

N° d'ordre : 2569

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Mécanique Energétique Génie Civil et Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Nelson IBASETA

Ingénieur en Génie des Procédés de l'Université d'Oviedo

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'EMISSION D'AEROSOLS ULTRAFINS LORS DU DEVERSEMENT DE POUDRES NANOSTRUCTUREES

Soutenue le 13 décembre 2007 devant le jury composé de :

M.	P. GUIGON (UTC - GPI)	Rapporteur
M.	G. THOMAS (ENSMSE - SPIN)	Rapporteur
M.	J. C. ANDRE (INRS – Direction Scientifique)	Membre
M.	E. CLIMENT (INP - LGC)	Membre
M.	J. DODDS (EMAC - RAPSODEE)	Président
M.	D. THOMAS (UHP - LSGC)	Membre
M.	O. WITSCHGER (INRS - LMA)	Membre
MM.	B. BISCANS (CNRS - LGC)	Directrice de thèse

A mi tía Olga (Madrina)

Con estas razones perdía el pobre caballero el juicio, y desvelábase por entenderlas y desentrañarles el sentido, que no se lo sacara ni las entendiera el mismo Aristóteles, si resucitara para sólo ello.

Miguel de Cervantes Saavedra, *El Ingenioso Hidalgo Don Quixote de la Mancha* (1605)

Remerciements

Le jour de gloire est arrivé... Cependant, rien de cela n'aurait été possible sans l'inestimable collaboration de l'ensemble du personnel du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, avec lesquels j'ai eu le plaisir et l'honneur de travailler. La moindre des choses que je peux faire pour les remercier, est de leur dédier ces quelques lignes pour leur montrer toute ma reconnaissance.

Je commencerai donc par remercier Jacques LABADIE, pour sa participation dans la conception et la construction de l'installation expérimentale, ainsi que pour avoir toujours gardé le sourire et été de bonne humeur même lorsque je commençais à l'embêter en lui demandant « toujours de trucs compliqués ». Merci aussi à Jean Louis NADALIN, pour la vitesse avec laquelle il a construit l'installation expérimentale, et à tout l'ensemble du service technique de la Plate Forme Analyse et Procédés, spécialement à Christine REY-ROUCH et Martine AURIOL, ainsi qu'à Denis PLOTON, du service informatique. De même, je tiens à remercier l'ensemble du personnel administratif, et très spécialement Claudine LORENZON et Danièle BOUSCARY.

J'aimerais remercier très particulièrement Stéphane LE BLOND DU PLUOY, du service TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier, pour toutes les heures passées devant le microscope à regarder les particules de silice.

Merci aussi à l'ensemble des permanents du département GIMD, et particulièrement à Olivier MASBERNAT. Avec le temps, le monsieur qui nous faisait dire « mais d'où est-ce qu'il sort ? » et « mais de quoi il parle ? » lors de ses cours magistraux, a fini par devenir un ami que j'estime et admire autant pour ses connaissances que pour ses grandes qualités personnelles. Merci aussi à Christine FRANCES, qui m'a fait visiter le LGC pour la première fois lorsque j'étais élève de DEA, et avec laquelle j'ai eu la chance et le plaisir de partager de nombreuses conversations par la suite ; et à Sébastien TEYCHENE, qui pendant ces trois ans a été une sorte de grand frère sur le plan scientifique, qui m'a servi de repère et de source de conseils.

Merci aussi à Eric CLIMENT, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant une période de la thèse. Ses idées claires et ses incomparables capacités pédagogiques ont réussi à me faire comprendre, voire aimer la mécanique des fluides. Ce qui, pour tout dire, n'est pas du tout évident...

La tâche se complique, car le moment est arrivé de remercier ma directrice de thèse, Béatrice BISCANS. Même en rassemblant mes deux langues, les mots me manquent toujours pour exprimer toute la reconnaissance que je ressens envers elle. Pour sa disponibilité, sa présence, ses encouragements, son enthousiasme, son soutien, ses conseils, son amitié, et bien évidemment, pour son expérience et ses grandes qualités scientifiques. Merci infiniment.

Merci aussi aux partenaires de l'ACI DINANO : Dominique THOMAS, pour la pertinence de ses questions et ses jugements, et Olivier WITSCHGER, pour son œil critique et toutes nos longues conversations téléphoniques. Tous les deux ont contribué à améliorer d'une façon considérable ce travail, et je leur en suis reconnaissant.

Merci aux rapporteurs, Gérard THOMAS et Pierre GUIGON, d'avoir accepté une telle tâche et d'avoir contribué, grâce à leurs questions et leurs remarques, à perfectionner ce travail lors de la toute dernière ligne droite. Merci aussi à John DODDS de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être président de mon jury de thèse, et à Jean Claude ANDRE, d'en avoir fait partie et d'avoir contribué au bon déroulement de l'ACI.

Finalement, j'aimerais remercier Raphaëlle THERY et Xuan MEYER, de m'avoir donné l'opportunité de vivre ma première expérience en recherche lors de ma première année à Toulouse en tant qu'élève à l'ENSIACET.

Cependant, ce manuscrit n'est pas seulement l'aboutissement de trois ans de travail, mais la conclusion d'un cycle commencé il y a cinq ans déjà lors de mon arrivée dans la ville rose. Probablement que mon séjour ne se serait pas autant prolongé si je n'avais pas reçu un accueil tellement exceptionnel de la part de mes collègues de l'ENSIACET. Je remercie Mallorie, Wassila,

Remerciements

Flavie, Céline J., Mathias, Marie, Pascal et tous les autres pour cet accueil que je n'oublierai jamais, ainsi que l'ensemble des élèves ERASMUS pour tous les beaux moments passés ensemble : Mikel, Jordi, Isa, Josune, Félix, Diegue, Manu, Cris, Tito, Sergio, Miguelón, Helen et tous les autres. Et bien sûr, merci à Sabrina, qui a été notre première professeur du « vrai français », et au clan des « béarnais » pour tous les bons moments passés ensembles depuis que nous nous sommes rencontrés lorsque j'étais élève en DEA : Marilyse, Nico, Vincent, Christophe, Alex, TomTom, Manute, Flo, Clément, Damien.

Merci aussi à l'ensemble de doctorants, post-docs et stagiaires du LGC pour les bons moments partagés (Nancy, Dominique, Ivonne, Vincent et tous les autres), et très spécialement aux anciens du bureau pour toutes les pauses thé, les discussions et polémiques entamées lors de ces années : Sébastien, Sophie, Christophe, Riccardo, Romain, Nicolas R., Mariem, et bien évidemment Mallorie et Shila qui occupent une place privilégiée dans mon cœur. Et merci aussi aux « enfants » : Amélie, Nicolas A.C., Soualo, Nicolas E., Lynda et Asif, qui ont été les derniers à arriver mais qui n'occupent pourtant pas la dernière place dans mon estime.

Il y a deux personnes que je veux remercier très particulièrement. Il s'agit de mes deux compagnonnes de peines pendant ces trois ans : Alicia, qui est toujours là pour proposer son aide et son soutien, et Micheline, qui m'a fortement encouragé et soutenu, qui a toujours eu confiance en moi et en mes capacités, et qui m'a toujours « engueulé » lorsque je disais que je ne faisais que faire tomber de la poudre...

Finalement, j'aimerais avoir un tout dernier mot pour remercier ma famille et mes amis, qui ont toujours été là. Merci à Laura, qui a toujours été pour moi cette grande sœur que j'aurais aimé avoir. A ma grand-mère (Mamie), et à mes tantes Pachy et Olga (Madrina). A ma petite sœur Raquel, mon principal regret pendant ces années est de ne pas être resté plus près d'elle. A mon grand frère Borja, qui a été le bastion sur lequel je me suis appuyé depuis mon enfance. Merci à ma mère, pour tous les nombreux sacrifices qu'elle a fait pour moi. Enfin merci à mon père, qui m'a enseigné des valeurs comme l'honnêteté et la sincérité, et qui m'a appris à être optimiste et de bonne humeur en toute circonstance. Parce que, même si je ne suis pas comme lui, il est comme j'aimerais être. Merci.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1: Quelques éléments de bibliographie sur les nanomatériaux et l'émission d'aérosols lors de la manipulation de nanopoudres	7
1. DEFINITION ET CLASSIFICATION DES NANOMATERIAUX.....	9
2. PROPRIETES SPECIFIQUES DES NANOMATERIAUX	11
2.1. ATOMES ET ENERGIE DE SURFACE	11
2.2. CONFINEMENT ET EFFETS QUANTIQUES	13
3. PROCEDES DE PRODUCTION DES NANOPARTICULES	14
3.1. APPROCHE ASCENDANTE :	14
3.1.1. Procédés en phase gaz.....	14
3.1.2. Procédés en phase liquide	18
3.1.3. Procédés en phase solide	20
3.1.4. Procédés en milieux supercritiques	20
3.2. APPROCHE DESCENDANTE	20
4. RISQUES SUR LA SANTE ASSOCIES AUX NANOPARTICULES	21
4.1. EXPOSITION AUX NANOPARTICULES PAR INHALATION	22
4.1.1. Dépôt dans les voies respiratoires	22
4.1.2. Effet des nanoparticules inhalées.....	24
4.2. EXPOSITION AUX NANOPARTICULES PAR INGESTION	24
4.3. EXPOSITION AUX NANOPARTICULES PAR VOIE DERMIQUE	25
4.4. CYTOTOXICITE DES NANOPARTICULES	25
4.5. CONCLUSION	25
5. METHODES DE CARACTERISATION DES AEROSOLS	25
5.1. MESURE DE LA CONCENTRATION.....	26
5.1.1. En nombre	26
5.1.2. En surface.....	26
5.1.3. En masse.....	27
5.2. MESURE DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES	28
5.2.1. Diamètres équivalents	28
5.2.2. Principaux instruments de mesure	30
5.3. CARACTERISATION D'UN AEROSOL A L'AIDE DE L'ELPI.....	35
5.3.1. Chargeur corona.....	35
5.3.2. Impacteur en cascade à basse pression	36
5.3.3. Electromètres.....	38
5.3.4. Traitement des données.....	39
5.3.5. Paramètres influençant la mesure.....	40
5.4. DETERMINATION DE LA DIMENSION FRACTALE	43
5.4.1. Principes généraux.....	44
5.4.2. Méthode des carrés ou des cercles concentriques.....	44
5.4.3. Méthode de la corrélation de densité	45
5.4.4. Méthode d'ensemble	45
5.4.5. Méthode de l'analyse du périmètre.....	45
5.4.6. Méthode du facteur de structure	46
5.4.7. Mesure de la dimension fractale par diffusion de la lumière	46

5.4.8. Mesure de la dimension fractale par combinaison de granulomètres	48
6. POSITIONNEMENT DE L'ETUDE.....	48
CHAPITRE 2 : Poudres nanostructurées étudiées, dispositif expérimental et visualisation des expériences	51
1. SELECTION DES NANOPOUDRES UTILISEES	53
2. CARACTERISATION DES POUDRES NANOSTRUCTUREES UTILISEES.....	58
2.1. DISTRIBUTION DE TAILLE.....	58
2.2. MASSE VOLUMIQUE	60
2.3. SURFACE SPECIFIQUE ET VOLUME DES PORES	60
2.4. RESISTANCE A LA TRACTION DES AGGLOMERATS	61
2.5. COULABILITE.....	62
3. MISE EN ŒUVRE DE LA CHUTE D'UNE POUDRE DANS DES TESTS DE DUSTINESS	64
3.1. TESTS DE DUSTINESS EXISTANT.....	64
3.2. MECANISME DE MISE EN SUSPENSION DE PARTICULES DANS L'AIR LORS DE LA CHUTE D'UNE POUDRE	67
3.3. PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS DANS LES TESTS DE DUSTINESS EXISTANT.	69
4. CRITERES DE CONCEPTION D'UNE INSTALLATION EXPERIMENTALE.....	71
5. INSTALLATION EXPERIMENTALE	72
6. CARACTERISATION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE.....	74
6.1. DETERMINATION DE LA MASSE DEVERSEE	74
6.2. EVALUATION DES CONTRAINTES HYDRODYNAMIQUES DANS LE TUYAU DE PRELEVEMENT	74
6.3. EFFICACITE DU PRELEVEMENT	75
6.3.1. Efficacité d'aspiration.....	75
6.3.2. Efficacité de transport	77
6.4. ESTIMATION DE LA RUPTURE DES AGGLOMERATS NANOSTRUCTURES A L'INTERIEUR DE L'ELPI	80
7. VISUALISATION DE LA CHUTE PAR CAMERA RAPIDE	81
7.1. DESCRIPTION QUALITATIVE DE LA CHUTE.....	81
7.2. DETERMINATION DES VITESSES DE CHUTE.....	86
7.3. CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LE COMPORTEMENT DES PAQUETS	88
8. CONCLUSIONS.....	91
CHAPITRE 3 : Etude expérimentale pour la caractérisation des aérosols émis lors de la chute de nanopoudres	93
1. ANALYSE DES RESULTATS BRUTS FOURNIS PAR L'ELPI	95
1.1. COURBES DE COURANT	95
1.1.1. Oxyde de titane	95
1.1.2. Fumée de silice.....	97
1.1.3. Alumine.....	98
1.2. TRAITEMENT DES DONNEES BRUTES.....	98
1.3. REPRODUCTIBILITE DES MESURES.....	99

2.	DISTRIBUTION DE TAILLE DES AEROSOLS	100
3.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	104
3.1.	CONDITIONS OPERATOIRES	104
3.2.	PROFILS DE CONCENTRATION DE L' AEROSOL DANS L' ENCEINTE.....	106
3.2.1.	<i>Oxyde de titane</i>	106
3.2.2.	<i>Fumée de silice</i>	108
3.2.3.	<i>Alumine</i>	109
3.3.	INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES.....	109
3.3.1.	<i>Influence de la hauteur de chute</i>	109
3.3.2.	<i>Influence de la masse déversée</i>	112
4.	INTERPRETATION DES RESULTATS.....	113
5.	CALCUL DE LA DIMENSION FRACTALE DANS LE CAS DE LA FUMEE DE SILICE.	118
6.	CONCLUSIONS.....	123
CHAPITRE 4 : Modélisation de la chute d'un paquet de particules dans un fluide au repos		125
1.	NOMBRES ADIMENSIONNELS CARACTERISANT LA CHUTE D'UN PAQUET DE PARTICULES DANS UN FLUIDE AU REPOS.....	127
2.	ETAT DE L' ART POUR LA MODELISATION DE LA CHUTE D'UN PAQUET DE PARTICULES DANS UN FLUIDE AU REPOS.....	129
3.	PRESENTATION DU MODELE	130
3.1.	DETERMINATION DE LA TRAJECTOIRE DES PARTICULES	130
3.1.1.	<i>Flottabilité</i>	131
3.1.2.	<i>Traînée</i>	131
3.1.3.	<i>Force de diffusion brownienne</i>	131
3.1.4.	<i>Résolution</i>	132
3.2.	EQUATIONS EULERIENNE DU MOUVEMENT DU FLUIDE.....	132
4.	VALIDATION DU CODE.....	133
4.1.	$RE_D=2 \cdot 10^{-3}$	134
4.2.	$RE_D=2 \cdot 10^{-2}$	136
4.3.	$RE_D=2 \cdot 10^{-1}$	137
5.	MODELE POUR DE FORTS EFFETS INERTIELS	138
6.	CONCLUSION	142
CONCLUSION GENERALE		145
NOMENCLATURE		151
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		157
ANNEXES		167
ANNEXE 1 : CALCUL DE LA CINETIQUE DE NUCLEATION HOMOGENE.....		169
ANNEXE 2 : THEORIE DLVO		170
ANNEXE 3 : FACTEUR DE CORRECTION DE CUNNINGHAM		173

ANNEXE 4 : MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE	174
ANNEXE 5 : MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE DES PARTICULES	175

Introduction générale

Les procédés de production de nanomatériaux s'intéressent à la création ou la manipulation de particules et de matériaux ayant au moins une dimension nanométrique, de moins de 100 nm ($1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$). Les nanomatériaux trouvent des applications dans de nombreux secteurs : chimie, pharmacie, cosmétique, habillement, équipements sportifs, électronique, bâtiment, caoutchoucs armés, etc.

Les dimensions des nanoparticules sont plus petites que les longueurs critiques qui caractérisent la majorité des phénomènes physiques, ce qui leur confère des propriétés uniques. Les propriétés des nanoparticules (physiques ou chimiques) peuvent être totalement différentes de celles des mêmes produits ayant des dimensions plus importantes. Tous les pays industrialisés y voient la possibilité de retombées économiques potentielles colossales. L'Europe a fait des nanotechnologies l'un de ses sept sujets prioritaires de recherche thématique (6^{ème} et 7^{ème} PCRDT). Aux Etats-Unis, il existe plusieurs initiatives dans le domaine dont le National Nanotechnology Initiative (NNI dont le budget était de un milliard de dollars pour 2005). Le gouvernement canadien construit un centre de recherche dédié aux nanotechnologies et un plan national sur le sujet existe. Au total, 3000 milliards d'euros sont investis de par le monde sur ce thème.

