conjugués et l'eau sont présentes à l'état de traces (4%).

La figure 4.15 présente la bande XPS C1s des suies émises par le foyer tubulaire au régime 71% F_{00} comparée à celle du graphite. Comme pour les suies du SaM146-1S17, leur déconvolution en deux composantes C-sp² et C-sp³ détermine la proportion d'atomes de carbone hybridés sp³ par rapport à l'ensemble des atomes de carbone hybridés sp² et sp³. Nous obtenons une valeur de 30% pour les émissions au régime de fonctionnement 71% F_{00} qui est très proche de celle déterminée pour les suies émises par le SaM146-1S17, qui ont une teneur d'environ 36% pour tous les régimes de fonctionnement.

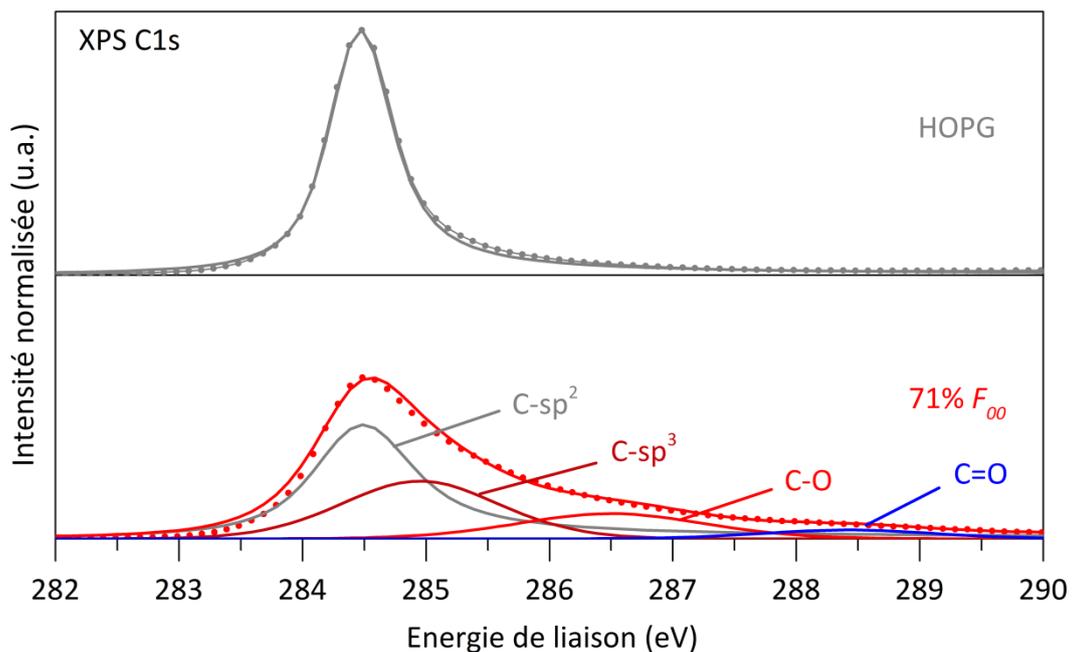


Figure 4.15. Comparaison de la déconvolution des spectres XPS au seuil du carbone C1s pour les particules de suie émises par le foyer tubulaire au régime 71% F_{00} avec celui du graphite (HOPG).

4.3. Conclusion

		Foyer Tubulaire	SaM146-1S17	
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	AGRÉGATS	Morphologie	compacte, quasi-fractale	
		Dimension fractale	1.8	1.7 - 1.9
		Diamètre de giration	38.6 - 65 nm	27.4 - 91.1 nm
	PARTICULES PRIMAIRES	Structure	en « pelure d'oignon »	
		Texture	turbostratique	
		Diamètre	~ 18 nm	~ 13 nm
	CRISTALLITES	Longueur	~ 1.5 nm	~ 3 nm
Distances inter-réticulaires		$d_{002} = 0.37$ nm, $d_{010} = 0.37$ nm $d_{110} = 0.12$ nm, $l_{C-C} = 0.12$ nm		
PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	XREDS	Carbone : 96-97 at.% Oxygène : 2.9-3.5 at.% Soufre : 0.06-0.09 at.%		
	NEXAFS volumique	présence de défauts structuraux et d'oxydes		
	XPS O1s - oxydation	~ 8%	~ 2%	
	XPS O1s - Spéciation chimique	carbonyle, carboxyle, éther, hydroxyle, traces d'eau		
	XPS C1s - Concentration en carbone sp^3	~ 36%		

Table 4.6. Récapitulatif des propriétés physiques et chimiques des émissions particulaires du foyer tubulaire et du moteur SaM146-1S17.

Nous présentons dans la table 4.6 une comparaison des valeurs de l'ensemble des caractéristiques physiques et chimiques déterminées pour les émissions particulaires du foyer tubulaire et du moteur SaM146-1S17. Il ressort de cette comparaison que de

nombreuses caractéristiques sont similaires, voire identiques, et il est donc raisonnable de considérer les deux sources émettent des particules de suie aux caractéristiques physiques et chimiques comparables.

Nous avons comparé plus particulièrement les propriétés physiques et chimiques des émissions particulaires des deux régimes du foyer tubulaire : le régime 71% F_{00} qui simule la croisière au sol, en référence au régime 70% F_{00} du SaM146-1S17 sur le banc 1H8, et le régime de croisière réelle. La comparaison montre qu'il n'y a pas d'influence sur les propriétés physiques et chimiques des particules en changeant les conditions entre croisière au sol et croisière réelle. On peut donc supposer que les émissions particulaires du régime 70% F_{00} du moteur SaM146-1S17 au sol sur le banc 1H8 sont représentatives des émissions de ce même moteur en condition de vol de croisière.

Chapitre 5. Production en laboratoire de suies analogues des suies du SaM146-1S17

Pour pallier aux difficultés inhérentes aux prélèvements de suies à l'arrière des turboréacteurs, nous avons cherché à produire en laboratoire des analogues des suies aéronautiques. Ils doivent avoir des propriétés similaires aux suies aéronautiques, que ce soit en termes de morphologie, de structure, de composition chimique, et de propriétés de surface.

En effet, ces propriétés microphysiques des particules de suie exercent une influence majeure sur leurs propriétés radiatives et sur leur capacité à nucléer la glace. Les études expérimentales réalisées par [DeMott P.J., 1990 ; Diehl K., 1998] sur la capacité de nucléation de la glace montrent que les particules de suie les plus grandes sont généralement plus efficaces que les plus petites. [Ferry D., 2002] ont réalisé des études thermodynamiques et structurales du système eau/suie de kérosène - produite par une flamme – et ont montré que de l'eau confinée dans les micropores (de diamètre < 2nm) des particules suie se trouve en phase liquide jusqu'à 204K et qu'elle coexiste avec une phase solide de glace hexagonale condensée en surface des particules. [Lupi L., 2014] ont montré par des simulations de dynamique moléculaire que la nucléation de glace dépend de la taille et la courbure des cristallites composant les suies : la diminution de la taille des cristallites diminue l'efficacité à nucléer la glace alors que l'augmentation de la courbure des cristallites favorise la nucléation de glace. Les études de [Adachi K., 2007 ; Zhang R., 2008 ; Li H., 2010 ; Liu F., 2010 ; Radney J.G., 2014] montrent l'influence des grandeurs microphysiques sur les propriétés optiques des particules de suie telles que la morphologie et la taille. Par exemple [Radney J.G., 2014] montre que les agrégats les plus compacts diffusent plus la lumière que les moins compacts. De même [Zhang R., 2008] montrent que les agrégats de suie exposés à l'acide sulfurique deviennent plus compacts, ce qui améliore leur diffusion de la lumière. Leurs études montrent aussi, que la condensation de l'acide sulfurique à leur surface est proportionnelle à leur surface spécifique, déterminée à partir de la taille des particules primaires. Mais, d'autres propriétés comme la composition chimique de la surface des particules de suie doivent être étudiées, car elles influencent également le caractère

hydrophile/hydrophobe des particules de suie [Picaud S., 2004 ; Möhler O., 2005 ; Picaud S., 2006 ; Koehler K.A., 2009] et leurs propriétés optiques [Bond T.C., 2013 ; Bescond A., 2016].

Pour générer ces analogues, nous avons utilisé le dispositif commercial miniCAST de l'IRSN (chapitre 2), qui permet de générer des suies ayant une fraction en carbone organique, une densité et un diamètre de particules primaires très proches des particules de suie d'avion [Moore R.H., 2014 ; Saffaripour M., 2017].

Point de fonctionnement du brûleur miniCAST	CAST1	CAST2	CAST3	CAST4
Propane (ml/min)	60	60	60	50
Diazote (ml/min)	0	0	0	200
Air d'oxydation (l/min)	1.5	1.15	1	1.20
Air de dilution (l/min)	20	20	20	20
Richesse globale ϕ	0.97	1.2	1.46	1.01
OC/TC (%)	4	47	87	22
Régime de fonctionnement du SaM146-1S17	30% F_{00}	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
OC/TC (%)	78	23	13	12

Table 5.1. Points de fonctionnement du brûleur miniCAST, paramètres de combustion correspondants et rapports OC/TC. Pour rappel, les rapports OC/TC mesurés sur les suies du SaM146-1S17 par la méthode thermo-optique.

Quatre différents points de fonctionnement ont été étudiés, appelés CAST1, CAST2, CAST3 et CAST4 (table 5.1). Ils se caractérisent par différentes richesses globales de flamme ϕ (cf. eq. 1.1), dont l'effet est de modifier la fraction de carbone organique sur le carbone total (OC/TC), une valeur déterminée par ailleurs à l'IRSN à l'aide d'une méthode thermo-optique selon le protocole IMPROVE_A [Chow J.C., 2007 ; Ortega I.K., 2016]. Pour mesurer cette fraction, les particules de suie sont collectées sur des filtres en quartz (Pall tissuquartz 2500 QAT-UP, 47 mm en diamètre). L'échantillon est chauffé par paliers jusqu'à 700°C sous atmosphère inerte d'hélium, ce qui permet la conversion du contenu organique OC en CO₂ gazeux, qui - mélangé avec de l'hydrogène - est réduit en méthane (CH₄) dans un méthaniseur. Le méthane est détecté et dosé par ionisation de flamme (FID pour Flame

Ionization Detector). L'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à 850°C sous un mélange hélium-oxygène pour brûler la fraction de carbone élémentaire EC et le transformer en CO₂. Le CO₂ résultant est réduit en CH₄ qui est dosé par FID. Les fractions OC et EC sont estimées à partir des concentrations de méthane mesurées au cours du traitement thermique. Dans ce chapitre, nous comparerons les résultats MET, NEXAFS, XPS et FTIR obtenus sur les particules de suie CAST déposées sur un substrat avec celles des particules de suie émises par le moteur SaM146-1S17 établies dans le chapitre 3.

5.1. Taille et morphologie des agrégats de suie

La figure 5.1 présente des images MET des particules de suie CAST aux différents points de fonctionnement. Ce sont des agrégats fractals constitués de particules primaires, d'aspect similaire aux particules de suie aéronautique. Leur dimension fractale D_f est comprise entre 1.7 à 1.9 (table 5.2), indiquant qu'ils ont une morphologie relativement compacte. Ces valeurs sont identiques à celles déterminées pour les agrégats de suie émis par le moteur SaM146-1S17 ; les réglages considérés pour les quatre points de fonctionnement du brûleur sont donc pertinents en termes de morphologie des agrégats produits.

Source Point de fonctionnement	miniCAST				SaM146-1S17			
	CAST1	CAST2	CAST3	CAST4	30% F_{00}	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
D_f	1.7	1.7	1.9	1.8	1.7	1.8	1.9	1.8
d_{gg} (nm)	117 ± 8	194 ± 20	209 ± 36	120 ± 12	108.1 ± 3.3	38.0 ± 1.9	43.8 ± 2.7	56.6 ± 1.8
\hat{d}_g (nm)	75 ± 5	134 ± 14	115 ± 20	71 ± 7	91.1 ± 2.8	27.5 ± 1.3	27.4 ± 2.3	41.7 ± 1.3
σ_g	1.95 ± 0.12	1.84 ± 0.16	2.16 ± 0.27	2.05 ± 0.16	1.51 ± 0.04	1.76 ± 0.09	1.98 ± 0.10	1.78 ± 0.05

Table 5.2. Valeurs de la dimension fractale D_f et des paramètres d_{gg} , \hat{d}_g et σ_g caractérisant la distribution de diamètre de giration des agrégats émis par le brûleur miniCAST et le turboréacteur à différents points de fonctionnement.

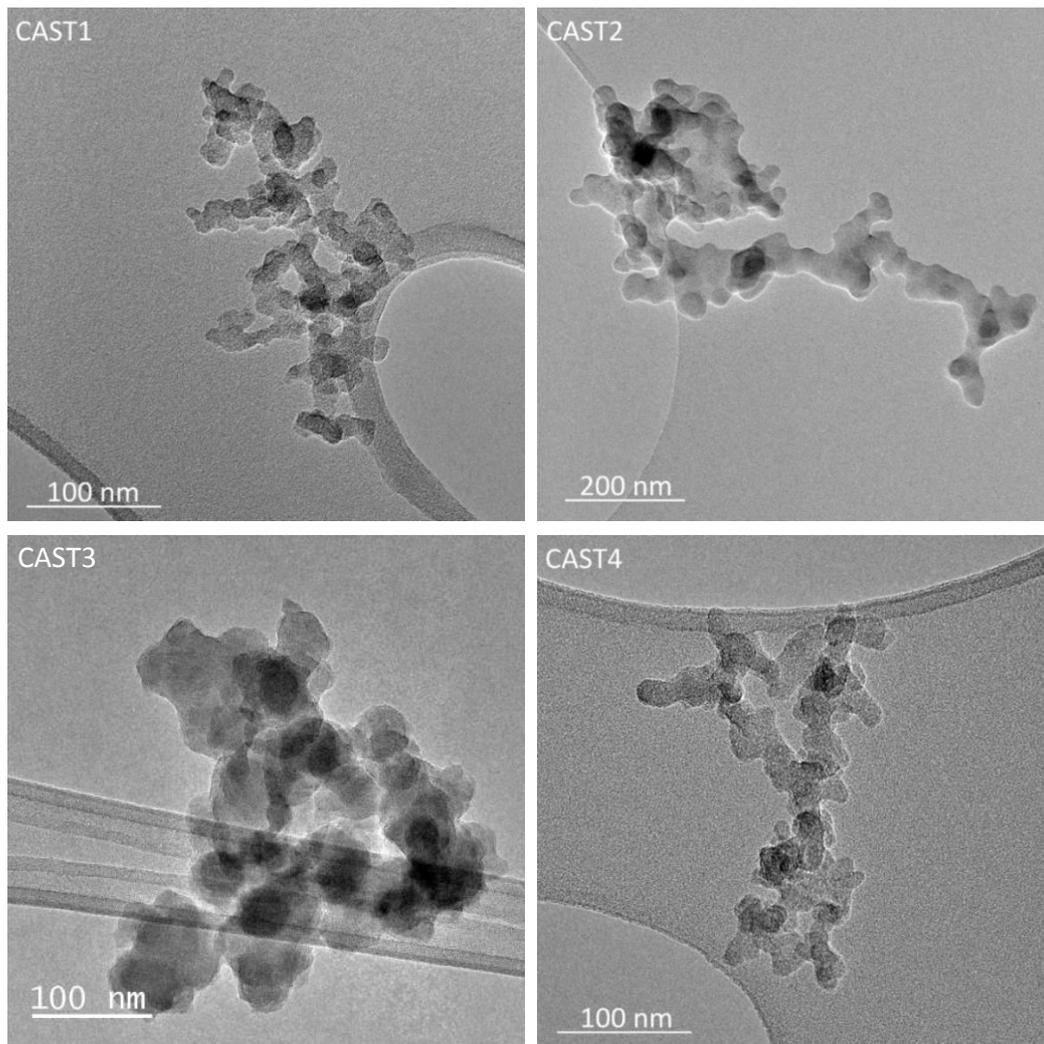


Figure 5.1. Morphologie des agrégats de suie produits par le brûleur miniCAST à différents points de fonctionnement (CAST1, CAST2, CAST3 et CAST4).

Nous avons également déterminé les distributions de diamètre de giration des agrégats, dont les paramètres sont présentés dans la table 5.2 et tracées figure 5.2. Les points de fonctionnement CAST1 et CAST4 produisent les agrégats ayant une distribution de taille la plus proche de celles des agrégats émis par le turboréacteur SaM146-1S17, bien que – à l’exception du régime 30% F_{00} – les écarts soient importants. En effet, les valeurs de d_{gg} et \hat{d}_g pour les régimes 70, 85 et 100% F_{00} sont inférieures d’un facteur 5 environ à celles des points CAST1 et CAST4. Les suies générées par le brûleur miniCAST ont donc des morphologies similaires mais des tailles plus importantes que les suies du moteur SaM146-1S17 aux régimes 70, 85 et 100% F_{00} ; cependant, le régime 30% F_{00} est bien représenté par les points de fonctionnement CAST1 et CAST4.

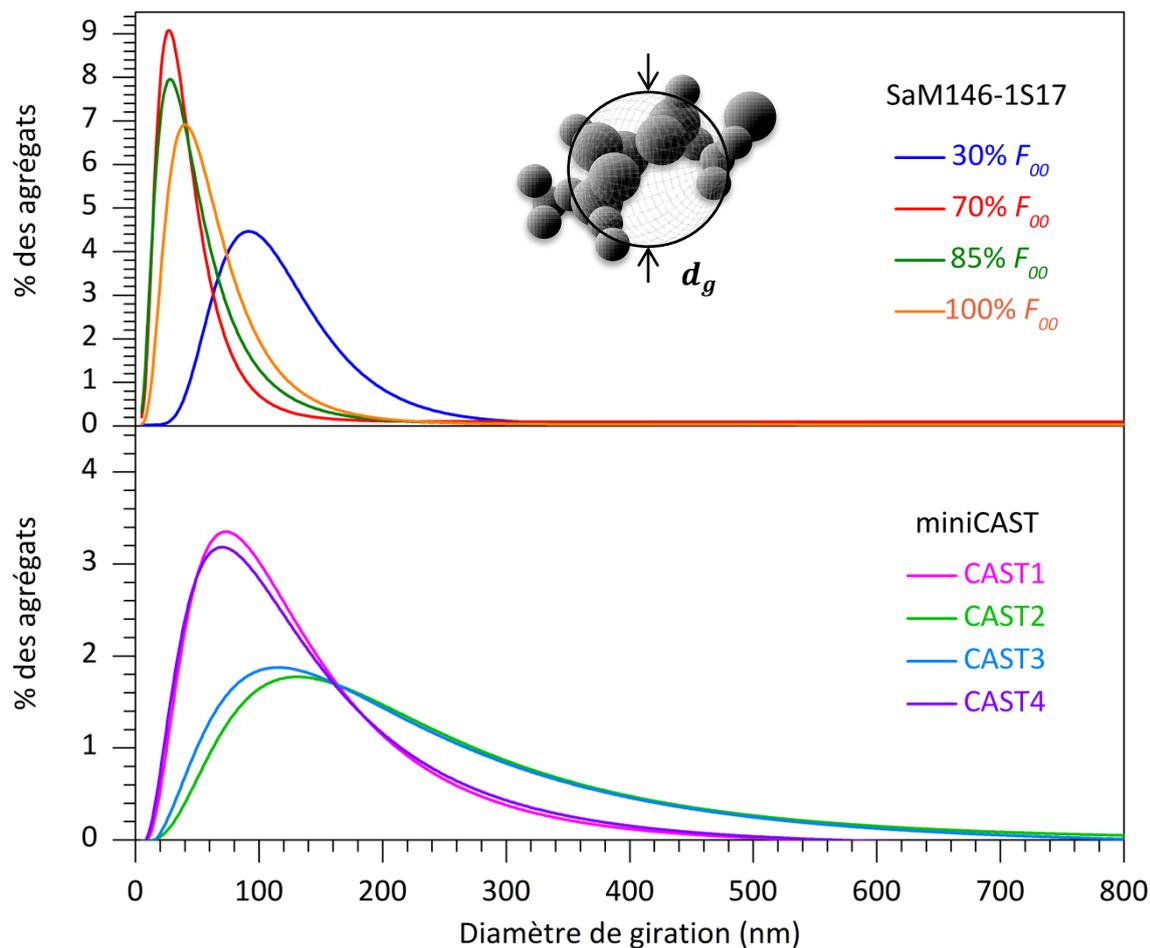


Figure 5.2. Comparaison des distributions de taille d'agrégats de suie émis par le brûleur miniCAST et le moteur SaM146-1S17 pour différents régimes de fonctionnement.

5.2. Taille et structure des particules primaires

Nous avons établi les distributions de diamètre des particules primaires d_p à l'aide de l'algorithme EDM-SBS développé au CORIA (cf. paragraphe 3.2). Nous présentons les paramètres caractérisant ces distributions dans la table 5.3 et les distributions correspondantes sont tracées figure 5.3. Pour l'échantillon CAST4 $d_{pg} = 14.9$ nm, dans la fourchette $14.2 \leq d_{pg}(\text{nm}) \leq 16.6$ des tailles de particules émises par le SaM146-1S17 (cf. table 3.2), alors que les particules primaires des suies émises aux points CAST1, CAST2 et CAST3 ont un diamètre au moins deux fois plus grand que les suies du turboréacteur.

Source Point de fonctionnement	miniCAST				SaM146-1S17			
	CAST1	CAST2	CAST3	CAST4	30% F_{00}	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
d_{pg} (nm)	26.6 ± 0.1	36.3 ± 0.1	29.9 ± 0.1	14.9 ± 0.1	14.2 ± 0.1	15.2 ± 0.1	16.6 ± 0.1	16.1 ± 0.1
\hat{d}_p (nm)	24.7 ± 0.1	34.5 ± 0.1	28.5 ± 0.1	14.1 ± 0.1	12.0 ± 0.1	13.0 ± 0.1	13.8 ± 0.1	13.7 ± 0.1
σ_g	1.31 ± 0.01	1.25 ± 0.01	1.24 ± 0.01	1.27 ± 0.01	1.51 ± 0.01	1.49 ± 0.01	1.54 ± 0.01	1.50 ± 0.01

Table 5.3. Valeurs des paramètres d_{pg} , \hat{d}_p et σ_g caractérisant la distribution de diamètre des particules primaires en fonction du point de fonctionnement du brûleur miniCAST et du moteur SaM146-1S17.

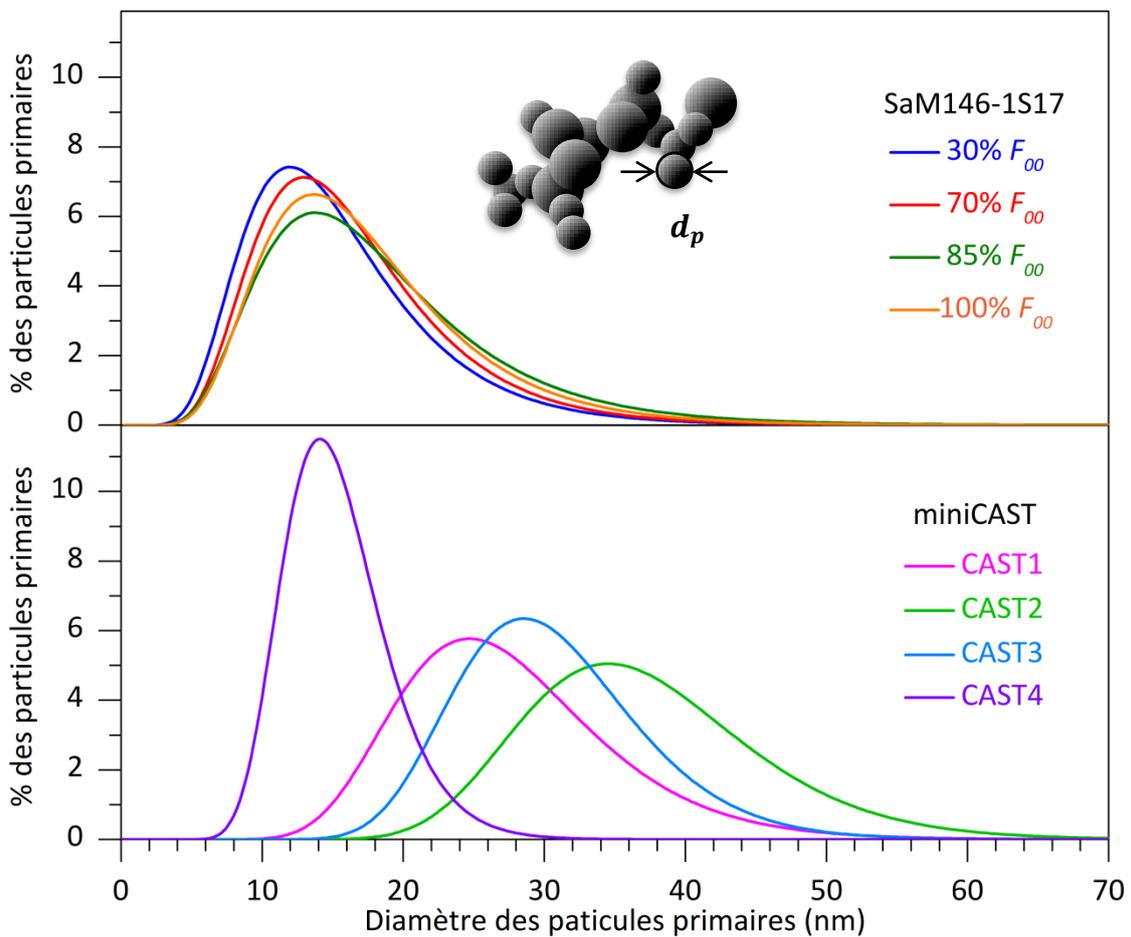


Figure 5.3. Comparaison des distributions de diamètre des particules primaires de suie émises par le brûleur miniCAST et le moteur SaM146-1S17 pour différents points de fonctionnement.

La figure 5.4 présente les images METHR de particules primaires des suies CAST. Elles sont constituées des cristallites carbonées arrangées de manière concentrique dans une structure en « pelure d'oignon », comme pour les particules émises par le SaM146-1S17. Cependant, les suies CAST3 se distinguent par des cristallites petites et désordonnées. L'arrangement concentrique est moins évident à percevoir, voire pratiquement absent dans certaines zones. Seuls les points CAST1, CAST2 et CAST4 conduisent à une structure interne des particules de suie équivalente à celle observée pour le turboréacteur SaM146-1S17. Nous avons mesuré manuellement la longueur des cristallites carbonées composant les particules primaires afin d'établir leurs distributions de longueur, présentées table 5.4 et figure 5.5.

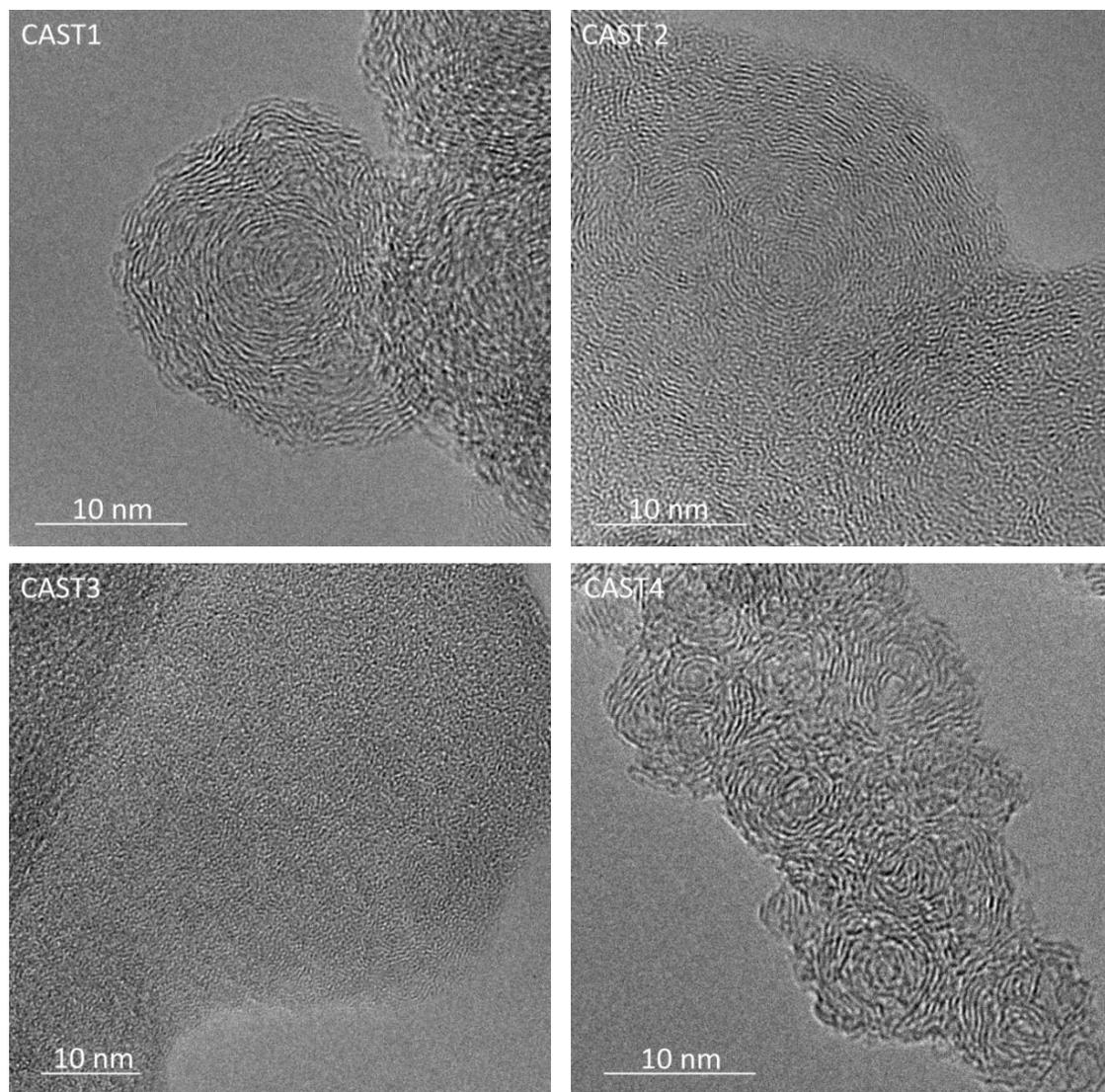


Figure 5.4. Texture des particules primaires émises aux différents points de fonctionnement du brûleur miniCAST observées en METHR.

Source Point de fonctionnement	miniCAST				SaM146-1S17			
	CAST1	CAST2	CAST3	CAST4	30% F_{00}	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
l_{cg} (nm)	2.46 ± 0.02	2.48 ± 0.02	0.601 ± 0.002	2.30 ± 0.02	4.98 ± 0.09	3.59 ± 0.03	4.28 ± 0.06	4.11 ± 0.08
\hat{l}_c (nm)	1.91 ± 0.01	2.09 ± 0.01	0.481 ± 0.003	1.94 ± 0.01	3.65 ± 0.06	2.54 ± 0.02	3.05 ± 0.04	2.94 ± 0.06
σ_g	1.66 ± 0.01	1.51 ± 0.01	1.60 ± 0.01	1.52 ± 0.01	1.75 ± 0.04	1.80 ± 0.01	1.79 ± 0.02	1.78 ± 0.03

Table 5.4. Valeurs des paramètres l_{cg} , \hat{l}_c et σ_g caractérisant la distribution de longueur des cristallites carbonées constituant les particules primaires, en fonction du point de fonctionnement du brûleur miniCAST et du moteur SaM146-1S17.

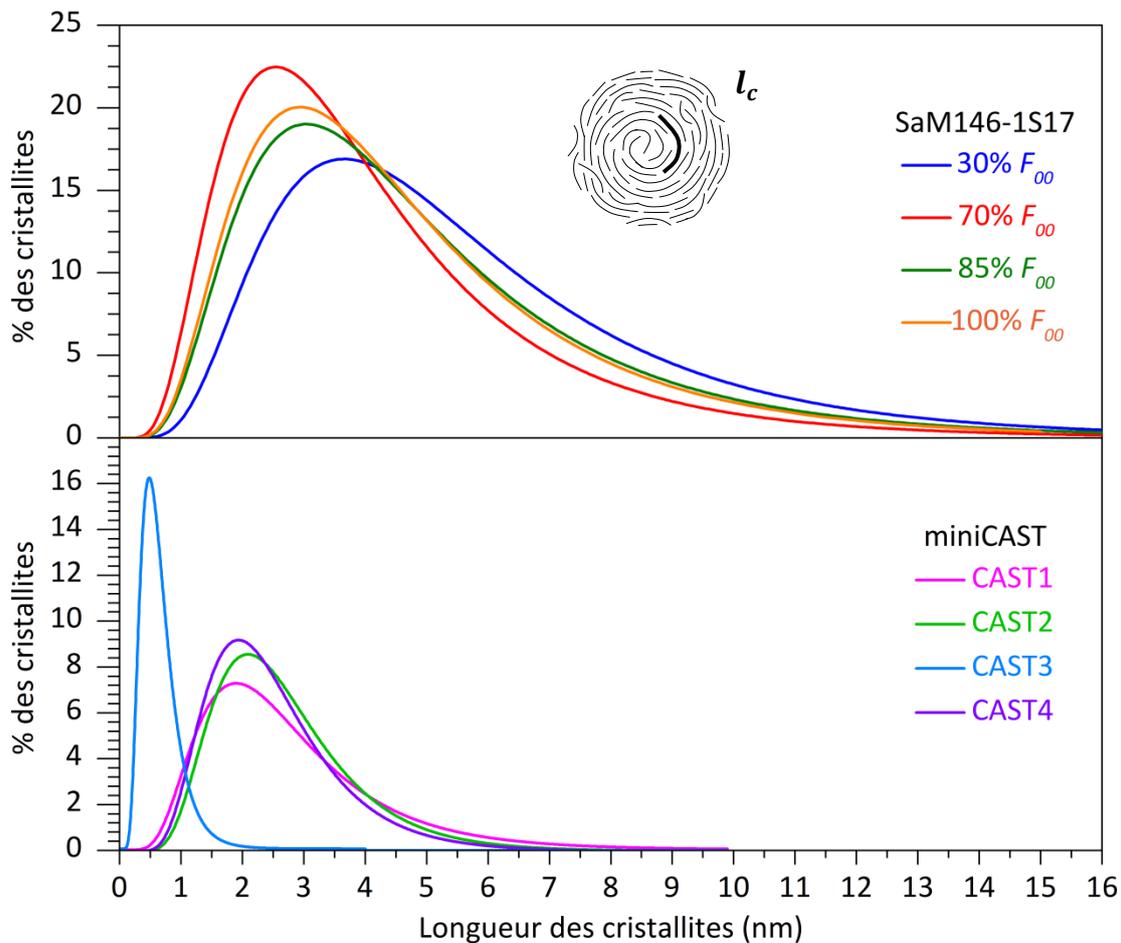


Figure 5.5. Comparaison des distributions de longueur des cristallites carbonées constituant les particules primaires de suie émises par le brûleur miniCAST et le moteur SaM146-1S17.

La longueur des cristallites des particules primaires des suies CAST1, CAST2 et CAST4 est plus petite d'un facteur deux environ que celle déterminées pour le moteur SaM146-1S17 à tous les régimes de fonctionnement. Cette différence atteint un facteur 8 pour le point de fonctionnement CAST3, qui semble donc assez singulier par rapport aux points CAST1, CAST2 et CAST4, dont les longueurs de cristallites sont similaires ($2.30 \leq l_{cg}(\text{nm}) \leq 2.48$).

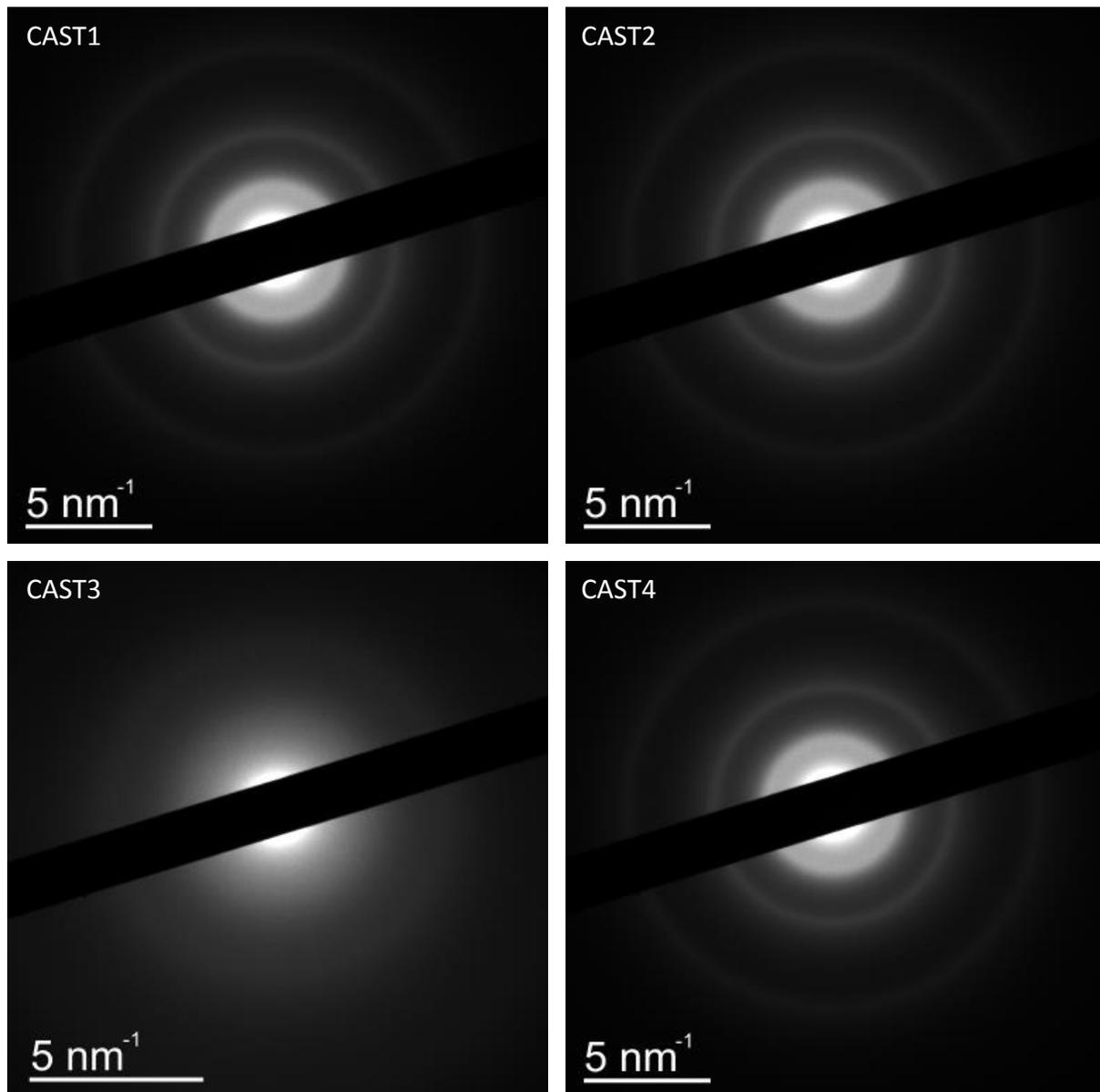


Figure 5.6. Diffractogrammes électroniques ($E = 200 \text{ keV}$) de particules primaires de suie émises aux points de fonctionnement du brûleur miniCAST.

Les diffractogrammes électroniques sont présentés figure 5.6. Là encore, le diffractogramme correspondant aux particules émises au point CAST3 diffère de ceux des autres points CAST. En effet, hormis la tache spéculaire, les anneaux de diffraction sont peu marqués car extrêmement diffus, ce qui est la signature d'un désordre orientationnel probablement lié à la très petite taille des cristallites carbonées. Au contraire, les diffractogrammes correspondant aux 3 autres points de fonctionnement du brûleur sont similaires, avec la présence d'anneaux de diffraction bien marqués et peu diffus, ayant la même allure que ceux observés pour les particules émises par le turboréacteur (cf. figure 3.11).

Source Point de fonctionnement	miniCAST				SaM146-1S17			
	CAST1	CAST2	CAST3	CAST4	30% F_{00}	70% F_{00}	85% F_{00}	100% F_{00}
d_{002} (nm)	0.375 ± 0.004	0.369 ± 0.004	0.376 ± 0.004	0.369 ± 0.004	0.367 ± 0.004	0.363 ± 0.004	0.365 ± 0.004	0.358 ± 0.004
d_{100} (nm)	0.212 ± 0.002	0.210 ± 0.002	0.211 ± 0.002	0.210 ± 0.002	0.208 ± 0.002	0.207 ± 0.002	0.206 ± 0.002	0.209 ± 0.002
d_{110} (nm)	0.123 ± 0.001	0.122 ± 0.001	0.121 ± 0.001	0.121 ± 0.001	0.122 ± 0.001	0.120 ± 0.001	0.119 ± 0.001	0.122 ± 0.001
l_{C-C} (nm)	0.142 ± 0.001	0.141 ± 0.001	0.140 ± 0.001	0.141 ± 0.001	0.138 ± 0.001	0.138 ± 0.001	0.137 ± 0.001	0.139 ± 0.001
ρ ($10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.76 ± 0.02	1.78 ± 0.02	1.75 ± 0.02	1.79 ± 0.02	1.79 ± 0.02	1.81 ± 0.02	1.80 ± 0.02	1.84 ± 0.02

Table 5.5. Valeurs des distances inter-réticulaires d_{hkl} , de la longueur de liaison entre atomes de carbone l_{C-C} et de la masse volumique ρ des particules de suies émises par le brûleur miniCAST et le turboréacteur SaM146-1S17 en fonction de leur régime de fonctionnement.

Nous présentons dans la table 5.5 les paramètres structuraux déterminés par l'analyse de ces diffractogrammes. Les valeurs des distances réticulaires d_{002} , d_{010} et d_{110} sont similaires entre elles pour tous les CAST et sont en excellent accord avec celles déterminées pour les différents régimes du moteur SaM146-1S17 (cf. table 5.5), ce qui indique que la structure des cristallites générées par le brûleur miniCAST est quasiment identique, voire identique à celles générées par le moteur. La longueur moyenne de la liaison entre atomes de carbone,

l_{C-C} , est identique à celle des émissions du moteur. Enfin, nous avons appliqué notre modèle d'estimation de la densité de la suie (cf. paragraphe 3.2) aux suies émises par le brûleur miniCAST. Les valeurs déterminées sont dans l'intervalle $1.76 \cdot 10^3 \leq \rho(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \leq 1.79 \cdot 10^3$, ce qui indique que ces suies sont légèrement moins denses que celles émises par le turboréacteur, pour lesquelles $1.79 \cdot 10^3 \leq \rho(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \leq 1.84 \cdot 10^3$. La suie émise au point CAST4 est celle qui présente la densité la plus proche de celle des suies émises par le moteur SaM146-1S17.

5.3. Représentativité des suies aéronautiques par les suies CAST : propriétés microphysiques

Globalement, les quatre points de fonctionnement du CAST génèrent des suies proches des suies aéronautiques : elles se présentent sous forme d'agrégats composés de petites particules primaires sphériques, ayant une structure interne en « pelure d'oignon », mais à un degré moindre pour l'échantillon CAST3.

La figure 5.7 permet une comparaison plus détaillée des grandeurs microphysiques des suies CAST1, CAST4 et des suies du moteur SaM146-1S17 au régime 70% F_{00} (croisière au sol). Nous avons également reporté les valeurs obtenues sur les suies issues du foyer tubulaire aux régimes 71% F_{00} (croisière au sol) et de croisière (conditions de vol). Les agrégats de CAST1 et CAST4 ont un diamètre de giration d_{gg} proche des suies du foyer tubulaire, mais supérieur au régime 70% F_{00} du SaM146-1S17. Les particules primaires de CAST1 ont un diamètre d_{pg} très proche des deux régimes du foyer tubulaire, tandis que celles de CAST4 ont un diamètre plus petit, mais cependant similaire au régime 70% F_{00} du SaM146-1S17. Les cristallites composant les particules de CAST1 et CAST4 ont une longueur l_{cg} très proche, et intermédiaire entre celles des cristallites du foyer tubulaire et celles du turboréacteur SaM146-1S17. La distance d_{002} ainsi que la longueur de la liaison carbone-carbone l_{C-C} sont similaires pour tous les échantillons.

Les points de fonctionnement CAST1 et CAST4 présentent donc des propriétés microphysiques similaires à celles des suies émises au régime de croisière, qui présente le plus grand intérêt pour le projet MERMOSE car c'est celui pour lequel les particules de suie

sont impliquées dans la formation des traînées de condensation, la diffusion et l'absorption de la lumière dans les régions de la haute troposphère / basse stratosphère.

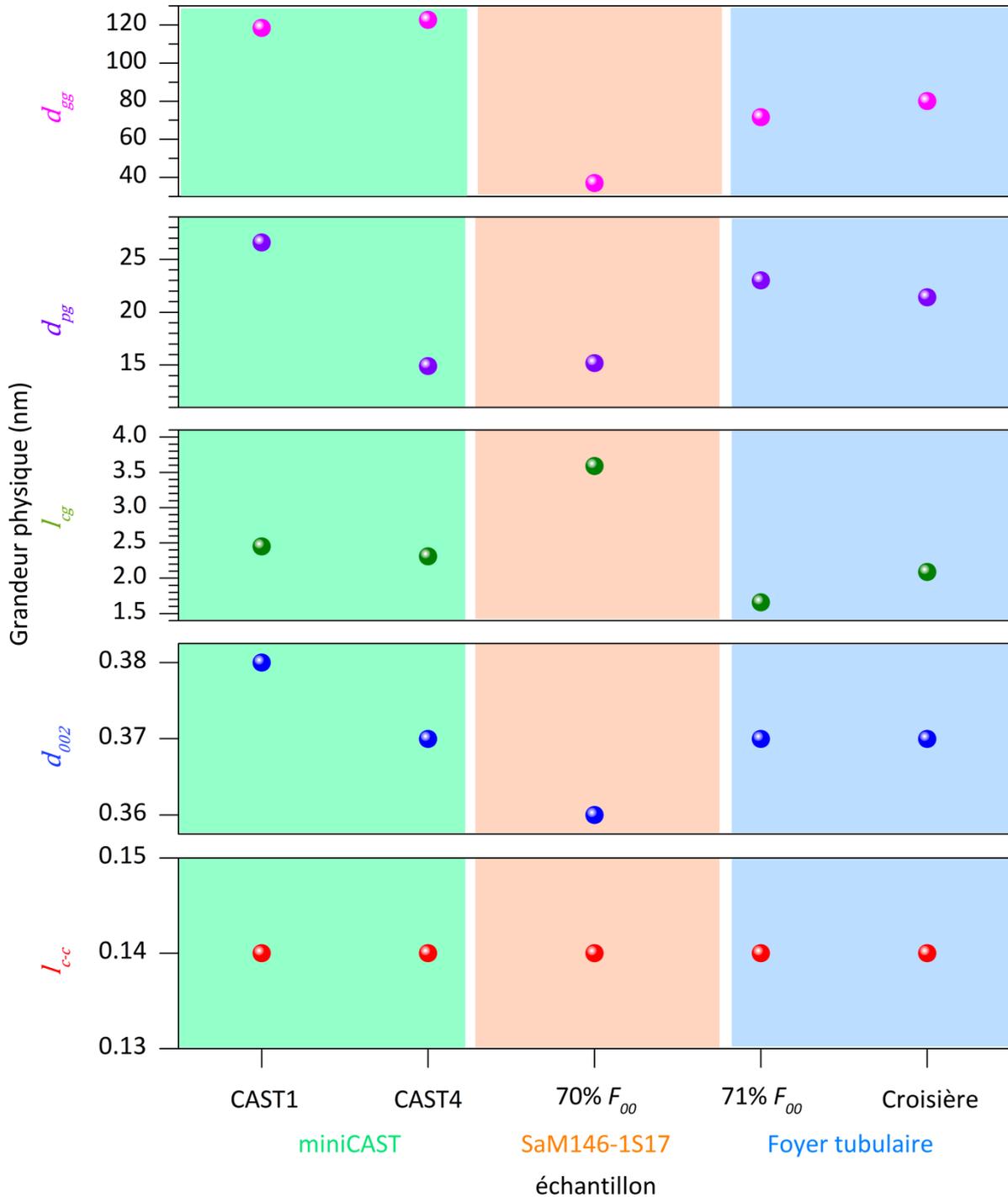


Figure 5.7. Comparaison des grandeurs microphysiques l_{C-C} , d_{002} , l_{cg} , d_{pg} et d_{gg} des suies CAST1, CAST4 du brûleur miniCAST, 70% F_{00} du SaM146-1S17, 71% F_{00} et croisière du foyer tubulaire.

5.4. Propriétés physico-chimiques des suies CAST

5.4.1. NEXAFS

La figure 5.8a compare les spectres NEXAFS (TEY) au seuil du carbone C1s des suies CAST avec le spectre des suies du moteur SaM146-1S17 au régime de fonctionnement 70% F_{00} . Seul ce régime est présenté, les spectres NEXAFS aux autres régimes étant identiques. Les spectres des suies CAST1 et CAST4 sont très proches de ceux du turboréacteur, alors que ceux des suies CAST2 et CAST3 sont différents. Ils présentent notamment une plus forte intensité entre 286-289 eV, indiquant que ces suies sont plus oxydées que les suies aéronautiques. Les bandes σ^* des suies CAST2 et CAST3 présentent également des différences avec celle des suies d'avion, tout comme la bande π^* de la suie CAST2. La déconvolution spectrale de ces spectres est présentée sur la figure 5.8b. Nous avons utilisé les mêmes composantes que pour les spectres des suies du SaM146-1S17 (cf. chapitre 3) : la transition C1s $\rightarrow \pi^*$ est déconvoluée avec deux contributions π^*_{bord} et $\pi^*_{\text{graphitique}}$, avec – pour CAST2, CAST3 et CAST4 – une bande supplémentaire à 284.9 eV (en orange) correspondant à la transition C1s $\rightarrow \pi^*_{\text{HAP}}$ des espèces organiques insaturées, que nous supposons être essentiellement des molécules HAP. La détection de cette bande en TEY – qui sonde le volume des particules primaires – indique donc la présence de HAP en volume des suies CAST2, CAST3 et CAST4. Rappelons que la signature spectrale de ces espèces a été observée seulement à la surface des suies d'avion (c'est-à-dire en PEY uniquement) et non pas dans leur volume (en TEY). Cette transition n'est pas non plus observée dans le volume de CAST1. Nous pouvons estimer la teneur en cette phase organique dans le volume des suies CAST2, CAST3 et CAST4, à partir du rapport $[\text{HAP}]^{\text{volume}}$ (cf. eq. 3.22) et nous obtenons des valeurs de 18%, 32% et 7% respectivement pour les suies CAST2, CAST3 et CAST4. Cette teneur évolue donc comme le rapport OC/TC mesuré par la méthode thermo-optique (cf. table 5.1) qui vaut 47% et 87% et 22% respectivement pour les suies CAST2, CAST3 et CAST4. Nous en concluons que cette phase organique constitue une partie de la composante OC des suies CAST.

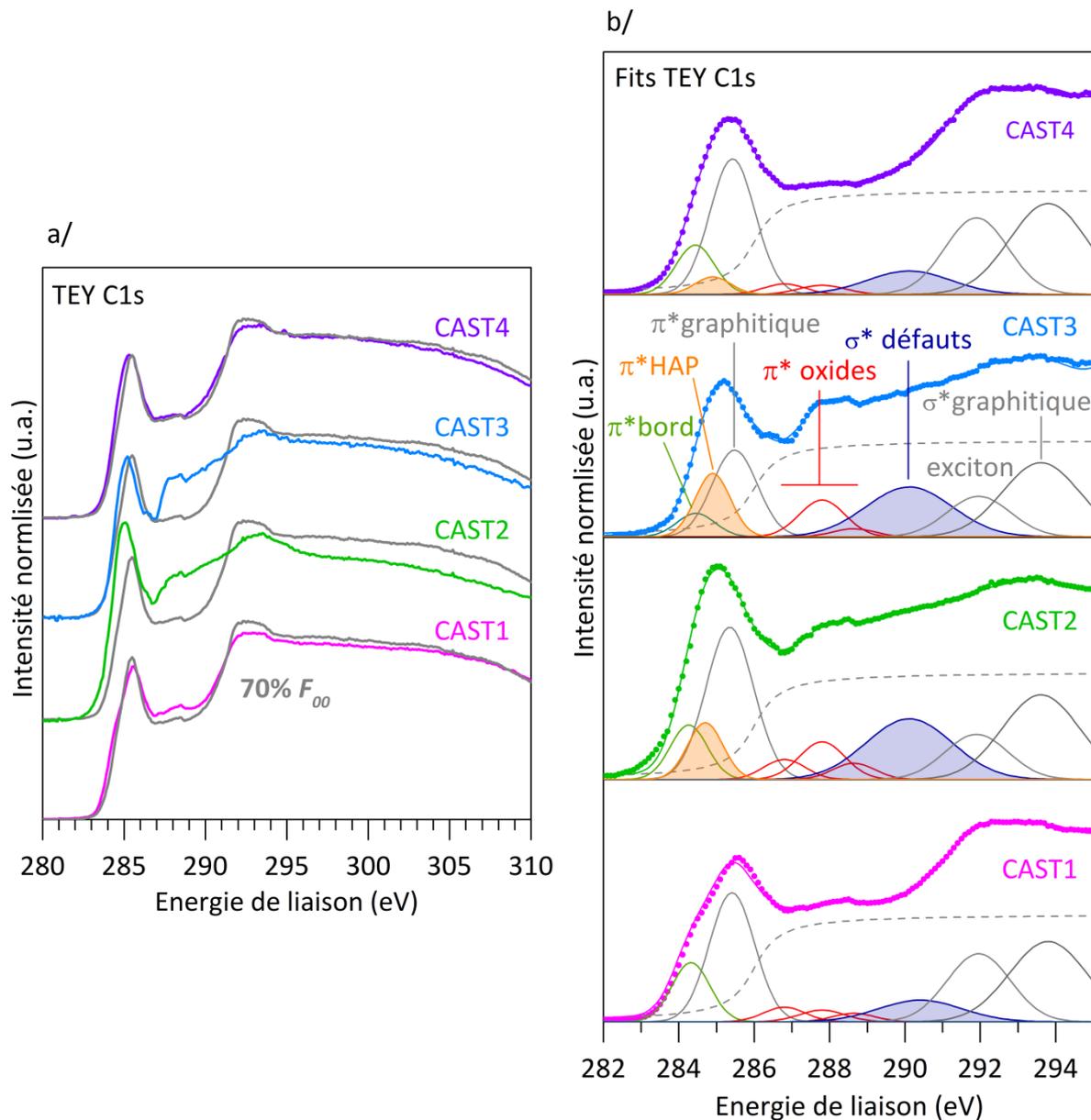


Figure 5.8. a) Les spectres NEXAFS (TEY) C1s des suies CAST et du moteur SaM146-1S17 au régime 70% F_{00} . b) Déconvolution des spectres des suies CAST.

La longueur des cristallites carbonées des suies CAST peut aussi être estimée à partir du rapport $R = \pi^*_{\text{bord}}/\pi^*_{\text{graphitique}}$. Nous obtenons pour la suie CAST1 un rapport de 0.38, correspondant à une longueur moyenne de cristallite égale à 2.9 nm, ce qui est très proche de la valeur $l_{cg} = 2.46$ nm établie à partir de l'analyse des images de METHR. En revanche, pour CAST2, CAST3 et CAST4 le rapport R conduit à des cristallites trop longues par rapport aux observations METHR. Cependant, un meilleur accord est obtenu en ajoutant

l'intensité de π^*_{HAP} dans le calcul de R ; le rapport s'écrit alors $R' = (\pi^*_{\text{bord}} + \pi^*_{\text{HAP}}) / \pi^*_{\text{graphitique}}$. Les longueurs des cristallites sont alors de 2.4 nm (CAST2), 0.8 nm (CAST3) et 2.8 nm (CAST4), en bon accord cette fois avec les valeurs établies à partir des images de METHR qui valent respectivement $l_{cg} = 2.48, 0.601$ et 2.30 nm. Ceci montre qu'une partie de la phase organique est liée aux bords des cristallites, puisque nous devons compter une entité organique insaturée comme un atome de bord.

La région spectrale située entre 286-289 eV est déconvoluée avec différentes fonctions oxygénées (cétones, carbonyles et carboxyles). La bande σ^* est simulée avec une bande $\sigma^*_{\text{graphitique}}$ à 292.9 eV et un exciton à 291.5 eV, très élargi en raison de la petite taille des cristallites. Une caractéristique spécifique des spectres des suies CAST2 et CAST3 est la forte intensité de la bande $\text{C1s} \rightarrow \sigma^*_{\text{défauts}}$ à 290 eV (en bleu), qui est deux fois plus intense que dans les autres suies CAST. Elle indique la présence de nombreux défauts structuraux dans les cristallites des échantillons CAST2 et CAST3, alors qu'elle est bien moindre pour les échantillons CAST1 et CAST4, qui présentent une concentration plutôt proche de celle des suies aéronautiques.

La figure 5.9a montre les spectres NEXAFS PEY (en gras) des suies CAST – à l'exception de celui de la suie CAST2, qui s'est avéré inexploitable – et les compare avec les spectres acquis en mode TEY. La différence arithmétique (PEY-TEY) est aussi présentée. Elle met bien en évidence l'augmentation de l'intensité de la bande π^*_{HAP} à 284.9 eV pour les suies CAST3 et CAST4, et montre que la concentration de molécules de HAP augmente en surface. La déconvolution des spectres PEY est présentée sur la figure 5.9b. Nous avons utilisé les mêmes bandes que pour les spectres TEY. Comme pour les spectres TEY, la teneur en HAP de surface $[\text{HAP}]^{\text{surface}}$ est estimée et nous obtenons des valeurs de 4% (CAST1), 43% (CAST3) et 25% (CAST4). À cet égard, la suie CAST4 est la plus similaire aux suies du SaM146-1S17, dont la teneur en HAP de surface est comprise entre 17% et 30%. La déconvolution spectrale permet également d'estimer l'enrichissement en défauts présents à la surface des suies CAST par rapport à leur volume. Celui-ci est calculé par le rapport d'intensité du pic des défauts $\sigma^*_{\text{défauts}}$ des spectres PEY et TEY. Ce rapport donne 2.5, 1.2 et 2 respectivement pour les suies CAST1, CAST3 et CAST4. Cela implique donc que les suies CAST1 et CAST4 ont une concentration de défauts structuraux environ deux fois plus élevée à leur surface que dans leur volume. Notons que ce même rapport est observé pour les suies du SaM146-1S17.

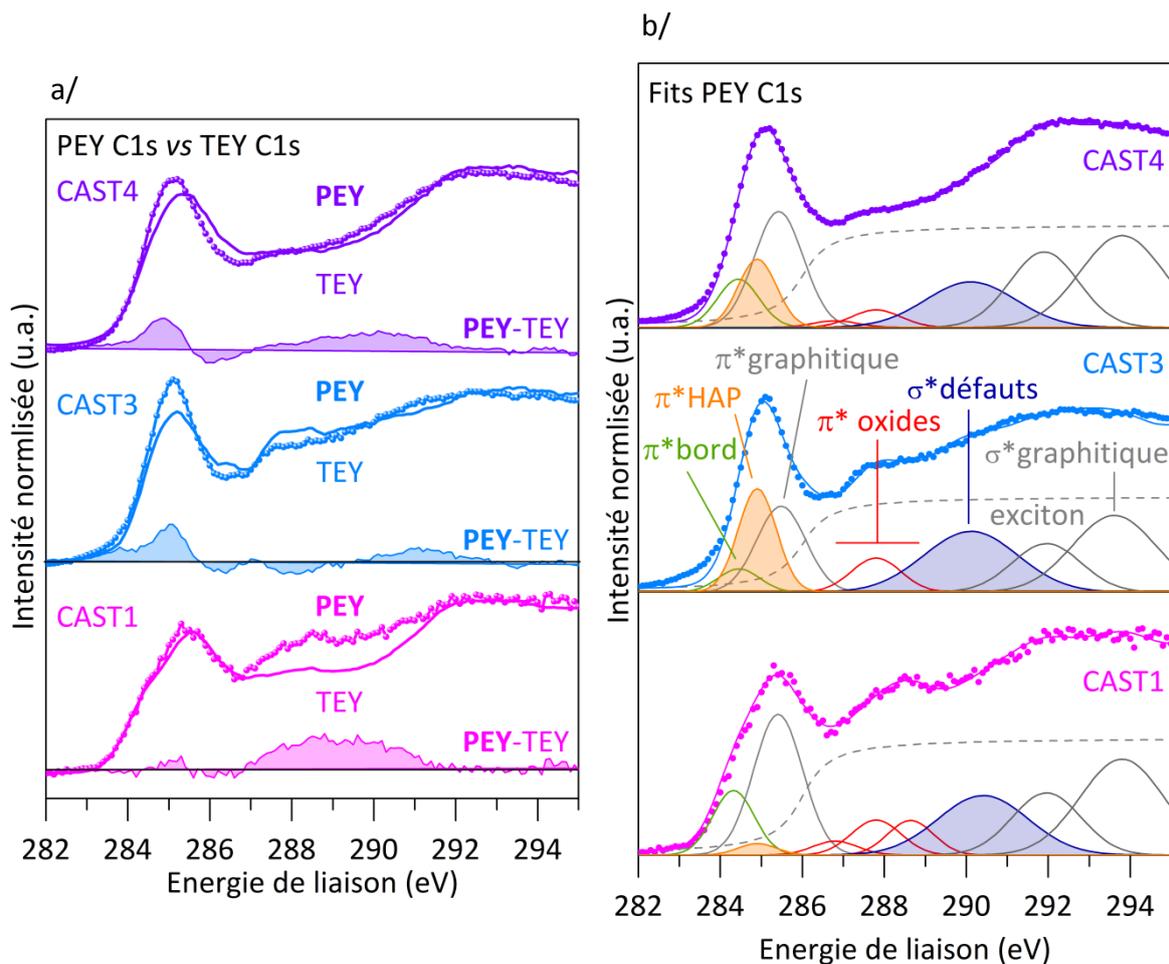


Figure 5.9. a) Comparaison des spectres NEXAFS en TEY et PEY des suies CAST1, CAST3 et CAST4, et différences PEY-TEY. b) Déconvolution des spectres PEY.