Cependant, relativement peu de recherches sur les nanoparticules s'intéressent aux risques sur la santé et à la sécurité en milieu de travail ainsi qu'aux risques sur l'environnement et à la santé des populations. Ainsi, si de nombreux rapports ou publications internationales traitent du développement des nanotechnologies beaucoup moins abordent le problème de leurs risques (il en est de même des financements correspondants qui sont de l'ordre du %).

Le domaine des nanomatériaux est fortement pluridisciplinaire et concerne les activités de recherche de physiciens, chimistes, biologistes et spécialistes des matériaux ou des procédés. Les nanoparticules peuvent être produites par toute une série de procédés qui se divisent en deux grandes catégories : ceux qui produisent des nanoparticules en assemblant des atomes individuels, c'est l'approche ascendante (*bottom-up*) et ceux qui les produisent en réduisant des matériaux en vrac à des dimensions nanométriques, c'est l'approche descendante (*top-down*).

Il existe plus de 200 laboratoires du CNRS revendiquant des activités de recherche dans le domaine des nanotechnologies. Les personnes impliquées sont donc potentiellement exposées à des nanoparticules. La gestion des risques associés relève de cinq actions principales qui peuvent être brièvement énumérées:

- l'identification du risque : caractérisation des nanoparticules (propriétés spécifiques), caractérisation de leur émission, effets sur la santé, effets sur l'environnement,
- la caractérisation du risque : études épidémiologiques, études in vivo, études in vitro,
- l'évaluation de l'exposition : voies d'exposition, mesures dans l'environnement, mesures sur site industriel,
- le calcul du risque : modèles d'extrapolation (animal/humain), calcul de valeurs seuil
- la gestion du risque : mesures préventives, standardisation, régulation

Un dernier élément doit être pris en considération. Il s'agit d'inclure les dimensions sociétales et éthiques du développement des nanotechnologies et de mener des actions en concertation avec la société.

En tant que concepteurs de nanomatériaux et de procédés, les spécialistes du Génie des Procédés se situent au cœur de ces problématiques. Les méthodologies développées en Génie des Procédés (approche systémique) peuvent en particulier contribuer au développement du premier point cité

concernant l'identification du risque ainsi que sa caractérisation. Cette étude s'intéresse à la dispersion dans l'air de particules nanométriques en relation avec leur fabrication où leur manipulation soulève des problèmes d'hygiène du travail. S'il existe des valeurs limites de concentration en particules, publiées par le ministère chargé du Travail, il n'existe pour l'instant aucune valeur de référence qui pourrait s'adresser plus particulièrement aux particules ultrafines. Les données objectives dans ce domaine sont peu nombreuses car elles nécessitent des connaissances fondamentales sur les mécanismes de mise en suspension des nanoparticules c'est-à-dire de dispersion dans l'air en champ proche pour former éventuellement un aérosol ultrafin. Cet aérosol peut être alors transféré par exemple sous l'action des mouvements d'air du local et être inhalé par un opérateur. La mesure des aérosols ultrafins en milieu de travail fait appel à une instrumentation spécifique qui diffère sensiblement de celle habituellement utilisée en hygiène du travail. La connaissance actuelle issue des études toxicologiques et épidémiologiques semble indiquer que la référence à utiliser pour la mesure de concentration d'un aérosol ultrafin devrait être le nombre de particules dans un volume d'air donné, voire une surface spécifique active équivalente, plutôt que la masse totale. Par ailleurs, la dynamique d'un aérosol ultrafin peut être rapide du fait notamment de l'interaction entre particules (agglomération). Cela nécessite donc de privilégier des instruments qui permettent de faire une mesure en temps quasi réel ou avec un temps de réponse court.

L'objectif de ce travail de recherche est d'évaluer le risque d'émission d'un aérosol de nanoparticules lors de leur manipulation afin de pouvoir gérer le risque d'inhalation par l'homme. L'une des problématiques scientifiques essentielles pour atteindre cet objectif est de mettre en évidence l'existence ou non de cet aérosol en fonction des paramètres environnants. La démarche intègre trois étapes essentielles :

- la mise au point d'un dispositif expérimental permettant de créer un environnement contrôlé en température, pression, charges, humidité, écoulement, autour de nanopoudres, afin de pouvoir évaluer l'influence de ces paramètres sur l'émission d'un aérosol ;
- la recherche de métrologies adaptées pour déceler et caractériser cet aérosol (taille, concentration, structure) et son éventuelle évolution dans le temps.
- la modélisation du déplacement d'un ensemble de nanoparticules soumises à une contrainte extérieure connue.

Les enjeux majeurs de ce projet sont donc de développer et d'adapter des nouvelles méthodologies capables de caractériser l'aérosol ultrafin émis, ainsi que de comprendre le mécanisme menant à l'émission de cet aérosol.

Le manuscrit est organisé autour de quatre chapitres reprenant cette démarche.

Le premier chapitre rassemble les éléments bibliographiques nécessaires au positionnement de notre étude et expose certains concepts qui seront utilisés dans ce travail. Ce chapitre est centré sur la définition et la classification des nanomatériaux, leurs propriétés spécifiques et les procédés de production mis en œuvre pour les obtenir. Dans un deuxième temps, les risques associés aux nanoparticules seront exposés et les méthodes disponibles pour caractériser les aérosols ultrafins émis lors de leur manipulation seront décrites en détail. L'étude de l'émission d'aérosol lors du déversement dans l'air d'une poudre nanostructurée sera retenue.

Le chapitre 2 présente les poudres nanostructurées sélectionnées pour réaliser cette étude : SiO₂, TiO₂ et Al₂O₃. Des mesures de propriétés physiques de ces poudres seront effectuées. Après avoir recensé les tests de *dustiness* existant, une installation spécifique mettant en œuvre un test de *nanopoussièrage* est conçue et caractérisée par des essais préliminaires. Un Impacteur Electrique à Basse Pression (ELPI) est retenu pour mesurer in situ la distribution de taille des nanoparticules formant

l'aérosol émis lors de la mise en œuvre du test. Des visualisations du déversement des nanopoudres seront obtenues à l'aide d'une caméra rapide.

Le chapitre 3 rassemble les résultats obtenus pour chacune des trois poudres sélectionnées. La mesure de l'émission d'aérosols de nanoparticules lors de leur déversement dans le test de *nanopoussièrage* est présentée. Les résultats sont analysés en tenant compte des difficultés de validation dans les phases de prélèvement et de mesure dues en partie aux incertitudes expérimentales et aux hypothèses simplificatrices introduites dans les théories. Les concentrations et distributions de taille des aérosols émis seront obtenues en différents points de prélèvement de l'enceinte contenant le test de *nanopoussièrage*. Les paramètres influençant la qualité de l'aérosol émis sont étudiés : hauteur de chute, masse déversée. Les résultats sont reliés à la structure des agglomérats de nanoparticules constituant la nanopoudre. En particulier, lorsque la poudre nanostructurée est fractale, une méthode de calcul de la dimension fractale est développée afin de pouvoir disposer de cette donnée pour corriger la distribution de taille de l'aérosol ultrafin fourni par l'appareil de mesure associé au test de déversement (ELPI) et d'améliorer la description de la structure des agglomérats.

Le chapitre 4 traite de la modélisation des trajectoires des agglomérats nanostructurés dans l'air en prenant en compte les forces extérieures auxquelles sont soumis ces agglomérats dans des cas simples ne prenant pas en compte les phénomènes d'interactions particulières. L'objectif est de comprendre l'évolution de l'émission depuis la source. A long terme, il s'agit de développer des modèles d'évaluation et de gestion du risque en fonction des produits, des procédés impliqués et des situations de travail rencontrées.

CHAPITRE 1

*Quelques éléments de bibliographie
sur les nanomatériaux et l'émission
d'aérosols lors de la manipulation de
nanopoudres*

Il est difficile d'aborder un chapitre bibliographique faisant la synthèse des travaux sur les risques associés aux nanoparticules car ce domaine relève non seulement de nombreuses disciplines mais est de plus abordé de façon très différente selon les secteurs d'application. Les thèmes à traiter relèvent par exemple de la connaissance des procédés d'élaboration des nanomatériaux, de leur caractérisation, de la caractérisation des aérosols émis, de la définition de la stratégie de mesure des expositions, de la mise au point de techniques de filtration, de l'analyse toxicologique et des mécanismes d'action des expositions.

Ce chapitre n'est donc pas exhaustif. Nous avons choisi de le centrer largement sur les méthodes de caractérisation des nanoparticules car les concepts en développement dans ce domaine ont été utilisés pour notre étude. Nous avons essayé de réunir les éléments essentiels afin de pouvoir situer et définir notre démarche par rapport aux différentes approches développées récemment pour identifier et quantifier les risques dus à la manipulation de nanomatériaux. Dans une première partie, quelques définitions concernant les différents types de nanomatériaux existants seront données et leurs principales propriétés seront décrites. Puis, les procédés de production seront répertoriés, afin de mettre en évidence les situations où une exposition involontaire est possible. Enfin, après avoir donné quelques éléments sur la toxicité des nanomatériaux, les différentes méthodes de caractérisation de l'exposition seront analysées. L'ensemble de ces éléments permettra de dégager la démarche qui a été retenue lors du présent travail.

1. Définition et classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être définis de la façon suivante (Costa, 2001a) :

Un nanomatériau est un matériau pour lequel au moins l'une des phases qui le compose a des dimensions inférieures à 100 nanomètres.

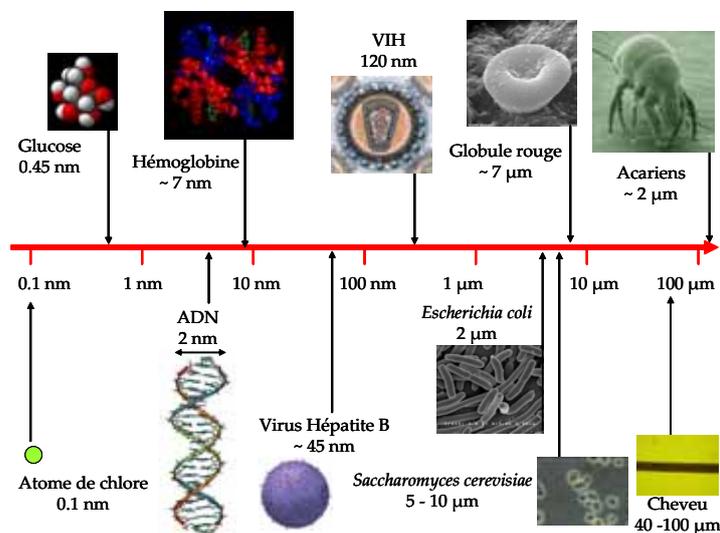


Figure 1.1: Exemples d'objets présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètres

Un nanomètre (nm) est la milliardième partie d'un mètre. Il existe des nanomatériaux élaborés ou fabriqués par l'homme et d'autres existant dans la nature. La figure 1.1 montre divers objets présents dans la nature, placés par rapport à une échelle nanométrique. Cette échelle va depuis le dixième du nanomètre, typique des atomes de taille moyenne comme le chlore ou des petites molécules comme l'eau, jusqu'aux centaines de micromètres ($1 \mu\text{m} = 10^3 \text{ nm}$), caractéristiques des petits insectes comme les acariens. Plusieurs molécules sont positionnées sur cette échelle : le glucose (0,45 nm), l'ADN (2 nm de diamètre) et l'hémoglobine (7 nm). Au-dessus de cette gamme de taille, nous pouvons trouver les virus, tels que les virus de l'hépatite B (VHB) et du SIDA (VIH), représentés sur la figure 1.1. Au delà,

dans le domaine des micromètres, on retrouve des bactéries, comme *Escherichia coli*, des levures comme *Saccharomyces cerevisiae* (levure de bière), ou des cellules comme les globules rouges.

Les nanomatériaux peuvent être classés en fonction de la dimension 0, 1, 2 ou 3 de la phase ou des phases nanométriques (Cao, 2004, p.12 ; AFSSET, 2006, p.18), figure 1.2. Une dimension 0 signifie que le matériau est nanométrique dans les trois directions de l'espace, et n'a en conséquence aucune dimension micro ou macrométrique. Ceci correspond à la définition d'une nanoparticule :

Une nanoparticule est une particule de taille inférieure à 100 nm dans les trois directions de l'espace.

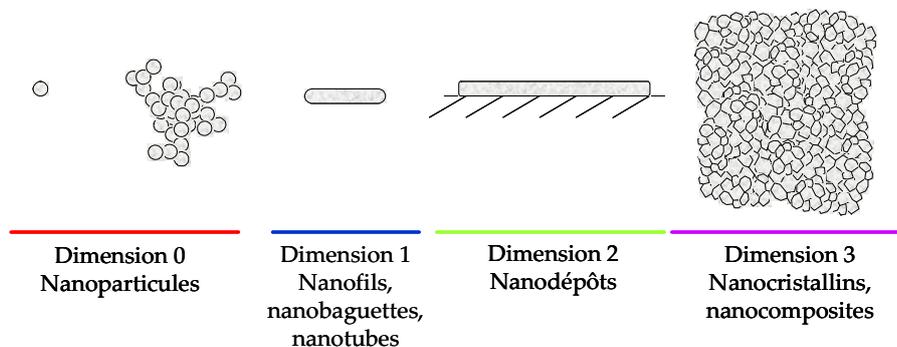


Figure 1.2: Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques

Les nanoparticules reçoivent aussi le nom de particules ultrafines¹ lorsqu'elles sont dans un gaz ou en état de poudre. Elles peuvent être isolées ou s'associer entre elles pour former des agglomérats nanostructurés. Elles peuvent se trouver déposées sur une surface, en suspension dans un gaz ou un liquide, ou en état de poudre. Dans ce dernier cas, on parle d'une nanopoudre ou poudre nanostructurée.

Une nanopoudre est une poudre constituée de nanoparticules ou d'agglomérats nanostructurés.

Parmi les nanoparticules fabriquées, on trouve différents types :

- Les particules quantiques (en anglais, *quantum dots*) : nanoparticules (en général de semi-conducteurs, mais aussi de métaux ou d'oxydes métalliques) suffisamment petites pour avoir un comportement quantique.
- Les nanocristaux : nanoparticules constituées d'un seul cristal.

Mais aussi, les nanomatériaux à 1 dimension :

- Les nanobaguettes (en anglais, *nanorods*) : nano-objets de forme allongée, avec une largeur de quelques dizaines de nanomètres et une longueur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.
- Les nanofils (en anglais, *nanowires*) : structures monocristallines avec un diamètre de quelques dizaines de nanomètres et une longueur qui peut aller de 500 nm jusqu'à 10 μm . A ces échelles de taille, les nanofils gardent encore des propriétés quantiques, c'est pourquoi ils sont parfois qualifiés de fils quantiques.
- Les nanotubes : structures tubulaires de 1 ou 2 nm de diamètre et jusqu'à 1 mm de longueur. Les nanotubes les plus connus sont les nanotubes de carbone, qui peuvent être monofeuillets (SWCNT, acronyme de l'anglais *Single-wall carbon nanotubes*) ou multifeuillets (MWCNT, de l'anglais

¹ Certains auteurs différencient les nanoparticules élaborées des particules ultrafines, issues d'émissions secondaires comme lors du soudage ou de la combustion, tandis que pour d'autres « nanoparticule » et « particule ultrafine » sont des synonymes.

Multi-wall carbon nanotubes) selon le nombre de couches d'atomes de carbone qui constituent le cylindre.

Les nanomatériaux à 2 dimensions sont les nanodépôts, où un matériau « classique » est recouvert d'une couche nanométrique afin d'améliorer ses propriétés (mécaniques, thermiques, chimiques, de mouillage ou autres).

Finalement, parmi les nanomatériaux à 3 dimensions, il est possible de différencier :

- Les nanocomposites : composites renforcés avec des nano-objets (p.ex. avec des nanotubes).
- Les solides nanocristallins : solide macroscopique constitué de nanocristaux.

Les dimensions nanométriques confèrent aux nanomatériaux de nouvelles propriétés, différentes de celles de la même substance de taille macroscopique. Ces propriétés spécifiques sont précisées dans le paragraphe suivant.

2. Propriétés spécifiques des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont des propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver pour des matériaux de la même substance ne possédant pas de structure nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface, ainsi que du confinement spatial dû aux petites dimensions. Elles sont à l'origine des nombreuses applications des nanomatériaux, dans plusieurs secteurs : l'environnement, l'énergie, le textile, la chimie, la cosmétique, la santé, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, le verre et les articles en verre, les céramiques et matériaux de construction, le caoutchouc, les matières plastiques, la métallurgie, la défense, les peintures, les détergents, l'agroalimentaire, l'agronomie et la production de papier. La description de ces applications est détaillée dans les références Développement & Conseil (2004) et DEFRA (2006).

Dans ce paragraphe, nous nous restreindrons à expliquer les principales propriétés des nanomatériaux : celles issues de la grande fraction d'atomes en surface, puis celles issues du confinement spatial.

2.1. Atomes et énergie de surface

Lorsque la taille des particules diminue, le rapport surface – volume augmente. Ceci implique que la fraction d'atomes se trouvant à la surface augmente considérablement à l'échelle nanométrique. A titre d'exemple, la figure 1.3 reporte le pourcentage d'atomes de surface d'une particule de palladium en fonction du diamètre de la particule (supposée sphérique). On peut constater que la proportion d'atomes se trouvant sur la surface augmente d'une façon considérable en dessous de 10 nm. Cette propriété implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la taille des particules diminue.

Cette énergie de surface élevée mène à une **relaxation de surface** : les atomes en surface se replacent afin de réduire l'énergie globale du système (figure 1.4). Cette relaxation conduit à une modification des paramètres cristallins, seulement mesurable pour des particules de petite taille. Il est même possible que la structure cristalline de la particule change ; par exemple, le titanate de baryum (BaTiO_3) passe d'une maille tétragonale à une maille orthorhombique lorsque la taille des particules devient inférieure à 5 nm (Cao, 2004, p.357-358).

Un autre moyen de réduire cette énergie de surface consiste à ce que les atomes en surface se combinent entre eux lorsqu'ils ont plus d'une liaison en défaut par rapport aux atomes de l'intérieur (**restructuration de surface**, figure 1.5). L'**adsorption**, physique ou chimique, d'autres espèces présentes dans le milieu en est un autre.

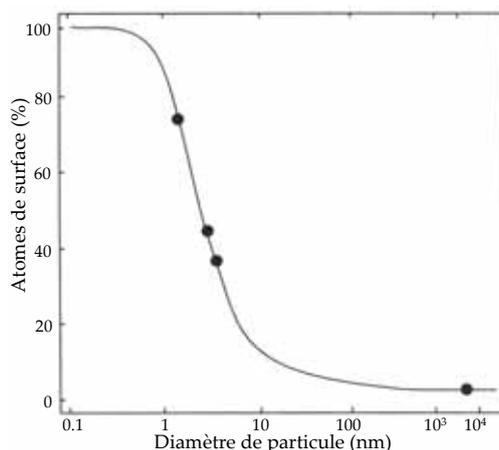


Figure 1.3: Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium (Cao, 2004)

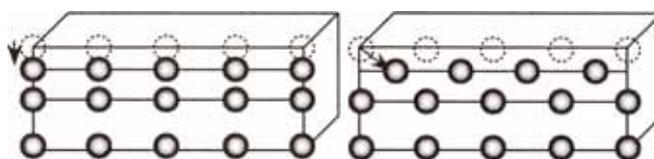


Figure 1.4: Schéma de deux relaxations de surface. A gauche : déplacement vers l'intérieur; à droite : déplacement latéral (Cao, 2004)

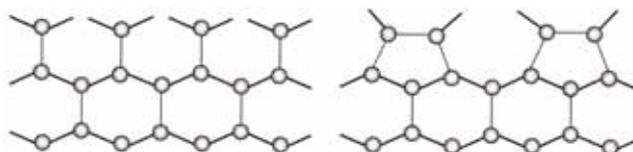


Figure 1.5: Restructuration de surface du plan cristallin {1 0 0} du silicium. A gauche : surface originale ; à droite : surface modifiée (Cao, 2004)

Lorsque plusieurs nanoparticules sont présentes dans le milieu, trois phénomènes supplémentaires peuvent se dérouler : le **frittage**, le **mûrissement d'Ostwald** et l'**agglomération** (Cao, 2004, p.357-358).

Le premier consiste au remplacement des interfaces solide – fluide par des interfaces solide-solide, moins énergétiques ; il n'a lieu qu'à des températures élevées, typiquement à partir de 70% du point de fusion.

Le deuxième consiste à la croissance des particules les plus grosses aux dépens des plus petites, qui vont disparaître en vertu d'une différence de solubilité. La différence de solubilité qui justifie le mûrissement d'Ostwald est expliquée par l'équation de Kelvin (Cao, 2004, p.26-31). Celle-ci met en évidence l'**augmentation de la pression de vapeur** (ou **de la solubilité**) lorsque la taille de la particule diminue. Un corollaire est la **diminution du point de fusion** pour une pression donnée.

Finalement, l'agglomération consiste à la création de liaisons physiques ou chimiques entre les particules. L'intensité de ces liaisons dépend fortement de la taille des particules liées : plus elles sont petites, plus leur interaction est forte. Selon la force des interactions, il est possible de différencier entre agrégats et agglomérats (Aitken et coll., 2004) :

Un agglomérat est une association de particules unies par des forces faibles de diverse nature (van der Waals, électrostatique, de capillarité).

Un agrégat est une association de particules où l'intensité des forces est beaucoup plus importante que dans les agglomérats, de sorte qu'il devient difficile de séparer les particules le constituant.

L'énergie de surface élevée peut aussi faciliter la diffusion des impuretés chimiques et des défauts cristallins vers l'interface (**ségrégation de composition** ; Cao, 2004, p.20-21). Bien que thermodynamiquement favorable, cette diffusion n'a pas lieu dans les solides non nanostructurés car l'énergie d'activation nécessaire pour la diffusion est trop importante ; tandis que dans le cas des nanomatériaux, la distance à parcourir par les imperfections jusqu'à l'interface est plus petite, et l'énergie disponible est plus grande. L'absence des défauts dans les cristaux finaux explique la très haute résistance mécanique des nanofils et des nanobaguettes (Cao, 2004, p.357-361). Dans certains cas, comme dans les nanocomposites Si₃N₄-SiC, cette résistance est tellement élevée qu'il est possible d'atteindre des déformations de 100 %, voire 1 000 %, sans rupture du matériau ; cette propriété reçoit le nom de **superplasticité** (Costa, 2001b).

L'énergie de surface peut aussi fournir l'énergie nécessaire pour changer spontanément les directions de polarisation des nanoparticules ferromagnétiques. Celles-ci deviennent paramagnétiques, même à des températures très inférieures à la température de Curie. Cependant, les moments magnétiques sont beaucoup plus importants que pour les matériaux paramagnétiques traditionnels. On parle alors de **superparamagnétisme** (Cao, 2004, 382-384).

2.2. Confinement et effets quantiques

Le confinement spatial dû aux faibles dimensions des nanoparticules, leur confère dans certains cas un comportement quantique. Ainsi, quand la taille des particules diminue suffisamment, celles-ci ont un comportement intermédiaire entre celui des molécules (où il y a un nombre discret de niveaux d'énergies correspondant aux orbitaux moléculaires ; Levine, 1996, p.713-739) et celui des solides macroscopiques (où l'on rencontre une structure de bandes ; Levine, 1996, p.960-962). Plus la particule est petite, plus elle est proche du comportement moléculaire et moins de niveaux d'énergie sont disponibles. En conséquence, la distance entre la bande de valence et la bande de conduction va augmenter lorsque la taille de particule diminue.

Ceci a comme conséquence le **déplacement vers le bleu** (longueurs d'onde plus faibles, ondes plus énergétiques) des spectres d'absorption et de photoluminescence de la particule (Cao, 2004, p.367-371 ; Costa, 2001b). Ce déplacement est observable pour les isolants et pour les semi-conducteurs. Dans le cas des métaux, il est nécessaire d'avoir des particules de très petite taille (de moins de 2 nm) pour observer cet effet ; dans le cas contraire, la distance entre les bandes de valence et de conduction est trop faible.

Ce comportement quantique permet aussi le transfert d'électrons entre deux nanoparticules séparées par un isolant grâce à l'effet tunnel (Cao, 2004, p.377-378). C'est la raison de la **grande conductivité** des matériaux isolants lorsqu'ils sont renforcés avec des nanoparticules métalliques ou des nanotubes de carbone (AFSSET, 2006).

Un autre phénomène associé au confinement (mais pas à un comportement quantique) est la **diminution de la constante diélectrique** des solides ferromagnétiques nanocristallins pour des tailles de grain inférieures à 1 µm. Les cristallites nanométriques deviennent de l'ordre de grandeur des parois de Bloch (Costa, 2001b)².

² Un matériau ferromagnétique est organisé au sein de chaque grain en domaines à l'intérieur desquels les moments magnétiques atomiques sont alignés. Les parois de Bloch sont les transitions entre des domaines voisins, au sein desquelles l'aimantation se retourne progressivement (Costa, 2001b)

3. Procédés de production des nanoparticules

Dans cette section nous présenterons les différents procédés de production des nanoparticules. Ceux-ci peuvent être classés de plusieurs façons :

- selon la dimension du produit obtenu (Cao, 2004) : procédés de production de nanoparticules, de nanotubes, de nanodépôts ou des nanocomposites
- selon le type de voie utilisée pour la synthèse (Costa, 2001a ; AFSSET, 2006) : physique, chimique ou mécanique
- selon la phase dans laquelle la synthèse est réalisée (Swihart, 2003) : en phase vapeur, liquide ou solide
- selon le type d'approche (Cao, 2004 ; AFSSET, 2006) : ascendante ou descendante

L'approche ascendante (en anglais, bottom-up) consiste à construire des structures atome par atome ou molécule par molécule.

L'approche descendante (en anglais, top-down) consiste à produire des nanomatériaux par des fractionnements successifs d'un matériau « classique » microstructuré.

Ces critères de classification peuvent être combinés afin d'avoir un meilleur découpage. La classification que nous retiendrons ici (figure 1.6) est celle consistant à répertorier les procédés selon le type d'approche ascendante ou descendante ; une sous classification sera considérée selon la phase dans laquelle la synthèse est réalisée : vapeur, liquide ou solide.

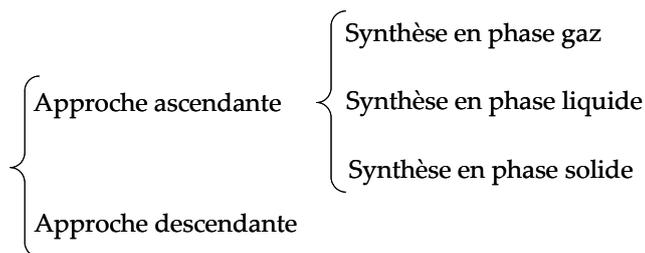


Figure 1.6: Classification des procédés de production des nanomatériaux

3.1. Approche ascendante :

3.1.1. Procédés en phase gaz

Les procédés en phase gaz (Swihart, 2003 ; Hahn, 1997) consistent à générer une vapeur sursaturée thermodynamiquement instable, menant à la formation d'un solide sous forme nanoparticulaire. L'enjeu est de créer une très grande sursaturation, de sorte qu'il y ait une nucléation homogène rapide et importante permettant de produire en même temps un nombre élevé de nanoparticules ; puis de réduire rapidement cette sursaturation, afin d'empêcher la croissance des nanoparticules formées.

La nucléation homogène survenant en phase vapeur sursaturée est initiée par l'association d'agrégats moléculaires. Ces agrégats basculent vers une forme cristalline solide après avoir atteint une taille critique. Les théories classiques de nucléation homogène supposent que dans les vapeurs ou solutions sursaturées, les molécules ou atomes s'associent au cours de réactions bimoléculaires pour produire des agrégats. L'enthalpie libre totale de ces agrégats atteint un maximum lorsqu'ils possèdent une taille critique maximale qui peut être reliée à l'inverse du logarithme de la sursaturation (Walton, 1969). Les agrégats de taille supérieure à cette taille critique vont diminuer leur enthalpie libre en grossissant et devenir des nucléi stables et croître en cristaux macroscopiques.

Sur le plan cinétique, la vitesse de formation d'un nucléus (particule nanométrique) par ce mécanisme peut être donnée par une loi d'Arrhenius :

$$J = B' \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{crit}}}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

J est le nombre de nucléi formé par unité de volume et de temps et B' est une constante qui peut être évaluée pour une température donnée constante (Nielsen, 1964) :

$$B' = \frac{D}{d_{\text{molec}}^5} \left(\frac{2 \cdot \ln S}{3 \cdot \pi \cdot n^*}\right)^{1/2} \quad (1.2)$$

S est le rapport de sursaturation, rapport entre la pression partielle de l'espèce considérée (p) et p_s la pression de vapeur saturante. D est le coefficient de diffusion et d_{molec} le diamètre moléculaire moyen de l'unité de croissance. L'ordre de grandeur de ce coefficient est de 10³⁰ molec/cm³s. Finalement, n* est le nombre d'unités de croissance dans l'agrégat critique.

Par ailleurs, en utilisant l'équation de Gibbs-Thomson pour exprimer ΔG_{crit} (voir annexe 1), la vitesse de nucléation peut s'exprimer par la relation :

$$J = B' \exp\left[\frac{-16 \cdot \pi \gamma^3 V_m^3}{3 k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (1.3)$$

La nucléation peut se produire de façon très rapide (de l'ordre de quelques millisecondes à quelques secondes) et relativement incontrôlée. Il s'agit donc d'un procédé continu ou semi-continu. Afin d'avoir une distribution monodisperse, les écoulements de type piston, qui impliquent un même temps de séjour pour tous les éléments du fluide, sont préférables.

Un inconvénient des procédés de synthèse en phase gaz est l'impossibilité d'empêcher l'agglomération des nanoparticules formées. On se limitera donc à essayer de la réduire (en travaillant à basses pressions) ou à créer des agglomérats peu résistants (forces interparticulaires faibles) afin de permettre la dispersion des particules lors de leur utilisation.

Les procédés en phase gaz peuvent être classifiés en fonction du précurseur et de la source d'énergie utilisés (Swihart, 2003).

3.1.1.1. Procédés utilisant un précurseur solide

Ces procédés consistent à sublimer un solide, puis à refroidir la vapeur obtenue. Ce refroidissement provoque une sursaturation de la vapeur, et donc une nucléation. Les particules peuvent être récupérées dans un filtre à haute efficacité capable de retenir les nanoparticules. Cette procédure a l'inconvénient d'une éventuelle pollution des particules par le matériau constituant le filtre. Alternativement, il est possible de collecter les particules dans un cylindre rotatif à basse température, ou elles vont se déposer par thermophorèse. Finalement, il est aussi envisageable de charger les particules (par exemple dans un chargeur corona), et de les récupérer à l'aide d'un dispositif électrostatique (Hahn, 1997).

Ces procédés peuvent être classifiés selon la façon de sublimer le solide.

Condensation d'un gaz inerte

Dans cette méthode, un métal placé dans un creuset est chauffé dans un four ou par induction (Costa, 2001a). Le métal sublimé est porté par un gaz inerte à basse température. Ces basses températures génèrent une nouvelle sursaturation du métal, qui va se solidifier à nouveau. La figure 1.7 montre l'exemple d'une installation de condensation de gaz inerte, utilisée par Wenger et coll. (2002). La vapeur de métal générée dans le four est portée par un gaz inerte (argon). Une entrée supplémentaire de gaz est ajoutée, afin d'éviter l'agglomération une fois que les nanoparticules sont formées. La taille des particules obtenues dépend de la température du creuset (qui détermine la

vitesse d'évaporation), des débits de gaz (qui déterminent le temps de séjour et la vitesse de refroidissement, ainsi que la concentration de vapeur dans la phase gazeuse) et de la pression.

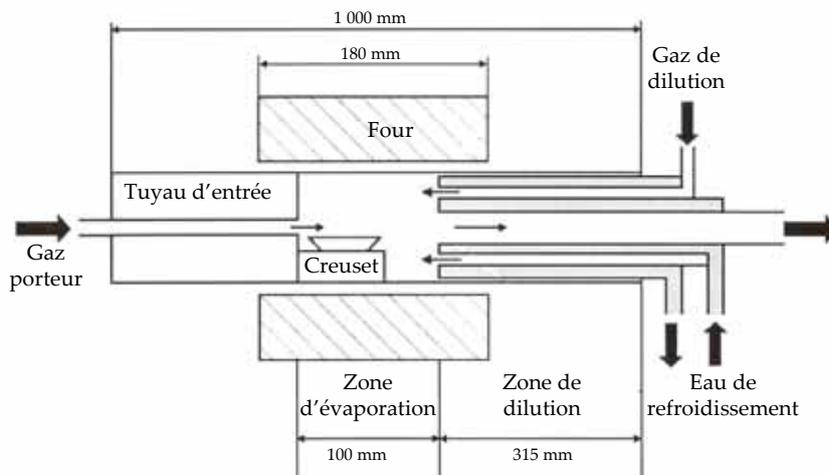


Figure 1.7: Schéma d'un procédé de condensation de gaz inerte (Wegner et coll., 2002)

Cette méthode est utile pour la production en petites quantités de nanoparticules métalliques, grâce au point de fusion modéré des métaux. En utilisant un gaz réactif comme gaz porteur (typiquement l'air), il est possible d'obtenir des oxydes ou d'autres composés métalliques. En utilisant deux creusets avec des métaux différents, il est possible de générer des nanoparticules d'alliages métalliques (Liao et coll., 2000), ou de métaux recouverts d'autres métaux (par exemple, des nanoparticules de cuivre recouvertes de bismuth, Konrad et coll., 1996).

En revanche, cette méthode ne permet pas d'obtenir des nanoparticules à partir de substances à point de fusion élevé. Les méthodes présentées dans la suite visent à couvrir ce type de cas.

Ablation par laser pulsé

Dans cette méthode, le solide est chauffé par un gaz pulsé. Ceci permet d'avoir une température élevée dans un endroit fortement confiné, et donc de sublimer des matériaux qui ont des températures de fusion élevées. Cependant, les quantités produites sont assez faibles. Comme dans la condensation par un gaz inerte, la taille des particules dépend des débits de gaz et de la vitesse de sublimation, déterminée dans ce cas par les paramètres du laser : fluence, longueur d'onde, durée (Marine et coll., 2000).