5.4.2. XPS

La figure 5.10a présente les spectres XPS O1s des suies CAST1, CAST4 et SaM146-1S17 au régime 70% F_{00} , ainsi que leur déconvolution. Ces spectres ont été enregistrés en synchrotron, mais les spectres des suies CAST2 et CAST3 se sont avérés inexploitable.

La déconvolution est réalisée à l'aide de cinq composantes gaussiennes : un pic à 530.9 eV correspondant aux fonctions C=O conjuguées, un pic à 532.2 eV correspondant aux fonctions C=O (carbonyles, carboxyles), un pic à 533.3 eV correspondant aux fonctions C-O-C (éthers), un pic à 534.5 eV correspondant à des fonctions hydroxyles C-OH (alcools) et un dernier pic à 536.5 eV associé à l'eau. La concentration relative (en %) de chaque fonction oxydée par rapport à la bande d'oxygène totale est présentée sous forme d'histogramme sur la figure

5.10b. Les fonctions éthers contribuent majoritairement à l'oxydation (entre 55-79 %) dans les suies CAST1 et CAST4, puis les fonctions carbonyles et carboxyles à hauteur de 7-30 %, les fonctions hydroxyles comptent pour 7-13 % et enfin les fonctions C=O conjugués représentent 2-8 %. En ce qui concerne l'abondance en oxygène O/C, nous obtenons 4% et 6% pour les suies CAST1 et CAST4, un peu plus oxydées que les suies SaM146-1S17 dont l'abondance en oxygène est de 2.3% au régime 70% F_{00} .

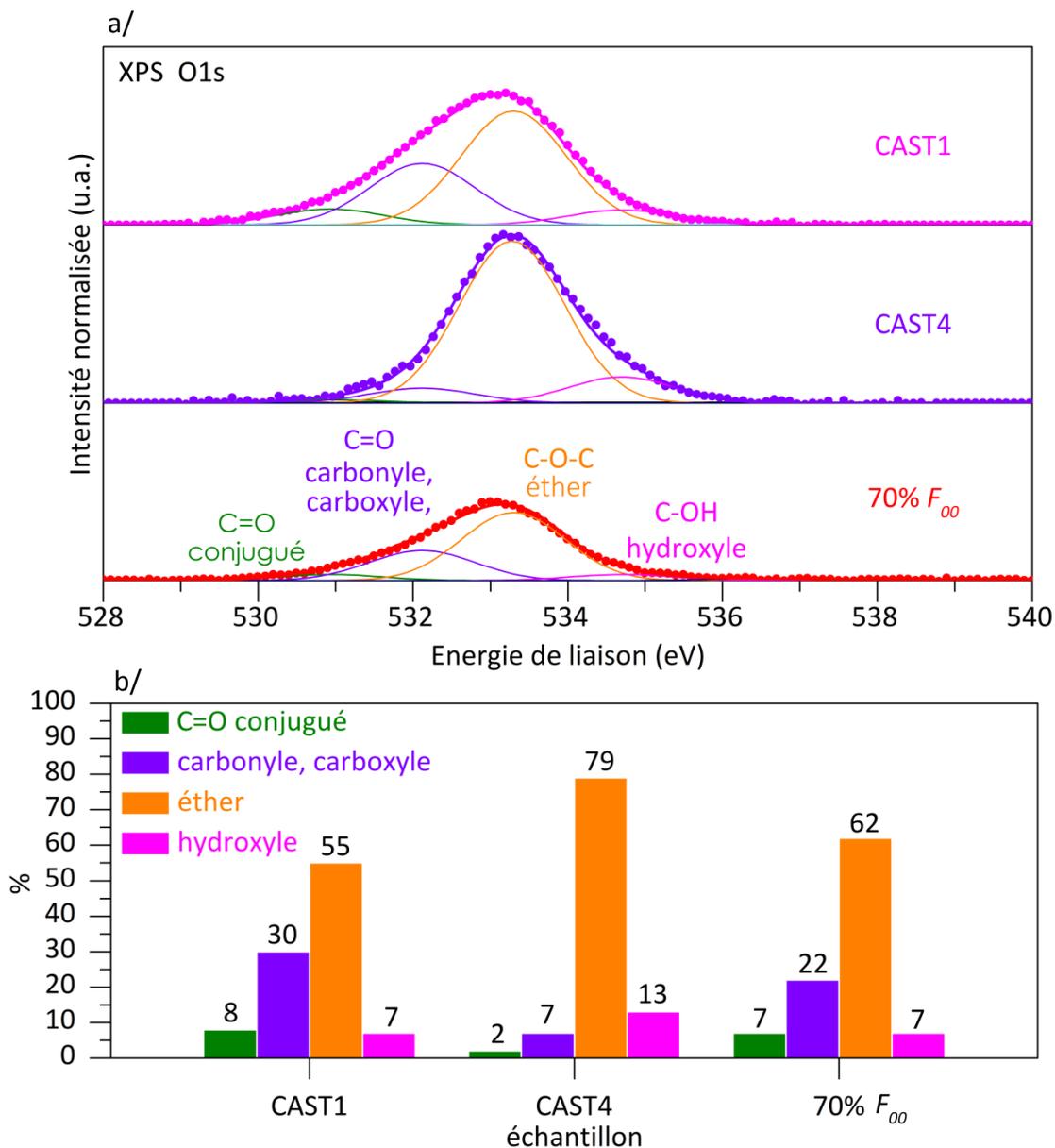


Figure 5.10. a) XPS O1s des suies CAST1, CAST4 et SaM146-1S17 à 70% F_{00} . b) Histogramme montrant l'abondance relative de chacune des fonctions oxygénées présentes dans les suies CAST1 et CAST4 et SaM146-1S17 à 70% F_{00} .

La figure 5.11 présente les spectres XPS C1s du graphite HOPG, des suies CAST1, CAST4, comparés à la suie du SaM146-1S17 à 70% F_{00} . La déconvolution est réalisée avec une bande C-sp² à 284.5 eV et une bande de défauts/espèces aliphatiques C-sp³ à 284.9 eV (sauf pour le graphite). Les spectres des suies CAST et SaM146-1S17 sont très similaires. Le rapport d'aire de la bande C-sp³ sur la somme des aires des deux bandes C-sp² et C-sp³ permet d'estimer les quantités d'atomes de carbone en hybridation sp³ à la surface des suies. Il est de 33% et 28% pour les suies CAST1 et CAST4, très proche de celui des suies émises par le SaM146-1S17 (36% pour les régimes 70%, 85% et 100% F_{00}).

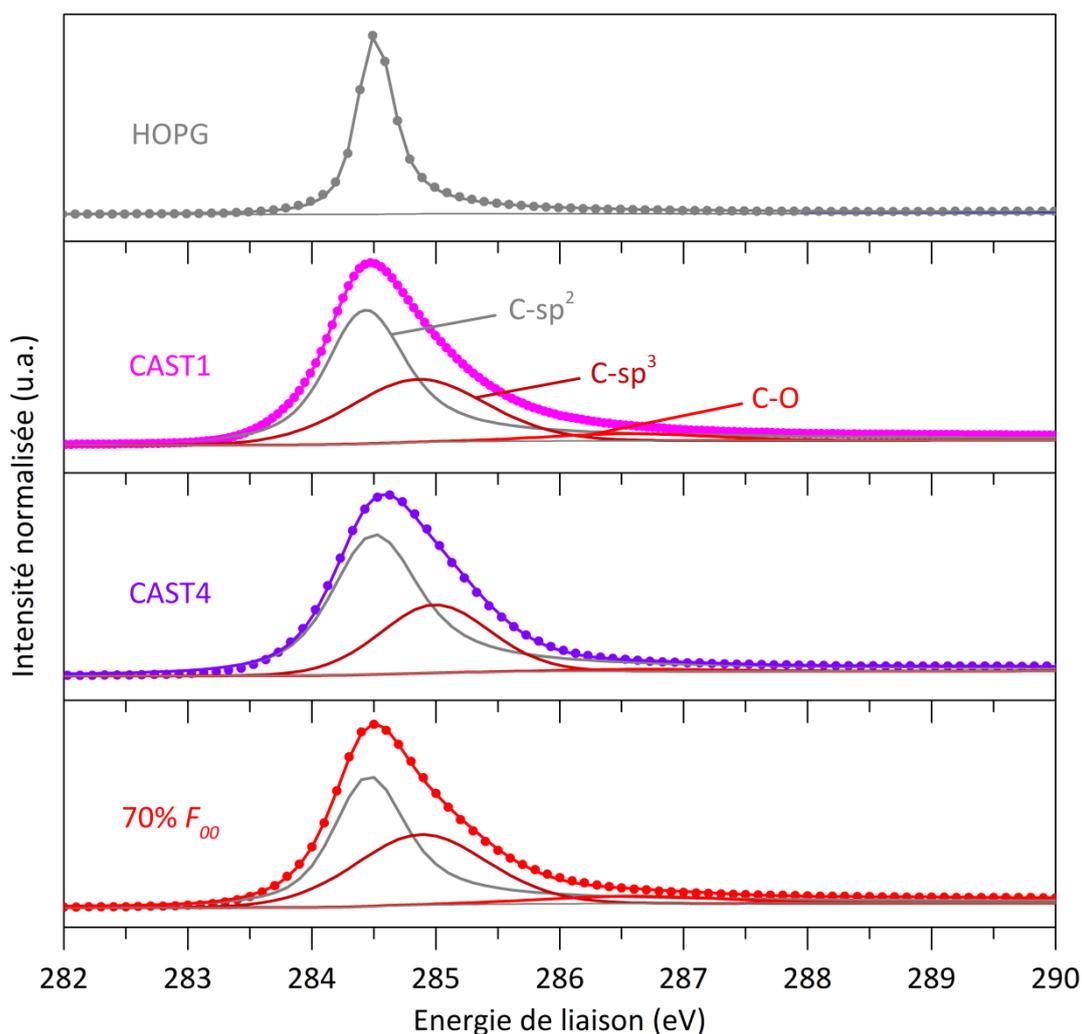


Figure 5.11. Déconvolution des spectres XPS C1s du graphite HOPG et des suies CAST1, CAST4, et SaM146-1S17 à 70% F_{00} .

5.4.3. FTIR

La figure 5.12 présente les spectres d'absorption infrarouge des suies du moteur SaM146-1S17 et des suies CAST. Ils sont corrigés de leur ligne de base et normalisés à leur intégrale. L'intensité a été multipliée par 10 dans la région spectrale 2600-3800 cm^{-1} pour une meilleure lisibilité.

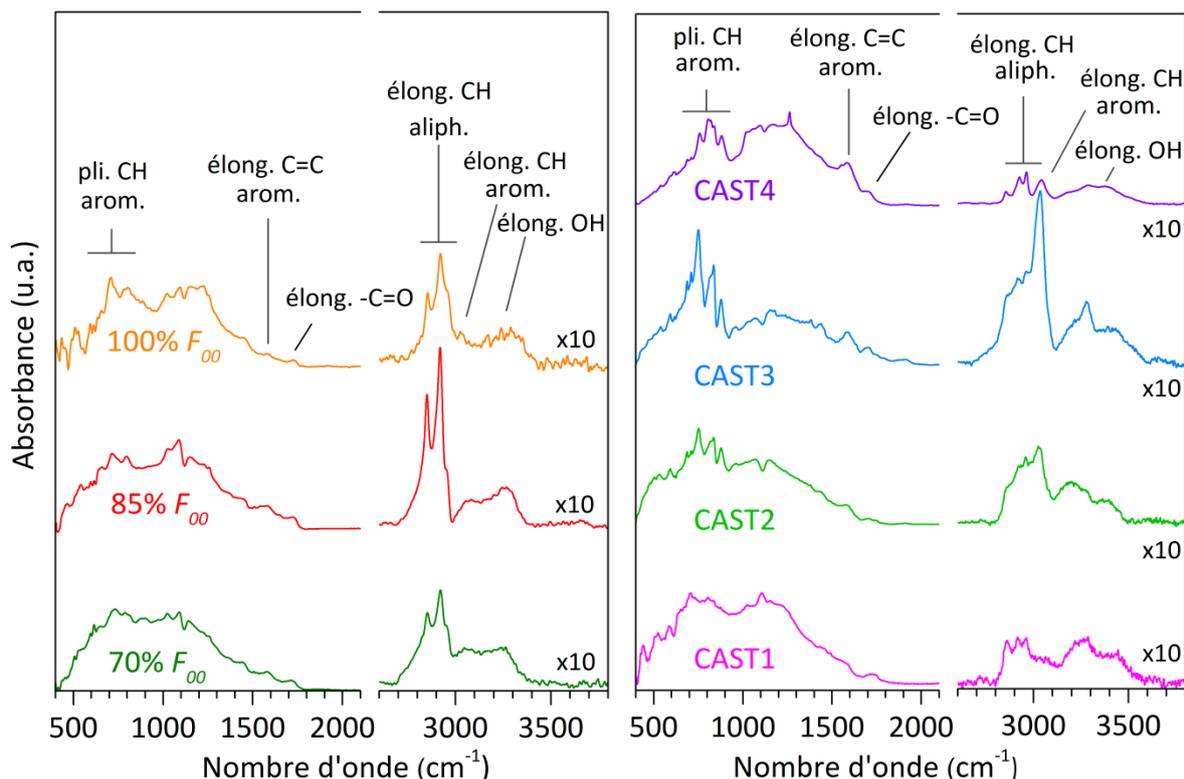


Figure 5.12. Spectres IR, corrigés de ligne de base et normalisés, des suies d'avion (à gauche) et des suies CAST (à droite).

Les différentes bandes d'absorption sont caractéristiques des modes vibrationnels des fonctions chimiques présentes dans les suies, en particulier dans la phase organique. Les modes observés et leurs fréquences sont présentés dans la table 5.6. Des espèces aromatiques sont identifiées par la présence des bandes de pliage hors du plan des liaisons C-H aromatiques, entre 750 et 870 cm^{-1} , et également par leur mode d'élongation à 3030 cm^{-1} . Nous observons aussi la bande d'élongation des liaisons C=C aromatiques à 1580 cm^{-1} . L'existence de chaînes aliphatiques saturées est révélée par la présence des vibrations

d'élongations des liaisons CH des groupements CH₂ et CH₃, entre 2800 et 3000 cm⁻¹. Pour les suies aéronautiques, nous remarquons que les signatures spectrales des chaînes aliphatiques sont plus intenses que celles des aromatiques. Les suies CAST, CAST2 et CAST3 ont, à l'inverse, des signatures spectrales des chaînes aliphatiques moins intenses que les aromatiques ; la suie CAST3 présente la contribution aromatique la plus importante. Qualitativement, les suies CAST1 et CAST4 ont un rapport aromatique/aliphatique le plus proche des suies aéronautiques. Enfin, la bande à 1710 cm⁻¹ est due aux élongations des liaisons carbonyles C=O ; les bandes au-dessus de 3100 cm⁻¹ sont liées aux élongations OH.

Assignment	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Élongation symétrique aliphatique -CH ₂	2850
Élongation symétrique aliphatique -CH ₃	2874
Élongation aliphatique -CH	2895
Élongation asymétrique aliphatique -CH ₂	2921
Élongation asymétrique aliphatique -CH ₃	2962
Élongation CH aromatique	3030
Élongation des hydroxyles OH	3100-3600
Élongation des carbonyles C=O	1710
Elongation des éthers C-O-C	1260
Élongation C=C aromatique	1580/1590
Pliage hors plan CH aromatique (solo)	870
Pliage hors plan CH aromatique duo)	815
Pliage hors plan CH aromatique (quartet)	750

Table 5.6. Assignment des principaux modes de vibrations infrarouge.

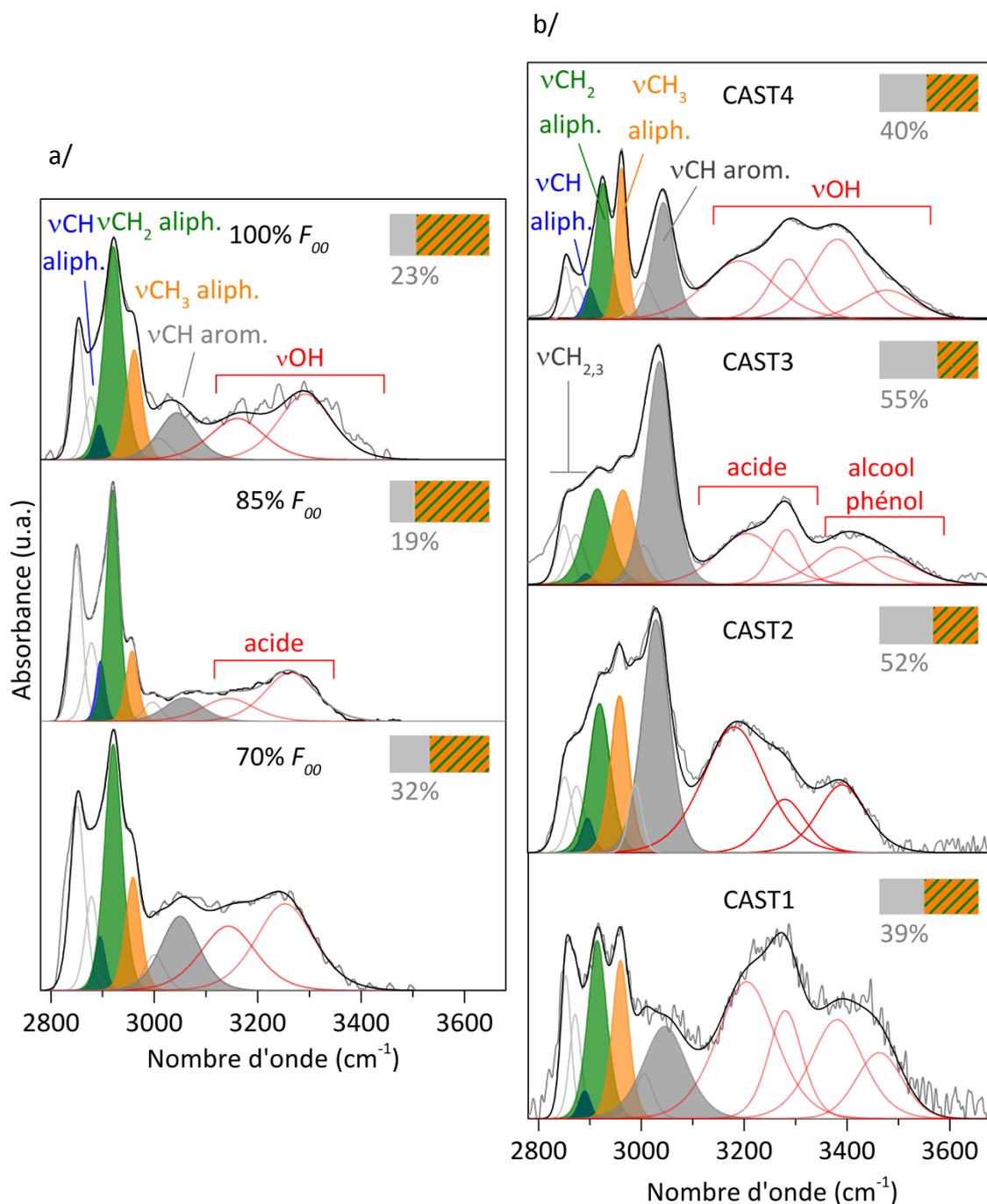


Figure 5.13. Déconvolution des spectres infrarouge dans la région entre 2600 et 3800 cm⁻¹ pour les suies SaM146-1S17 (a) et CAST (b). Les barres horizontales indiquent les proportions de groupes CH aromatiques (en gris, en %) et aliphatiques CH_{2,3} (hachuré en orange et vert) (voir texte).

La figure 5.13 présente la déconvolution des spectres entre 2600 et 3800 cm⁻¹. La bande des elongations C-H aromatiques à 3030 cm⁻¹ est simulée par une unique composante

gaussienne (en gris). La région entre 2800 et 3000 cm^{-1} est déconvoluée en cinq composantes [Painter P.C., 1981] : les plus intenses à 2920 cm^{-1} et à 2962 cm^{-1} correspondent aux élongations asymétriques des groupements CH_2 (en vert) et CH_3 (en orange), les moins intenses à 2850 cm^{-1} et à 2874 cm^{-1} aux élongations symétriques des mêmes groupements. La bande de faible intensité à 2895 cm^{-1} est associée aux élongations des groupements méthine CH (en bleu), se substituant aux groupes CH_2 aux points de ramifications des chaînes aliphatiques [Smith B.C., 1999]. Enfin, la bande large des élongations OH est déconvoluée en deux bandes pour les suies SaM146-1S17 (3150 et 3290 cm^{-1}) en quatre bandes (3194, 3290, 3382 et 3483 cm^{-1}) pour les suies CAST.

La longueur des chaînes aliphatiques peut être estimée à partir du rapport L de l'aire de la bande d'élongation asymétrique de CH_2 sur celui de la bande d'élongation asymétrique de CH_3 [Painter P.C., 1981 ; Lin R., 1993] :

$$L = \text{CH}_2^{\text{asym.}} / \text{CH}_3^{\text{asym.}} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Lorsque les chaînes sont longues, L augmente puisque le nombre de groupements CH_2 augmente ; inversement, L diminue lorsque les chaînes deviennent plus courtes ou sont ramifiées [Lin R., 1993].

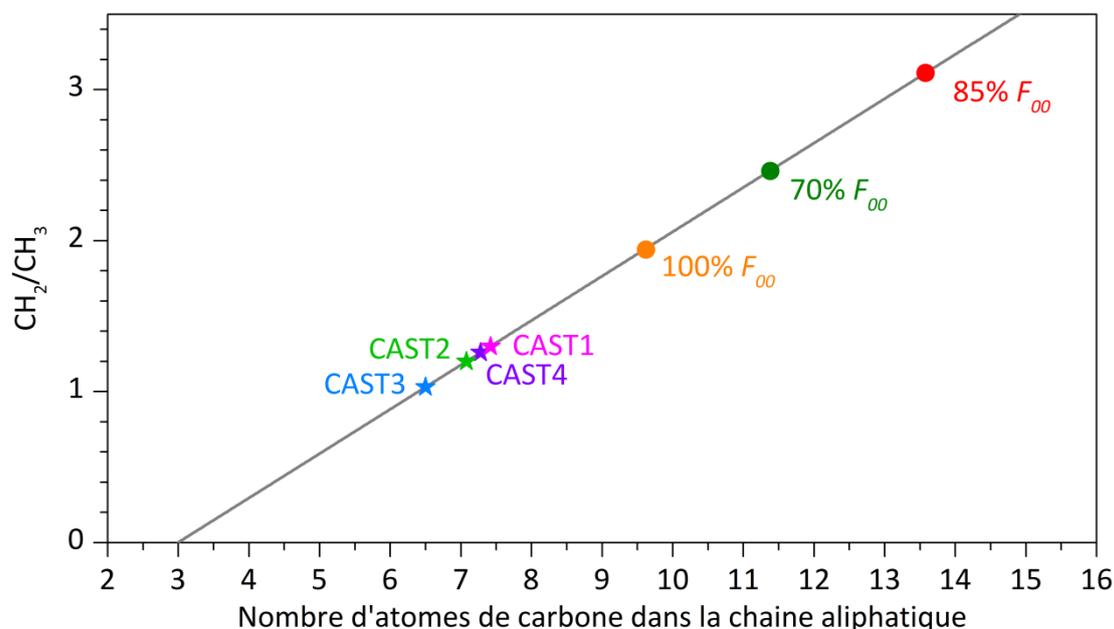


Figure 5.14. Rapport d'intensité CH_2/CH_3 en fonction du nombre de carbone dans la chaîne aliphatique, extraite à partir d'alcane de référence.

Nous avons mesuré les spectres infrarouge de 6 alcanes linéaires (C_nH_{2n+2}), de l'hexane ($n=6$) au dodécane ($n=12$) pour lesquels nous avons déterminé la valeur de L . Elle augmente linéairement avec le nombre d'atome de carbone dans la chaîne (ou sa longueur), et l'ajustement linéaire entre les valeurs de L est tracée sur la figure 5.14 (ligne droite grise).

Nous avons également reporté sur cette figure les valeurs de L établies à partir des déconvolutions spectrales présentées sur la figure 5.13. Cela permet de d'estimer la longueur moyenne des chaînes dans les suies CAST à 6-7 atomes de carbone, et dans les suies SaM146-1S17 à 10-14 atomes de carbone. La longueur des chaînes dans les suies CAST est donc à peu près constante, ce qui montre que la nature des chaînes aliphatiques est indépendante des paramètres de combustion. Ces espèces peuvent varier en quantité, ainsi qu'en proportion par rapport aux unités aromatiques (voir ci-dessous), mais leur nature reste inchangée. Par contre, pour les suies aéronautiques, la figure 5.14 montre que la longueur moyenne des chaînes varie de façon significative avec le régime de fonctionnement du turboréacteur. Cette estimation n'est *a priori* valable que dans l'hypothèse où les espèces aliphatiques détectées dans les suies ont la structure linéaire des alcanes de référence. Cependant, puisque nous avons observé la signature de ramifications, cela implique que des fonctions CH_2 sont enlevées à chaque point de ramification et remplacées par des fonctions méthine ; en conséquence la valeur de L doit diminuer par rapport à la valeur de L d'une chaîne non-ramifiée de même longueur. Ainsi, les longueurs de chaîne (ou le nombre d'atomes) présentées sur la figure 5.14 correspondent en réalité à la longueur maximale possible pour un rapport L donné.

D'autre part, le rapport entre espèces aromatiques et espèces aliphatiques dans la phase organique peut être estimé en utilisant les rapports d'intensité des bandes d'élongations $CH_{2,3}$ dans les chaînes aliphatiques avec les bandes d'élongation CH des unités aromatiques. Pour cela, il faut d'abord estimer la force d'oscillateur d'une élongation CH dans les deux types de molécules. À cette fin, nous avons utilisé les spectres infrarouge de l'éthylbenzène jusqu'au nonylbenzène tirés de <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, qui sont des molécules présentant à la fois des fonctions CH aromatiques, une fonction CH_3 et un nombre croissant de fonctions CH_2 aliphatiques (figure 5.15).

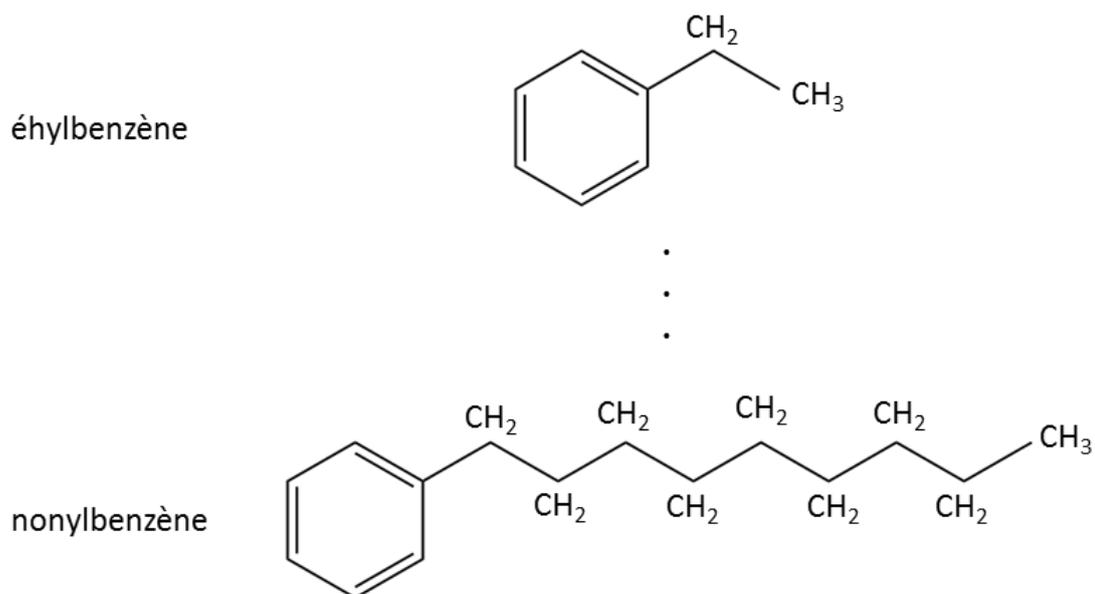


Figure 5.15. Structure chimique de la série de molécules utilisées pour estimer les forces d'oscillateur des groupes CH aromatiques et CH_2 , CH_3 aliphatiques.

Après déconvolution des spectres de ces molécules, l'intensité de chacune des bandes CH_2 , CH_3 et CH est rapportée au nombre de groupes fonctionnels : cinq pour la bande CH aromatique du cycle benzénique, une pour le groupement CH_3 de la chaîne aliphatique, et de 1 à 8 selon le nombre des groupements CH_2 dans la chaîne aliphatique. L'absorbance normalisée par groupe fonctionnel est tracée sur la figure 5.16, en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique liée au cycle benzénique. La valeur d'absorbance par groupe fonctionnel est approximativement constante et vaut 0.35 pour CH_2 , 0.5 pour CH_3 et 0.15 pour CH aromatique. Compte tenu du nombre de vibrateurs CH dans ces groupements (un en CH, deux en CH_2 et trois en CH_3) nous obtenons une contribution similaire d'environ 0.16 par vibrateur CH, quel que soit son emplacement dans un cycle aromatique ou dans une chaîne aliphatique. On peut estimer alors la proportion de CH aromatiques et aliphatiques dans la phase organique, en utilisant tout simplement les rapports d'intensité des bandes d'élongations $\text{CH}_{2,3}$ dans les chaînes aliphatiques avec les bandes d'élongations CH des unités aromatiques.