Arc plasma

Cette méthode consiste à créer une grande différence de potentiel entre deux électrodes métalliques contenant la substance à vaporiser, séparées par un gaz inerte. Quand la différence de potentiel est trop importante, un arc électrique est généré, vaporisant des petites quantités de métal. Cette méthode permet de produire des très petites quantités de nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques (si le gaz inerte est remplacé par l'oxygène), mais avec une reproductibilité très bonne (Swihart, 2003).

Bombardement d'ions

Le bombardement d'ions (Kinbara, 2003) consiste à générer un faisceau d'ions accélérés (typiquement d'argon ou krypton) qui impactent contre la surface du solide à vaporiser. Il se produit alors un détachement des atomes de celui-ci. Ces atomes condensent à nouveau car thermodynamiquement instables dans la phase vapeur. L'inconvénient de cette méthode est la faible pression d'opération (de l'ordre de 10^{-6} atm). Celle-ci rend difficile le traitement ultérieur des nanoparticules sous forme d'aérosol (Swihart, 2003).

3.1.1.2. Procédés utilisant un précurseur fluide

Dans ce type de procédés, la nucléation homogène est créée par une réaction chimique en phase vapeur. Un précurseur de la substance désirée est chauffé et/ou mélangé de sorte que la réaction en phase vapeur génère une sursaturation du produit de la réaction.

Condensation chimique en phase vapeur

Dans cette méthode, les précurseurs gazeux sont introduits dans un réacteur à paroi chaude. Les conditions opératoires sont fixées de sorte que la nucléation de particules se produise dans le gaz plutôt que sur les parois du réacteur (dans ce dernier cas, on aurait un dépôt chimique en phase vapeur, CVD, très utilisé pour la formation de nanotubes et de nanodépôts).

Cette méthode permet de produire une large variété de nanoparticules : dopées, composites, encapsulées, céramiques. Un grand avantage est l'existence d'une base de données très importante pour sélectionner les précurseurs chimiques, base développée pour la CVD (Swihart, 2003).

Pyrolyse spray

Dans cette méthode (Okuyama et Lenggoro, 2003), c'est un précurseur à l'état liquide qui est introduit dans le four (figure 1.7). Ce précurseur liquide est en général un nitrate, un chlorure ou un acétate, qui sont peu coûteux. De l'eau ou de l'éthanol sont utilisés comme solvants. Le liquide est passé par un atomiseur et est introduit dans le four sous forme de gouttelettes. Au sein du four, le solvant s'évapore, donnant lieu à une précipitation du produit au sein des gouttelettes, puis au séchage des particules obtenues.

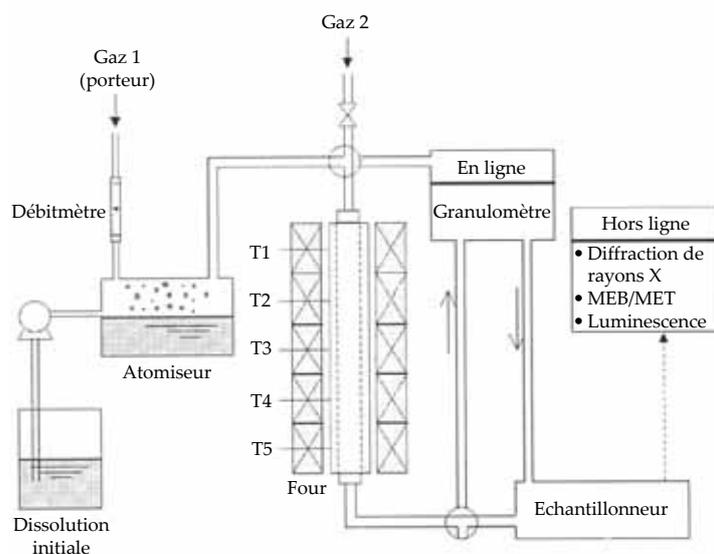


Figure 1.8: Schéma du fonctionnement d'une pyrolyse spray (Okuyama et Lenggoro, 2003)

Une des difficultés de cette méthode est la maîtrise de la structure des particules. Si le solvant s'évapore trop rapidement, le soluté précipite à la surface de la goutte, piégeant le solvant à l'intérieur et générant des particules creuses. Il est donc nécessaire que le temps caractéristique de l'évaporation ne soit pas trop grand par rapport au temps caractéristique de diffusion du soluté (Okuyama et Lenggoro, 2003). Une taille réduite des gouttes en sortie de l'atomiseur est aussi nécessaire, pour réduire par confinement la taille des particules obtenues.

Synthèse photothermique (pyrolyse laser)

Cette méthode est semblable à la condensation chimique en phase vapeur. Dans ce cas, un laser infrarouge (CO₂) remplace le four comme source thermique pour activer la réaction. Ceci permet un

chauffage fortement confiné et une grande vitesse de refroidissement. Les parois du réacteur restant à basse température, le risque de contamination du produit est moindre.

Synthèse par plasma thermique

Un plasma est un état de la matière où les électrons, ions et espèces neutres se trouvent dissociés mais constituent un mélange électriquement neutre. Un plasma thermique est un type spécial de plasma où toutes les espèces se trouvent à la même température (Heberlein et Vorshall, 2003).

Dans la synthèse par plasma thermique (Pratsinis et Vemury, 1996) les précurseurs solides ou liquides sont amenés dans un plasma thermique, où ils se décomposent en atomes à cause des grandes températures (de l'ordre de 10^4 °C). Ces vapeurs sont rapidement refroidies, et des particules ultrafines peuvent alors être obtenues par création d'une sursaturation élevée.

Synthèse de flamme

Il s'agit sans doute du procédé de synthèse en phase gaz le plus important. Sa première utilisation à échelle industrielle date de la 2^{ème} Guerre Mondiale, quand la société Degussa l'a utilisé pour produire la fumée de silice sous le nom commercial d'Aerosil (Klopper, 1942). De nos jours, ce procédé est couramment utilisé industriellement dans la production de fumée de silice, de noir de carbone ou d'oxyde de titane, avec des débits de production considérables, de l'ordre de 100 tonnes par jour (Pratsinis, 1998).

Dans cette méthode, le précurseur, solide, liquide ou gazeux, est introduit dans une flamme. Si le précurseur est liquide ou solide, il se vaporise rapidement à cause des températures élevées au sein de la flamme. Le précurseur à l'état vapeur réagit avec les gaz de la flamme, et génère les particules du produit désiré. Par exemple, des particules de silice sont générées lorsque le chlorure de silicium réagit avec les molécules d'eau présentes dans la flamme (Flörke et coll., 2007) :



Etant donné l'environnement généralement oxydant qui existe dans la flamme, ce procédé est très adapté pour la synthèse d'oxydes (simples ou mixtes). Mais des nanoparticules d'autres substances telles que des nitrures, des carbures ou des métaux peuvent aussi être obtenues, lorsqu'il n'y a pas d'oxygène dans la flamme. Une revue sur les précurseurs utilisés et les particules obtenues est donné par Wooldridge (1998).

Pyrolyse spray de flamme

La pyrolyse de flamme (Mädler et coll. 2002) est semblable à la synthèse de flamme, mais le précurseur utilisé est un liquide sous forme de gouttelettes, qui joue aussi le rôle de comburant. Ceci permet d'avoir une flamme auto-entretenu. Il suffit d'avoir une flamme auxiliaire pour déclencher la réaction. Cette méthode a l'avantage de permettre l'utilisation d'un nombre plus large de précurseurs.

Synthèse réactive à basse température

Dans certains cas particuliers, il est possible de faire réagir deux précurseurs gazeux sans apport externe ni production significative de chaleur. Sarigiannis et coll. (2002) ont synthétisé des nanoparticules de séléniure de zinc (ZnSe) dans un réacteur à contre-courant à température ambiante. Le plus remarquable est qu'il s'agit d'une de seules méthodes permettant d'avoir des nanoparticules de semi-conducteurs en phase vapeur.

3.1.2. Procédés en phase liquide

Les procédés en phase liquide mettent en œuvre une réaction générant un produit insoluble qui précipite. Ces méthodes ont l'inconvénient d'utiliser des solvants : problèmes de pureté du produit final, questions environnementales. Mais l'avantage est de permettre la production d'un nombre de

produits plus large que pour la phase gaz, ainsi que de contrôler l'agglomération des particules obtenues.

Les réactions utilisées dépendent du produit désiré. Pour les métaux, c'est la réduction de composés métalliques qui est utilisée (Cao, 2004, p. 63-74). Pour les semi-conducteurs qui ne sont pas des oxydes, la pyrolyse de précurseurs organométalliques dissous dans un solvant non hydraté, dans une atmosphère sans air et en présence d'une polymère est la plus répandue. Un mélange de tri-n-octylphosphine (TOP) et oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) est souvent utilisé comme solvant et polymère (Cao, 2004, 74-81 ; Trindade et coll. 2001). Finalement, pour l'obtention de nanoparticules d'oxydes, il existe le choix entre les réactions de sol-gel ou l'hydrolyse forcée (à haute température) des sels métalliques (Cao, 2004, 81-88).

Il y a deux approches différentes permettant d'avoir des nanoparticules avec une distribution de taille étroite. La première consiste à réaliser un contrôle thermodynamique de la nucléation et de la croissance : les paramètres opératoires sont réglés de manière qu'il y ait une sursaturation rapide du système, afin d'avoir un grand nombre de petites particules qui se génèrent ; puis d'empêcher ou contrôler la croissance. Le mûrissement d'Ostwald peut être promu comme outil pour avoir une distribution de taille plus étroite, de même qu'une précipitation sélective en fonction de la taille.

Une autre possibilité consiste à effectuer le changement de phase en milieu confiné (une micelle, une microémulsion, une zéolithe) ; il n'est donc pas possible de dépasser une certaine taille des particules, pour des raisons stériques ou tout simplement d'extinction des réactifs.

Pour les procédés en phase liquide, le contrôle de l'agglomération des nanoparticules produites est un enjeu important. La stabilisation de nanoparticules en suspension peut être réalisée électrostatiquement par la présence de forces interparticulaires de répulsion (Cao, 2004, p. 32-42). Lorsqu'une particule est en suspension dans un solvant polaire ou dans un électrolyte, sa surface se charge par des phénomènes d'adsorption ou d'échange d'ions et de dissociation d'espèces chargées présentes à la surface. Une couche d'ions de signe contraire à la charge de la particule (contre-ions) s'organise alors autour de la particule (théorie de la double couche électrique). Lorsque deux particules s'approchent, les conditions peuvent être créées pour qu'une répulsion due à la superposition des couches d'ions de même signe se produise (voir annexe 2, théorie DLVO).

La théorie DLVO (annexe 2) s'applique en pratique lorsque les conditions suivantes sont réunies :

- La dispersion est diluée de sorte que la densité et la distribution de charges sur chaque surface de particule, ainsi que le potentiel électrique à proximité de la surface de chaque particule ne soient pas influencés par les autres particules.
- Il n'y a pas d'autres forces présentes que les forces de van der Waals et les forces électrostatiques.
- La géométrie des particules est relativement simple de sorte qu'elles possèdent toutes les mêmes propriétés de surface (ceci est d'autant plus vrai pour un système mettant en jeu des particules différentes).
- La double couche est purement diffusive.

Finalement, la stabilisation électrostatique est parfois difficile à maîtriser car il s'agit d'un processus cinétique et on préfère alors la stabilisation stérique. Dans cette méthode, des polymères s'attachent à la surface des particules. Quand deux particules s'approchent, les interactions entre les couches de polymères font en général augmenter l'énergie libre du système (Cao, 2004, p. 42-47). L'addition de polymères a un avantage supplémentaire : les polymères s'adsorbent sur la surface des particules et servent de barrière de diffusion aux espèces en croissance. La croissance des particules est donc limitée par la diffusion, ce qui permet d'avoir une distribution de taille plus serrée (Cao, 2004, p. 58-62). Il s'agit d'une méthode thermodynamique de sorte que les particules sont toujours redispersables. Par ailleurs, des concentrations en particules très élevées peuvent être traitées. Les

mécanismes de stabilisation stérique décrivant les interactions polymère – solvant et polymère – particule ne seront pas détaillés ici. On peut se référer à l'ouvrage de Cao (2004).

3.1.3. Procédés en phase solide

Parmi ces méthodes on peut citer la précipitation de métaux au sein d'un verre ou dans une matrice de polymères. Dans le cas de la précipitation au sein d'un verre, des ions métalliques sont dissous dans le verre fondu. Puis le verre est refroidi rapidement à l'état solide. Lorsque le verre est réchauffé à une température proche de la température de transition vitreuse, les ions métalliques sont réduits par des agents réducteurs présents dans le verre. Les atomes métalliques n'étant pas solubles dans le verre, vont cristalliser ; d'autant plus, qu'à ces températures, la diffusion des atomes dans le verre est possible. Il se produit alors une croissance contrôlée par la diffusion, qui permet d'avoir des nanoparticules sphériques de taille uniforme (Cao, 2004, p.89-91).

La méthode mettant en œuvre une précipitation dans une matrice de polymères consiste à introduire des précurseurs métalliques dans un solvant contenant des monomères. Une fois que la réaction de polymérisation est initiée, les radicaux libres générés pendant la réaction peuvent oxyder les ions métalliques, qui précipitent. Le résultat final conduit à la formation de nanoparticules métalliques incluses dans une matrice polymérique (Cao, 2004, p.91-93).

3.1.4. Procédés en milieux supercritiques

Les procédés en milieux supercritiques sont ici juste énoncés pour compléter les différentes voies possibles de génération de nanoparticules.

Les fluides supercritiques sont des fluides dont la température et la pression dépassent celles du point critique. Il s'agit d'un gaz qui ne peut pas devenir liquide par une simple compression ; pour ceci, il faudrait le refroidir et le compresser.

Les procédés en milieux supercritiques (Date et Patravale, 2004) sont basés sur une différence de solubilité du produit générée en modifiant les conditions opératoires (par exemple, la pression), le produit avant soluble ne l'est plus et cristallise. Il s'agit alors de procédés utilisant toujours la voie physique.

Parmi les méthodes supercritiques, l'expansion rapide consiste à dissoudre le produit désiré dans un fluide supercritique (typiquement, le dioxyde de carbone, CO₂). Cette solution subit une expansion rapide : le produit devenant insoluble, commence à cristalliser, à cause de la sursaturation générée. Dans certains cas, une solution aqueuse contenant des tensioactifs est placée en sortie de l'orifice ou de l'éjecteur. Ceci permet de minimiser l'agglomération.

Une autre méthode est la voie anti-solvant. Dans ce cas, le produit se trouve dissous dans un premier solvant différent du CO₂. Cette solution est atomisée dans une chambre contenant du CO₂ supercritique. Il se produit un transfert de masse entre la solution et le CO₂. Le produit étant moins soluble dans le mélange solvant/CO₂, il cristallise.

3.2. Approche descendante

Dans les méthodes de l'approche descendante, on considère principalement les techniques de broyage. Les techniques de lithographie (Cao, 2004, p. 278-291) et les traitements thermiques répétés (Cao, 2004, p. 51-52) appartiennent aussi aux procédés dits descendants, mais ils ne permettent pas l'obtention de nanoparticules.

Le broyage pour l'obtention des nanoparticules (Date et Patravale, 2004 ; Zhang, 2004 ; Costa, 2001a ; Luther, 2004) est généralement réalisé dans des broyeurs à billes. La poudre ou la suspension de particules d'environ 50 µm est introduite dans le broyeur contenant les billes. Ces billes rentrent en

collision entre elles, en piégeant des particules (figure 1.9). Comme conséquence de cet impact, les particules emmagasinent de l'énergie élastique. Lorsqu'une fissure apparaît au sein d'une particule, cette fissure se propage dans la mesure où l'énergie cumulée excède l'énergie nécessaire pour créer la nouvelle surface. Pour cette raison, les billes utilisées sont en général en acier ou en carbure de tungstène, (plus lourdes que les billes céramiques), et l'énergie cinétique qu'elles peuvent transférer aux particules lors des collisions est grande.



Figure 1.9: Diagramme schématisant des différents types d'impact possibles pendant le broyage (Zhang, 2004). De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.

Le procédé de broyage ne se limite pas à la réduction de taille des particules introduites. Il peut permettre l'obtention de particules composites lorsqu'un métal et une céramique sont broyés simultanément. Il permet aussi l'obtention d'alliages métalliques en dessous de leur limite de solubilité mutuelle. Plus encore, l'énergie fournie au système peut agir comme énergie d'activation et déclencher des réactions à basse température (traitement mécano-chimique).

Le procédé de broyage a l'avantage de permettre des productions de très grande quantité de nanoparticules. En revanche, le contrôle sur la distribution de taille, la forme et la composition chimique des particules obtenues est plus difficile que pour les procédés de l'approche ascendante.

4. Risques sur la santé associés aux nanoparticules

L'intérêt croissant des nanomatériaux, ainsi que leur production en forte augmentation, ont conduit à de nombreuses études sur la toxicologie des nanoparticules (figure 1.10). D'autant que les premiers travaux ont montré que les nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2) et d'alumine (Al_2O_3) de 20 nm provoquaient une inflammation pulmonaire plus importante que les particules de 250 nm et 500 nm respectivement des mêmes substances, pour une même masse introduite dans la trachée (Ferin et coll., 1990 ; Oberdörster et coll. 1990).

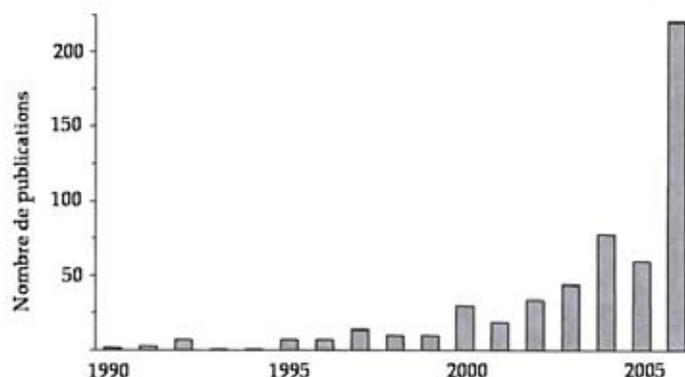


Figure 1.10: Evolution du nombre de publications annuelles contenant les mots « nanoparticules » ou « ultrafines » et « toxicité » ou « effets sur la santé » (Oberdörster et coll. 2007)

Dans cette partie, nous allons présenter quelques éléments sur la toxicologie des nanoparticules. Les effets toxiques des nanoparticules seront abordés en fonction de la voie d'entrée de celles-ci dans l'organisme : par inhalation, par ingestion, par voie dermique et par voie intraveineuse. Cette dernière ne sera pas abordée car elle implique une entrée volontaire des nanoparticules dans l'organisme (par exemple pour des applications médicales).

4.1. Exposition aux nanoparticules par inhalation

L'effet des nanoparticules respirées dépend tout d'abord de l'endroit où celles-ci se déposent dans les voies aériennes. Quelques éléments seront alors données à propos du dépôt des particules solides dans le système respiratoire. Nous présenterons en suite les interactions des nanoparticules avec l'organisme en fonction de l'endroit du dépôt.

4.1.1. Dépôt dans les voies respiratoires

La figure 1.11 montre le système respiratoire humain. Il est divisé en trois grandes parties : les voies aériennes supérieures, la région trachéobronchique et la région alvéolaire. La première est constituée du nez, de la bouche, du pharynx et du larynx. Le deuxième comprend la trachée, les bronches et les bronchioles. Finalement, la dernière est composée des bronchioles respiratoires (non cartilagineuses) et des alvéoles ; c'est dans cette région que le transfert d'oxygène est réalisé.

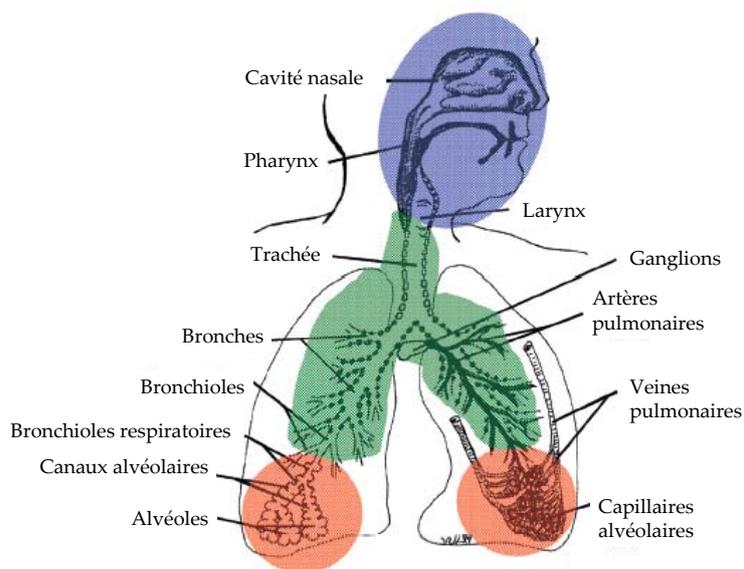


Figure 1.11: Système respiratoire humain

Lorsque des particules de taille inférieure à 100 μm se trouvent en suspension dans l'air, elles peuvent être inhalées. Une fois qu'elles se trouvent dans le système respiratoire, elles peuvent se déposer sur les différentes parties de celui-ci. Cinq mécanismes interviennent dans cette déposition : l'impaction, la sédimentation, la diffusion, l'interception et la déposition électrostatique (Hinds, 1999, p.235-245).

L'impaction est due à un changement de direction dans le mouvement du fluide, lorsqu'il rencontre un obstacle. Dans le cas du système respiratoire, cet obstacle est une bifurcation, comme celle où la trachée se divise en deux bronches. Les particules ayant un comportement inertiel trop important ne sont pas capables de suivre le fluide (dans ce cas l'air) dans sa trajectoire et impactent contre l'obstacle. Ce comportement est important pour les particules les plus grosses.

La sédimentation est due à l'effet de la force de la pesanteur. Ce mécanisme est plus important dans les voies horizontales des bronchioles et de la région alvéolaire, dont les dimensions sont faibles et qui sont traversées par l'air à une vitesse également faible.

La diffusion est due au mouvement brownien des particules, mouvement aléatoire causé par le choc des molécules de l'air sur les particules. Il est spécialement important pour les particules ultrafines (qui ont un coefficient de diffusion très grand) dans les voies aériennes plus petites.

L'interception se produit lorsque l'extrémité d'une particule, sans se dévier de la trajectoire du fluide, entre en contact avec la surface de la voie aérienne à cause de ses dimensions physiques. Ce mécanisme est en général négligeable, sauf dans le cas de particules de forme allongée ou de fibres longues.

Un autre mécanisme d'habitude négligeable est la déposition électrostatique, survenant seulement lorsque les particules sont fortement chargées. Dans ce cas, elles induisent une charge de signe contraire sur les voies aériennes, et se sentent donc attirées par celles-ci, tout en étant soumises à une répulsion avec les particules voisines (dans le cas où celles-ci ont des charges du même signe).

La figure 1.12 montre le pourcentage de particules déposées sur chacune des trois régions. Les particules de 1 à 10 μm ont un comportement inertiel assez important ; elles se déposent en fonction de leur taille par impaction dans les voies aériennes supérieures. Ce comportement inertiel augmente avec la taille. Au-dessus de 10 μm , la taille devient trop grande et les particules commencent à ne plus être inhalées.

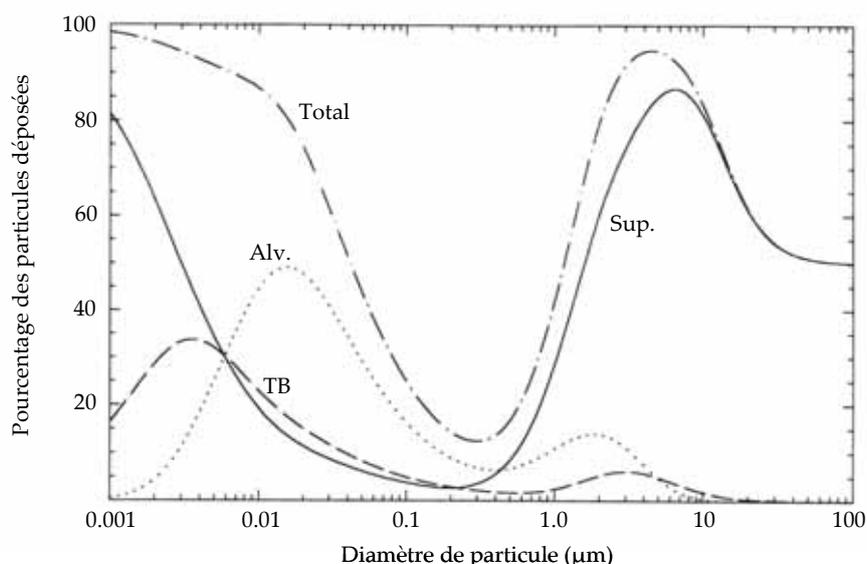


Figure 1.12: Pourcentage des particules déposées dans l'ensemble de l'appareil respiratoire (Total) et dans les différentes régions de celui-ci, en fonction de la taille. Alv. : Région alvéolaire. TB : Région trachéobronchique. Sup. : Voies aériennes supérieures. (Hinds, 1999)

Les particules de 10 à 100 nm ont un coefficient de diffusion très important et leur comportement inertiel est négligeable. Elles se déposent alors de préférence dans la région alvéolaire, et d'autant plus que leur taille devient petite (le coefficient de diffusion augmente lorsque la taille diminue). Les particules de moins de 10 nm ont un coefficient de diffusion tellement élevé, qu'elles vont se déposer par diffusion même dans les voies aériennes supérieures, qui ont des dimensions plus grandes.

On peut constater sur la figure 1.12 que les particules de 200-500 nm se déposent à peine dans les voies respiratoires. En effet, pour ces particules aucun des mécanismes décrits n'est significatif. Les

particules suivent l'air respiré et sont inhalées puis exhalées sans se déposer dans aucune des trois régions.

Il est néanmoins important de préciser que la déposition peut varier en fonction du sexe de l'individu, de son âge, de l'activité qu'il est en train de réaliser et de sa façon de respirer (par le nez ou par la bouche). La figure 1.12 correspond à un homme adulte respirant par le nez et en train de réaliser une activité physique légère.

4.1.2. Effet des nanoparticules inhalées

L'effet des nanoparticules déposées dans le système respiratoire dépend de l'endroit du dépôt. Mais dans tous les cas, les nanoparticules solubles sont absorbées et passent dans le système lymphatique ou circulatoire. Cette absorption a lieu dans les trois régions du système respiratoire, bien qu'à des degrés différents en fonction notamment du pH (Oberdörster et coll., 2005).

Quand des nanoparticules insolubles sont déposées dans la région alvéolaire, elles peuvent être phagocytées par des macrophages. Ceux-ci libèrent alors des chimiokines, cytokines, des espèces capables de réagir avec l'oxygène, et d'autres médiateurs. Toutes ces substances entraînent l'apparition d'une inflammation (Luther, 2004), qui peut provoquer, lorsqu'elle est prolongée, un endommagement des tissus, une fibrose et finalement un cancer (Maynard et Kuempel, 2005). Il a été observé (Ferin et coll., 1990 ; Oberdörster et coll. 1990) que, pour une même masse inhalée, les nanoparticules provoquent une inflammation pulmonaire plus importante que des particules fines des mêmes substances. Cette observation est aussi valable lorsque les nanoparticules sont inhalées sous forme d'agglomérats micrométriques nanostructurées (Bermudez et coll., 2004). L'inflammation varie avec la surface des particules retenues, plutôt qu'avec leur masse, leur volume ou leur nombre (Oberdörster et coll., 1992). Lorsqu'il s'agit de particules insolubles de basse toxicité (TiO₂, BaSO₄), l'inflammation provoquée est la même pour une même surface inhalée, indépendamment de la substance inhalée (Maynard et Kuempel, 2005).

Les nanoparticules peuvent aussi passer dans le sang depuis les alvéoles. Dans ce cas, elles peuvent susciter l'apparition de caillots, avec les problèmes cardiovasculaires résultant (Nemmar et coll., 2004). Une fois qu'elles se trouvent dans le sang, les nanoparticules peuvent aller dans d'autres organes, tels que le foie, la rate, le cœur, la moelle osseuse, les reins et les ganglions lymphatiques (Oberdörster et coll., 2005). L'organe précis de destination dépend de la façon dont la surface des nanoparticules est recouverte par les différents types de protéines présents dans le sang (Müller et Keck, 2004).

Les particules déposées dans la région trachéobronchique et dans les voies aériennes supérieures, sont portées par l'ascenseur mucociliaire. Ce dernier pousse le mucus, qui couvre les voies aériennes, avec les particules vers la bouche. Ceci fait que ces particules peuvent éventuellement être ingérées. En ce qui concerne les nanoparticules déposées dans le nez, elles peuvent passer dans le système nerveux central (y compris le cerveau) à travers les nerfs olfactifs (Oberdörster et coll. 2005).

4.2. Exposition aux nanoparticules par ingestion

L'ingestion involontaire des nanoparticules peut avoir lieu lorsque le mucus du système respiratoire contient des nanoparticules et est avalé en arrivant à la cavité oro-pharyngée (AFSSET, 2006). Elle peut aussi se produire par un contact main – bouche quand la première a des nanoparticules déposées sur sa peau (Aitken et coll., 2004). Dans ce cas, les particules ultrafines peuvent passer dans le sang lorsqu'elles atteignent les intestins (Oberdörster et coll., 2005).

4.3. Exposition aux nanoparticules par voie dermique

Il a été observé que des nanoparticules quantiques de 14 – 35 nm peuvent traverser les couches externes de la peau et atteindre le derme (Ryman-Rasmussen et coll., 2006). Ce passage vers le derme peut être accentué lorsque la peau a des fissures (Oberdörster et coll., 2005), où quand elle est pliée (Rouse et coll., 2007), comme lors des mouvements typiques de la poignée.

Dans le derme, les nanoparticules peuvent interagir avec des cellules du système immunitaire (macrophages, cellules dendritiques) ou accéder au système lymphatique ou au sang (Oberdörster et coll., 2005).

4.4. Cytotoxicité des nanoparticules

Lorsque les nanoparticules entrent dans une cellule, elles génèrent un stress oxydant. Ce dernier consiste à créer un déséquilibre entre oxydants – antioxydants en faveur des oxydants (AFSSET, 2006). Il peut aboutir à une oxydation des lipides, des protéines et des acides nucléiques. Par exemple, ce stress oxydant est plus important dans le cas des nanoparticules de TiO₂ que dans le cas des particules de TiO₂ plus grosses mais inhalables (Donaldson et coll. 1996). De plus, la forme des particules joue un rôle sur la cytotoxicité. Ainsi, les fibres de TiO₂ sont plus toxiques que les particules sphériques de cette substance (Watanabe et coll., 2002).

Du point de vue de la distribution des nanoparticules dans la cellule, il a été observé qu'elles tendent à se localiser dans les mitochondries (Li et coll. 2003). Lorsqu'elles ont une taille inférieure à 39 nm, elles peuvent aussi accéder au noyau de la cellule (Panté et Kann, 2002). Dans ce cas, elles peuvent se combiner avec les molécules de l'ADN (Tsolis et coll., 2005)

4.5. Conclusion

Nous venons de donner quelques éléments très succincts sur la toxicologie des nanoparticules. Les études existantes ont permis d'affirmer que l'effet toxique dépend d'un grand nombre de paramètres : taille et forme de la particule, surface inhalée, propriétés chimiques de la surface, charge électrique, état cristallin, revêtements et biopersistance. Il faut cependant signaler que la plupart de ces tests utilisent des concentrations en nanomatériaux élevées, et que la vitesse à laquelle ils sont délivrés est grande. Il faut donc considérer ces premiers résultats avec précaution (Oberdörster et coll., 2007). L'un des problèmes majeurs est de connaître les niveaux d'expositions typiques afin d'avoir des tests toxicologiques plus pertinents. La gestion des risques liés à l'inhalation des nanoparticules doit donc être abordé en progressant à la fois sur les modèles toxicologiques et sur les mesures des niveaux d'exposition.

La mesure de ces niveaux d'exposition requiert préalablement une précision sur les outils de mesure utilisés pour caractériser cette exposition. L'inhalation semble plus probable que l'ingestion ou l'entrée des particules à travers la peau. C'est pourquoi, les méthodes que nous allons présenter concernent la caractérisation des particules en suspension dans l'air (aérosols). Elles sont abordées dans la section suivante.

5. Méthodes de caractérisation des aérosols

Un aérosol est défini comme une suspension de particules liquides et/ou solides dans un gaz et ayant une vitesse limite de chute négligeable. Dans le cas de l'air comme gaz porteur, cela réduit la taille des particules à des tailles inférieures à 100 µm, pour des conditions normales de pression et température. La limite de taille inférieure peut être évaluée à partir des théories de nucléation (voir paragraphe 3.1).

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les méthodes de mesure des propriétés les plus significatives d'un aérosol : la concentration (en nombre, en masse ou en surface), la distribution de taille et la forme des particules.

5.1. Mesure de la concentration

5.1.1. *En nombre*

La mesure de la concentration en nombre est réalisée à l'aide des compteurs de noyaux de condensation, CNC (Cheng, 2001 ; Hinds, 1999, p.292-294). Dans une première étape, l'aérosol est saturé d'eau ou d'alcool. Puis, une sursaturation de la vapeur est créée, de sorte qu'elle condense sur les particules de l'aérosol, qui agissent comme des noyaux de condensation. Les gouttes ainsi obtenues sont suffisamment grandes pour être mesurées à l'aide des techniques optiques (extinction ou diffraction de la lumière).

Les CNC peuvent être classifiés en fonction de la technique de détection utilisée et du moyen de créer la sursaturation de la vapeur (Cheng, 2001). La première possibilité est d'avoir une chambre fermée contenant de l'eau, où l'on introduit l'aérosol. Après un certain temps (nécessaire pour saturer l'air) où l'aérosol reste à haute pression, une vanne est ouverte pour permettre une expansion adiabatique jusqu'à pression atmosphérique. Cet appareil fonctionne donc par cycles. Le compteur Pollak, utilisé comme référence pour l'étalonnage des autres CNC, appartient à cette catégorie.