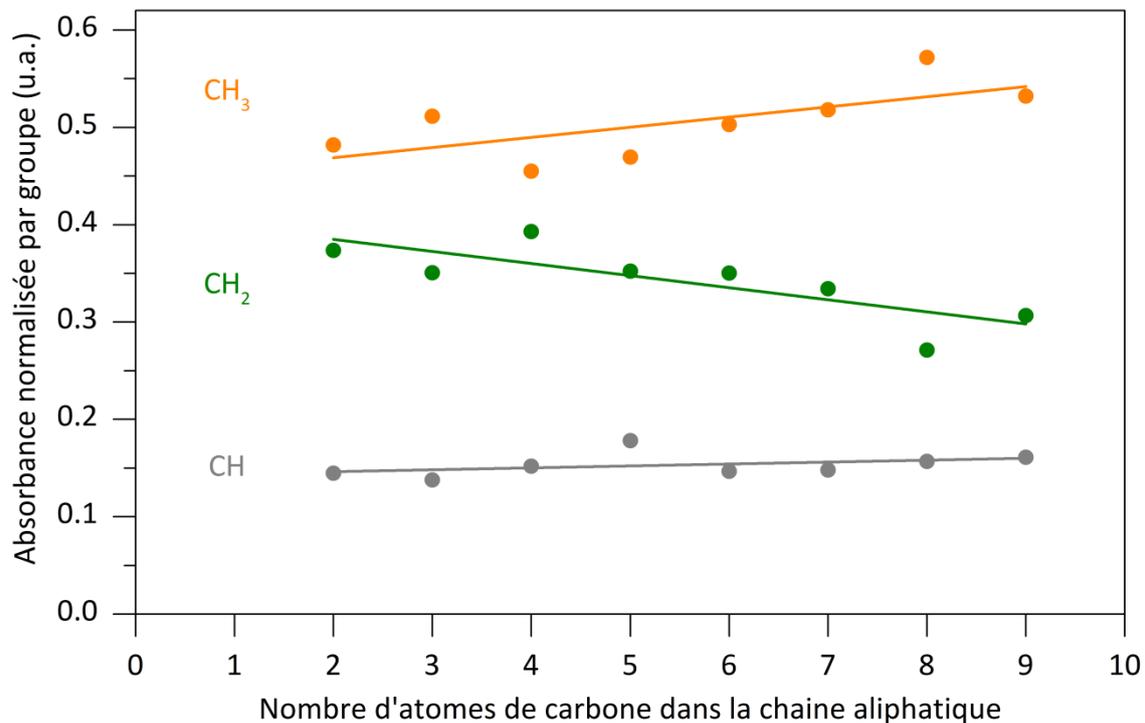


Figure 5.16. Absorbance normalisée par groupe fonctionnel en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique liée au cycle benzénique, de l'éthylbenzène (n=2) jusqu'au nonylbenzène (n=9).

Source	miniCAST				SaM146-1S17		
	CAST1	CAST2	CAST3	CAST4	70% F ₀₀	85% F ₀₀	100% F ₀₀
CH aromatique (%)	39	52	55	40	32	19	23
CH aliphatique (%)	61	48	45	60	68	81	77

Table 5.7. Proportion de CH aromatique et aliphatique dans la phase organique des suies.

Les barres horizontales tracées sur les spectres de la figure 5.13 donnent en pourcentage la proportion en CH aromatique (en gris) et en CH aliphatique (hachuré orange et vert), dont les valeurs sont présentées dans la table 5.7. La proportion de CH aromatique est significativement plus élevée dans les suies CAST que dans les suies aéronautiques. Notons qu'elle est aussi plus faible pour les régimes 85% et 100% F₀₀. Les espèces aromatiques

dominant légèrement les espèces aliphatiques dans les suies CAST2 et CAST3, alors qu'elles sont plus minoritaires dans les suies CAST1 et CAST4, qui sont aussi plus similaires aux suies émises par le SaM146-1S17 au régime 70% F_{00} .

Les suies CAST1 et CAST4 sont générées avec une richesse globale de flamme ($\phi \approx 1$), alors que les suies CAST2 et CAST3, plus aromatiques, sont produites dans des conditions de flamme plus riche en carburant ($\phi > 1$). Ceci est en accord avec [Moore R.H., 2014] qui ont montré que la concentration de composés aromatiques diminue avec l'abaissement de la richesse globale de la flamme. Cela est également cohérent avec les résultats NEXAFS, où nous avons observé que la transition $C1s \rightarrow \pi^*_{HAP}$ augmente selon $CAST1 < CAST4 < CAST2 < CAST3$. Ainsi nous pouvons obtenir avec le brûleur CAST, en condition ($\phi \approx 1$), des suies avec une faible proportion en aromatique proches des suies aéronautiques. Cependant, les valeurs du rapport L indiquent que les chaînes aliphatiques des suies CAST sont différentes de celles des suies aéronautiques, avec une longueur de chaîne nettement plus courte. Les espèces aliphatiques qui dominent la phase organique des suies CAST1 et CAST4 sont donc assez différentes de celles des suies émises par le SaM146-1S17.

La figure 5.13 met aussi en évidence les vibrations d'élongation de la fonction -OH. En général, ces vibrations dans les fonctions acides apparaissent autour de $2500-3300 \text{ cm}^{-1}$, à des nombres d'onde plus faibles que dans les alcools et les phénols ($3200-3600 \text{ cm}^{-1}$). Dans les spectres des suies, nous pouvons donc assigner les deux bandes -OH de plus faibles nombres d'onde aux fonctions acides et les deux autres bandes, à nombres d'onde plus élevés, aux fonctions alcools et phénols. Leur absence dans les suies du SaM146-1S17 montre que l'oxydation des particules produit des espèces plutôt acides.

La figure 5.17 détaille la région spectrale comprise entre 700 et 1800 cm^{-1} et la déconvolution des spectres, réalisée avec les composantes proposées par [Carpentier Y., 2012]. Nous ne discutons ici que des bandes qui apparaissent clairement dans le signal. La bande à 1260 cm^{-1} (en orange) est liée aux élongations des fonctions éthers C-O-C. La bande à 1710 cm^{-1} (en rouge) est associée aux élongations des fonctions carbonyles C=O. En dépit de son importante force d'oscillateur, l'intensité de cette bande est très faible, confirmant la faible oxydation de ces particules. La bande à 1580 cm^{-1} (en gris) est liée aux élongations des liaisons C=C dans les unités aromatiques [Pino T., 2008].

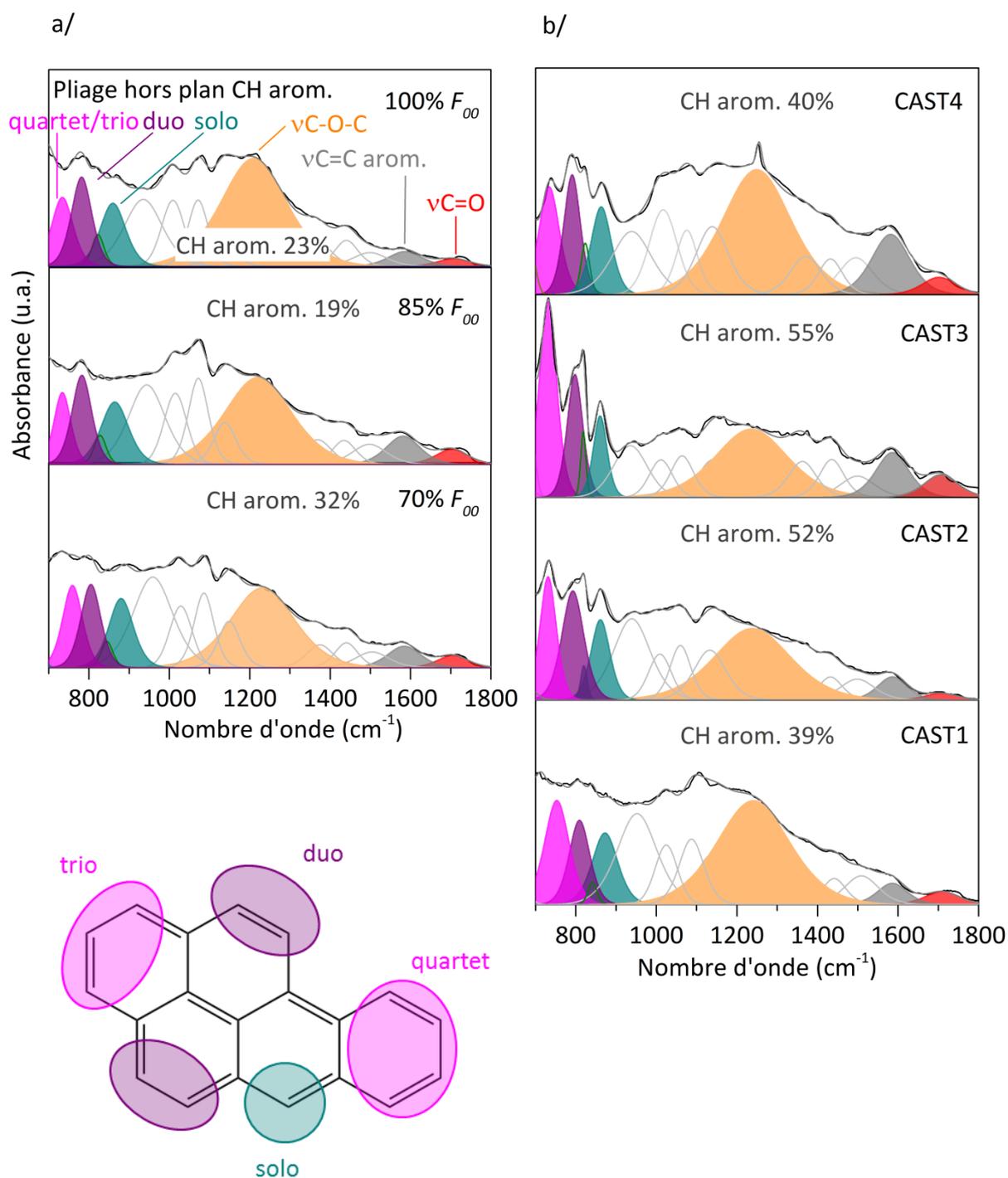


Figure 5.17. Déconvolution des spectres IR dans la région entre 700 et 1800 cm⁻¹ pour les particules de suie d'avion en a) et du CAST en b). La proportion en CH aromatique en % déduite de la région entre 2600 et 3800 cm⁻¹ apparaît aussi sur ces deux figures pour chaque échantillon.

La série des bandes observées dans la région de $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ est due aux pliages hors du plan des liaisons C-H attachées aux unités aromatiques. Nous avons déconvolué cette région avec trois bandes initiales dont la position dépend du nombre des liaisons CH adjacentes par cycle aromatique [Galvez A., 2002 ; Centrone A., 2005 ; Tommasini M., 2016] : la bande à 870 cm^{-1} est attribuée au mode « solo » (en cyan) qui correspond à une liaison CH isolée, la bande à 815 cm^{-1} est associée au mode « duo » (en violet) qui correspond aux pliages de deux liaisons CH adjacentes, et la bande à 750 cm^{-1} est associée au mode « quartet » (en magenta) qui correspond à quatre liaisons CH adjacentes. Ces bandes ne sont pas clairement observées pour l'échantillon CAST1 et les suies du SaM146-1S17, mais, en utilisant les mêmes composantes que pour les suies CAST2, CAST3 et CAST4, nous obtenons une déconvolution satisfaisante de cette région. Comme attendu, la somme de ces trois bandes augmente linéairement avec l'intensité de la bande d'élongations CH aromatiques à 3030 cm^{-1} (cf. figure 5.18), montrant que ces groupes sont les mêmes qui donnent naissance aux modes de pliage et d'élongation.

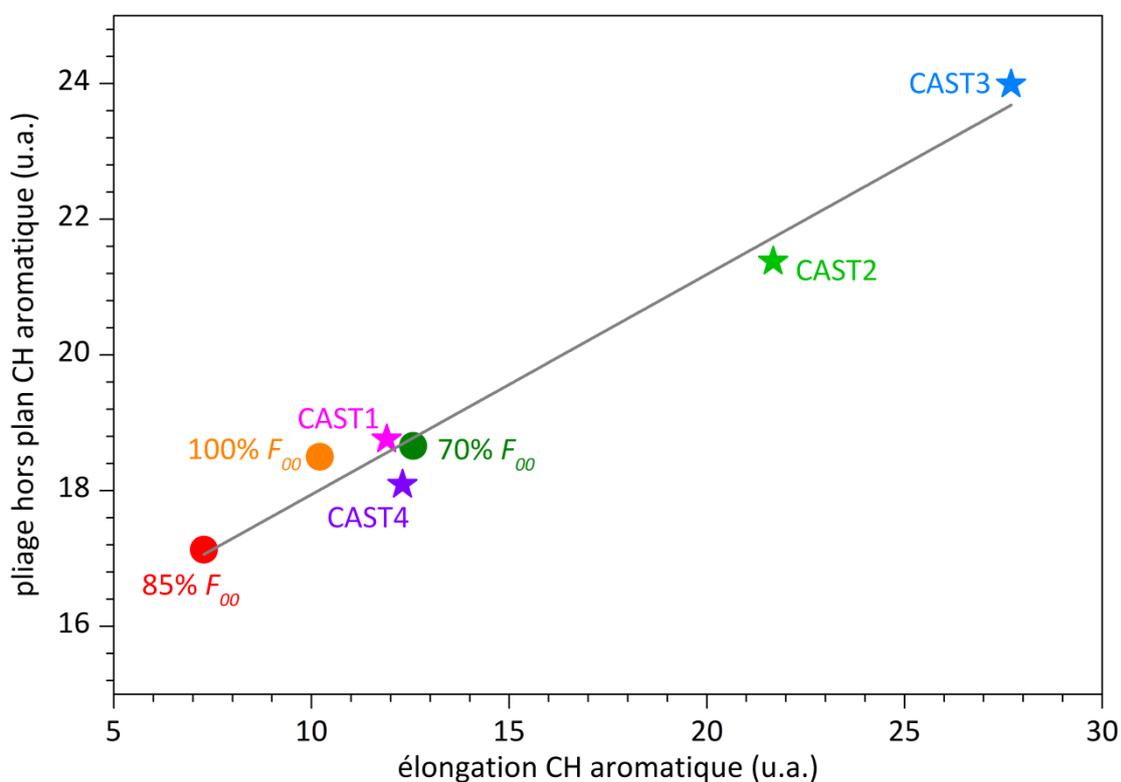


Figure 5.18. Somme des aires des bandes de pliages CH en fonction de l'aire de la bande d'élongation à 3030 cm^{-1} .

5.5. Discussion

La figure 5.19 réunit, sous forme de diagrammes, les diverses grandeurs issues de nos caractérisations : a) les rapports OC/TC déterminés par la méthode thermo-optique ; (b-d) les paramètres dérivés de l'analyse des images MET, c'est-à-dire le diamètre modal des particules primaires \hat{d}_p , la longueur modale des cristallites \hat{l}_c , et la masse volumique des suies ρ ; (e-f) la concentration d'atomes de carbone dans des molécules de type HAP par rapport à tous les atomes de carbone hybridés sp^2 (moléculaires et graphitiques), à la surface et dans le volume des suies et déterminée par NEXAFS ; g) la teneur de carbone en hybridation sp^2 (moléculaires et graphitiques) et de carbone en hybridation sp^3 à la surface des suies, déduite par XPS ; h) la proportion (en %) en carbones aromatiques et aliphatiques dans la phase organique des suies, déterminée par FTIR.

Quelle que soit la grandeur considérée, les suies CAST1 et CAST4 sont les plus similaires aux suies émises par le turboréacteur SaM146-1S17. L'échantillon CAST4 est le plus proche si l'on considère la densité et le diamètre des particules primaires. Ces paramètres étant critiques pour les propriétés optiques, nous pouvons considérer que la suie CAST4 est un meilleur analogue des suies d'avion que la suie CAST1. Les suies CAST2 et CAST3 ont les caractéristiques les plus éloignées des suies du SaM146-1S17 au regard de presque toutes les valeurs. Ces deux échantillons sont générés dans des conditions de flamme riche en carburant ($\phi > 1$), les plus éloignées des conditions de combustion pauvre en carburant des turboréacteurs. Ceci est en accord avec les résultats de [Moore R.H., 2014 ; Saffaripour M., 2017] qui montrent que les suies CAST produites avec une flamme pauvre en carburant sont très proches des suies d'avion en ce qui concerne le diamètre des particules primaires, la dimension fractale et la teneur de carbone organique. Pour les flammes riches en carburant ($\phi > 1$), [Saffaripour M., 2017] ont montré qu'elles conduisent à un plus grand nombre de cristallites courbées et à des diamètres de particules primaires plus importants, comme cela est observé pour les suies CAST2 et CAST3 pour lesquelles $\hat{d}_p = 34.5$ et 28.5 nm respectivement, ce qui est supérieur à $\hat{d}_p = 24.7$ et 14.1 nm pour les suies CAST1 et CAST4.

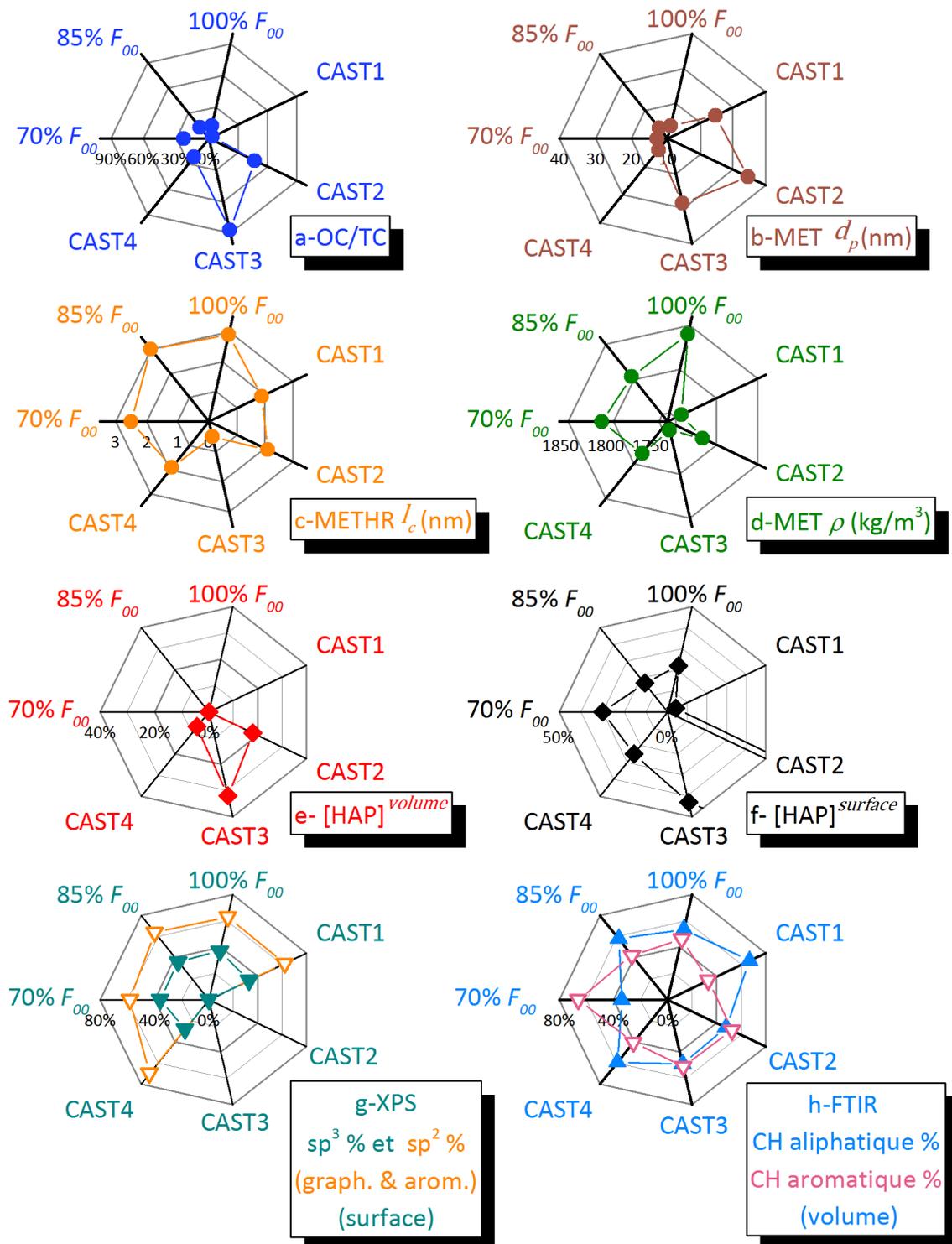


Figure 5.19. (a) OC/TC. (b-d) \hat{d}_p , \hat{l}_c et ρ déterminés par MET. (e,f) Teneur en molécules HAP, dans le volume [HAP]^{volume} et à la surface [HAP]^{surface}. (g) Teneur (en %) du carbone en hybridation sp^2 (graphitique et non graphitique) et en sp^3 (dans les chaînes d'alcane) à la surface déterminée par XPS. (h) la proportion (en %) en aromatique et en aliphatique de la phase organique déterminée par FTIR.

Remarquons que les diamètres des particules primaires des suies CAST1 et CAST4 sont différents, malgré des conditions de richesse globale proches ($\phi = 0.97$ et 1.01). [Moore R.H., 2014] ont montré que le diamètre des particules diminue à mesure que la dilution augmente, ce qui explique pourquoi, malgré la même richesse globale, CAST4 a des particules primaires plus petites ($N_2 = 200$ mL/min pour CAST4 et 0 mL/min pour CAST1). Les conditions d'une flamme riche en carburant conduisent également à un rapport OC/TC élevé [Moore R.H., 2014 ; Saffaripour M., 2017], ce qui est confirmé par les rapports OC/TC mesurés dans nos échantillons. Rappelons que les suies du régime $30\% F_{00}$ du moteur SaM146-1S17 n'ont pas été étudiées par NEXAFS, XPS et FTIR (cet échantillon n'apparaît donc pas dans la figure 5.18), mais son rapport OC/TC est de 78% (cf. table 5.1), très proche de celui de la suie CAST3 égal à $87\% F_{00}$. En comparant les rapports OC/TC des suies (SaM146-1S17 et CAST) avec ρ , \hat{d}_p et \hat{l}_c , nous constatons également que la teneur en OC n'est corrélée ni à la taille, ni à la masse volumique des particules primaires, ni à la longueur des cristallites. Les suies peuvent donc avoir une texture interne bien ordonnée avec un rapport OC/TC élevé. Cependant, l'inverse n'est peut-être pas être vrai : lorsque les particules primaires ont une texture très désordonnée, elles ont probablement un rapport OC/TC élevé, comme cela a été observé pour CAST3.

5.6. Conclusion

Les suies aéronautiques se présentent sous la forme d'agrégats fractals ($1.7 \leq D_f \leq 1.9$) composés de petites particules primaires ($12 \leq \hat{d}_p(\text{nm}) \leq 13.8$), constituées des petites cristallites ($2.5 \leq \hat{l}_c(\text{nm}) \leq 3.7$) graphitiques et défectueuses, arrangées concentriquement selon une structure « en pelure d'oignon » et une texture turbostratique. Le rapport OC/TC diminue fortement avec le régime de fonctionnement du moteur, passant de 78% (au régime moteur $30\% F_{00}$) à 12% (au régime moteur $100\% F_{00}$), alors qu'aucun changement structural n'est observé en MET et qu'apparaît une légère augmentation du diamètre des particules primaires. Ceci indique qu'un rapport OC/TC élevé n'a pas influence détectable sur la structure et la texture interne des particules primaires. Des HAP sont présents à la surface de tous les échantillons étudiés (30% , 70% et $100\% F_{00}$), mais ne sont pas détectés dans le volume. La spectroscopie IR indique que les molécules de HAP ne sont pas majoritaires dans

la phase organique (elles ne représentent que 32%, 19% et 23% pour les régimes moteurs respectifs 70% F_{00} , 85% F_{00} et 100% F_{00}), qui est dominée par des chaînes aliphatiques ayant une longueur maximale comprise entre 10 à 14 atomes de carbone, mais sont probablement plus courtes à cause des ramifications.

De même, les suies CAST se présentent également sous la forme d'agrégats fractals ($1.7 \leq D_f \leq 1.9$), constitués de particules primaires de plus grande taille ($24.7 \leq \hat{d}_p(\text{nm}) \leq 34.5$) que celles des suies SaM146-1S17, à l'exception de la suie CAST4 pour laquelle $\hat{d}_p(\text{nm}) = 14.1$, très proche des suies aéronautiques. Les suies CAST ont la même structure interne « en pelure d'oignon » que les suies SaM146-1S17, à l'exception de la suie CAST3 qui est très désordonnée. La longueur des cristallites est plus courte ($1.9 \leq \hat{l}_c(\text{nm}) \leq 2.1$) que pour les suies d'avion et la masse volumique estimée des suies CAST est aussi légèrement inférieure à celle des suies d'avion. Leur rapport OC/TC, qui est en relation avec les variations de la richesse globale de la flamme ϕ , s'étend sur une large gamme (4-87 %).

Les suies CAST1 et CAST4, générées avec une flamme de richesse globale $\phi \approx 1$, ont des propriétés structurales et chimiques très proches de celles des suies d'avion. Cela est en accord avec le fait que les turboréacteurs fonctionnent dans des conditions de mélange pauvre en carburant. Presque aucune molécule HAP n'est détectée dans le volume de ces suies, mais seulement à leur surface, comme c'est le cas pour les suies aéronautiques.

Au contraire, les suies CAST2 et CAST3, générées dans des conditions de flamme riche en carburant, présentent une forte concentration de molécules de HAP dans leur volume (18% et 32% du carbone total, pour CAST2 et CAST3). Elles ont également un rapport OC/TC plus élevé, en accord avec la relation attendue entre augmentation de concentration de molécules HAP et augmentation du contenu organique OC.

La spectroscopie IR indique que les composés aromatiques sont légèrement prédominants dans la phase organique des échantillons CAST2 et CAST3 générés dans des conditions riches en carburant (la proportion en CH aromatique est de 52% et 55% dans CAST2 et CAST3) mais sont minoritaires pour CAST1 et CAST4 (la proportion en CH aromatique est de 39% et 40% dans CAST1 et CAST4). C'est donc dans CAST1 que la proportion d'aromatiques est la plus basse (39%), mais elle reste cependant plus élevée que dans les suies d'avion. Dans les suies CAST, le reste de la phase organique est constitué des

chaînes aliphatiques de longueur maximale égale à environ 6-7 atomes, plus courtes que dans les suies d'avion (10-14 atomes). Les études par XPS montrent que la surface des échantillons CAST1 et CAST4 a une concentration en carbone sp^3 très proche de celle des suies d'avion (33% pour CAST1 et 28% pour CAST4 et 36% pour les suies d'avion). Enfin, tous les échantillons de suie étudiés sont faiblement oxydés.

En conclusion, la suie CAST4, produite par une flamme de richesse globale $\phi \approx 1$ et un débit de dilution de carburant de 200 ml/min, présente à l'échelle nanométrique des propriétés physiques et chimiques proches de celles des suies émises par le turboréacteur SaM146-1S17. Les seules différences concernent une longueur des cristallites plus faible et des chaînes d'alcane de la phase organique plus courtes. La suie CAST4 générée en laboratoire peut donc être considérée comme un très bon analogue des suies aéronautiques, en particulier pour le régime de croisière 70% F_{00} qui correspond à la phase de vol pendant laquelle les suies sont émises dans la haute troposphère / basse stratosphère.

Chapitre 6. Réactivité des particules de suie à un plasma d'oxygène et à la vapeur d'eau

Le vieillissement des particules de suie dans l'atmosphère peut modifier leur morphologie, leur taille, leur structure, leur composition chimique, leurs propriétés hygroscopiques et leurs propriétés optiques [Zhang R., 2008 ; Knauer M., 2009 ; Liu Y., 2010]. Ce vieillissement se produit notamment par réaction des suies avec des espèces atmosphériques radicalaires ou moléculaires, comme OH, O₂, O₃, H₂O et NO_x, etc. De nombreuses études ont porté sur l'oxydation des particules de suie par l'ozone, du fait de l'importance de cette molécule en chimie atmosphérique. Par exemple, [Brooks S.D., 2014] ont montré que l'exposition à l'ozone de suies de carbone (noir de lampe) conduit à la formation d'espèces oxygénées (carboxyle, hydroxyles, alcools) facilitant la nucléation de la glace. De même, [Liu Y., 2010] ont montré que l'exposition à l'ozone de suies Printex U, analogue de suies diesel conduit à la formation d'espèces oxygénées qui augmentent leur hygroscopicité. Ils ont également observé une diminution du diamètre des particules primaires. [Zelenay V., 2011] ont montré que l'oxydation par l'ozone de suies générées par un générateur miniCAST est augmentée par la lumière UV-A et visible. Cette oxydation rend, cette fois, la surface moins hydrophile. Cela démontre aussi l'importance de la photochimie dans ces réactions. [Rojas L., 2015] ont mené des études sur l'interaction des radicaux OH avec le coronène, considéré comme modèle des plans constituant les particules primaires de suie. Ils ont montré une préférence de l'adsorption des radicaux OH sur les bords du coronène. OH induit un moment dipolaire qui favorise l'adsorption d'eau, transformant le coronène hydroxylé en une entité hygroscopique. [Oubal M., 2013] ont modélisé l'interaction de différents oxydants atmosphériques comme O₂, H₂O, O₃ et O sur des plans de graphène, modèle des particules de suie. Leurs simulations montrent que la présence des défauts – notamment de lacunes – permet l'adsorption facile de l'oxygène atomique et de l'ozone. La présence des telles liaisons allongées ou pendantes favorisent aussi l'adsorption d'H₂O et O₂.

Les particules de suie représentent aussi un risque pour la santé. [Antiñolo M., 2015] ont montré que l'oxydation par l'ozone de particules de suie augmente leur activité redox vis-à-vis de molécules biologiques telles que le glutathion et l'ascorbate. Cet effet est attribué à

l'augmentation des espèces oxygénées (quinones, carbonyles, etc.) formées par réaction avec l'ozone des espèces HAP et du carbone graphitique à la surface des suies. Cela démontre que le vieillissement chimique des suies par l'ozone peut augmenter leur toxicité.

Le vieillissement des particules de suie d'origine aéronautique est peu connu. Préalablement aux études d'oxydation et d'interaction avec l'eau que nous projetons de mener sur les suies du moteur SaM146-1S17, nous avons cherché à développer notre méthodologie sur des suies (1) produites par miniCAST et (2) sur des suies commerciales de type « black carbon » (Arteck), appelées par la suite « BC », qui se présentent sous forme de poudre. Nous disposons de ces suies BC en grande quantité, ce qui nous a permis de les utiliser pour tester notre méthodologie de travail. Nous présentons dans ce chapitre l'étude par XPS de l'oxydation de la surface des suies exposées soit à un plasma d'oxygène, soit à de la vapeur d'eau. La réaction avec la vapeur d'eau est intéressante car elle est émise en quantité importante par le turboréacteur, et sa réaction avec les suies peut entraîner un changement de leurs propriétés physiques et chimiques au moment même de leur émission.