La sursaturation peut également être générée par passage par une conduite à basse température ou par mélange avec un courant de gaz froid. Dans les deux cas, il est possible de travailler en continu.

Le comptage des particules est réalisé principalement par la mise en œuvre de méthodes optiques fonctionnant en mode de détection impulsif ou photométrique.

Dans le mode impulsif chaque gouttelette est détectée individuellement. Le mode impulsif est surtout utilisé lorsque la concentration de l'aérosol est faible pour que la probabilité de présence d'une seule particule dans le volume optique soit proche de 1.

Lorsque la concentration de l'aérosol est élevée on utilise le CNC en mode photométrique. L'intensité totale de la lumière diffusée par les particules présentes dans le volume de mesure est mesurée. Cette grandeur est ensuite reliée au nombre de particules présentes dans le volume optique.

Les CNC permettent de déterminer la concentration en nombre d'un aérosol, pour une gamme comprise entre 10^{-4} et 10^7 particules/cm³, selon le type d'appareil (Hinds, 1999, p.292-294). La taille minimale des particules qu'ils sont capables de mesurer se situe entre 3 et 15 nm, selon le modèle. Un inconvénient vient du fait que cette limite inférieure de détection dépend de l'âge et de l'état de maintenance de l'instrument (Burtscher, 2005).

5.1.2. *En surface*

Plusieurs appareils permettent de déterminer la surface active ou de Fuchs d'une particule (Baltensperger et coll., 2001). Celle-ci peut être définie comme la fraction de surface totale qui est directement accessible par les éléments gazeux environnants. Elle peut en conséquence être mesurée par la fixation d'atomes, de molécules ou d'ions sur les particules de l'aérosol. Elle est différente de la surface géométrique, qui est mesurée par BET.

Le premier instrument est l'épiphanomètre, basé sur l'attachement d'atomes de plomb radioactif (²¹¹Pb). L'aérosol est introduit dans une chambre d'exposition, où il y a une source d'actinium ²²⁷Ac. Celui-ci se désintègre générant du radon ²¹⁹Rn gaz, qui à son tour se désintègre pour générer du ²¹¹Pb. Ce dernier se fixe sur les particules. L'aérosol passe ensuite dans un capillaire. Les atomes de plomb non attachés aux particules diffusent vers les parois de ce capillaire, tandis que les particules de

l'aérosol continuent leur parcours jusqu'à arriver à un filtre. Un détecteur de particules α est placé juste au-dessus du filtre, afin de détecter les particules α générées par désintégration du ^{211}Bi , produit de filiation du ^{211}Pb . Il devient donc possible de déterminer avec une grande précision la surface active totale des particules à partir des comptages des désintégrations des atomes de ^{211}Pb . Cependant, cet instrument a l'inconvénient d'un temps de réponse long, de l'ordre de 30 minutes (Burtscher, 2005).

Une alternative mettant en œuvre un temps de réponse beaucoup plus court (inférieur à 1 s), mais une moindre sensibilité est le chargeur par diffusion. Il est composé d'un chargeur corona (où les particules sont chargées en fonction de leur surface active) et d'un filtre qui retient les particules, connecté à un ampèromètre. La mesure de la charge portée par les particules permet ainsi de déterminer la surface active de celles-ci.

Un dernier instrument est le capteur photoélectrique. Dans ce dernier, l'aérosol est introduit dans une chambre contenant une lampe UV. Le débit de photons que reçoit une particule est proportionnel à la section efficace. Quand les photons impactent contre les particules, celles-ci émettent des électrons comme conséquence de l'effet photoélectrique. De cette façon, elles se chargent positivement. Un filtre connecté à un ampèromètre est placé à la sortie de la chambre, de sorte qu'il est possible de déterminer la surface des particules à partir des courant mesurés. Cette méthode est limitée à des particules de taille inférieure à 1 μm .

En ce qui concerne à la surface BET, elle est rarement utilisée dans la caractérisation des aérosols. Sa détermination implique la récupération d'une quantité importante des particules de l'aérosol, ce qui implique des temps de prélèvement longs. La méthode BET sera expliquée dans le chapitre 2, pour la caractérisation des poudres nanostructurées.

5.1.3. *En masse*

La méthode traditionnelle pour déterminer la concentration en masse d'un aérosol est la pesée des particules collectées dans un filtre après un certain temps de prélèvement. La concentration en masse est déterminée à partir des masses du filtre avant et après le prélèvement, du débit et du temps d'aspiration (équation 1.5).

$$c = \frac{m_{\text{après}} - m_{\text{avant}}}{Q_{\text{aspiration}} \cdot t_{\text{filtration}}} \quad (1.5)$$

Il y a plusieurs types de filtres : en fibres (de cellulose, verre, quartz, plastique), dans lesquels la filtration est réalisée en profondeur ; à membrane poreuse, qui sont des gels (en ester de cellulose, PVC, téflon ou matériaux frittés) formés à partir d'une solution colloïdale ; et Nuclepore, qui sont des membranes lisses en polycarbonate de pores droits et taille uniforme. Le choix du filtre (Lee et Mukund, 2001) se réalise à partir d'un compromis entre l'efficacité du filtre (pourcentage des particules qui y sont retenues), la perte de charge à travers le filtre pour un débit donné, le coût, la tendance à adsorber l'humidité (à éviter car source d'erreur dans la pesée), ou encore la tendance à se charger (aussi à éviter car ceci modifie l'efficacité de la filtration). La résistance mécanique ou les conditions opératoires (température, pression ou présence de substances corrosives) sont aussi à considérer.

La pesée des particules récupérées sur un filtre implique l'utilisation de balances à hautes précision (à 10 μg ou 1 μg), dans une salle à faible teneur en particules et éloignées des vibrations, courants d'air et sources d'énergie rayonnante. Afin de réduire les erreurs associées à l'adsorption de l'humidité, il faut laisser les filtres dans des conditions constantes de température et d'humidité pendant un temps suffisamment long (environ 24 h) avant et après le prélèvement. L'utilisation de blancs est aussi indispensable afin d'estimer la masse d'eau adsorbée par le filtre. Finalement, il est préférable d'exposer le filtre à une source d'ions bipolaires avant le prélèvement et avant la pesée, afin de réduire la charge statique du filtre, qui peut modifier son efficacité ou générer des erreurs de pesée dans une électrobalance (ISO, 2003).

Il existe aussi trois instruments capables de mesurer en ligne la concentration en masse des aérosols (Baltensperger et coll., 2001) : la microbalance à cristal de quartz, la microbalance à élément oscillant et le capteur d'atténuation bêta. La première consiste à déposer les particules (par impaction inertielle ou par précipitation électrostatique) sur la surface d'un disque de cristal de quartz piézoélectrique. La fréquence naturelle de résonance du cristal varie au fur et à mesure que la masse collectée augmente, de sorte qu'il est possible d'avoir des mesures de la concentration en masse avec une bonne sensibilité ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et un temps de réponse inférieur à 1 minute. L'inconvénient de cet appareil est que sa sensibilité n'est pas uniforme sur toute la surface du cristal.

La microbalance à élément oscillant (*Tapered-Element Oscillating Microbalance*, TEOM) est constituée d'un substrat vibrant contenant un système de collecte (typiquement un plateau d'impaction ou un filtre) ; lorsque les particules sont collectées sur le substrat, elles modifient la fréquence d'oscillation. Cet instrument permet de mesurer des concentrations allant jusqu'à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour des temps de prélèvement de 24h. Son inconvénient est la sensibilité aux fluctuations de pression et température, ainsi que les artefacts liés à l'adsorption d'eau ou d'autres substances volatiles (Burtscher, 2005).

Quant au capteur d'atténuation bêta, il mesure l'atténuation de la radiation bêta lorsqu'elle traverse une couche fine de particules. Cette atténuation varie exponentiellement avec l'épaisseur en masse (g/cm^2) de la couche. La limite de détection obtenue est de 3 et de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pour des temps de résolution de 30 min et de 24 h respectivement. Cependant, pour obtenir des mesures correctes il faut que la taille des particules soit inférieure à $100 \mu\text{m}$.

Pour conclure, nous pouvons citer l'analyseur de masse des particules. Il est constitué de deux électrodes cylindriques concentriques en rotation à une même vitesse angulaire. Les particules de l'aérosol sont chargées électriquement avant l'entrée, puis elles sont introduites dans l'espace compris entre les deux électrodes. Elles subissent donc un mouvement résultant d'un bilan entre la force centrifuge (qui les attire vers l'extérieur) et une force électrique de sens contraire. Seules les particules ayant un rapport masse sur charge donné (tel que la somme des forces est nulle) traversent l'appareil. En réalisant un balayage sur la vitesse de rotation ou sur le champ électrique appliqué, il est possible d'avoir la distribution du rapport masse sur charge. Si la charge des particules est connue, ceci permet d'avoir une distribution en masse des particules.

5.2. Mesure de la distribution de taille des particules

La difficulté dans la caractérisation de la taille des particules est due d'une part à la polydispersité de ces dernières (chaque particule a une taille propre) et d'autre part à leur forme qui n'est pas toujours sphérique. La définition de la taille d'une particule individuelle non sphérique constitue donc déjà un problème et l'on se réfère souvent au concept de diamètre équivalent qui sera développé dans ce paragraphe. Concernant la polydispersité, le nombre de particules comprises dans un intervalle de taille donné sera considéré (distribution de taille) et précisé en fonction du principe de mesure. Cette polydispersité peut être caractérisée à l'aide de divers paramètres statistiques tels que l'écart type de la distribution (Hinds, 1999, p. 75-110) ou le span (Malvern Instruments, 2007a).

Les principaux instruments de caractérisation de la distribution de taille d'un aérosol sont présentés dans ce paragraphe en se limitant à ceux qui permettent de mesurer des particules à l'échelle nanométrique. Ainsi, des techniques telles que l'ombroscopie, la holographie, la méthode des phases (PDDPA) ou l'analyseur de temps de vol (APS, Aerosizer) ne seront pas abordés.

5.2.1. Diamètres équivalents

Plusieurs diamètres équivalents peuvent être définis, selon la propriété de la particule que l'on veut décrire avec plus de précision. Le **diamètre aérodynamique** (d_a) est l'un des plus utilisés pour

les aérosols. Il est défini comme le diamètre de la sphère ayant la même vitesse limite de chute que la particule et une masse volumique standard ρ_0 de 1 000 kg/m³. C'est le diamètre qui détermine le dépôt des particules fines dans les voies respiratoires. Un diamètre très proche est le **diamètre de Stokes** (d_s), qui est celui de la sphère ayant la même vitesse de limite de chute et la même masse volumique ρ_p que la particule.

Un autre diamètre de grande importance est le **diamètre de mobilité équivalente** (d_b). Il est défini comme celui de la sphère ayant la même mobilité (le même rapport vitesse sur force motrice) que la particule. C'est le diamètre qui détermine le mouvement par diffusion de la particule, ainsi que le dépôt dans les voies respiratoires dans le cas des nanoparticules, dont la diffusion est beaucoup plus importante que l'impaction.

Le **diamètre de masse équivalente** (d_e) est défini comme celui de la sphère avec la même masse et la même masse volumique que la particule. Dans le cas des agglomérats possédant une porosité interne, il est bien différent du **diamètre d'enveloppe équivalent** (d_v). Ce dernier correspond au diamètre de la sphère ayant la même masse et le même volume que la particule, y compris les pores.

La relation entre les différents diamètres cités précédemment peut être obtenue à partir de l'expression de la vitesse limite de chute, V_{lim} (Hinds, 1999, p. 53) :

$$V_{lim} = \frac{\rho_0 d_a^2 g C_C(d_a)}{18 \cdot \mu_g} = \frac{\rho_p d_s^2 g C_C(d_s)}{18 \cdot \mu_g} = \frac{\rho_p d_e^2 g C_C(d_e)}{18 \cdot \mu_g \chi} \quad (1.6)$$

μ_g est la viscosité de l'air et g la pesanteur. C_C est le coefficient de correction de Cunningham (Hinds, 1999, p. 48-51), introduit pour prendre en compte le glissement qui se produit lorsque les particules sont plus petites que le libre parcours moyen du gaz (voir annexe 3). χ est le facteur de forme dynamique (Hinds, 1999, p. 51-53), défini comme le rapport entre la force de traînée appliquée sur une particule et celle appliquée sur une sphère de même volume et même vitesse de chute.

La relation entre les diamètres aérodynamique, de Stokes et d'enveloppe équivalente est alors donnée par l'équation 1.7 :

$$\rho_0 d_a^2 C_C(d_a) = \rho_p d_s^2 C_C(d_s) = \rho_p d_e^2 C_C(d_e) \quad (1.7)$$

Par ailleurs, la relation entre les diamètres de mobilité équivalente et d'enveloppe équivalent (équation 1.9) est obtenue grâce à l'expression de la mobilité des particules (Baron et Willeke, 2001) :

$$B = \frac{C_C(d_b)}{3\pi\mu_g d_b} = \frac{C_C(d_e)}{3\pi\mu_g d_e \chi} \quad (1.8)$$

$$\frac{d_b}{C_C(d_b)} = \frac{d_e \chi}{C_C(d_e)} \quad (1.9)$$

En combinant les équations 1.7 et 1.9 on obtient le rapport entre le diamètre aérodynamique et le diamètre de mobilité équivalente :

$$\rho_0 d_a^2 C_C(d_a) = \rho_{eff} d_b^2 C_C(d_b) \quad (1.10)$$

où ρ_{eff} est la masse volumique apparente de la particule, donnée par l'équation 1.11 :

$$\rho_{eff} = \frac{[C_C(d_e)]^3 \rho_p}{[C_C(d_b)]^3 \chi^3} \quad (1.11)$$

Finalement, la relation entre les diamètres d'enveloppe équivalente et de masse équivalente, (équation 1.12) peut être obtenue directement à partir de leurs définitions :

$$m = \frac{\pi}{6} Q_p d_e^3 = \frac{\pi}{6} Q_b d_v^3 \Rightarrow d_v = \sqrt[3]{\frac{Q_p}{Q_b}} \cdot d_e \quad (1.12)$$

D'autres diamètres peuvent encore être définis : le diamètre d'aire projetée équivalente, de mobilité électrique équivalente (avec le même rapport vitesse sur champ électrique appliqué que la particule), de Sauter (avec le même rapport surface sur volume), etc. Ces diamètres équivalents ne seront pas utilisés dans ce travail.

5.2.2. Principaux instruments de mesure

5.2.2.1. Granulomètre à diffraction

Cette technique (Rader et Ohern, 2001) consiste à mesurer l'image de diffraction résultant de l'illumination d'un aérosol (ou d'une suspension) par un faisceau laser collimaté. La figure 1.13 montre le schéma de principe d'un granulomètre à diffraction laser. Les particules diffusent le faisceau incident dans toutes les directions de l'espace. Lorsque leur diamètre, d_p , est grand par rapport à la longueur d'onde du faisceau, λ , la grande majorité de l'intensité lumineuse diffusée est diffractée vers les petits angles en forme de lobe. L'angle caractéristique de ce lobe θ_{\min} est donné par la théorie de la diffraction de Fraunhofer (Gebhart, 2001) :

$$\sin \theta_{\min} = \frac{5 \cdot \lambda}{4 \cdot d_p} \quad (1.13)$$

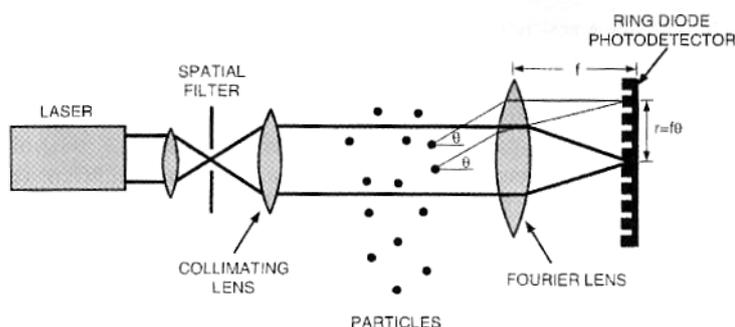


Figure 1.13: Fonctionnement d'un granulomètre à diffraction (Rader et Ohern, 2001)

L'intensité de lumière diffractée est récupérée par des photodétecteurs annulaires concentriques avec l'axe du laser. L'obtention de la distribution de taille se limite alors à une inversion des données.

Cette technique est limitée au cas où les particules sont plus grandes que la longueur d'onde du faisceau incident. Dans le cas contraire, il devient nécessaire de placer des capteurs à des angles plus importants afin de capter la lumière diffusée par les petites particules. L'inversion de données devient alors plus compliquée car il faut faire appel aux solutions de Lorenz et Mie des équations de Maxwell, ou à la théorie de Rayleigh pour les très petites particules ($d_p \ll \lambda/\pi$). De plus, il devient nécessaire de connaître l'indice de réfraction de la particule.

Les granulomètres à diffraction commercialisés permettent de mesurer en voie sèche des particules de taille descendant jusqu'à 100 nm (Kleitz et Boulaud, 1995), lorsqu'ils sont munis des capteurs aux grands angles pour mesurer la lumière diffusée par les petites particules.