6.1. Oxydation par plasma d'oxygène

Nous avons généré un plasma d'oxygène avec une source atomique Gen2 Tectra (figure 6.1) à résonance cyclotronique électronique (ECR) installée sur l'expérience SUMO du CINaM. Une décharge micro-onde de 180 Watts à 2.45 GHz est guidée vers une chambre où le gaz est ionisé par la décharge. Des aimants permanents entourent la chambre et génèrent un champ magnétique quadripolaire qui produit la résonance cyclotron des électrons du gaz ionisé, augmentant l'efficacité de la décharge pour la formation du plasma. De l'oxygène ultrapur (Alphagaz N5) est injecté dans la chambre à ionisation, qui est fermée par une plaque en alumine percée ayant pour objet d'inhiber l'émission d'ion et de thermaliser les espèces neutres émises par le plasma, par collisions multiples. Deux plaques déflectrices d'ion, placées en sortie de la chambre, permettent de supprimer complètement les ions éventuellement présents dans le faisceau d'atomes émis par la source. Durant le fonctionnement de la source, la pression de la chambre dans laquelle est placé l'échantillon est égale à $5.2 \cdot 10^{-7}$ torr (pression de base avant allumage de la source : $5 \cdot 10^{-10}$ torr). Parce que la réaction principale dans la source est la dissociation d' O_2 en $O + O$, éventuellement

suivie de la formation d'ozone par la recombinaison O_2+O , les espèces neutres présentes dans le faisceau sont essentiellement O_2 , O et O_3 .



Figure 6.1. Source plasma Tectra, Gen2.

Les expériences XPS ont été réalisées après exposition au plasma (figure 2.18), à l'aide de la source de rayon X Mg K α à 1253.6 eV. Les spectres de survol sont acquis avec une énergie de passage de 50 eV tandis que les spectres de niveaux de cœur d'oxygène O1s et de carbone C1s sont mesurés avec une énergie de passage de 20 eV.

Le graphite HOPG a été utilisé comme référence. Il est fraîchement clivé avant introduction dans le dispositif expérimental, puis chauffé à 800°C sous ultravide afin de retirer toute contamination, ce qui est vérifié sur le spectre XPS où la contribution O1s est négligeable. Les suies BC ont été dispersées dans un volume d'eau distillée ; quelques gouttes de la solution sont déposées directement sur le porte-échantillon en tungstène, permettant d'obtenir un film épais de BC après évaporation de l'eau. Le graphite et le film de BC ont été exposés au faisceau émis par la source plasma pendant 2 heures, sous ultravide et à température ambiante. L'échantillon de suie miniCAST, généré au point CAST4, le plus proche des suies du moteur SaM146-1S17, a été exposé au cours de trois cycles consécutifs d'1 h (total 3h), sous ultravide et à température ambiante, le temps nécessaire pour arriver à la saturation du processus, jusqu'à ce que le pic XPS O1s n'augmente plus malgré l'exposition à la source plasma.

6.1.1. XPS au seuil du carbone

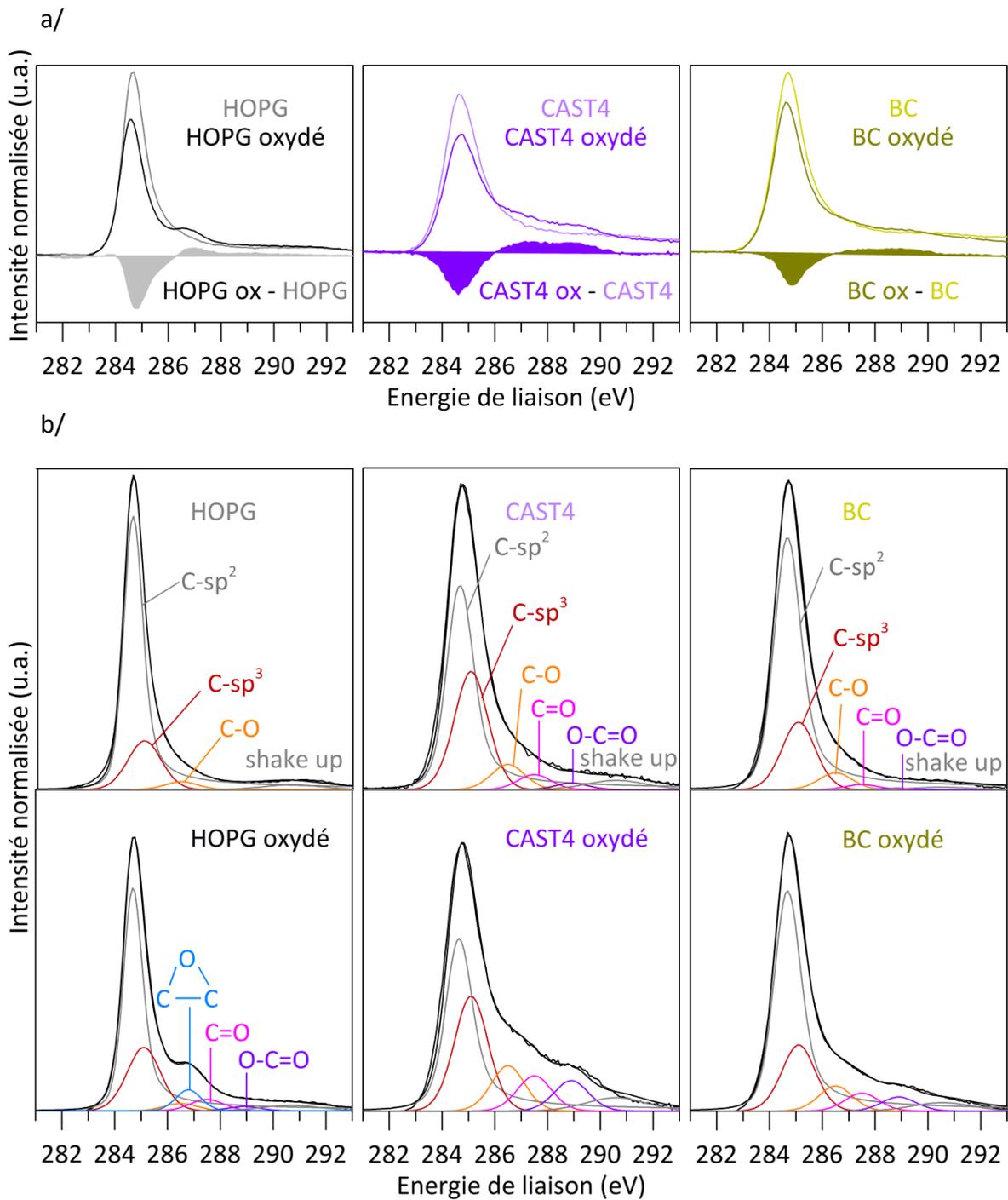


Figure 6.2. a) Spectres XPS au seuil du carbone C1s des échantillons HOPG, CAST4 et BC avant et après exposition au plasma d'oxygène. Au bas des spectres apparaît la différence arithmétique entre le spectre de l'échantillon oxydé et celui de l'échantillon avant oxydation. b) Déconvolution spectrale.

La figure 6.2 présente les spectres XPS C1s des échantillons de graphite, CAST4 et BC avant (ligne claire) et après (ligne foncée) exposition au plasma d'oxygène. Pour le graphite, l'oxydation conduit à une diminution de la bande graphitique à 284.7 eV au profit de l'apparition de bandes d'oxydes de carbone entre 286.5-290 eV, dont la composante la plus intense à 286.7 eV est bien mise en valeur par la différence arithmétique entre les spectres avant/après exposition. De même, les échantillons CAST4 et BC présentent une diminution de la partie graphitique ainsi qu'une augmentation des contributions des carbones oxydés, également bien mise en valeur sur les spectres différence avant/après exposition.

La déconvolution spectrale est présentée figure 6.2b. Le spectre du graphite est composé d'un pic à 284.7 eV associé au carbone graphitique C-sp², et simulé par une fonction Doniac-Sunjic (FWMH = 0.9 eV, paramètre d'asymétrie = 0.08), et d'un pic satellite à 291 eV (FWMH = 2 eV) qui correspond à l'excitation par le photoélectron d'un électron de valence π vers l'état π^* ; c'est une transition multiélectronique dans l'état excité, ou « shake-up ». On observe également deux pics de faible intensité, l'un à 285.1 eV C-sp³, associé à des défauts où des atomes de carbone ont un caractère sp³ et/ou à des espèces moléculaires de type aliphatique, et simulés avec une gaussienne (FWMH = 1.5 eV), l'autre, à 286.5 eV correspond au carbone lié à l'oxygène par une liaison simple C-O attribué aux fonctions éthers, également simulé à l'aide d'une gaussienne (FWMH = 1.5 eV). L'oxydation fait apparaître un pic à 287.5 eV qui correspond à des fonctions carbonyle C=O, un pic à 288.9 eV (FWMH = 1.5 eV) correspondant à des fonctions carboxyles O-C=O ainsi qu'un pic à 286.6 eV (FWMH = 1 eV) à l'origine de l'épaule observé sur le spectre du graphite oxydé. Ce pic est également observé dans le graphène oxydé [Ganguly A., 2011 ; Vinogradov N.A., 2011] et le graphite oxydé [Barinov A., 2009a]; il est assigné aux ponts époxydes C-O-C.

Les spectres de CAST4 et BC avant exposition au plasma sont déconvolués en six contributions. Le pic principal correspond au carbone C-sp² à 284.7 eV (FWMH = 1.1 eV), élargi par rapport au graphite, ce qui est relié à la présence d'atomes de carbone dans une configuration sp² mais non graphitique, tels que des fragments moléculaires insaturés et/ou des défauts. Nous trouvons ensuite un pic de carbone C-sp³ (285.1 eV, FWHM = 1.5), le pic de shake-up à 291 eV (FWHM = 2 eV), ainsi que trois pics relatifs aux fonctions oxygénées C-O à 286.5 eV (FWHM = 1.5 eV), C=O à 287.5 eV (FWHM = 1.5 eV), et O-C=O à 288.9 (FWHM = 1.5 eV). Après exposition au plasma d'oxygène, les contributions de ces fonctions oxygénées

augmentent en intensité, mais les ponts époxydes ne sont pas clairement observés, comme dans le cas du graphite. [Barinov A., 2009a] ont exposé à un plasma d'oxygène (produit avec une source identique) un échantillon de graphite HOPG et un autre bombardé préalablement par un faisceau d'ion argon. Dans le cas du graphite, l'oxydation produit des époxydes, mais pas dans le cas du graphite bombardé, car les atomes d'oxygène viennent combler les lacunes et produisent préférentiellement des éthers C-O et des carbonyles C=O plutôt que des ponts époxydes. Ces résultats sont confirmés par nos observations sur le graphite HOPG, et expliquent l'absence des époxydes dans le cas des particules de suie CAST4, qui sont composées des cristallites graphitiques avec des défauts.

6.1.2. XPS au seuil de l'oxygène

Les spectres XPS O1s avant et après exposition au plasma d'oxygène, ainsi que leur déconvolution, sont présentés figure 6.3a. Comme attendu, l'oxydation fait augmenter l'intensité des bandes O1s. Cette augmentation est quantifiée par le pourcentage d'oxygène atomique égal au rapport d'aire du pic d'oxygène sur la somme des aires des pics d'oxygène et de carbone :

$$[O] = O/(O + C) \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Le graphite est initialement peu oxydé après clivage et chauffage ; il présente un taux d'oxygène de 1.3 at.%. Le spectre se décompose en un pic à 533.3 eV (FWHM = 1.5 eV) correspondant aux fonctions éthers C-O ; un second pic à 534.7 eV (FWHM = 1.5 eV) correspondant aux fonctions hydroxyles -OH, et finalement quelques traces d'eau à 536.5 eV (FWHM = 1.5 eV). Après oxydation, un nouveau pic apparaît à 532.2 eV (FWHM = 1.5 eV) correspondant à la fois aux groupes carbonyles et carboxyles (C=O) et aux fonctions époxydes C-O-C [Barinov A., 2009a ; Ganguly A., 2011], ainsi qu'un pic à 530.9 eV (FWHM = 1.5 eV), de faible intensité, correspondant aux fonctions carbonyles et carboxyles conjuguées, comme par exemple dans les quinones. Les concentrations de chacune de ces espèces avant et après oxydation sont présentées dans la figure 6.3b. Les concentrations sont déduites à partir de l'aire de chacun des pics correspondants et sont rapportés à l'aire totale des pics O et C. Avant oxydation, les fonctions qui dominant sont les éthers (0.75 at.%) puis les fonctions hydroxyles (0.5 at.%). Après oxydation, les éthers restent dominants (4.9

at.%), puis nous trouvons les fonctions hydroxyles (2.1 at.%), époxydes (2.7 at.%), carbonyles et carboxyles (3.2 at.%) et quelques traces des fonctions C=O conjugués (0.5 at.%).

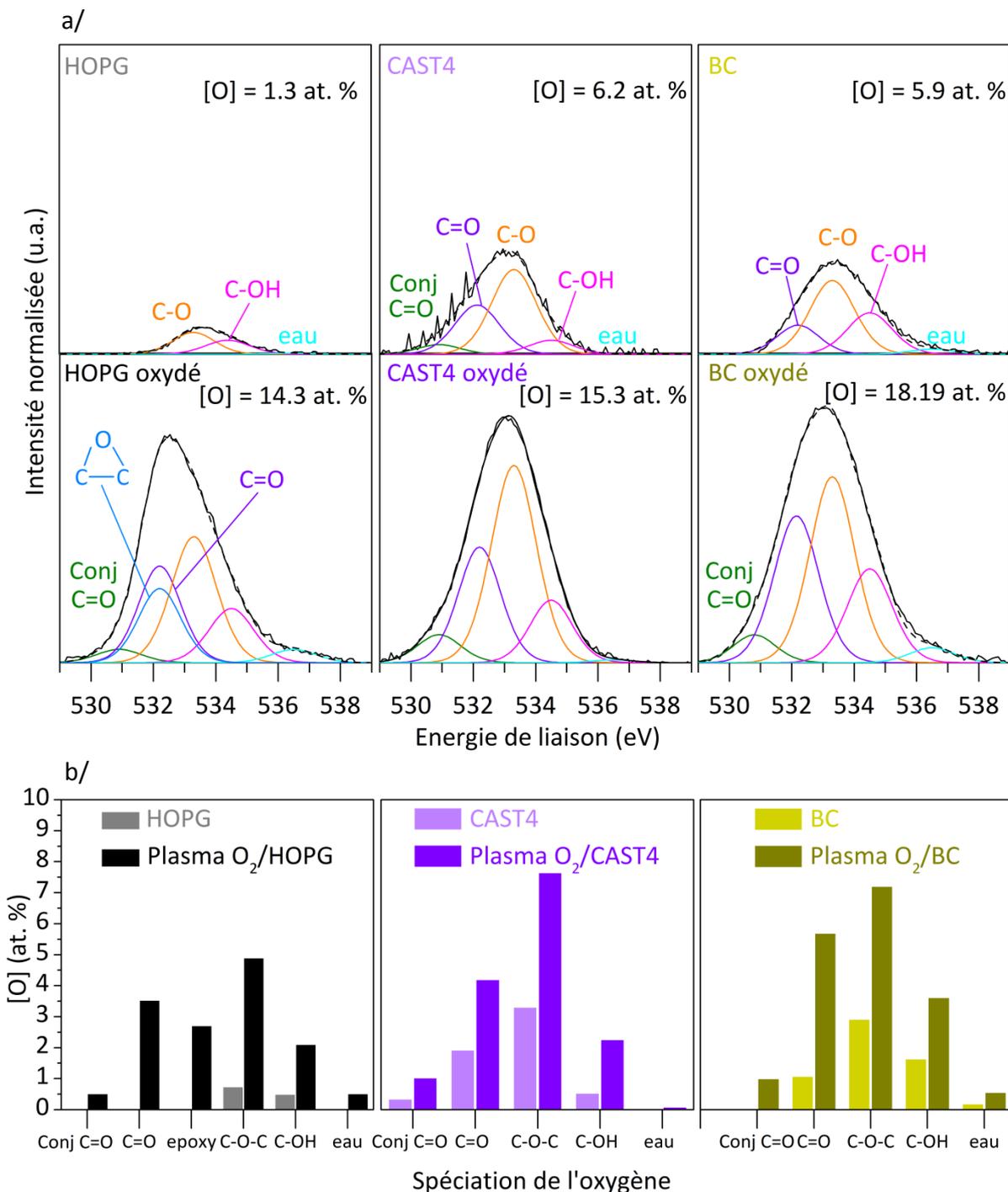


Figure 6.3. a) Déconvolution spectrale de la bande d'oxygène O1s pour les trois échantillons avant et après leur exposition au plasma d'oxygène. b) Contribution des composantes oxydées rapportées à l'intensité totale de la bande O1s pour chaque échantillon avant et après exposition au plasma d'oxygène, en % de la quantité de carbone.

Les bandes O1s des échantillons CAST4 et BC avant oxydation sont déconvoluées avec les mêmes contributions que pour le graphite oxydé, c'est-à-dire des fonctions éthers C-O, hydroxyles -OH, carbonyles et carboxyles C=O, de l'eau, et des fonctions C=O conjuguées. L'oxydation ne change pas la nature de ces contributions, mais augmente leur intensité. L'échantillon CAST4 présente un taux d'oxygène atomique de 6.2 at.%, qui augmente à 15.3 at.% après oxydation. Les fonctions éthers sont dominantes (7.6 at.%), suivies des fonctions carboxyles et carbonyles (4.2 at.%). Les groupes hydroxyles et C=O conjugués sont minoritaires (2.2 at.% et 1.1 at.%). Pour les suies BC, le taux d'oxygène initial est de 5.9 at.%, et augmente à 18.2 at.% après oxydation. Les fonctions éthers sont dominantes (7.2 at.%), suivies des fonctions carboxyles et carbonyles (5.7 at.%), des hydroxyles (3.6 at.%) et de petites quantités de C=O conjuguées (1 at.%).

En résumé, l'exposition du graphite, des suies CAST4 et BC au plasma d'oxygène provoque leur oxydation. Après cette exposition, les fonctions éthers sont les espèces dominantes, les hydroxyles et les carboxyles sont les espèces intermédiaires, et les C=O conjugués sont les espèces minoritaires. Dans le cas du graphite, cette exposition au plasma produit des fonctions époxydes, en teneur intermédiaire par rapport aux autres fonctions oxygénées.

Nous avons également remarqué que l'oxydation n'est pas stable dans le temps. La figure 6.4 montre l'évolution du taux d'oxygène en fonction du temps pour le graphite HOPG et la suie BC après une oxydation initiale de 2h. Deux études ont été faites : l'une où le tube à RX fonctionne en continu (figure 6.4a), l'autre dans laquelle le tube RX est arrêté entre deux acquisitions de spectre (figure 6.4b).

Les constantes d'ajustement linéaire indiquées sur les figures 6.4a et 6.4b montrent que le taux d'oxydation diminue avec le temps, et plus fortement avec l'irradiation X qui joue donc un rôle dans cette désoxydation. Ceci peut être expliqué par le fait que les RX ont une énergie dépassant très largement le seuil requis pour la photolyse des liaisons oxygénées. En effet, cette énergie est de 0.7 eV pour les hydroxyles, de 1.9-2.1 eV pour les éthers et de 3-4 eV pour les fonctions carboxyles et carbonyles [Nia Z.-K., 2017]. Nous remarquons néanmoins que l'oxydation n'est pas stable avec le temps même en l'absence d'irradiation X, observation pour laquelle nous n'avons actuellement pas d'explication. Nos données expérimentales permettent d'estimer une durée de vie de l'oxydation des particules de suie de ~10 jours sous irradiation continue de RX, et de ~41 jours en l'absence de RX.

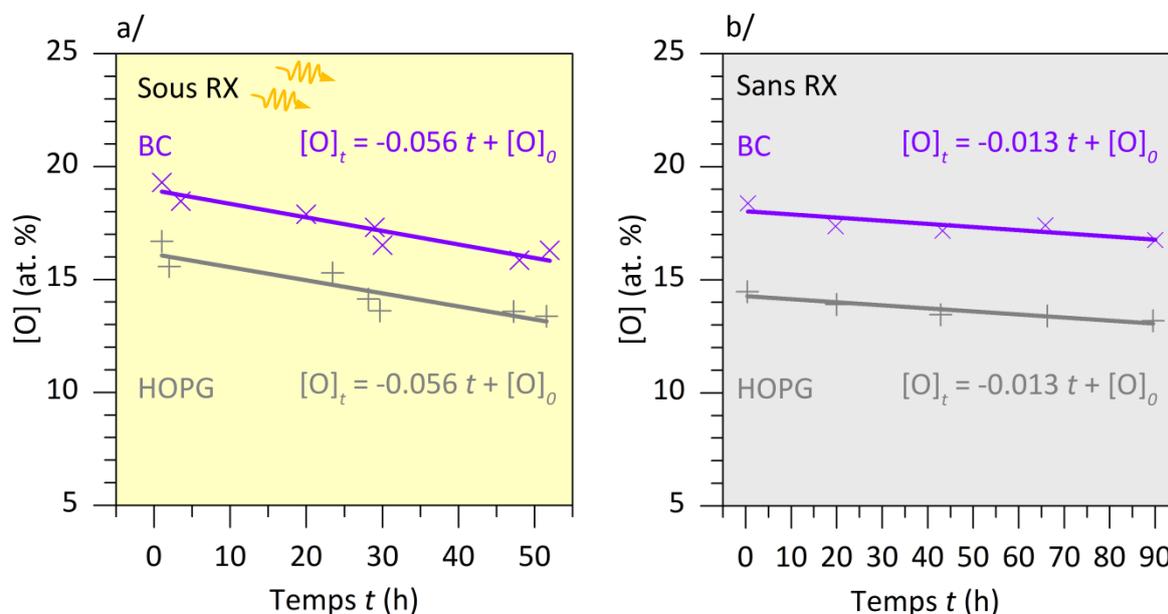


Figure 6.4. Évolution temporelle du taux d'oxygène atomique du graphite et du BC exposés au plasma d'oxygène a) sous irradiation continue de RX, b) sans irradiation de RX. Les expressions de la cinétique d'évolution de [O] sont obtenues par ajustement linéaire des mesures.

6.2. Oxydation par la vapeur d'eau

Deux échantillons de suies produites par miniCAST (CAST1, CAST3) ont été sélectionnés pour ces expériences d'exposition à la vapeur d'eau. Ces deux échantillons ont des propriétés physiques et chimiques très différentes, les suies CAST1 présentant plus de similarité avec les suies aéronautiques que CAST3. Les mesures thermo-optiques réalisées à l'IRSN (Saclay) montrent que CAST1 est un échantillon contenant très peu de matière organique (rapport OC/TC = 4%) alors que CAST3 en contient beaucoup (OC/TC = 87%). Il est couramment admis que le contenu organique influence les propriétés hydrophiles de la surface de la suie ; cela devrait donc se manifester par des interactions très différentes avec l'eau.

6.2.1. XPS au seuil du carbone

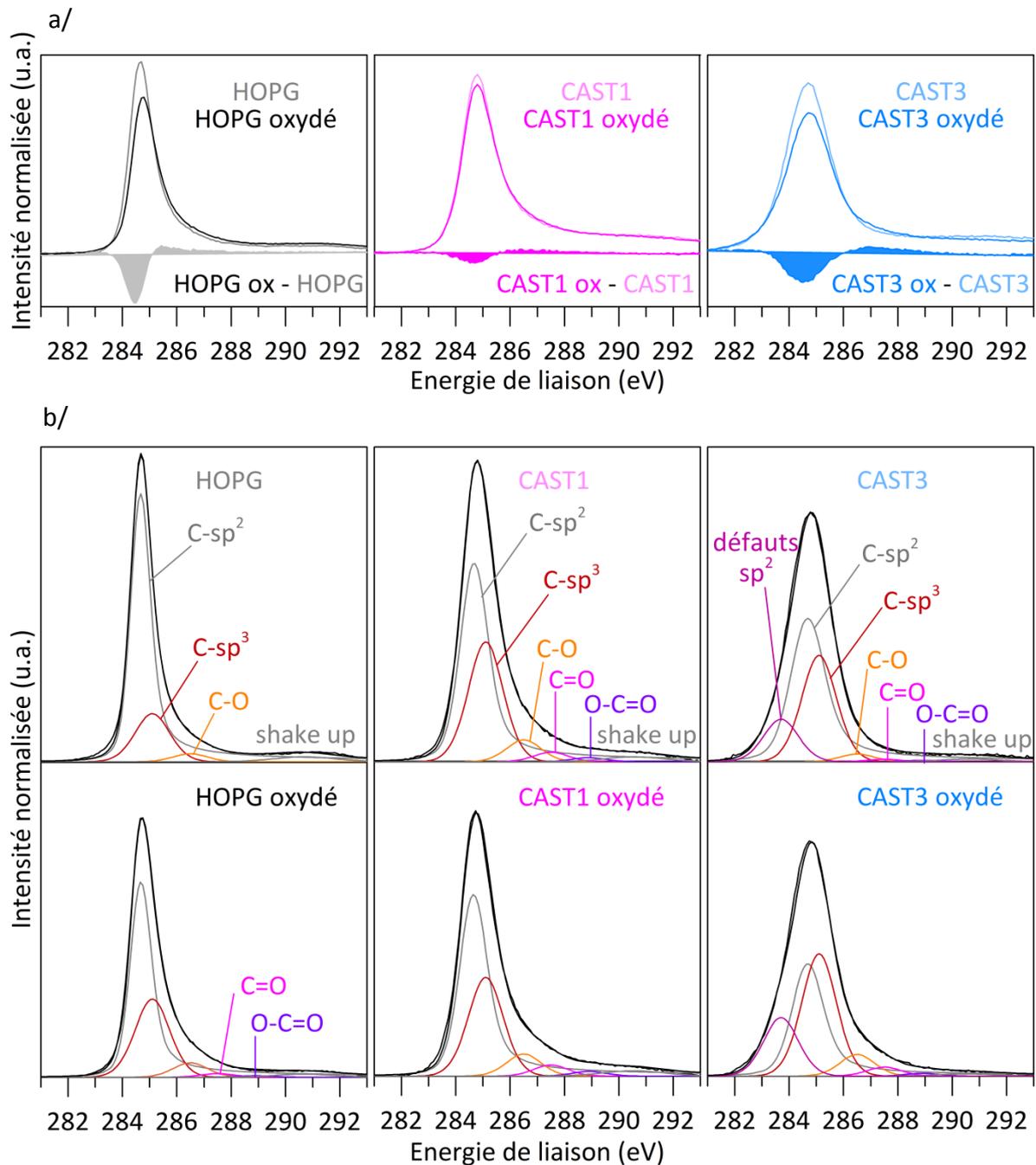


Figure 6.5. a) Comparaison des spectres XPS au seuil du carbone C1s des échantillons (HOPG, CAST1 et CAST3) avant et après exposition à la vapeur d'eau. En bas des spectres apparaît la différence arithmétique entre le spectre de l'échantillon oxydé et celui de l'échantillon tel quel. b) Déconvolution spectrale.

Nous avons étudié ces échantillons à température ambiante, dans un premier temps après exposition à des pressions partielles de vapeur d'eau de l'ordre $7.5 \cdot 10^{-7}$ torr – correspondant à une sous-saturation de l'ordre de $\sim 4 \cdot 10^{-8}$ ($P_{H_2O}^0 = 17.55$ torr à 20°C) – pour des durées de l'ordre de 30 minutes, sans observer de changement au seuil du pic d'oxygène. Le coefficient de collage de l'eau sur la surface des suies CAST est donc très faible dans ces conditions. Afin d'augmenter le taux de réaction, nous avons réalisé – dans le sas d'introduction rapide de SUMO – des expositions à des pressions partielles d'eau de l'ordre 11 torr à température ambiante. Trois cycles d'exposition ont été effectués : 30 min, 1h 30 min et 2h. Après ces 4 h d'exposition, la saturation du pic XPS O1s est atteinte : la surface des échantillons CAST ne s'oxyde plus. Nous avons procédé aux mêmes expériences avec le graphite HOPG.

La figure 6.5a présente les spectres XPS au seuil du carbone C1s avant (ligne claire) et après (ligne foncée) exposition à la vapeur d'eau pour les échantillons HOPG, CAST1 et CAST3. Les différences entre avant/après oxydation sont présentées, ainsi que les déconvolutions spectrales (figure 6.5b). Le graphite HOPG est simulé par une contribution graphitique C-sp², une contribution d'atomes de carbone aliphatiques/défauts C-sp³, un peu d'oxydation sous forme d'éthers C-O, et un pic de shake-up. Après l'exposition à la vapeur d'eau, et comme déjà observé lors de l'exposition au plasma O₂, le spectre différence montre bien que la contribution graphitique diminue et que la contribution C-O augmente.

Signalons que la présence de faibles contributions de carbonyle C=O et carboxyle O-C=O améliore les ajustements. Contrairement à l'oxydation par plasma d'oxygène du graphite HOPG, nous n'observons pas de fonctions époxydes. En effet, lorsque les molécules d'eau réagissent avec la surface du graphite contenant des défauts, elles se dissocient en OH et H [Allouche A., 2007 ; Cabrera-Sanfeliix P., 2007 ; Xu Z., 2014] alors que les molécules d'ozone se dissocient en O₂ et O [Lee G., 2009]. Dans le cas de l'oxydation par l'ozone, c'est la présence de l'oxygène atomique qui donne naissance aux fonctions époxydes.

Les spectres des échantillons CAST1 et CAST3 sont formés d'une contribution graphitique C-sp² élargie par rapport au graphite, d'un pic de carbone C-sp³ associé à des défauts et/ou du carbone aliphatique, d'un pic de shake-up et de la contribution des trois groupements C-O, C=O et O=C-O, qui augmente après exposition à la vapeur d'eau. L'échantillon CAST3 présente également une asymétrie du côté des basses énergies, qui est simulée par une

gaussienne à 283.6 eV et qui n'évolue pas avec l'exposition à la vapeur d'eau. [Blume R., 2014] assignent cette contribution à des défauts dans la structure du graphène, sans toutefois en préciser la nature. [Barinov A., 2007 ; Barinov A., 2009a ; Barinov A., 2009b] l'ont également observé sur des nanotubes, et l'ont assigné à l'aide de calculs DFT à la présence de défauts structuraux, notamment aux atomes de bord. [Susi T., 2014], ont également montré que les valeurs calculées de l'énergie de liaison du carbone 1s pour différents défauts intrinsèques (lacunes, défauts Stone-Wales) sont inférieures à l'énergie C1s du graphène parfait. Ce pic à basse énergie est donc associé aux atomes de carbone en configuration sp^2 défectueuse. Rappelons que l'image METHR du CAST3 (cf. figure 5.4) montre un très fort désordre de la structure interne des particules primaires. Les cristallites sont également très petites par rapport à celles des échantillons CAST1 et CAST4, ce qui augmente la contribution des atomes de carbone de bord et donc l'intensité de ce pic.