5.2.2.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Cette technique (Rader et Ohern, 2001), reçoit aussi le nom de spectroscopie par corrélation de photons. Le principe est de mesurer les fluctuations de fréquence émise par la particule, fluctuations

générées par son mouvement brownien, via l'effet Doppler. Cette méthode permet alors de déterminer le coefficient de diffusion moyen des particules, puis leur taille moyenne à travers la loi de Stokes-Einstein (Hinds, 1999, p.152).

$$D = k_B T B = \frac{k_B T C_C (d_b)}{3\pi\mu_g d_b} \quad (1.14)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, B la mobilité (équation 1.8) et T la température.

Cette méthode peut être appliquée aussi à des systèmes polydispersés, mais la réalisation de mesures à plusieurs angles devient nécessaire. Cependant, elle a l'avantage d'avoir une gamme de taille s'étendant de 1 nm à 1 μm , sans nécessité de connaître la masse volumique ou l'indice de réfraction des particules.

5.2.2.3. Analyseur différentiel de mobilité électrique (DMA)

Le DMA (Flagan, 2001 ; Hinds, 199, p.342-345) est un appareil qui permet d'obtenir des aérosols monomodaux possédant une mobilité électrique équivalente donnée. Il peut être utilisé pour générer des aérosols monomodaux afin d'étalonner d'autres instruments de mesures, mais aussi pour déterminer la distribution de taille d'un aérosol. Pour cela, on place un chargeur en amont du DMA afin d'avoir des particules avec une charge connue, et un CNC (Compteur de Noyaux de Condensation) en aval afin de compter les particules qui ont une certaine mobilité électrique. Il est alors possible d'avoir la distribution de taille de l'aérosol par simple balayage de la différence de potentiel appliquée aux électrodes. C'est le principe de fonctionnement du granulomètre de mobilité électrique à balayage (SMPS). La gamme de taille concernée va de quelques nanomètres à environ 700 nm, selon le modèle, avec un temps de résolution typique de 1 min (Burtscher, 2005).

La mobilité électrique (Z) est le rapport entre la vitesse d'une particule dans un champ électrique (V), et le champ qui la met en mouvement (E) :

$$Z = \frac{V}{E} = \frac{B \cdot (neE)}{E} = neB \quad (1.15)$$

n est le nombre de charges élémentaires de la particule et e la charge de l'électron. B est la mobilité de la particule, définie comme le rapport entre la vitesse de la particule et la force motrice (dans ce cas, neE). Elle dépend de la taille de la particule (équation 1.8).

Le DMA, schématisé sur la figure 1.14, est constitué de deux électrodes cylindriques coaxiales entre lesquelles il y a une différence de potentiel. L'aérosol est introduit par un petit orifice dans l'électrode externe. Un flux d'air libre de particules est introduit afin de séparer les particules qui constituent l'aérosol de l'électrode interne. Un petit orifice est placé en aval dans l'électrode interne.

Quand elles sont soumises au champ électrique, les particules se déplacent vers l'électrode interne avec une vitesse qui dépend de leur mobilité électrique. Si elle est très grande, elles se déposent rapidement. Si elle est petite, elles sont évacuées par la sortie principale d'air. Seules les particules ayant une mobilité électrique bien précise passent par le petit orifice. Cette mobilité électrique (Z^*) est donnée (Flagan, 2001) par la différence de potentiel établie entre les électrodes (ΔV), les rayons R_1 et R_2 de celles-ci, la distance (L) entre l'entrée de l'aérosol et l'orifice de sortie de l'aérosol désiré, et les débits Q_{sh} et Q_e d'air propre et d'air non récupéré (sorti par le fond des électrodes et non par le petit orifice) :

$$Z^* = \frac{(Q_{sh} + Q_e) \ln \frac{R_2}{R_1}}{4\pi L \Delta V} \quad (1.16)$$

D'autres configurations des DMA sont possibles, mais le principe reste le même.

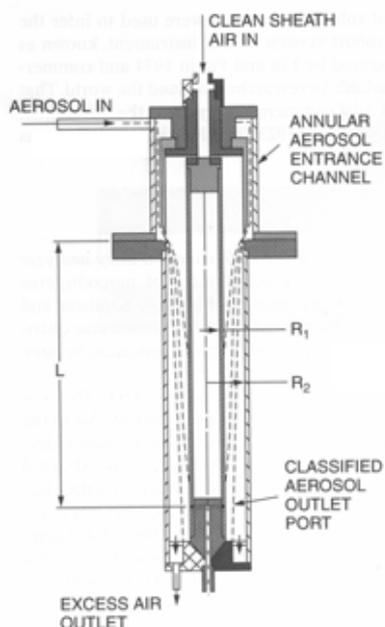


Figure 1.14: Schéma d'un DMA (Flagan, 2001)

Deux instruments semblables (Burtscher, 2005) au SMPS sont le granulomètre d'échappement de moteur (EEPS, *Engine Exhaust Particle Sizer*) et le granulomètre rapide de mobilité (FMPS, *Fast Mobility Particle Sizer*). Ici, le balayage sur le voltage est réalisé en longueur, à l'aide de plusieurs électrodes en série à potentiels différents. Lorsque les particules se déposent sur les différentes électrodes, elles génèrent un courant électrique mesuré à l'aide de plusieurs électromètres. Afin d'augmenter la sensibilité, le chargeur bipolaire de diffusion est remplacé par un chargeur corona. Ceci permet d'avoir un temps de réponse inférieur à la seconde, avec la même gamme de taille mesurable. Cependant, la résolution est moins bonne que pour le SMPS.

5.2.2.4. Impacteur en cascade

Un impacteur à une étape (Marple et coll., 2001 ; Hinds, 1999, p. 121-128) est constitué d'un orifice et d'un plateau d'impaction (figure 1.15). Quand l'aérosol traverse l'orifice, il est accéléré. En rencontrant le plateau, l'air modifie brusquement sa trajectoire, emportant avec lui les particules les plus petites. Les particules les plus grosses, ou les plus lourdes, ont une grande inertie, et impactent donc contre le plateau. Le paramètre qui détermine si une particule impacte ou pas contre le plateau est le nombre de Stokes, défini comme le rapport entre le temps de relaxation de la particule τ_p et un temps caractéristique de l'impacteur ($d_j/2U$, d_j étant le diamètre de l'orifice et U la vitesse de l'air à la sortie de l'orifice) :

$$St = \frac{\tau_p}{d_j/2U} = \frac{UQ_0 d_a^2 C_c(d_a)}{9\mu_g d_j} \quad (1.17)$$

d_a est le diamètre aérodynamique, C_c est le coefficient de correction de Cunningham, μ_g est la viscosité du gaz et $Q_0=1\ 000\ \text{kg/m}^3$.

Pour un impacteur donné, la seule variable physique associée à la particule intervenant dans le nombre de Stokes est le diamètre aérodynamique. Ainsi, il est possible de définir une efficacité de rétention pour un diamètre aérodynamique donné, comme la fraction de particules ayant ce diamètre aérodynamique qui est collectée dans le plateau d'impaction. La figure 1.16 montre l'exemple d'une courbe d'efficacité d'un impacteur. L'efficacité est représentée en ordonnée, tandis que l'abscisse représente la racine du nombre de Stokes ; cette racine est parfois utilisée car elle est directement proportionnelle au diamètre de la particule. Idéalement, la courbe d'efficacité d'un impacteur est une

fonction échelon. Dans la pratique, c'est plutôt une sigmoïde. Le diamètre aérodynamique pour lequel l'efficacité de rétention est de 50 % reçoit le nom de diamètre de coupure (d_{50}).

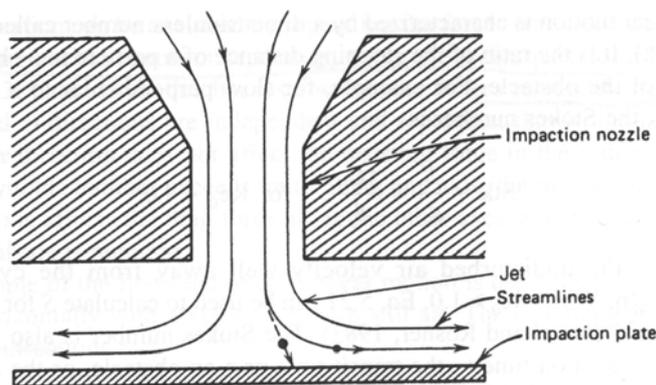


Figure 1.15 : Impacteur à une étape (Hinds, 1999)

Trois raisons peuvent expliquer la forme sigmoïde de la courbe d'efficacité de rétention. La première est associée au fait que les grosses particules peuvent rebondir lorsqu'elles impactent contre le plateau de collecte. Ce rebond peut être évité ou du moins minimisé en graissant les plateaux avec une huile de silicone ou d'autres types de graisse. La deuxième cause est liée à la saturation du plateau : lorsqu'il y a trop de particules déposées, il y a une modification de l'écoulement d'air autour du plateau, et donc de l'efficacité. Cette saturation peut être évitée en limitant les temps de mesure. Finalement, il peut y avoir des pertes par dépôt des particules sur d'autres surfaces internes que le plateau. Ces pertes peuvent être minimisées lors du dimensionnement de l'impacteur.

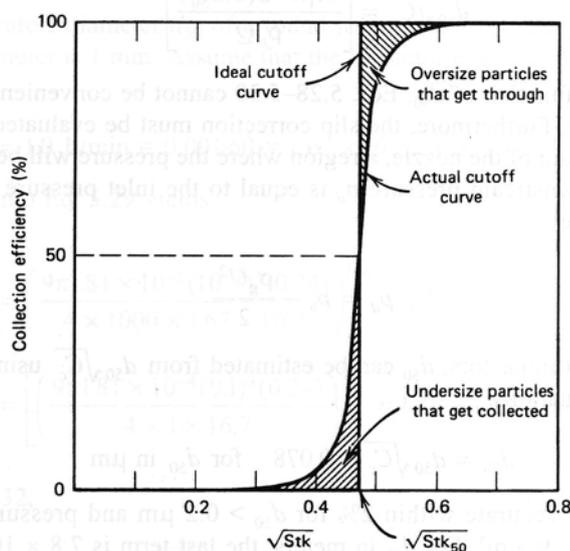


Figure 1.16 : Courbe typique d'efficacité d'un impacteur (Hinds, 1999)

Lorsque plusieurs impacteurs sont placés en série, l'on obtient un impacteur en cascade. (Marple et coll., 2001 ; Hinds, 1999, p. 128-134). Un schéma de principe est reporté sur la figure 1.17. D'un étage à l'autre de l'impacteur, le diamètre de l'orifice diminue, ce qui augmente aussi la vitesse du gaz. Ceci permet de réduire le diamètre de coupure en descendant dans les étages. Il est donc possible d'avoir la distribution granulométrique en masse de l'aérosol, par pesée des différents plateaux d'impaction avant et après le prélèvement. L'impacteur en cascade classique ne permettant pas de mesurer des ultrafines, deux possibilités sont envisageables : réduire la taille des orifices jusqu'à la centaine de micromètres (et l'on parle d'impacteurs micro-orifice) ou diminuer la pression (ce qui augmente le

coefficient de correction de Cunningham) ; on parle alors d'impacteurs électriques à basse pression. Ce dernier type d'impacteur a l'inconvénient d'utiliser des débits de prélèvement assez modestes (afin de ne pas avoir une pompe à vide de dimensions considérables) et d'évaporer les particules volatiles. Dans les deux cas, la taille minimale de détection est d'environ 50 nm. Si les deux techniques sont combinées (orifices micrométriques et basse pression), cette limite peut être encore diminuée.

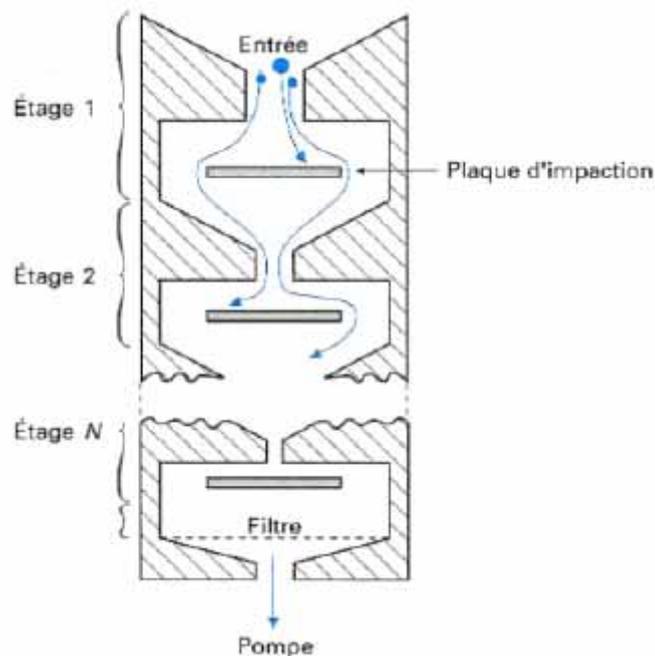


Figure 1.17: Diagramme schématisé d'un impacteur en cascade (Kleitz et Boulaud, 1995)

L'inconvénient des impacteurs en cascade est qu'ils ne permettent pas d'avoir des mesures en ligne, puisque les pesées se réalisent à la fin de l'opération. Une alternative est l'Impacteur Electrique à Basse Pression (ELPI), qui combine un chargeur corona avec un impacteur en cascade. Ceci permet la caractérisation en continu de la distribution de taille de l'aérosol, par mesure des courants générés dans chaque étage par les particules chargées. Le principe de fonctionnement de l'ELPI et le traitement des mesures issues de cet appareil feront l'objet d'un paragraphe détaillé (paragraphe 5.3) car il s'agit de l'instrument que nous avons utilisé dans cette étude.

5.2.2.5. Compteur optique à particules (OPC)

Le compteur optique à particules (Hinds, 1999, p. 372-375 ; Gebhart, 2001) mesure l'intensité du flux de lumière diffusé à un angle donné pour une seule particule. Pour ceci, l'aérosol est mélangé avec un courant d'air propre, de sorte qu'il n'y ait qu'une seule particule illuminée à un instant donné. Cet instrument permet alors de déterminer la granulométrie en nombre de l'aérosol, avec une gamme comprise entre 50 nm et 20 μm . La concentration de l'aérosol ne doit pas dépasser les 10^4 particules/cm³.

5.2.2.6. Batteries électriques de diffusion

Cette technique (Fierz et coll., 2002) consiste en une série d'étages composés chacun d'une maille et un électromètre. L'aérosol est chargé en amont dans un chargeur unipolaire à diffusion (Flagan, 2001). Lorsqu'il traverse l'une des mailles, il y a une partie des particules qui vont diffuser vers les fibres constituant la maille. La pénétration P des particules d'une taille donnée, définie comme la fraction des particules sortant dans la maille par rapport à celles qui rentrent, dépend du coefficient de diffusion de la particule (Cheng et Yeh, 1980) :

$$P = \exp\left[\frac{-10.8\alpha LD^{2/3}}{\pi(1-\alpha)d_w^{5/3}U^{2/3}}\right] \quad (1.18)$$

α est la solidité de la maille ($\alpha=1-\epsilon_{\text{maille}}$), L son épaisseur, d_w le diamètre de ses fibres, U la vitesse moyenne du gaz et D le coefficient de diffusion des particules, donné par la loi de Stokes-Einstein (équation 1.14).

Lorsque les particules se déposent sur les mailles, elles génèrent un courant électrique qui est mesuré à l'aide des électromètres. En modifiant l'épaisseur des mailles d'un étage à l'autre, il est possible de déterminer la distribution de taille de l'aérosol, si la loi de charge des particules dans le chargeur est connue.

Cette technique a l'avantage d'avoir des pertes de charge très faibles. Elle peut alors être utilisée pour la caractérisation d'aérosols volatils. De plus, la mesure est réalisée en continu. L'inconvénient est que la résolution de taille n'est pas très bonne (Butscher, 2002).

5.3. Caractérisation d'un aérosol à l'aide de l'ELPI

L'Impacteur Electrique à Basse Pression, ELPI (Keskinen et coll., 1992 ; Marjamäki et coll., 2000), est un instrument de mesure permettant de déterminer en temps réel la distribution de taille de l'aérosol dans une gamme comprise entre 30 nm et 10 μm . Il est composé de trois éléments : un chargeur corona, un impacteur en cascade à basse pression muni de 12 électromètres, et une pompe à vide qui sert à prélever l'aérosol avec un débit constant de 10 L/min. Ces différentes parties seront tout d'abord présentées. Ensuite nous indiquerons la méthode permettant de calculer la distribution de taille de l'aérosol à partir des données brutes. Enfin, le rôle des différents paramètres d'utilisation sera analysé.

5.3.1. Chargeur corona

Le chargeur corona (Moisio, 1999 ; Marjamäki et coll., 2000) est constitué d'une électrode fine de 5 mm de largeur en forme d'aiguille, centrée sur une deuxième électrode cylindrique externe (figure 1.18). La différence de potentiel entre les deux électrodes est de 5 kV. Ceci génère une décharge corona dans la pointe de l'électrode interne. Cette décharge produit des ions positifs, qui se déplacent vers l'électrode externe à cause de la différence de potentiel. L'aérosol, qui traverse l'espace entre les deux électrodes, voit ses particules se charger, suite aux collisions avec les ions en mouvement. Ces collisions peuvent être dues au mouvement d'ensemble des ions à travers le champ électrique (on parle alors de chargement de champ), ou au mouvement brownien des ions (on parle alors de chargement de diffusion).