6.2.2. XPS au seuil de l'oxygène

La figure 6.6a présente la déconvolution spectrale de l'XPS O1s avant et après exposition à la vapeur d'eau. Le taux d'oxygène, déduit de l'équation 6.1, est indiqué sur chaque figure. Dans le cas du graphite, le taux d'oxygène après exposition à la vapeur d'eau est de 5.7 at.%, ce qui est très inférieur au taux d'oxygène de 14.3 at.% induit par le plasma d'oxygène. Les échantillons de suie CAST1 et CAST3 montrent un taux d'oxydation de 8.5 at.% et 12.9 at.%, qui restent néanmoins inférieurs aux 15.3 at.% et 18.2 at.% atteints avec le plasma d'oxygène.

Le plus fort taux d'oxydation de CAST3 après exposition à la vapeur d'eau indique qu'il est plus réactif que l'échantillon CAST1. Nous avons vu par spectroscopie NEXAFS (cf. figure 5.8 ; 5.9) que CAST3 présente plus de défauts et d'atomes de bord que CAST1, qui constituent autant de sites d'adsorption où les molécules d'eau peuvent s'adsorber et se dissocier ensuite en OH et H [Allouche A., 2007 ; Cabrera-Sanfeliix P., 2007 ; Xu Z., 2014].

En outre, la composante organique est plus abondante dans CAST3 (87%) que dans CAST1 (4%), et la réactivité de CAST3 peut alors être reliée à sa composante organique dans la mesure où cette dernière joue un rôle dans la réactivité des particules de suie. Par exemple, [Daly H.M., 2009] qui ont réalisé des études sur des particules de suie produites par combustion du kérosène, toluène et diesel, ont observé par spectroscopie infrarouge que

l'interaction avec O₃ conduit à la diminution de la composante organique de ces particules de suie, et à l'augmentation des espèces oxygénées. Ils ont relié la réactivité des particules de suie à leur teneur en carbone organique sur la base de ce constat.

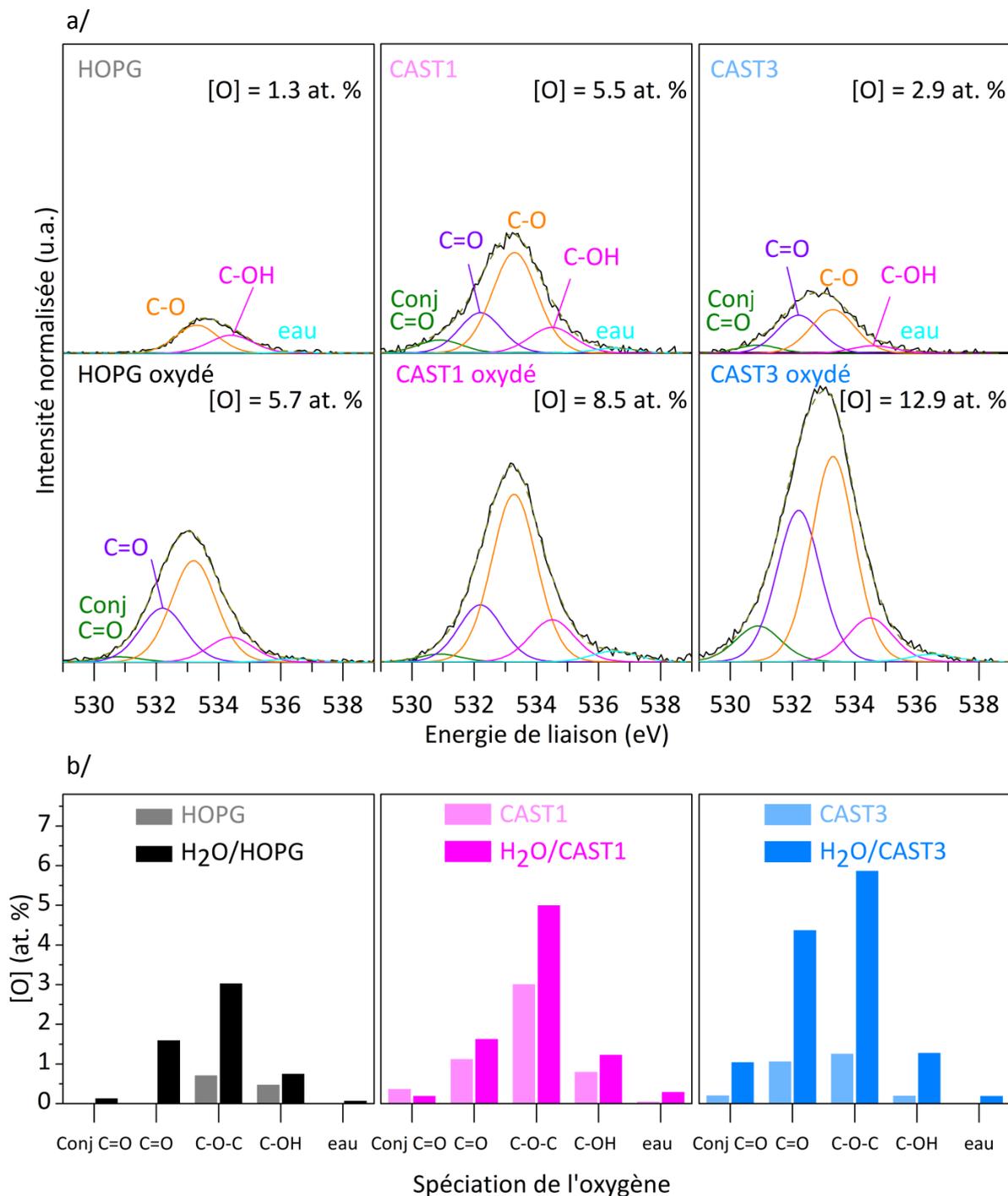


Figure 6.6. a) Déconvolution spectrale du pic d'oxygène O1s pour les trois échantillons étudiés avant et après leur exposition à la vapeur d'eau. b) Contribution des composantes oxydées rapportées à l'intensité totale de la bande O1s pour chaque échantillon.

La figure 6.6b montre la quantité de chacune des fonctions oxygénées présente avant/après oxydation dans les trois échantillons étudiés. Dans tous les cas, les fonctions éthers C-O dominent, suivies par les fonctions carbonyles C=O, puis les hydroxyles et les C=O conjugués. Cette oxydation reste stable dans le temps, contrairement à l'oxydation produite par le plasma d'oxygène, bien que l'oxydation par la vapeur d'eau ou par le plasma d'oxygène produise des fonctions oxygénées de même nature.

6.3. Conclusion

Pour conclure, ces expériences ont montré qu'à température ambiante et à pression de vapeur d'eau élevée, les particules de suie et le graphite sont réactifs vis-à-vis de l'eau, entraînant une oxydation irréversible. Cette oxydation sature après quatre heures d'exposition. La réactivité est plus importante pour les particules de suie CAST3 ayant une teneur en organique, en défauts et en atomes de bord plus grande que CAST1. Les particules de suie CAST4, BC et le graphite sont aussi réactifs à l'ozone, à température ambiante et dans les conditions de l'ultravide. Par contre, les produits de l'oxydation par plasma d'oxygène sont moins stables dans le temps, et cette instabilité est augmentée par l'exposition aux rayons X. Les fonctions oxygénées dominantes après oxydation, que ce soit par plasma d'oxygène ou par exposition à la vapeur d'eau, sont les éthers. Une différence a été cependant observée suite à l'exposition au plasma d'oxygène : des fonctions époxydes apparaissent sur le graphite et non pas sur les particules de suie, ce que nous relierions à la présence des défauts à la surface des particules de suie.

Conclusion et perspectives

Nous avons déterminé les caractéristiques physiques et chimiques de particules de suie émises par un turboréacteur SaM146-1S17 alimenté par du kérosène JET A-1, à des régimes de fonctionnement correspondant au cycle LTO et au régime particulier de croisière. Pour cela, nous avons mis en œuvre diverses techniques expérimentales permettant d'accéder à des informations structurales et chimiques à l'échelle moléculaire : microscopie électronique en transmission, spectroscopie d'absorption des rayons X et de photoémission, spectroscopie infrarouge. La microscopie électronique en transmission nous a permis de déterminer les caractéristiques de taille et de morphologie des agrégats de suie, d'établir les distributions de taille des particules primaires composant ces agrégats, et les distributions de taille des cristallites carbonées constituant les particules primaires. L'étude des caractéristiques microphysiques des particules de suie a été complétée par des investigations sur la structure des cristallites carbonées en diffraction électronique.

La composition chimique élémentaire des suies a été étudiée par XREDS, et la spéciation chimique du carbone et de l'oxygène a été affinée à l'aide de l'XPS. En NEXAFS, à l'aide des deux modes de détection PEY (surfactive) et TEY (volumique), nous avons pu obtenir des informations spécifiques sur les propriétés physico-chimiques de la surface et du volume des particules. Nous avons établi que les cristallites carbonées ont des caractéristiques structurales et chimiques différentes selon qu'elles sont en surface ou en volume des particules primaires. Ainsi, bien que leur taille soit similaire dans les deux cas, les cristallites de surface présentent une densité de défauts structuraux et un taux d'oxydation supérieurs à ceux des cristallites de volume. De même, la présence des composés organiques est spécifique aux cristallites de surface.

Les travaux expérimentaux que nous avons réalisés ont produit un ensemble de résultats qui comble en partie un manque de connaissances sur les caractéristiques et propriétés physico-chimiques des suies d'origine aéronautique. Cela permettra par exemple de mieux évaluer leur toxicité et leur capacité à condenser/nucléer la glace, et contribuera donc à une meilleure quantification de leur impact sur la santé humaine et le climat. Ces informations

peuvent être utilisées comme données d'entrée pour paramétrer/contraindre les modèles numériques qui simulent par exemple :

- leurs propriétés optiques et leur impact sur le bilan radiatif,
- leurs interactions avec les molécules de la phase gazeuse atmosphérique qui les environne, afin de comprendre leur processus de vieillissement dans l'atmosphère,
- leur capacité de condensation par rapport à l'eau, pour modéliser la formation des traînées de condensation à l'arrière des avions.

Collecter les suies d'un moteur d'avion est difficile et très coûteux, c'est pourquoi nous avons étudié la possibilité de produire en laboratoire des suies analogues aux suies aéronautiques. Pour cela, en collaboration avec L'IRSN, nous avons utilisé le brûleur miniCAST, un dispositif produisant des particules de suies de façon reproductible. Nous avons étudié les propriétés physico-chimiques de ces analogues pour quatre points de fonctionnement différents du brûleur miniCAST, et nous les avons comparées à celles des suies émises par le turboréacteur SaM146-1S17. Un point de fonctionnement du miniCAST (CAST4) – dans des conditions de flamme ($\phi \approx 1$) et un flux d'azote de dilution de 200 ml/min – permet de produire de bons analogues de laboratoire, semblables en de nombreux points aux suies aéronautiques étudiées (pour les régimes $> 30\% F_{00}$) et notamment celles émises pendant la phase de croisière durant laquelle les suies sont émises directement dans la haute troposphère/basse stratosphère.

Le fait de pouvoir produire des analogues de laboratoire, de façon simple, reproductible, en quantité souhaitée et à tout moment, ouvre de nouvelles perspectives pour une étude approfondie des émissions aéronautiques. Nous avons commencé à apporter une contribution à la compréhension de la réactivité des suies dans l'atmosphère, et plus particulièrement sur leur vieillissement chimique. C'est un phénomène très important qui modifie les propriétés physiques, chimiques et toxicologiques des suies. Nous avons étudié leur réactivité, à température ambiante, vis-à-vis de l'eau en phase gazeuse et de l'ozone. Les suies s'oxydent facilement, de façon stable et irréversible dans le cas de l'eau, alors que dans le cas de l'ozone cette oxydation est réversible.

Plusieurs perspectives peuvent être dégagées à la lumière de nos travaux. Il serait intéressant de comparer les caractéristiques et propriétés physico-chimiques des suies CAST avec celles émises par le turboréacteur à des faibles régimes, en particulier à $7\% F_{00}$

(« Idle »). En effet, c'est le régime le plus utilisé dans les zones aéroportuaires, où le personnel est exposé aux particules émises par les turboréacteurs. [Liati A., 2014 ; Vander Wal R.L., 2014] ont montré que les suies émises à ce régime sont très différentes de celles émises aux régimes plus élevés : elles sont structurellement moins ordonnées et ont une teneur en carbone organique importante. Les suies produites au point de fonctionnement CAST3, qui présentent ces caractéristiques, pourraient constituer d'éventuels bons analogues au régime « Idle ». Il serait également intéressant d'étendre cette étude à d'autres moteurs d'avion et à d'autres types de carburant. Le carburant, notamment, influence les propriétés physiques et chimiques des particules de suie [Vander Wal R.L. ; Schumann U., 2002 ; Timko M.T., 2010 ; Kinsey J.S., 2011 ; Lobo P., 2012 ; Huang C.H., 2013].

À l'aide de la spectroscopie infrarouge, nous avons pu quantifier la teneur en espèces aliphatiques et aromatiques de la phase organique composant les suies du moteur SaM146-1S17 et des suies CAST, et estimer la longueur des chaînes aliphatiques. Cependant, nous n'avons pas encore d'informations précises sur la nature de ces molécules. Une technique très intéressante pour l'identification et la quantification des molécules organiques est la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) [Dandajeh H.A., 2017]. Suite à mon travail de thèse, des expériences CG-MS vont être réalisées en collaboration avec le laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM, UMR 7345, Marseille), les résultats GC-MS pourront être comparés avec les expériences récentes de désorption-ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse, menées dans le cadre de MERMOSE sur les suies du moteur SaM146-1S17 et les suies CAST au laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM UMR 8523, Lille) [Irimiea C., 2017].

Concernant la réactivité des suies avec la phase gazeuse environnante, il sera intéressant de compléter les études préliminaires réalisées par XPS sur les suies exposées à la source plasma et à la vapeur d'eau, notamment par FTIR pour encore mieux décrire les processus d'oxydation et par METHR pour suivre d'éventuelles modifications structurales. Il sera intéressant de poursuivre ce type d'étude avec le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂) par exemple, qui sont des molécules polluantes présentes dans l'atmosphère et qui peuvent réagir avec les suies. Il sera aussi intéressant d'étudier l'influence du rayonnement UV sur la structure physico-chimique des suies et leur réactivité de surface. En

effet, [Brigante M., 2008 ; Monge M.E., 2010] ont montré que la photochimie des particules de suie ou des molécules HAP sous rayonnement UV, peut améliorer de manière persistante leur réactivité avec NO_2 , qui est converti en NO et HONO . Cela indique que la photoréactivité des particules de suie peut représenter une voie dans la chimie atmosphérique.

Afin de comprendre les facteurs clés qui gouvernent la condensation et la croissance de glace sur les suies, il faudra étudier en détail la cinétique et la thermodynamique de condensation/croissance de glace en relation avec les spécificités structurales et chimiques de surface et de volume des particules. Ceci permettra d'identifier la nature chimique des sites préférentiels d'interaction, de quantifier leur densité pour caractériser le degré d'hydrophilicité des suies. Pour cela, il faut pouvoir refroidir l'échantillon de suie aux basses températures nécessaires à la formation de la glace ($< 150 \text{ K}$ sous ultravide). Or, les premiers tests réalisés au cours de ce travail, qui ne sont pas présentés dans le manuscrit, ont montré que les films de suie CAST déposés sur silicium sont trop épais (quelques microns) pour que la température du cryostat soit transmise à toute l'épaisseur du film sans gradient de température. Nous avons parfois observé des écarts de 60 K entre le substrat de silicium et la surface du film de suie. Des dépôts plus fins de suies CAST sont maintenant en cours d'étude. Une fois ce problème résolu, nous pourrons étudier les mécanismes de croissance de glace sur des films de suie par spectroscopies de surface (XPS, NEXAFS) et de volume (FTIR, Raman).

Liste des tables

Table 1.1. Caractéristiques du JET A-1 utilisé lors du projet MERMOSE [Delhaye D., 2017].	17
Table 2.1. Fiche technique du turboréacteur SaM146-1S17.	20
Table 3.1. Valeurs des paramètres d_{gg} , d_g et σ_g caractérisant la distribution de diamètre de giration des agrégats émis par le turboréacteur à différents régimes, et leur dimension fractale D_f .	45
Table 3.2. Valeurs des paramètres d_{pg} , d_p et σ_g caractérisant la distribution de diamètre des particules primaires en fonction du régime du moteur SaM146-1S17.	48
Table 3.3. Valeurs des paramètres l_{cg} , \hat{l}_c et σ_g caractérisant la distribution de longueur des cristallites constituant les particules primaires, en fonction du régime du moteur SaM146-1S17.	54
Table 3.4. Valeur des distances inter-réticulaires d_{hkl} , de la longueur de liaison entre atomes de carbone l_{C-C} et de la masse volumique ρ des particules de suies émises par le turboréacteur SaM146-1S17, et du graphite.	57
Table 3.5. Composition chimique élémentaire moyenne des particules de suie émises à différents régimes de fonctionnement du turboréacteur SaM146-1S17.	62
Table 3.6. Enrichissement de la surface des particules de suie en espèces oxydées et en défauts structuraux par rapport au volume.	70
Table 3.7. Concentrations relatives de chacun des éléments présents dans les particules de suie émises à des différents régimes de fonctionnement du moteur SaM146-1S17.	73
Table 4.1. Valeurs des grandeurs caractérisant les particules émises par le foyer tubulaire aux différents régimes de fonctionnement.	78
Table 4.2. Valeurs des distances inter-réticulaires d_{hkl} , de la longueur de liaison entre atomes de carbone l_{C-C} et de la masse volumique ρ des particules de suies émises par le foyer tubulaire.	87
Table 4.3. Récapitulatif des grandeurs microphysiques établies pour les régimes (71% F_{00} et croisière) du foyer tubulaire et du régime 70% F_{00} du moteur SaM146-1S17.	88
Table 4.4. Composition chimique élémentaire moyenne des particules de suie émises à différents régimes de fonctionnement du foyer tubulaire.	90

Table 4.5. Abondance relative des éléments chimiques constituant les particules de suie émises au régime 71% F_{00} du foyer tubulaire et au régime 70% F_{00} du SaM146-1S17.	94
Table 4.6. Récapitulatif des propriétés physiques et chimiques des émissions particulaires du foyer tubulaire et du moteur SaM146-1S17.	96
Table 5.1. Points de fonctionnement du brûleur miniCAST, paramètres de combustion correspondants et rapports OC/TC. Pour rappel, les rapports OC/TC mesurés sur les suies du SaM146-1S17.	100
Table 5.2. Valeurs de la dimension fractale D_f et des paramètres d_{gg} , d_g et σ_g caractérisant la distribution de diamètre de giration des agrégats émis par le brûleur miniCAST et le turboréacteur à différents points de fonctionnement. ...	101
Table 5.3. Valeurs des paramètres d_{pg} , d_p et σ_g caractérisant la distribution de diamètre des particules primaires en fonction du point de fonctionnement du brûleur miniCAST et du moteur SaM146-1S17.	104
Table 5.4. Valeurs des paramètres l_{cg} , \hat{l}_c et σ_g caractérisant la distribution de longueur des cristallites carbonées constituant les particules primaires, en fonction du point de fonctionnement du brûleur miniCAST et du moteur SaM146-1S17.	106
Table 5.5. Valeurs des distances inter-réticulaires d_{hkl} , de la longueur de liaison entre atomes de carbone l_{C-C} et de la masse volumique ρ des particules de suies émises par le brûleur miniCAST et le turboréacteur SaM146-1S17 en fonction de leur régime de fonctionnement.	108
Table 5.6. Assignment des principaux modes de vibrations infrarouge.	118
Table 5.7. Proportion de CH aromatique et aliphatique dans la phase organique des suies.	123

Liste des figures

Figure 1.1. Schéma illustrant les gammes de taille et différents modes des aérosols atmosphériques (d'après [Dupuy R., 2003]).	2
Figure 1.2. Les différents effets des aérosols atmosphériques sur le bilan radiatif de l'atmosphère.	4
Figure 1.3. Estimation des émissions annuelles des aérosols atmosphériques primaires et secondaires différenciées selon leur origine (sources naturelles ou anthropiques). Ces émissions sont exprimées en Tg/an (1 Tg = 10 ⁹ kg) et sont présentées comme une fraction de la surface d'un rectangle. POA = aérosol organique primaire ; SOA = aérosol organique secondaire ; BC = carbone noir. Source : [Gieré R., 2010].	6
Figure 1.4. Traînées de condensation se formant à l'arrière d'un avion.	7
Figure 1.5. Traînées de condensation persistantes évoluant en nuages cirrus artificiels. Un exemple au-dessus parc Borely, Marseille (crédit photo : Iman MARHABA).	7
Figure 1.6. Contributions des émissions aéronautiques au forçage radiatif en 2005. Les valeurs à droite correspondent aux valeurs de l'IPCC (entre parenthèses) [Solomon S., 2007] et aux valeurs actualisées d'après [Lee D.S., 2009]. L'échelle spatiale de l'influence du forçage ainsi qu'un indice de confiance des connaissances scientifiques (LOSU : Level Of Scientific Understanding) sont indiqués à droite du tableau. Source : [Lee D.S., 2009].	8
Figure 1.7. Estimation des principales composantes du forçage radiatif du changement climatique en 2005 par rapport à 1750. Le terme « cotras » signifie Condensation Trails Aloft ; c'est l'abréviation officielle française de « contrails ». Source : [IPCC, 2007].	9
Figure 1.8. Prévisions du forçage radiatif induit par l'aviation en 2005, 2020 et 2050. Les barres rouges représentent le forçage radiatif total, qui est également indiqué numériquement à gauche (cette valeur n'inclut pas les nuages cirrus induits). Source : [Lee D.S., 2009].	10
Figure 1.9. Évolution du nombre de publications par année.	11
Figure 1.10. Émissions de combustion d'un turboréacteur.	12
Figure 1.11. Bilan des émissions des produits de combustion d'un moteur d'avion, adaptée de [Lewis J.S., 1999]. Source : [Masiol M., 2014].	13
Figure 1.12. Les différentes étapes décrivant le processus de formation des particules de suie dans une flamme. Source : http://combustion.mie.utoronto.ca .	14

Figure 1.13. Cycle normalisé LTO (Landing Take-Off) indiquant les différentes phases, leur durée et le régime moteur associé. Source : http://www.acnusa.fr	15
Figure 1.14. La variation des émissions d'un moteur d'avion durant le cycle LTO. Source : [Braun-Unkhoff M., 2017].	16
Figure 2.1. Vue schématique d'un turboréacteur à double flux.	19
Figure 2.2. Coupe du SaM146 et vue en vol du Superjet SSJ100 équipé du SaM146-1S17. ...	20
Figure 2.3. Vue arrière du turboréacteur SaM146-1S17 monté sur le banc 1H8, et sonde de prélèvements pour les gaz et les particules actionnée par un bras robotisé. Les points jaunes indiquent les positions d'échantillonnage par la sonde dans un plan situé à 5 cm de la sortie de la tuyère.	21
Figure 2.4. Représentation de la ligne de mesures et prélèvements d'échantillons de suie émis par le turboréacteur SaM146-1S17.	22
Figure 2.5. Vue générale du banc d'essais M1 de l'ONERA à Palaiseau.	23
Figure 2.6. Le brûleur miniCAST et son principe de fonctionnement.	25
Figure 2.7. Schéma d'une grille MET et Micrographie MET de la membrane de carbone amorphe.	26
Figure 2.8. Dispositif de collection des particules de suie sur des grilles MET.	27
Figure 2.9. Particules de suie collectées sur des substrats en silicium, émises par le moteur SaM146-1S17 (gauche) et le brûleur miniCAST (à droite).	28
Figure 2.10. Principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission.....	29
Figure 2.11. Interactions entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.	30
Figure 2.12. Microscope électronique en transmission Jeol-JEM 2010.....	30
Figure 2.13. Image MET ($E = 200$ keV) obtenue à un faible grossissement $\gamma = 40000$ pour un agrégat de suie composé de particules primaires (gauche). Texture de ces particules primaires à fort grossissement $\gamma = 400000$ (droite).	31
Figure 2.14. Spectre XREDS d'un agrégat de suie émis par le moteur SaM146-1S17.	32
Figure 2.15. Principe de la spectroscopie de photoémission X.	33
Figure 2.16. Spectre de survol XPS typique d'un échantillon de particules de suie.	33
Figure 2.17. Spectre XPS des particules de suie au seuil de la bande d'oxygène O1s.....	34
Figure 2.18. L'expérience SUMO du CINA M (gauche) et la station SGM (XPS ; NEXAFS) de la ligne de lumière 11ID-1 à CLS.	35
Figure 2.19. Principe du NEXAFS.	37
Figure 2.20. Profondeur sondée par les deux modes de NEXAFS (PEY et TEY).	38

Figure 2.21. Spectre NEXAFS (TEY) du graphite HOPG au seuil K du carbone et représentation des orbitales 2p du carbone dans le graphite formant les états π^* et σ^* observés en NEXAFS.	38
Figure 3.1. Images MET de particules de suie collectées à la sortie du moteur SaM146-1S17 aux régimes de fonctionnement 30%, 70%, 85% et 100% F_{00}	41
Figure 3.2. Illustration du diamètre de giration d_g d'un agrégat de suie.	42
Figure 3.3. Image MET d'un agrégat de suie, avant et après binarisation de l'image. Son aire A apparaît en noir sur fond blanc et son centre de gravité est repéré par ses coordonnées $(x_c; y_c)$	43
Figure 3.4. Distribution de taille d'agrégats de suie émis par le moteur SaM146-1S17 aux différents régimes de fonctionnement du cycle LTO.	44
Figure 3.5. Recouvrement d'un agrégat de suie par des grilles de pas " $a_{i=1,2}$ " sur une image MET binarisée. Le nombre $c(a_{i=1,2})$ de boîtes colorées recouvrant l'agrégat en fonction de " $a_{i=1,2}$ " permet de déterminer la dimension fractale D_f de l'agrégat à partir d'un tracé log-log de l'équation 3.7.	47
Figure 3.6. Agrégat de suie émis par le turboréacteur SaM146-1S17 à un régime de 85% F_{00} . Identification des particules primaires (cerclées de blanc) permettant de mesurer leur diamètre d_p	48
Figure 3.7. Distribution du diamètre des particules primaires d_p en fonction du régime de fonctionnement du moteur SaM146-1S17.	49
Figure 3.8. Évolution du diamètre géométrique d_{pg} de particules primaires émises par différents turboréacteurs en fonction du régime de fonctionnement.	50
Figure 3.9. Texture « en pelure d'oignon » des particules primaires émises aux différents régimes de fonctionnement du SaM146-1S17.	51
Figure 3.10. Histogrammes des mesures de longueur de cristallites constituant les particules primaires de suie et ajustements par des fonctions log-normales pour les différents régimes de fonctionnement du turboréacteur SaM146-1S17.	53
Figure 3.11. Diffractogrammes électroniques $E = 200$ keV de particules primaires de suie émises aux différents régimes de fonctionnement du turboréacteur.	54
Figure 3.12. En haut : représentation de la texture turbostratique des cristallites montrant leur empilement avec des rotations aléatoires d'angle θ_1 et θ_2 entre les plans successifs. En bas : représentation des familles de plans atomiques (hkl) à l'origine des anneaux de diffraction.	55

Figure 3.13. À gauche : diffractogramme électronique indexé. À droite : profil d'intensité intégrée du diffractogramme indiquant les maxima correspondant aux anneaux de diffraction indexés.	56
Figure 3.14. À gauche : représentation du réseau cristallin graphitique d'une cristallite carbonée où les vecteurs \vec{u} et \vec{v} définissent la maille élémentaire dont la surface apparaît en rouge. À droite : modélisation de la texture en pelure d'oignon des particules primaires de suie par un ensemble de N couches graphitiques concentriques séparées par une distance d_{002}	58
Figure 3.15. Spectre XREDS présentant les raies d'émission des éléments chimiques présents dans des particules de suie émises par le turboréacteur SaM146-1S17 fonctionnant à 85% F_{00}	61
Figure 3.16. a) Spectres NEXAFS (TEY) volumique au seuil K du carbone pour les particules de suie émises aux différents régimes de fonctionnement du moteur SAM146-1S17 comparés avec le graphite. b) Déconvolution spectrale du NEXAFS (TEY) volumique entre 282 et 295 eV des particules de suie émises au régime de fonctionnement 70% F_{00}	65
Figure 3.17. Représentation d'une cristallite montrant les atomes du carbone de bord et ceux du centre.	66
Figure 3.18. Spectres NEXAFS (TEY) au seuil K de l'oxygène pour les particules de suie émises aux différents régimes de fonctionnement du moteur SaM146-1S17, comparés aux spectres de l'acétone, de la benzoquinone et du diisopropyle éther.	67
Figure 3.19. a) Spectres NEXAFS PEY (en gras) au seuil K du carbone pour les suies émises à différents régimes du moteur SaM146-1S17, comparés aux spectres en TEY. b) déconvolution du spectre NEXAFS (PEY) au régime 70% F_{00} , et spectre différence PEY-TEY.	68
Figure 3.20. Spectres de survol XPS des échantillons 70%, 85% et 100% F_{00} , comparés au graphite HOPG.	71
Figure 3.21. a) Déconvolution des bandes de l'oxygène O1s pour les particules de suie émises à des différents régimes du moteur SaM146-1S17. b) Contribution des espèces oxygénées rapportées à l'intensité totale de la bande O1s.	72
Figure 3.22. Bandes du carbone C1s des suies émises par le moteur SaM146-1S17 comparées au graphite (HOPG).	73
Figure 3.23. Illustration de la structure multi-échelles des particules de suie et représentation schématique des caractéristiques physico-chimiques des cristallites carbonées composant la surface et le volume des particules primaires de suie (carbone en noir, oxygène en rouge, hydrogène en blanc et soufre en jaune).	76

Figure 4.1. Images MET des agrégats de suie émis par le foyer tubulaire à des différents régimes de fonctionnement (30% F_{00} , 71% F_{00} , croisière et 85% F_{00}).....	79
Figure 4.2. Images METHR de particules primaires composant les agrégats de suie émis par le foyer tubulaire fonctionnant à différents régimes.	80
Figure 4.3. Distribution du diamètre de giration des agrégats de suie émis par le foyer tubulaire pour différents régimes de fonctionnement.....	81
Figure 4.4. Représentation graphique de la variation du diamètre de giration géométrique d_{gg} en fonction du régime de fonctionnement du foyer tubulaire.	82
Figure 4.5. Distribution du diamètre des particules primaires d_p émises par le foyer tubulaire.	83
Figure 4.6. Variation de d_{pg} en fonction du régime de fonctionnement du foyer tubulaire.	84
Figure 4.7. Distribution de longueur de cristallite carbonée constituant les particules primaires de suie émises aux différents régimes de fonctionnement du foyer tubulaire.	84
Figure 4.8. Diffractogrammes électroniques $E = 200$ keV de particules primaires de suie émises par le foyer tubulaire aux différents régimes de fonctionnement.	85
Figure 4.9. Profil radial d'intensité du diffractogramme électronique d'un agrégat de suie émis par le foyer tubulaire fonctionnant au régime de croisière. Les maxima r_{hkl} de la courbe permettent de déterminer les distances inter-réticulaires d_{hkl}	86
Figure 4.10. Spectre XREDS d'un agrégat de suie émis par le foyer tubulaire fonctionnant au régime de croisière.....	89
Figure 4.11. Comparaison des spectres NEXAFS (TEY) au seuil K du carbone C1s des particules de suie émises par le foyer tubulaire fonctionnant à des différents régimes, avec celui des particules de suie émises par le SaM146-1S17 fonctionnant à 70% F_{00}	91
Figure 4.12. Déconvolution des spectres NEXAFS (TEY) volumique des particules de suie émises par le foyer tubulaire à des différents régimes de fonctionnement.	92
Figure 4.13. Contribution en % des bandes (π^* _{bord} , π^* _{graphitique} , π^* _{oxides} et σ^* _{défauts}), rapportée à l'intégrale du spectre NEXAFS entre 280 et 320 eV.....	93
Figure 4.14. a) Déconvolution du spectre XPS O1s à 71% F_{00} . b) Contribution de chacune des espèces oxygénées rapportée à l'aire de la bande O1s.	94

Figure 4.15. Comparaison de la déconvolution des spectres XPS au seuil du carbone C1s pour les particules de suie émises par le foyer tubulaire au régime 71% F_{00} avec celui du graphite (HOPG).	95
Figure 5.1. Morphologie des agrégats de suie produits par le brûleur miniCAST à différents points de fonctionnement (CAST1, CAST2, CAST3 et CAST4).....	102
Figure 5.2. Comparaison des distributions de taille d'agrégats de suie émis par le brûleur miniCAST et le moteur SaM146-1S17 pour différents régimes de fonctionnement.....	103
Figure 5.3. Comparaison des distributions de diamètre des particules primaires de suie émis par le brûleur miniCAST et le moteur SaM146-1S17 pour différents points de fonctionnement.....	104
Figure 5.4. Texture des particules primaires émises aux différents points de fonctionnement du brûleur miniCAST observées en METHR.	105
Figure 5.5. Comparaison des distributions de longueur des cristallites carbonées constituant les particules primaires de suie émises par le brûleur miniCAST et le moteur SaM146-1S17.....	106
Figure 5.6. Diffractogrammes électroniques $E = 200$ keV de particules primaires de suie émises aux points de fonctionnement du brûleur miniCAST.....	107
Figure 5.7. Comparaison des grandeurs microphysiques l_{C-C} , d_{002} , l_{cg} , d_{pg} et d_{gg} des suies CAST1, CAST4 du brûleur miniCAST, 70% F_{00} du SaM146-1S17, 71% F_{00} et croisière du foyer tubulaire.....	110
Figure 5.8. a) Les spectres NEXAFS (TEY) C1s des suies CAST et du moteur SaM146-1S17 au régime 70% F_{00} . b) Déconvolution des spectres des suies CAST.....	112
Figure 5.9. a) Comparaison des spectres NEXAFS en TEY et PEY des suies CAST1, CAST3 et CAST4, et différences PEY-TEY. b) Déconvolution des spectres PEY.	114
Figure 5.10. a) XPS O1s des suies CAST1, CAST4 et SaM146-1S17 à 70% F_{00} . b) Histogramme montrant l'abondance relative de chacune des fonctions oxygénées présentes dans les suies CAST1 et CAST4 et SaM146-1S17 à 70% F_{00}	115
Figure 5.11. Déconvolution des spectres XPS C1s du graphite HOPG et des suies CAST1, CAST4, et SaM146-1S17 à 70% F_{00}	116
Figure 5.12. Spectres IR, corrigés de ligne de base et normalisés, des suies d'avion (à gauche) et des suies CAST (à droite).	117
Figure 5.13. Déconvolution des spectres infrarouge dans la région entre 2600 et 3800 cm^{-1} pour les suies SaM146-1S17 (a) et CAST (b). Les barres horizontales indiquent les proportions de groupes CH aromatiques (en gris, en %) et aliphatiques $CH_{2,3}$ (hachuré en orange et vert) (voir texte).....	119

Figure 5.14. Rapport d'intensité CH ₂ /CH ₃ en fonction du nombre de carbone dans la chaîne aliphatique, extraite à partir d'alcane de référence.	120
Figure 5.15. Structure chimique de la série de molécules utilisées pour estimer les forces d'oscillateur des groupes CH aromatiques et CH ₂ , CH ₃ aliphatiques.....	122
Figure 5.16. Absorbance normalisée par groupe fonctionnel en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique liée au cycle benzénique, de l'éthylbenzène (n=2) jusqu'au nonylbenzène (n=9).....	123
Figure 5.17. Déconvolution des spectres IR dans la région entre 700 et 1800 cm ⁻¹ pour les particules de suie d'avion en a) et du CAST en b). La proportion en CH aromatique en % déduite de la région entre 2600 et 3800 cm ⁻¹ apparaît aussi sur ces deux figures pour chaque échantillon.....	125
Figure 5.18. Somme des aires des bandes de pliages CH en fonction de l'aire de la bande d'élongation à 3030 cm ⁻¹	126
Figure 5.19. (a) OC/TC. (b-d) \hat{d}_p , \hat{l}_c et ρ déterminés par MET. (e,f) Teneur en molécules HAP, dans le volume [HAP] ^{volume} et à la surface [HAP] ^{surface} . (g) Teneur (en %) du carbone en hybridation sp ² (graphitique et non graphitique) et en sp ³ (dans les chaînes d'alcane) à la surface déterminée par XPS. (h) la proportion (en %) en aromatique et en aliphatique de la phase organique déterminée par FTIR.....	128
Figure 6.1. Source plasma Tectra, Gen2.....	135
Figure 6.2. a) Spectres XPS au seuil du carbone C1s des échantillons HOPG, CAST4 et BC avant et après exposition au plasma d'oxygène. Au bas des spectres apparaît la différence arithmétique entre le spectre de l'échantillon oxydé et celui de l'échantillon avant oxydation. b) Déconvolution spectrale.	136
Figure 6.3. a) Déconvolution spectrale de la bande d'oxygène O1s pour les trois échantillons avant et après leur exposition au plasma d'oxygène. b) Contribution des composantes oxydées rapportées à l'intensité totale de la bande O1s pour chaque échantillon avant et après exposition au plasma d'oxygène, en % de la quantité de carbone.....	139
Figure 6.4. Évolution temporelle du taux d'oxygène atomique du graphite et du BC exposés au plasma d'oxygène a) sous irradiation continue de RX, b) sans irradiation de RX. Les expressions de la cinétique d'évolution de [O] sont obtenues par ajustement linéaire des mesures.....	141

- Figure 6.5. a) Comparaison des spectres XPS au seuil du carbone C1s des échantillons (HOPG, CAST1 et CAST3) avant et après exposition à la vapeur d'eau. En bas des spectres apparaît la différence arithmétique entre le spectre de l'échantillon oxydé et celui de l'échantillon tel quel. b) Déconvolution spectrale. 142
- Figure 6.6. a) Déconvolution spectrale du pic d'oxygène O1s pour les trois échantillons étudiés avant et après leur exposition à la vapeur d'eau. b) Contribution des composantes oxydées rapportées à l'intensité totale de la bande O1s pour chaque échantillon. 145

Bibliographie

- [Abegglen M., 2015] Abegglen M., Durdina L., Brem B.T., Wang J., Rindlisbacher T., Corbin J.C., Lohmann U. et Sierau B. (2015). "Effective density and mass–mobility exponents of particulate matter in aircraft turbine exhaust: Dependence on engine thrust and particle size." *Journal of Aerosol Science* **88**: 135-147.
- [Adachi K., 2007] Adachi K., Chung S.H., Friedrich H. et Buseck P.R. (2007). "Fractal parameters of individual soot particles determined using electron tomography: Implications for optical properties." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **112**(D14).
- [Ahuja R., 1996] Ahuja R., Brühwiler P.A., Wills J.M., Johansson B., Mårtensson N. et Eriksson O. (1996). "Theoretical and experimental study of the graphite 1s x-ray absorption edges." *Physical Review B* **54**(20): 14396-14404.
- [Albrecht B.A., 1989] Albrecht B.A. (1989). "Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness." *Science* **15**(245): 1227–1230.
- [Allouche A., 2007] Allouche A. et Ferro Y. (2007). "Dissociative adsorption of atmospheric molecules at vacancies on the graphite (0001) surface of samples exposed to plasma." *Journal of Nuclear Materials* **363**: 117-121.
- [Anderson B.E., 2005] Anderson B.E., Branham H.-S., Hudgins C.H., Plant J.V., Ballenthin J.O., Miller T.M., Viggiano A.A., Blake D.R., Boudries H., Canagaratna M., Miake-Lye R.C., Onasch T., Wormhoudt J., Worsnop D., Brunke K.E., Culler S., Penko P., Sanders T., Han H.-S., Lee P., Pui D.Y.H., Thornhill K.L. et Winstead E.L. (2005). "Experiment to Characterize Aircraft Volatile Aerosol and Trace-Species Emissions (EXCAVATE)." *NASA National Aeronautics and Space*.
- [Anderson B.E., 2011] Anderson B.E., Beyersdorf A.J., Hudgins C.H., Plant J.V., Thornhill K.L., Winstead E.L., Eiemba L.D. , Howard L., Corporan R., Miake-Lye R.C., Herndon R.C., Timko M., Woods E., Dodds W., Lee B., Santoni G., Whitefield P., hagen D., Lobo P., Knighton W.B., Bulzan D., Tacina K.M., Wey C., Vander Wal R.L. et Bhargava A. (2011). "Alternative aviation fuel experiment (AAFEX)." *NASA National Aeronautics and Space*.
- [Andreae M.O., 2008] Andreae M.O. et Rosenfeld D. (2008). "Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols." *Earth-Science Reviews* **89**(1): 13-41.
- [Antiñolo M., 2015] Antiñolo M., Willis M.D., Zhou S. et Abbatt J.P.D. (2015). "Connecting the oxidation of soot to its redox cycling abilities." *Nature Communications* **6**: 6812.

- [Balbus J.M., 2007]** Balbus J.M., Maynard A.D., Colvin V.L., Castranova V., Daston G.P., Denison R.A., Dreher K.L., Goering P.L., Goldberg A.M., Kulinowski K.M., Monteiro-Riviere N.A., Oberdörster G., Omenn G.S., Pinkerton K.E., Ramos K.S., Rest K.M., Sass J.B., Silbergeld E.K. et Wong B.A. (2007). "Meeting Report: Hazard Assessment for Nanoparticles—Report from an Interdisciplinary Workshop." *Environmental Health Perspectives* **115**(11): 1654-1659.
- [Barinov A., 2007]** Barinov A., Ustünel H., Fabris S., Gregoratti L., Aballe L., Dudin P., Baroni S. et Kiskinova M. (2007). "Defect-controlled transport properties of metallic atoms along carbon nanotube surfaces." *Physical Review Letters* **99**(4): 046803.
- [Barinov A., 2009a]** Barinov A., Malcioğlu O.B., Fabris S., Sun T., Gregoratti L., Dalmiglio M. et Kiskinova M. (2009a). "Initial Stages of Oxidation on Graphitic Surfaces: Photoemission Study and Density Functional Theory Calculations." *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(21): 9009-9013.
- [Barinov A., 2009b]** Barinov A., Gregoratti L., Dudin P., La Rosa S. et Kiskinova M. (2009b). "Imaging and Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes during Oxidation: Defects and Oxygen Bonding (Adv. Mater. 19/2009)." *Advanced Materials* **21**(19): 1916-1920.
- [Barrett S.R.H., 2010]** Barrett S.R.H., Britter R.E. et Waitz I.A. (2010). "Global Mortality Attributable to Aircraft Cruise Emissions." *Environmental Science & Technology* **44**(19): 7736-7742.
- [Bescond A., 2014]** Bescond A., Yon J., Ouf F.X., Ferry D., Delhayé D., Gaffié D., Coppalle A. et Rozé C. (2014). "Automated Determination of Aggregate Primary Particle Size Distribution by TEM Image Analysis: Application to Soot." *Aerosol Science and Technology* **48**(8): 831-841.
- [Bescond A., 2016]** Bescond A., Yon J., Ouf F. X., Rozé C., Coppalle A., Parent P., Ferry D. et Laffon C. (2016). "Soot optical properties determined by analyzing extinction spectra in the visible near-UV: Toward an optical speciation according to constituents and structure." *Journal of Aerosol Science* **101**: 118-132.
- [Beyersdorf A.J., 2014]** Beyersdorf A.J., Timko M.T., Ziemba L.D., Bulzan D., Corporan E., Herndon S.C., Howard R., Miake-Lye R., Thornhill K.L., Winstead E., Wey C., Yu Z. et Anderson B.E. (2014). "Reductions in aircraft particulate emissions due to the use of Fischer–Tropsch fuels." *Atmospheric Chemistry and Physics* **14**(1): 11-23.
- [Blake D.F., 1995]** Blake D.F. et Kato K. (1995). "Latitudinal distribution of black carbon soot in the upper troposphere and lower stratosphere." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **100**(D4): 7195-7202.

- [Blume R., 2014]** Blume R., Kidambi P.R., Bayer B.C., Weatherup R.S., Wang Z.-J., Weinberg G., Willinger M.-G., Greiner M., Hofmann S., Knop-Gericke A. et Schlogl R. (2014). "The influence of intercalated oxygen on the properties of graphene on polycrystalline Cu under various environmental conditions." *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**(47): 25989-26003.
- [Boies A.M., 2015]** Boies A.M., Stettler M.E.J., Swanson J.J., Johnson T.J., Olfert J.S., Johnson M., Eggersdorfer M.L., Rindlisbacher T., Wang J., Thomson K., Smallwood G., Sevcenco Y., Walters D., Williams P.I., Corbin J., Mensah A.A., Symonds J., Dastanpour R. et Rogak S.N. (2015). "Particle Emission Characteristics of a Gas Turbine with a Double Annular Combustor." *Aerosol Science and Technology* **49**(9): 842-855.
- [Bond T.C., 2006]** Bond T.C., Habib G. et Bergstrom R.W. (2006). "Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **111**(D20).
- [Bond T.C., 2013]** Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W., Forster P.M., Berntsen T., DeAngelo B.J., Flanner M.G., Ghan S., Kärcher B., Koch D., Kinne S., Kondo Y., Quinn P.K., Sarofim M.C., Schultz M.G., Schulz M., Venkataraman C., Zhang H., Zhang S., Bellouin N., Guttikunda S.K., Hopke P.K., Jacobson M.Z., Kaiser J.W., Klimont Z., Lohmann U., Schwarz J.P., Shindell D., Storelvmo T., Warren S.G. et Zender C.S. (2013). "Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **118**(11): 5380-5552.
- [Braun-Unkhoff M., 2017]** Braun-Unkhoff M., Riedel U. et Wahl C. (2017). "About the emissions of alternative jet fuels." *CEAS Aeronautical Journal* **8**(1): 167-180.
- [Braun A., 2007]** Braun A., Mun B.S., Huggins F.E. et Huffman G.P. (2007). "Carbon Speciation of Diesel Exhaust and Urban Particulate Matter NIST Standard Reference Materials with C(1s) NEXAFS Spectroscopy." *Environmental Science & Technology* **41**(1): 173-178.
- [Brem B.T., 2015]** Brem B.T., Durdina L., Siegerist F., Beyerle P., Bruderer K., Rindlisbacher T., Rocci-Denis S., Andac M.G., Zelina J., Penanhoat O. et Wang J. (2015). "Effects of Fuel Aromatic Content on Nonvolatile Particulate Emissions of an In-Production Aircraft Gas Turbine." *Environmental Science & Technology* **49**(22): 13149-13157.
- [Brigante M., 2008]** Brigante M., Cazoir D., D'Anna B., George C. et Donaldson D.J. (2008). "Photoenhanced Uptake of NO₂ by Pyrene Solid Films." *The Journal of Physical Chemistry A* **112**(39): 9503-9508.
- [Brooks S.D., 2014]** Brooks S.D., Suter K. et Olivarez L. (2014). "Effects of Chemical Aging on the Ice Nucleation Activity of Soot and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Aerosols." *The Journal of Physical Chemistry A* **118**(43): 10036-10047.

- [Brühwiler P.A., 1995]** Brühwiler P.A., Maxwell A.J., Puglia C., Nilsson A., Andersson S. et Mårtensson N. (1995). " π^* and σ^* Excitons in C1s Absorption of Graphite." *Physical Review Letters* **74**(4): 614-617.
- [Bulzan D., 2010]** Bulzan D., Anderson B. E., Wey C., Howard R., Winstead E., Beyersdorf A., Corporan E., DeWitt M.J., Klingshirn C., Herndon S.C., Miake-Lye R., Timko M.T., Wood E., Tacina K.M., Liscinsky D., Hagen D., Lobo P. et Whitefield P. (2010). "Gaseous and Particulate Emissions Results of the NASA Alternative Aviation Fuel Experiment (AAFEX)." *ASME. Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air Combustion* (43970): 1195-1207.
- [Burkhardt U., 2011]** Burkhardt U. et Karcher B. (2011). "Global radiative forcing from contrail cirrus." *Nature Climate Change* **1**(1): 54-58.
- [Cabrera-Sanfelix P., 2007]** Cabrera-Sanfelix P. et Darling G.R. (2007). "Dissociative Adsorption of Water at Vacancy Defects in Graphite." *The Journal of Physical Chemistry C* **111**(49): 18258-18263.
- [Carpentier Y., 2012]** Carpentier Y., Féraud G., Dartois E., Brunetto R., Charon E., Cao A.-T., d'Hendecourt L., Bréchnignac Ph., Rouzaud J.-N. et Pino T. (2012). "Nanostructuring of carbonaceous dust as seen through the positions of the 6.2 and 7.7 μm AIBs." *Astronomy & Astrophysics* **548**: A40.
- [Centrone A., 2005]** Centrone A., Brambilla L., Renouard T., Gherghel L., Mathis C., Müllen K. et Zerbi G. (2005). "Structure of new carbonaceous materials: The role of vibrational spectroscopy." *Carbon* **43**(8): 1593-1609.
- [Cheng M.-D., 2010]** Cheng M.-D. et Corporan E. (2010). "A study of extractive and remote-sensing sampling and measurement of emissions from military aircraft engines." *Atmospheric Environment* **44**(38): 4867-4878.
- [Chow J.C., 2007]** Chow J.C., Watson J.G., Chen L.W.A., Chang M.C.O., Robinson N.F., Trimble D. et Kohl S. (2007). "The IMPROVE_A Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database." *Journal of the Air & Waste Management Association* **57**(9): 1014-1023.
- [Daly H.M., 2009]** Daly H.M. et Horn A.B. (2009). "Heterogeneous chemistry of toluene, kerosene and diesel soots." *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**(7): 1069-1076.
- [Dandajeh H.A., 2017]** Dandajeh H.A., Ladommatos N., Hellier P. et Eveleigh A. (2017). "Effects of unsaturation of C2 and C3 hydrocarbons on the formation of PAHs and on the toxicity of soot particles." *Fuel* **194**: 306-320.
- [Delhaye D., 2017]** Delhaye D., Ouf F.-X., Ferry D., Ortega I.K., Penanhoat O., Peillon S., Salm F., Vancassel X., Focsa C., Irimiea C., Harivel N., Perez B., Quinton E., Yon J. et Gaffie D. (2017). "The MERMOSE project: Characterization of particulate matter emissions of a commercial aircraft engine." *Journal of Aerosol Science* **105**: 48-63.

- [DeMott P.J., 1990]** DeMott P.J. (1990). "An Exploratory Study of Ice Nucleation by Soot Aerosols." *Journal of Applied Meteorology* **29**(10): 1072-1079.
- [di Stasio S., 2006]** di Stasio S. et Braun A. (2006). "Comparative NEXAFS Study on Soot Obtained from an Ethylene/Air Flame, a Diesel Engine, and Graphite." *Energy & Fuels* **20**(1): 187-194.
- [Diehl K., 1998]** Diehl K. et Mitra S.K. (1998). "A laboratory study of the effects of a kerosene-burner exhaust on ice nucleation and the evaporation rate of ice crystals." *Atmospheric Environment* **32**(18): 3145-3151.
- [Dupuy R., 2003]** Dupuy R. (2003). "Etude de l'activation des noyaux de condensation : mesure, analyse et développement instrumental." *Thèse*: Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [Durant A.J., 2010]** Durant A.J., Bonadonna C. et Horwell C.J. (2010). "Atmospheric and Environmental Impacts of Volcanic Particulates." *Elements* **6**(4): 235-240.
- [Durdina L., 2014]** Durdina L., Brem B.T., Abegglen M., Lobo P., Rindlisbacher T., Thomson K.A., Smallwood G.J., Hagen D.E., Sierau B. et Wang J. (2014). "Determination of PM mass emissions from an aircraft turbine engine using particle effective density." *Atmospheric Environment* **99**: 500-507.
- [Durdina L., 2016]** Durdina L., Lobo P., Trueblood M.B., Black E.A., Achterberg S., Hagen D.E., Brem B.T. et Wang J. (2016). "Response of real-time black carbon mass instruments to mini-CAST soot." *Aerosol Science and Technology* **50**(9): 906-918.
- [Ehlert C., 2014]** Ehlert C., Unger W.E.S. et Saalfrank P. (2014). "C K-edge NEXAFS spectra of graphene with physical and chemical defects: a study based on density functional theory." *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**(27): 14083-14095.
- [Enoki T., 2009]** Enoki T. et Takai K. (2009). "The edge state of nanographene and the magnetism of the edge-state spins." *Solid State Communications* **149**(27): 1144-1150.
- [Entani S., 2006]** Entani S., Ikeda S., Kiguchi M., Saiki K., Yoshikawa G., Nakai I., Kondoh H. et Ohta T. (2006). "Growth of nanographite on Pt(111) and its edge state." *Applied Physics Letters* **88**(15): 153126.
- [Estrade-Szwarczopf H., 2004]** Estrade-Szwarczopf H. (2004). "XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak." *Carbon* **42**(8): 1713-1721.
- [Ferry D., 2002]** Ferry D., Suzanne J., Nitsche S., O. B. Popovitcheva et Shonija N.K. (2002). "Water adsorption and dynamics on kerosene soot under atmospheric conditions." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **107**(D23): AAC 22-21-AAC 22-10.
- [Fine P., 2010]** Fine P., Polidori A. et Teffera S. (2010). "General Aviation Airport Air Monitoring Study." *U.S. Environmental Protection Agency, San Francisco*.

- [Francis J.T., 1992]** Francis J.T. et Hitchcock A.P. (1992). "Inner-shell spectroscopy of p-benzoquinone, hydroquinone, and phenol: distinguishing quinoid and benzenoid structures." *The Journal of Physical Chemistry* **96**(16): 6598-6610.
- [Frenklach M., 2002]** Frenklach M. (2002). "Reaction mechanism of soot formation in flames." *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**(11): 2028-2037.
- [Frenklach M., 1985]** Frenklach M., Clary D.W., Gardiner W.C. et Stein S.E. (1985). "Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene." *Symposium (International) on Combustion* **20**(1): 887-901.
- [Gago R., 2001]** Gago R., Jiménez I. et Albella J.M. (2001). "Detecting with X-ray absorption spectroscopy the modifications of the bonding structure of graphitic carbon by amorphisation, hydrogenation and nitrogenation." *Surface Science* **482**: 530-536.
- [Galvez A., 2002]** Galvez A., Herlin-Boime N., Reynaud C., Clinard C. et Rouzaud J.-N. (2002). "Carbon nanoparticles from laser pyrolysis." *Carbon* **40**(15): 2775-2789.
- [Ganguly A., 2011]** Ganguly A., Sharma S., Papakonstantinou P. et Hamilton J. (2011). "Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies." *The Journal of Physical Chemistry C* **115**(34): 17009-17019.
- [Gieré R., 2010]** Gieré R. et Querol X. (2010). "Solid Particulate Matter in the Atmosphere." *Elements* **6**(4): 215-222.
- [Gordon M.L., 2003]** Gordon M.L., Tulumello D., Cooper G., Hitchcock A.P., Glatzel P., Mullins O.C., Cramer S.P. et Bergmann U. (2003). "Inner-Shell Excitation Spectroscopy of Fused-Ring Aromatic Molecules by Electron Energy Loss and X-ray Raman Techniques." *The Journal of Physical Chemistry A* **107**(41): 8512-8520.
- [Han C., 2012]** Han C., Liu Y., Ma J. et He H. (2012). "Key role of organic carbon in the sunlight-enhanced atmospheric aging of soot by O(2)." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **109**(52): 21250-21255.
- [Hansen J., 1997]** Hansen J., Sato M. et Ruedy R. (1997). "Radiative forcing and climate response." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **102**(D6): 6831-6864.
- [Hao S.-J., 2014]** Hao S.-J., Joly V.L.J., Kaneko S., Takashiro J.-I., Takai K., Hayashi H., Enoki T. et Kiguchi M. (2014). "Magnetic edge-states in nanographene, HNO₃-doped nanographene and its residue compounds of nanographene-based nanoporous carbon." *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**(13): 6273-6282.
- [Hashimoto A., 2004]** Hashimoto A., Suenaga K., Gloter A.I., Urita K. et Iijima S. (2004). "Direct evidence for atomic defects in graphene layers." *Nature* **430**(7002): 870-873.
- [Hatch T., 1929]** Hatch T. et Choate S.P. (1929). "Statistical description of the size properties of non uniform particulate substances." *Journal of the Franklin Institute* **207**(3): 369-387.

- [Haywood J.M., 2009]** Haywood J.M., Allan R.P., Bornemann J., Forster P.M., Francis P.N., Milton S., Rädcl G., Rap A., Shine K.P. et Thorpe R. (2009). "A case study of the radiative forcing of persistent contrails evolving into contrail-induced cirrus." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **114**(D24).
- [Henning S., 2012]** Henning S., Ziese M., Kiselev A., Saathoff H., Möhler O., Mentel T. F., Buchholz A., Spindler C., Michaud V., Monier M., Sellegri K. et Stratmann F. (2012). "Hygroscopic growth and droplet activation of soot particles: uncoated, succinic or sulfuric acid coated." *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(10): 4525-4537.
- [Hitchcock A.P., 1984]** Hitchcock A.P., Beaulieu S., Steel T., Stöhr J. et Sette F. (1984). "Carbon K-shell electron energy loss spectra of 1- and 2-butenes, trans-1,3-butadiene, and perfluoro-2-butene. Carbon-carbon bond lengths from continuum shape resonances." *The Journal of Chemical Physics* **80**(9): 3927-3935.
- [Hopkins R.J., 2007]** Hopkins R.J., Tivanski A.V., Marten B.D. et Gilles M.K. (2007). "Chemical bonding and structure of black carbon reference materials and individual carbonaceous atmospheric aerosols." *Journal of Aerosol Science* **38**(6): 573-591.
- [Hu B., 2003]** Hu B., Yang B. et Koylu U.O. (2003). "Soot measurements at the axis of an ethylene/air non-premixed turbulent jet flame." *Combustion and Flame* **134**(1): 93-106.
- [Huang C.H., 2013]** Huang C.H. et Vander Wal R.L. (2013). "Effect of Soot Structure Evolution from Commercial Jet Engine Burning Petroleum Based JP-8 and Synthetic HRJ and FT Fuels." *Energy & Fuels* **27**(8): 4946-4958.
- [Huang C.-H., 2016]** Huang C.-H., Bryg V.M. et Vander Wal R.L. (2016). "A survey of jet aircraft PM by TEM in APEX III." *Atmospheric Environment* **140**: 614-622.
- [IPCC, 2007]** IPCC (2007). "Climate Change 2007 : Synthesis Report.", *The Intergovernmental Panel on Climate Change*, Geneva, Switzerland.
- [Irimiea C., 2017]** Irimiea C. (2017). "Characterization of soot particles and their precursors by coupling laser-based techniques." *Thèse: Université Lille 1 - Sciences et Technologies*.
- [Jaramillo P., 2008]** Jaramillo P., Griffin W.M. et Matthews H.S. (2008). "Comparative Analysis of the Production Costs and Life-Cycle GHG Emissions of FT Liquid Fuels from Coal and Natural Gas." *Environmental Science & Technology* **42**(20): 7559-7565.
- [Jeong H.K., 2008]** Jeong H.K., Noh H.-J., Kim J.Y., Jin M.H., Park C.Y. et Lee Y.H. (2008). "X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide." *EPL (Europhysics Letters)* **82**(6): 67004.
- [Jullien R., 1987]** Jullien R. et Botet R. (1987). "Aggregation and fractal aggregates." *World Scientific* 120, Singapore.

- [Kapadia Z.Z., 2016]** Kapadia Z.Z., Spracklen D.V., Arnold S.R., Borman D.J., Mann G.W., Pringle K.J., Monks S.A., Reddington C.L., Benduhn F., Rap A., Scott C.E., Butt E.W. et Yoshioka M. (2016). "Impacts of aviation fuel sulfur content on climate and human health." *Atmospheric Chemistry and Physics* **16**(16): 10521-10541.
- [Kennedy I.M., 1997]** Kennedy I.M. (1997). "Models of soot formation and oxidation." *Progress in Energy and Combustion Science* **23**(2): 95-132.
- [Kiguchi M., 2011]** Kiguchi M., Takai K., Joly V.L.J., Enoki T., Sumii R. et Amemiya K. (2011). "Magnetic edge state and dangling bond state of nanographene in activated carbon fibers." *Physical Review B* **84**(4): 045421.
- [Kinsey J.S., 2011]** Kinsey J.S., Hays M.D., Dong Y., Williams D.C. et Logan R. (2011). "Chemical Characterization of the Fine Particle Emissions from Commercial Aircraft Engines during the Aircraft Particle Emissions eXperiment (APEX) 1 to 3." *Environmental Science & Technology* **45**(8): 3415-3421.
- [Knauer M., 2009]** Knauer M., Schuster M.E., Su D., Schlögl R., Niessner R. et Ivleva N.P. (2009). "Soot Structure and Reactivity Analysis by Raman Microspectroscopy, Temperature-Programmed Oxidation, and High-Resolution Transmission Electron Microscopy." *The Journal of Physical Chemistry A* **113**(50): 13871-13880.
- [Koehler K.A., 2009]** Koehler K.A., DeMott P.J., Kreidenweis S.M., Popovicheva O.B., Petters M.D., Carrico C.M., Kireeva E.D., Khokhlova T.D. et Shonija N.K. (2009). "Cloud condensation nuclei and ice nucleation activity of hydrophobic and hydrophilic soot particles." *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**(36): 7906-7920.
- [Lee D.S., 2009]** Lee D.S., Fahey D.W., Forster P.M., Newton P.J., Wit R.C.N., Lim L.L., Owen B. et Sausen R. (2009). "Aviation and global climate change in the 21st century." *Atmospheric Environment* **43**(22): 3520-3537.
- [Lee D.S., 2010]** Lee D.S., Pitari G., Grewe V., Gierens K., Penner J.E., Petzold A., Prather M.J., Schumann U., Bais A., Berntsen T., Iachetti D., Lim L.L. et Sausen R. (2010). "Transport impacts on atmosphere and climate: Aviation." *Atmospheric Environment* **44**(37): 4678-4734.
- [Lee G., 2009]** Lee G., Gong C., Pirkle A., Venugopal A., Lee B., Park S.Y., Goux L., Acik M., Guzman R., Chabal Y., Kim J., Vogel E.M., Wallace R.M., Kim M.J., Colombo L. et Cho K. (2009). "Materials science of graphene for novel device applications." *ECS Transactions* **19**: 185-199.
- [Lee K.O., 2002]** Lee K.O., Cole R., Sekar R., Choi M.Y., Kang J.S., Bae C.S. et Shin H.D. (2002). "Morphological investigation of the microstructure, dimensions, and fractal geometry of diesel particulates." *Proceedings of the Combustion Institute* **29**(1): 647-653.

- [Lelievre C.P., 2006]** Lelievre C.P., Magnani G., Ramaroson R., Gouriou F., Talbaut M., Frejafon E., Schuermann G., Schaefer K., Cornier I., Emeis S., Vannier F., Paux E., Copalle A. et Perros P. (2006). "Air quality and engine emission at Paris CDG airport during AIRPUR field campaigns." *Air Pollution XIV* **86**: 261-276.
- [Lesiak B., 1989]** Lesiak B., Jablonski A., Prussak Z. et Mrozek P. (1989). "Experimental determination of the inelastic mean free path of electrons in solids." *Surface Science* **223**(1): 213-232.
- [Lewis J.S., 1999]** Lewis J.S., Niedzwiecki R.W., Bahr D.W., Bullock S., Cumpsty N., Dodds W., DuBois D., Epstein A., Ferguson W.W., Fiorentino A., Gorbato A.A., Hagen D.E., Hart P.J., Hayashi S., Jamieson J.B., Kerrebrock J., Lecht M., Lowrie B., Miake-Lye R.C., Mortlock A.K., Moses C., Renger K., Sampath S., Sanborn J., Simon B., Sorokin A., Taylor W., Waitz I., Wey C.C., Whitefield P., Wilson C.W. et W. S. (1999). "Aviation and the Global Atmosphere." *Cambridge University Press Chapter 7 Aircraft Technology and Its Relation to Emissions*: 373.
- [Leyssale J.-M., 2012]** Leyssale J.-M., V. G.L. et Villesuzanne A. (2012). "Rippled nanocarbons from periodic arrangements of reordered bivalencies in graphene or nanotubes." *The Journal of Chemical Physics* **136**(12): 124705.
- [Li H., 2010]** Li H., Liu C., Bi L., Yang P. et Kattawar G.W. (2010). "Numerical accuracy of "equivalent" spherical approximations for computing ensemble-averaged scattering properties of fractal soot aggregates." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **111**(14): 2127-2132.
- [Liati A., 2014]** Liati A., Brem B.T., Durdina L., Vögtli M., Dasilva Y.A.R., Eggenschwiler P.D. et Wang J. (2014). "Electron Microscopic Study of Soot Particulate Matter Emissions from Aircraft Turbine Engines." *Environmental Science & Technology* **48**(18): 10975-10983.
- [Lin R., 1993]** Lin R. et Ritz G.P. (1993). "Reflectance FT-IR microspectroscopy of fossil algae contained in organic-rich shales." *Applied Spectroscopy* **47**: 265-271.
- [Liu F., 2010]** Liu F. et Smallwood G.J. (2010). "Effect of aggregation on the absorption cross-section of fractal soot aggregates and its impact on LII modelling." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **111**(2): 302-308.
- [Liu Y., 2010]** Liu Y., Liu C., Ma J., Ma Q. et He H. (2010). "Structural and hygroscopic changes of soot during heterogeneous reaction with O₃." *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**(36): 10896-10903.
- [Lobo P., 2011]** Lobo P., Hagen D.E. et Whitefield P.D. (2011). "Comparison of PM Emissions from a Commercial Jet Engine Burning Conventional, Biomass, and Fischer–Tropsch Fuels." *Environmental Science & Technology* **45**(24): 10744-10749.

- [Lobo P., 2012]** Lobo P., Rye L., Williams P.I., Christie S., Uryga-Bugajska I., Wilson C.W., Hagen D.E., Whitefield P.D., Blakey S., Coe H., Raper D. et Pourkashanian M. (2012). "Impact of Alternative Fuels on Emissions Characteristics of a Gas Turbine Engine – Part 1: Gaseous and Particulate Matter Emissions." *Environmental Science & Technology* **46**(19): 10805-10811.
- [Lohmann U., 2005]** Lohmann U. et Feichter J. (2005). "Global indirect aerosol effects: a review." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**(3): 715-737.
- [Lottin D., 2013]** Lottin D. (2013). "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 " *Thèse : Aix-Marseille Université*.
- [Lupi L., 2014]** Lupi L., Hudait A. et Molinero V. (2014). "Heterogeneous Nucleation of Ice on Carbon Surfaces." *Journal of the American Chemical Society* **136**(8): 3156-3164.
- [Mandelbrot B.B., 1982]** Mandelbrot B.B. (1982). "Fractal geometry of nature." *W. H. Freeman and Company* 468, New York.
- [Mane J.M., 2014]** Mane J.M., Le Normand F., Medjo RE., Cojocar C.S, Ersen O., Senger A., Laffon C., Sendja B.T., C.M. Biouele, Ben-Bolie G.H., Ateba P.O. et Parent P. (2014). "Alignment of vertically grown carbon nanostructures studied by X-ray absorption spectroscopy." *Materials Sciences and Applications* **5**: 966-983.
- [Maricq M.M., 2014]** Maricq M.M. (2014). "Examining the Relationship Between Black Carbon and Soot in Flames and Engine Exhaust." *Aerosol Science and Technology* **48**(6): 620-629.
- [Masiol M., 2014]** Masiol M. et Harrison R.M. (2014). "Aircraft engine exhaust emissions and other airport-related contributions to ambient air pollution: A review." *Atmospheric Environment* **95**: 409-455.
- [Mazaheri M., 2013]** Mazaheri M., Bostrom T.E., Johnson G.R. et Morawska L. (2013). "Composition and Morphology of Particle Emissions from in-use Aircraft during Takeoff and Landing." *Environmental Science & Technology* **47**(10): 5235-5242.
- [McEnally C.S., 2006]** McEnally C.S., Pfefferle L.D., Atakan B. et Kohse-Höinghaus K. (2006). "Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap." *Progress in Energy and Combustion Science* **32**(3): 247-294.
- [Michelsen H.A., 2017]** Michelsen H.A. (2017). "Probing soot formation, chemical and physical evolution, and oxidation: A review of in situ diagnostic techniques and needs." *Proceedings of the Combustion Institute* **36**(1): 717-735.
- [Minnis P., 1998]** Minnis P., Young D.F., Garber D.P., Nguyen L., Smith W.L. et Palikonda R. (1998). "Transformation of contrails into cirrus during SUCCESS." *Geophysical Research Letters* **25**(8): 1157-1160.

- [Möhler O., 2005]** Möhler O., Linke Cl., Saathoff H., Schnaiter M., Wagner R., Mangold A., Krämer M. et Schurath U. (2005). "Ice nucleation on flame soot aerosol of different organic carbon content." *Meteorologische Zeitschrift* **14**(4): 477-484.
- [Monge M.E., 2010]** Monge M.E., D'Anna B., Mazri L., Giroir-Fendler A., Ammann M., Donaldson D.J. et George C. (2010). "Light changes the atmospheric reactivity of soot." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **107**(15): 6605-6609.
- [Moore R.H., 2014]** Moore R.H., Ziemba L.D., Dutcher D., Beyersdorf A.J., Chan K., Crumeyrolle S., Raymond T.M., Thornhill K.L., Winstead E.L. et Anderson B.E. (2014). "Mapping the Operation of the Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) Soot Generator." *Aerosol Science and Technology* **48**(5): 467-479.
- [Moore R.H., 2015]** Moore R.H., Shook M., Beyersdorf A., Corr C., Herndon S.C., Knighton W.B., Miake-Lye R., Thornhill K.L., Winstead E.L., Yu Z., Ziemba L.D. et Anderson B.E. (2015). "Influence of Jet Fuel Composition on Aircraft Engine Emissions: A Synthesis of Aerosol Emissions Data from the NASA APEX, AAFEX, and ACCESS Missions." *Energy & Fuels* **29**(4): 2591-2600.
- [Murcray W.B., 1970]** Murcray W.B. (1970). "On the possibility of weather modification by aircraft contrails." *Monthly Weather Review* **98**(10): 745-748.
- [Mze Ahmed A., 2015]** Mze Ahmed A. (2015). "Etude expérimentale et modélisation de la cinétique de combustion d'alcanes lourds, de kérosènes reformulés et de carburants modèles – Formation de polluants " *Thèse: Université d'Orléans*.
- [Nakada K., 1996]** Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G. et Dresselhaus M.S. (1996). "Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence." *Physical Review B* **54**(24): 17954-17961.
- [Nel A., 2006]** Nel A., Xia T., Mädler L. et Li N. (2006). "Toxic Potential of Materials at the Nanolevel." *Science* **311**(5761): 622-627.
- [Nia Z.-K., 2017]** Nia Z.-K., Chen J.-Y., Tang B., Yuan B., Wang X.-G. et Li J.-L. (2017). "Optimizing the free radical content of graphene oxide by controlling its reduction." *Carbon* **116**: 703-712.
- [Oberdörster G., 2005]** Oberdörster G., Oberdörster E. et Oberdörster J. (2005). "Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles." *Environmental Health Perspectives* **113**(7): 823-839.
- [Onasch T.B., 2009]** Onasch T.B., Jayne J.T., Herndon S.C., Worsnop D.R., Miake-Lye R.C., Mortimer I.P. et Anderson B.E. (2009). "Chemical Properties of Aircraft Engine Particulate Exhaust Emissions." *Journal of Propulsion and Power* **25**(5): 1121-1137.

- [Ortega I.K., 2016]** Ortega I.K., Delhaye D., Ouf F.X., Ferry D., Focsa C., Irimiea C., Carpentier Y., Chazallon B., Parent P., Laffon C., Penanhoat O., Harivel N., Gaffié D. et Vancassel X. (2016). "Measuring non-volatile particles properties in the exhaust of an aircraft engine." *AerospaceLab* (11): 14 pages.
- [Ostro B.D., 2004]** Ostro B.D. (2004). "Outdoor air pollution: Assessing the environmental burden of disease at national and local levels." *WHO Environmental Burden of Disease Series: No. 5*, Geneva, Switzerland.
- [Oubal M., 2013]** Oubal M., Picaud S., Rayez M.T. et Rayez J.C. (2013). "Adsorption of atmospheric oxidants at divacancy sites of graphene: A DFT study." *Computational and Theoretical Chemistry* **1016**: 22-27.
- [Ouf F.X., 2016]** Ouf F.X., Parent P., Laffon C., Marhaba I., Ferry D., Marcillaud B., Antonsson E., Benkoula S., Liu X. J., Nicolas C., Robert E., Patanen M., Barreda F.A., Sublemontier O., Coppalle A., Yon J., Miserque F., Mostefaou T., Regier T.Z., Mitchell J.B.A. et Miron C. (2016). "First in-flight synchrotron X-ray absorption and photoemission study of carbon soot nanoparticles." *Scientific Reports* **6**: 36495.
- [Pacilé D., 2008]** Pacilé D., Papagno M., Rodríguez A.F., Grioni M., Papagno L., Girit Ç.Ö., Meyer J.C., Begtrup G.E. et Zettl A. (2008). "Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Investigation of Graphene." *Physical Review Letters* **101**(6): 066806.
- [Pagan I., 2003]** Pagan I., Costa D.L., McGee J.K., Richards J.H., Dye J.A. et Dykstra M.J. (2003). "Metals Mimic Airway Epithelial Injury Induced by in Vitro Exposure to Utah Valley Ambient Particulate Matter Extracts." *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* **66**(12): 1087-1112.
- [Painter P.C., 1981]** Painter P.C., Snyder R.W., Starsinic M., Coleman M.M., Kuehn D.W. et Davis A. (1981). "Concerning the Application of FT-IR to the Study of Coal: A Critical Assessment of Band Assignments and the Application of Spectral Analysis Programs." *Applied Spectroscopy* **35**(5): 475-485.
- [Park K., 2004]** Park K., Kittelson D.B. et McMurry P. H. (2004). "Structural Properties of Diesel Exhaust Particles Measured by Transmission Electron Microscopy (TEM): Relationships to Particle Mass and Mobility." *Aerosol Science and Technology* **38**(9): 881-889.
- [Penner J.E., 1999]** Penner J.E., Lister D.H., Griggs D.J., Dokken D.J. et McFarlan M. (1999). "Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Working Groups I and III. IPCC Special Report Aviation and the Global Atmosphere: Summary for Policymaker." *Intergovernmental Panel on Climate Change*, Washington, USA.
- [Persiantseva N.M., 2004]** Persiantseva N.M., Popovicheva O.B. et Shonija N.K. (2004). "Wetting and hydration of insoluble soot particles in the upper troposphere." *Journal of environmental monitoring* **6**: 939-945.

- [Petzold A., 2005]** Petzold A., Gysel M., Vancassel X., Hitzemberger R., Puxbaum H., Vrochticky S., Weingartner E., Baltensperger U. et Mirabel P. (2005). "On the effects of organic matter and sulphur-containing compounds on the CCN activation of combustion particles." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**(12): 3187-3203.
- [Petzold A., 2013]** Petzold A., Ogren J. A., Fiebig M., Laj P., Li S. M., U. Baltensperger, T. Holzer-Popp, S. Kinne, G. Pappalardo, N. Sugimoto, C. Wehrli, A. Wiedensohler et X. Y. Zhang (2013). "Recommendations for reporting "black carbon" measurements." *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**(16): 8365-8379.
- [Picaud S., 2004]** Picaud S., Hoang P.N.M., Hamad S., Mejias J.A. et Lago S. (2004). "Theoretical Study of the Adsorption of Water on a Model Soot Surface: II. Molecular Dynamics Simulations." *The Journal of Physical Chemistry B* **108**(17): 5410-5415.
- [Picaud S., 2006]** Picaud S., B. Collignon, Hoang P.N.M. et Rayez J.C. (2006). "Molecular Dynamics Simulation Study of Water Adsorption on Hydroxylated Graphite Surfaces." *The Journal of Physical Chemistry B* **110**(16): 8398-8408.
- [Pino T., 2008]** Pino T., Dartois E., Cao A.-T., Carpentier Y., Chamaillé Th., Vasquez R., Jones A.P., d'Hendecourt L. et Bréchnignac Ph. (2008). "The 6.2 μ m band position in laboratory and astrophysical spectra: a tracer of the aliphatic to aromatic evolution of interstellar carbonaceous dust." *Astronomy & Astrophysics* **490**(2): 665-672.
- [Pitz W.J., 2011]** Pitz W.J. et Mueller C.J. (2011). "Recent progress in the development of diesel surrogate fuels." *Progress in Energy and Combustion Science* **37**(3): 330-350.
- [Pope C.A., 2002]** Pope C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K. et Thurston G.D. (2002). "Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution." *JAMA : the journal of the American Medical Association* **287**(9): 1132-1141.
- [Pope C.A.III, 2009]** Pope C.A.III, Ezzati M. et Dockery D.W. (2009). "Fine-Particulate Air Pollution and Life Expectancy in the United States." *New England Journal of Medicine* **360**(4): 376-386.
- [Radney J.G., 2014]** Radney J.G., You R., Ma X., Conny J.M., Zachariah M.R., Hodges J.T. et Zangmeister C.D. (2014). "Dependence of Soot Optical Properties on Particle Morphology: Measurements and Model Comparisons." *Environmental Science & Technology* **48**(6): 3169-3176.
- [Ramanathan V., 2008]** Ramanathan V. et Carmichael G. (2008). "Global and regional climate changes due to black carbon." *Nature Geoscience* **1**(4): 221-227.
- [Richter H., 2000]** Richter H. et Howard J.B. (2000). "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways." *Progress in Energy and Combustion Science* **26**(4): 565-608.

- [Rojas L., 2015]** Rojas L., Peraza A. et Ruetz F. (2015). "Aging Oxidation Reactions on Atmospheric Black Carbon by OH Radicals. A Theoretical Modeling Study." *The Journal of Physical Chemistry A* **119**(52): 13038-13047.
- [Rosenberg R.A., 1986]** Rosenberg R.A., Love P.J. et Rehn V. (1986). "Polarization-dependent C(K) near-edge x-ray-absorption fine structure of graphite." *Physical Review B* **33**(6): 4034-4037.
- [Rouzaud J.N., 1983]** Rouzaud J.N., Oberlin A. et Beny-Bassez C. (1983). "Carbon films: Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy)." *Thin Solid Films* **105**(1): 75-96.
- [Russo C., 2014]** Russo C., Stanzione F., Tregrossi A. et Ciajolo A. (2014). "Infrared spectroscopy of some carbon-based materials relevant in combustion: Qualitative and quantitative analysis of hydrogen." *Carbon* **74**: 127-138.
- [Saffaripour M., 2017]** Saffaripour M., Tay L.-L., Thomson K.A., Smallwood G.J., Brem B.T., Durdina L. et Johnson M. (2017). "Raman spectroscopy and TEM characterization of solid particulate matter emitted from soot generators and aircraft turbine engines." *Aerosol Science and Technology* **51**(4): 518-531.
- [Schumann U., 2002]** Schumann U., Arnold F., Busen R., Curtius J., Kärcher B., Kiendler A., Petzold A., Schlager H., Schröder F. et Wohlfrom K.H. (2002). "Influence of fuel sulfur on the composition of aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1–7." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **107**(D15): AAC 2-1-AAC 2-27.
- [Schumann U., 2005]** Schumann U. (2005). "Formation, properties and climatic effects of contrails." *Comptes Rendus de Physique* **6**(4): 549-565.
- [Schuster M.E., 2011]** Schuster M.E., Hävecker M., Arrigo R., Blume R., Knauer M., Ivleva N.P., Su D.S., Niessner R. et Schlögl R. (2011). "Surface Sensitive Study To Determine the Reactivity of Soot with the Focus on the European Emission Standards IV and VI." *The Journal of Physical Chemistry A* **115**(12): 2568-2580.
- [Sette F., 1990]** Sette F., Wertheim G.K., Ma Y., Meigs G., Modesti S. et Chen C.T. (1990). "Lifetime and screening of the C1s photoemission in graphite." *Physical Review B* **41**(14): 9766-9770.
- [Smith B.C., 1999]** Smith B.C. (1999). "Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach." *CRC Press* 288, Boca Raton.
- [Solomon S., 2007]** Solomon S., Qin D., Manning M., Marquis M., Averyt K., Tignor M.M.B., Miller H.L. et Chen Z. (2007). "Climate Change 2007 - The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC." *Cambridge University Press*, New York, USA.

- [Stöhr J., 1984]** Stöhr J., Sette F. et Johnson A.L. (1984). "Near-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Studies of Chemisorbed Hydrocarbons: Bond Lengths with a Ruler." *Physical Review Letters* **53**(17): 1684-1687.
- [Stöhr J., 1992]** Stöhr J. (1992). "NEXAFS Spectroscopy." *Springer-Verlag* 404, Berlin Heidelberg.
- [Suenaga K., 2010]** Suenaga K. et Koshino M. (2010). "Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge." *Nature* **468**(7327): 1088-1090.
- [Surawski N.C., 2011]** Surawski N.C., Miljevic B., Ayoko G. A., Elbagir S., Stevanovic S., K. E. Fairfull-Smith, Bottle S.E. et Ristovski Z.D. (2011). "Physicochemical Characterization of Particulate Emissions from a Compression Ignition Engine: The Influence of Biodiesel Feedstock." *Environmental Science & Technology* **45**(24): 10337-10343.
- [Susi T., 2014]** Susi T., M. Kaukonen, Havu P., Ljungberg M.P., Ayala P. et Kauppinen E.I. (2014). "Core level binding energies of functionalized and defective graphene." *Beilstein Journal of Nanotechnology* **5**: 121-132.
- [Tanuma S., 1991]** Tanuma S., Powell C.J. et Penn D.R. (1991). "Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50–2000 eV range." *Surface and Interface Analysis* **17**(13): 911-926.
- [Taylor W.F., 2012]** Taylor W.F. (2012). "Update of the survey of sulfur levels in commercial Jet fuel" *CRC press*: AV-01-10.
- [Theiler J., 1990]** Theiler J. (1990). "Estimating fractal dimension." *Journal of the Optical Society of America A* **7**(6): 1055-1073.
- [Timko M.T., 2010]** Timko M.T., Yu Z., Onasch T.B., Wong H.W., Miake-Lye R.C., Beyersdorf A.J., Anderson B.E., Thornhill K.L., Winstead E.L., Corporan E., DeWitt M.J., Klingshirn C.D., Wey C., Tacina K., Liscinsky D.S., Howard R. et Bhargava A. (2010). "Particulate Emissions of Gas Turbine Engine Combustion of a Fischer–Tropsch Synthetic Fuel." *Energy & Fuels* **24**(11): 5883-5896.
- [Tommasini M., 2016]** Tommasini M., Lucotti A., Alfè M., Ciajolo A. et Zerbi G. (2016). "Fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in infrared absorption spectroscopy." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **152**: 134-148.
- [Tree D.R., 2007]** Tree D.R. et Svensson K.I. (2007). "Soot processes in compression ignition engines." *Progress in Energy and Combustion Science* **33**(3): 272-309.
- [Twomey S., 1974]** Twomey S. (1974). "Pollution and the planetary albedo." *Atmospheric Environment* **8**(12): 1251-1256.

- [Urquhart S.G., 1995] Urquhart S.G., Hitchcock A.P., Priestler R.D. et Rightor E.G. (1995). "Analysis of polyurethanes using core excitation spectroscopy. Part II: Inner shell spectra of ether, urea and carbamate model compounds." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **33**(11): 1603-1620.
- [Vander Wal R.L., 2010] Vander Wal R.L., Bryg V.M. et Hays M.D. (2010). "Fingerprinting soot (towards source identification): Physical structure and chemical composition." *Journal of Aerosol Science* **41**(1): 108-117.
- [Vander Wal R.L., 2011] Vander Wal R.L., Bryg V.M. et Hays M.D. (2011). "XPS Analysis of Combustion Aerosols for Chemical Composition, Surface Chemistry, and Carbon Chemical State." *Analytical Chemistry* **83**(6): 1924-1930.
- [Vander Wal R.L., 2014] Vander Wal R.L., Bryg V.M. et Huang C.H. (2014). "Aircraft engine particulate matter: Macro- micro- and nanostructure by HRTEM and chemistry by XPS." *Combustion and Flame* **161**(2): 602-611.
- [Vander Wal R.L., 2016] Vander Wal R.L., Bryg V.M. et Huang C.-H. (2016). "Chemistry characterization of jet aircraft engine particulate matter by XPS: Results from APEX III." *Atmospheric Environment* **140**: 623-629.
- [Velez-Fort E., 2013] Velez-Fort E., Silly M.G., Belkhou R., Shukla A., Sirotti F. et Ouerghi A. (2013). "Edge state in epitaxial nanographene on 3C-SiC(100)/Si(100) substrate." *Applied Physics Letters* **103**(8): 083101.
- [Vinogradov N.A., 2011] Vinogradov N.A., Schulte K., Ng M.L., Mikkelsen A., Lundgren E., Mårtensson N. et Preobrajenski A.B. (2011). "Impact of Atomic Oxygen on the Structure of Graphene Formed on Ir(111) and Pt(111)." *The Journal of Physical Chemistry C* **115**(19): 9568-9577.
- [Wagner C.D., 1983] Wagner C.D. (1983). "Sensitivity factors for XPS analysis of surface atoms." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **32**(2): 99-102.
- [Wang H., 2011] Wang H. (2011). "Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames." *Proceedings of the Combustion Institute* **33**(1): 41-67.
- [Wey C.C., 2007] Wey C.C., Anderson B.A., Wey C., Miake-Lye R.C., Whitefield P. et Howard R. (2007). "Overview on the Aircraft Particle Emissions Experiment (APEX)." *Journal of Propulsion and Power* **23**(5): 898-905.
- [Wood E.C., 2008] Wood E.C., Herndon S.C., Timko M.T., Yelvington P.E. et Miake-Lye R.C. (2008). "Speciation and Chemical Evolution of Nitrogen Oxides in Aircraft Exhaust near Airports." *Environmental Science & Technology* **42**(6): 1884-1891.
- [Woody M., 2011] Woody M., Haeng Baek B., Adelman Z., Omary M., Fat Lam Y., Jason West J. et Arunachalam S. (2011). "An assessment of Aviation's contribution to current and future fine particulate matter in the United States." *Atmospheric Environment* **45**(20): 3424-3433.

- [Wormhoudt J., 2007]** Wormhoudt J., Herndon S.C., Yelvington P.E., Miake-Lye R.C. et Wey C. (2007). "Nitrogen Oxide (NO/NO₂/HONO) Emissions Measurements in Aircraft Exhausts." *Journal of Propulsion and Power* **23**(5): 906-911.
- [Wuebbles D.J., 1999]** Wuebbles D.J., Jain A., Edmonds J., Harvey D. et Hayhoe K. (1999). "Global change: state of the science." *Environmental Pollution* **100**(1): 57-86.
- [Xie W., 2017]** Xie W., Weng L.-T., Ng K.M., Chan C.K. et Chan C.-M. (2017). "Defects of clean graphene and sputtered graphite surfaces characterized by time-of-flight secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy." *Carbon* **112**: 192-200.
- [Xu Z., 2014]** Xu Z., Ao Z., Chu D., Younis A., Li C.M. et Li S. (2014). "Reversible Hydrophobic to Hydrophilic Transition in Graphene via Water Splitting Induced by UV Irradiation." *Scientific Reports* **4**: 6450.
- [Yim S.H.L., 2015]** Yim S.H.L., Lee G.L., Lee I.H., Allroggen F., Ashok A., Caiazza F., Eastham S.D., Malina R. et Barrett S.R.H. (2015). "Global, regional and local health impacts of civil aviation emissions." *Environmental Research Letters* **10**(3): 034001.
- [Yu H., 2006]** Yu H., Kaufman Y. J., Chin M., Feingold G., Remer L. A., T. L. Anderson, Y. Balkanski, N. Bellouin, O. Boucher, S. Christopher, P. DeCola, R. Kahn, D. Koch, N. Loeb, M. S. Reddy, M. Schulz, T. Takemura et M. Zhou (2006). "A review of measurement-based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing." *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**(3): 613-666.
- [Zelenay V., 2011]** Zelenay V., Monge M.E., D'Anna B., George C., Styler S.A., Huthwelker T. et Ammann M. (2011). "Increased steady state uptake of ozone on soot due to UV/Vis radiation." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **116**(D11): D11301.
- [Zhang R., 2008]** Zhang R., Khalizov A.F., Pagels J., Zhang D., Xue H. et McMurry P.H. (2008). "Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing." *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**(30): 10291-10296.
- [Zou Y., 1994]** Zou Y. et Tang J.C. (1994). "Multiple-scattering approaches to carbon K-shell near-edge X-ray absorption fine structure of graphite." *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**(15): 2949.

Abstract

Soot particles emitted from aircraft engines influence climate by absorbing and scattering sunlight. They also act as ice condensation nuclei in the atmosphere by participating to the formation of condensation trails and artificial cirrus clouds that increase the cloudiness and affects the radiative balance of the Earth's atmosphere. In airport areas, they contribute to the degradation of air quality and can affect people's health. Knowing their physical and chemical properties is therefore of prime importance to assess their environmental and health impacts as well as acting for their regulation. In this work, we have characterized physical and chemical properties of soot emitted by a SaM146-1S17 (PowerJet) turbofan engine fueled with kerosene JET A-1 and operated at different regimes, including the cruise regime. Accurate information about their morphology, (nano)structure, chemical composition/speciation have been obtained by transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FTIR), Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). These techniques have also been used to characterize laboratory soot produced by a commercial generator (miniCAST, Jing Ltd.) and to show that it can generate relevant analogues of aeronautic soot. The production of large amounts of these analogues with controlled physico-chemical properties offers new prospects for laboratory studies of aeronautic soot's reactivity with respect to atmospheric and biological environments aiming at improving our understanding of their environmental and health impacts.

Keywords: soot, jet engine, TEM, FTIR, NEXAFS, XPS.

Résumé

Les particules de suie émises par les moteurs d'avion influencent le climat en absorbant et en diffusant la lumière du soleil. Elles agissent également comme noyaux glaciogènes dans l'atmosphère en participant à la formation des traînées de condensation et des cirrus artificiels, ce qui augmente la nébulosité et affecte l'équilibre radiatif de l'atmosphère terrestre. Dans les zones aéroportuaires, elles contribuent à la dégradation de la qualité de l'air et peuvent affecter la santé des personnes. Connaître leurs propriétés physiques et chimiques est donc primordial pour évaluer leurs impacts environnementaux, sanitaires et agir pour leur réglementation. Dans ce travail, nous avons caractérisé les propriétés physiques et chimiques de suies émises par un turboréacteur SaM146-1S17 (PowerJet) alimenté avec du kérosène JET A-1 et fonctionnant à différents régimes, y compris le régime de croisière. Des informations précises sur leur morphologie, leur (nano)structure, leur composition/spéciation chimique ont été obtenues par microscopie électronique à transmission (TEM), spectroscopie infra-rouge (FTIR), spectroscopie d'absorption des rayons X (NEXAFS) et photoémission X (XPS). Ces techniques ont également permis de caractériser des suies de laboratoire produites par un générateur commercial (miniCAST, Jing Ltd.) et de montrer qu'il permet de générer de bons analogues des suies aéronautiques. La production de quantités importantes de ces analogues aux propriétés physico-chimiques contrôlées offre de nouvelles perspectives quant à l'étude en laboratoire de la réactivité des suies aéronautiques vis-à-vis des environnements atmosphériques et biologiques, permettant d'améliorer notre compréhension de leurs impacts environnementaux et sanitaires.

Mots clés: suies, turboréacteur, MET, FTIR, NEXAFS, XPS.