Une troisième électrode est positionnée à côté de l'électrode en forme d'aiguille, séparé de cette dernière par une pièce isolante en téflon. La différence de potentiel entre la troisième électrode et l'électrode externe est faible (400 V). L'idée est de retenir les très petites particules grâce à leur grande mobilité électrique (équations 1.8 et 1.15). Ces particules (de moins de 20 nm) ont un diamètre aérodynamique inférieur au diamètre de coupure de l'impacteur en cascade, et ne peuvent pas être mesurées. De plus, elles peuvent se déposer par diffusion dans les étages de l'impacteur, menant à une erreur sur la mesure de concentration des particules les plus grandes. D'où l'importance d'ajouter cette électrode qui joue le rôle d'un piège électrique.

L'ensemble des particules pénétrant dans le chargeur corona ne ressort pas. En effet, certaines particules soumises à une accélération radiale due à l'existence du champ électrique, restent sur les parois du chargeur. On définit la pénétration P des particules d'une taille donnée comme la fraction de celles-ci sortant du chargeur par rapport à celles qui y rentrent.

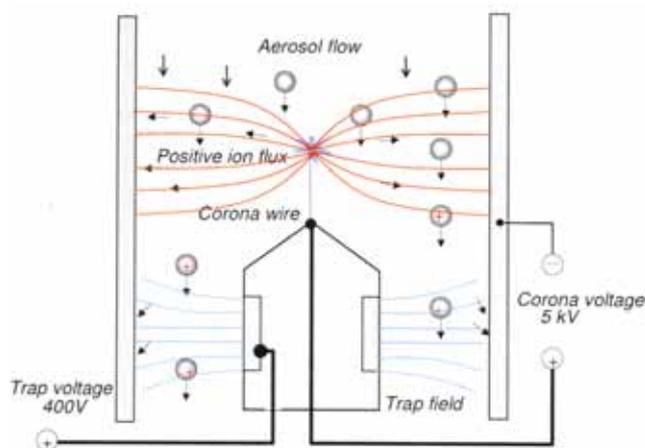


Figure 1.18: Schéma d'un chargeur corona (Dekati, 2003)

L'ensemble des phénomènes de charge et rétention des particules dans le chargeur est pris en compte dans l'efficacité de charge, E_{ch} . Celle-ci est définie pour une taille de particules donnée comme le rapport entre le courant électrique porté par les particules chargées, I , et la concentration en nombre de celles-ci à l'entrée du chargeur, N .

$$E_{ch} = \frac{I}{N} = PnQ \quad (1.19)$$

P est la pénétration, n le nombre moyen de charges élémentaires portés par une particule et Q le débit volumétrique. L'efficacité de charge est étalonnée (Marjamäki et coll., 2000) par le fabricant pour chaque instrument. Dans le cas de l'ELPI disponible au Laboratoire de Génie Chimique, l'efficacité de charge est donnée par l'équation suivante :

$$E_{ch} = \begin{cases} 4.480 \cdot d_b^{1.9087} & d_b < 0.095 \mu\text{m} \\ 1.2930 \cdot d_b^{1.3805} & 0.095 \mu\text{m} \leq d_b \leq 1.196 \mu\text{m} \\ 1.3529 \cdot d_b^{1.1308} & d_b > 1.196 \mu\text{m} \end{cases} \quad (1.20)$$

d_b est le diamètre de mobilité équivalente exprimé en μm , et E_{ch} l'efficacité de charge exprimée en $\text{fA} \cdot \text{cm}^3$. L'existence de différents régimes peut être expliquée par le fait que les mécanismes de charge sont différents, par diffusion pour les particules ultrafines, par champ électrique pour les particules micrométriques, mais également par une pénétration différente en fonction de la taille.

5.3.2. Impacteur en cascade à basse pression

L'impacteur en cascade de l'ELPI est constitué de 13 étages, dont tous sauf le premier sont connectés à un électromètre qui mesure le courant généré lorsque les particules chargées impactent contre le plateau de collecte. Les différents étages sont isolés électriquement par des pièces en téflon placées entre deux étages successifs. Les paramètres d'étalonnage mesurés par le fabricant pour chaque étage sont le diamètre de coupure, la pression de stagnation et le temps de séjour. Les données correspondantes à l'ELPI du Laboratoire de Génie Chimique sont fournies dans le tableau 1. Il faut noter que les étages de l'ELPI sont numérotés à l'envers : le premier étage est le dernier à être traversé par l'aérosol.

Le diamètre aérodynamique, d_a , de la particule est le paramètre déterminant le dépôt de celle-ci sur tel ou tel étage de l'ELPI. Lorsque d_a est inférieur au diamètre de coupure de l'étage, la particule peut continuer son parcours vers l'étage suivant ; dans le cas contraire, elle impacte contre le plateau de collecte. Mais ce comportement concerne un impacteur idéal, pour lequel la courbe d'efficacité (figure 1.15) est du type échelon. Dans le cas réel, l'efficacité de collecte liée à l'impaction est donnée par Marjamäki et coll. (2005) :

$$E^P = \left[1 + \left(\frac{d_{50}}{d_a} \right)^{2s} \right]^{-1} \quad (1.21)$$

d_a est le diamètre aérodynamique, d_{50} le diamètre de coupure de l'étage et s est un paramètre indiquant la raideur de l'étage, et dont les valeurs ont été déterminées et tabulées par Marjamäki et coll. (2005) : plus la valeur de s est grande, plus la courbe d'efficacité est proche de l'échelon. E^P est l'efficacité de collecte (fraction des particules d'une taille donnée retenue sur l'étage considéré). L'indice p signifie « primaire », afin d'indiquer que cette efficacité est liée au mécanisme primaire de collecte qui est l'impaction.

En effet, il existe d'autres mécanismes secondaires pouvant entraîner un dépôt supplémentaire (Virtanen et coll., 2001 ; Marjamäki et coll., 2005). Le premier de ces mécanismes secondaires est la diffusion brownienne des particules, très importante pour les particules ultrafines. L'efficacité de collecte liée à ce mécanisme, E^D , est (Marjamäki et coll., 2005) :

$$E^D = 1 - \exp(-k' \cdot Sh) \quad (1.22)$$

$$k' = \frac{\pi DL}{Q} \quad (1.23)$$

$$Sh = 3.66 + \frac{0.2672}{k' + 0.10079k'^{1/3}} \quad (1.24)$$

Sh est le nombre de Sherwood, D est le coefficient de diffusion brownien de la particule (équation 1.14), Q est le débit volumique de l'aérosol, et L une longueur équivalente de l'étage ; plus sa valeur est grande, plus le nombre de particules déposées par diffusion est important. Les valeurs de L ont également été mesurées et tabulées par Marjamäki et coll. (2005).

Tableau 1.1: Données issues de l'étalonnage de l'impacteur en cascade

Etage	Diamètre de coupure (μm)	Pression de stagnation en aval (kPa)	Temps de séjour (s)
1	0.0271	10.00	0.0170
2	0.0542	21.74	0.0299
3	0.0927	39.08	0.0530
4	0.153	68.38	0.0693
5	0.258	88.94	0.0757
6	0.376	97.03	0.0776
7	0.605	99.58	0.0782
8	0.936	100.47	0.1000
9	1.68	100.99	0.1000
10	2.36	101.17	0.1000
11	3.95	101.24	0.1000
12	6.61	101.30	0.1000
13	9.80	101.32	0.1000
Entrée		101.33	

Il existe encore un autre mécanisme de dépôt des particules appelé charge image. Les particules chargées induisent une charge sur les parois de l'étage. Il en résulte une attraction entre les particules et les parois, ce qui augmente le dépôt des particules. Ce phénomène est plus important pour les grosses particules, qui sont chargées davantage.

$$E^{IM} = 1 - \exp(-k' \cdot c' \cdot n^2) \quad (1.25)$$

c' est une constante qui décrit l'intensité de la charge image. Elle a été mesurée et répertoriée pour chaque étage par Marjamäki et coll. (2005). n est le nombre de charges élémentaires portées par une particule, qui peut être estimé (Virtanen et coll., 2001) comme :

$$n = \begin{cases} 74.714 * d_b^{1.1099} & 74.714 * d_b^{1.1099} \geq 1 \\ 1 & 74.714 * d_b^{1.1099} < 1 \end{cases} \quad (1.26)$$

Enfin un dernier mécanisme, qui a lieu lorsque l'aérosol est très concentré, est lié à la répulsion entre des particules de même charge, conduisant ces dernières à s'éloigner et à se déposer sur l'étage. Ce mécanisme reçoit le nom de charge d'espace. Il est donné par (Virtanen et coll, 2001) :

$$E^{SC} = 1 - \left[1 + \frac{Zi_i t_i}{\epsilon_0 Q} \right]^{-1} \quad (1.27)$$

$$i_i = \sum_{j=0}^i I_j \quad (1.28)$$

Z est la mobilité électrique de la particule (équation 1.15), t_i est le temps de séjour de l'aérosol dans l'étage i (tableau 1.1), ϵ_0 est la constante diélectrique du vide et Q le débit volumétrique d'air. I_j est le courant brut mesuré à l'étage j .

En combinant les équations qui gouvernent ces quatre mécanismes, il est possible de déterminer l'efficacité de collecte globale d'une particule pour une taille donnée :

$$E^T = 1 - (1 - E^P) \cdot (1 - E^D) \cdot (1 - E^{IM}) \cdot (1 - E^{SC}) \quad (1.29)$$

Il est important de noter que les efficacités de collecte associées aux mécanismes secondaires dépendent toutes du diamètre de mobilité équivalente, tandis que l'efficacité primaire dépend du diamètre aérodynamique. Des particules de même diamètre aérodynamique et masse volumique différente pourraient donc avoir des efficacités de collecte différentes sur un étage donné à cause des mécanismes secondaires de dépôt.

5.3.3. *Electromètres*

Les courants générés par les particules lorsqu'elles impactent contre les étages de l'ELPI sont mesurés par 12 électromètres en parallèle, un par étage. Le courant généré au 13^{ème} étage n'est pas mesuré, cet étage servant uniquement à éviter l'accès aux étages suivants des particules ayant un diamètre aérodynamique au-delà du rang de la gamme de mesure.

Ces électromètres sont des amplificateurs monolithiques (Keskinen et coll., 1992). Les mesures de courant obtenues ne présentent pas une erreur systématique importante sur des courtes durées, et le bruit est faible (de quelques fA). Cependant, sur des durées longues l'erreur systématique devient plus significative, de l'ordre de 50 à 150 fA. Ces électromètres sont sensibles à la température. Ainsi, une variation de $\sim 20^\circ\text{C}$ de celle-ci peut créer une dérive significative du courant mesuré (Moiso, 1999).

Au cours de la mesure, l'opérateur doit faire le choix de la sensibilité des électromètres. Quatre courants maximaux : 10 000 fA, 40 000 fA, 100 000 fA et 400 000 fA sont disponibles. L'intensité du bruit dépend de la sensibilité choisie, tout comme le temps de réponse des électromètres. Celui-ci peut varier entre 2 s pour la gamme de 400 000 fA jusqu'à 20 s pour la gamme de 10 000 fA.

5.3.4. Traitement des données

La procédure de calcul des distributions de taille est décrite par Moisiso (1999). Pour chaque étage, le diamètre aérodynamique moyen des particules est calculé comme la moyenne géométrique des diamètres de coupure (d_{50}) de l'étage considéré et de l'étage supérieur :

$$d_{a,i} = \sqrt{d_{50,i} d_{50,i+1}} \quad (1.30)$$

A partir du diamètre aérodynamique, le diamètre de mobilité équivalente est calculé (équation 1.10). Pour ce calcul, il est nécessaire de connaître la masse volumique des particules. A partir des diamètres aérodynamiques et de mobilité équivalente de tous les étages, les efficacités de collecte des particules d'une classe donnée sur chaque étage sont calculées à l'aide des équations 1.21 à 1.29. Les noyaux (*Kernel*) de l'impacteur peuvent alors être calculés. Ceux-ci donnent la distribution des particules associées à chaque classe sur les différents étages de l'ELPI :

$$k_{13}(d_{a,i}) = E_{13}(d_{a,i})$$

$$k_j(d_{a,i}) = E_j(d_{a,i}) \prod_{k=j+1}^{13} [1 - E_k(d_{a,i})], \quad j = 1,12 \quad (1.31)$$

E_j est l'efficacité de collecte sur l'étage j (fraction des particules arrivant sur un étage et se déposant sur celui-ci), tandis que k_j est le noyau de l'étage j (fraction des particules arrivant à l'impacteur se déposant sur l'étage j).

Les noyaux de l'impacteur sont utilisés pour corriger les courants mesurés par les électromètres, afin de prendre en compte les mécanismes secondaires de déposition des particules. Les courants corrigés sont alors :

$$\Gamma_1 = \frac{I_1}{k_1(d_{a,1})}$$

$$\Gamma_j = \frac{I_j - \sum_{k=1}^{j-1} \Gamma_k k_k(d_{a,i})}{k_j(d_{a,j})}, \quad j = 2,12 \quad (1.32)$$

I_j est le courant mesuré à l'étage j et Γ_j le courant corrigé pour le même étage.

Ces courants corrigés sont finalement convertis en concentration à partir de l'efficacité de charge (équation 1.20). Lorsque les calculs conduisent à trouver un courant négatif sur un étage, la concentration dans cet étage est fixée égale à zéro. L'origine de ces courants négatifs est double : une mauvaise mise à zéro des électromètres, ou une augmentation brusque de la concentration. Cette deuxième éventualité est décrite plus en détail ultérieurement.

La méthode ainsi décrite permet de déterminer la concentration en nombre pour chaque classe. La concentration totale peut être calculée comme la somme de toutes ces concentrations. Les concentrations en masse, surface, volume ou diamètre peuvent être aussi calculées, en supposant que les particules sont sphériques et en utilisant le diamètre de mobilité équivalente. Bien évidemment les concentrations ainsi mesurées sont moins précises que celles mesurées par une méthode de mesure directe (CNC pour la concentration en nombre, épiphaniomètre pour la concentration en surface, etc.).

5.3.5. Paramètres influençant la mesure

5.3.5.1. Substrats de collecte

Dans les impacteurs en cascade, certaines particules peuvent rebondir en impactant le plateau. Ce rebond implique le passage des particules vers les étages inférieurs, dont le diamètre de coupure est plus petit ; ce qui a pour conséquence, de déplacer artificiellement la distribution de taille vers les fines. Dans l'ELPI, le rebond est d'autant plus ennuyeux qu'il peut y avoir un transfert de charge entre

le plateau et la particule. Un moyen de réduire le rebond est de graisser les plateaux de collecte ou de placer des filtres graissés sur les plateaux. Ceci réduit le risque de rebond, mais ajoute une nouvelle source potentielle d'erreur : la mise en suspension éventuelle de la graisse (Moisio, 1999). De plus, la durée maximale de la mesure est assez limitée. Lorsque les particules commencent à se déposer, elles génèrent une couche qui agit comme un filtre sur les particules plus fines continuant d'arriver. Si le prélèvement continue, les particules forment un tas qui modifie l'écoulement dans l'étage (et donc, le diamètre de coupure). Une mise en suspension des particules constituant le tas est possible si ce dernier est suffisamment grand. Ces phénomènes ont été observés pour des particules de suie par van Gulijk et coll. (2001).

Une deuxième possibilité est d'utiliser des plateaux frittés trempés d'huile. Ceux-ci sont constitués de particules frittées d'acier inoxydable, dont le résultat est un plateau poreux rugueux au sein duquel l'huile est logée. Lorsque les particules se déposent sur le plateau, l'huile piège les particules par des forces de capillarité et les attire à l'intérieur des pores du fritté. Ceci permet d'éviter les phénomènes décrits par van Gulijk et coll. (2003). Cependant, les plateaux poreux avec un diamètre de pore supérieur à 0.5 μm ont l'inconvénient de modifier les courbes d'efficacité de collecte des étages : le diamètre de coupure est réduit et la forme de la courbe est moins raide (Marjamäki et Keskinen, 2004a). Cette modification est due à une plus grande rétention des particules fines, à cause de la rugosité de la surface et de la pénétration de l'aérosol dans les pores, de sorte que le substrat agit comme un filtre. Une approche théorique de ces mécanismes a été faite par Marjamäki et Keskinen (2004b). D'un point de vue pratique, ceci implique la modification des paramètres d_{50} , s , L et C' dans le calcul des efficacités de collecte (équations 18, 20 et 22). Ces paramètres ont été mesurés et tabulés par Marjamäki et coll (2005) pour des diamètres de pore de 40 μm .

En conclusion, les deux types de substrat ont des avantages et des inconvénients. Le choix doit être réalisé afin d'étudier le phénomène le plus préjudiciable pour la mesure d'un aérosol donné.

5.3.5.2. *Masse volumique et dimension fractale des particules*

Le traitement des mesures brutes issues de l'ELPI n'utilise qu'une seule donnée qui doit être fournie par l'utilisateur : la masse volumique des particules. Celle-ci intervient dans la conversion entre le diamètre aérodynamique et le diamètre de mobilité équivalente (équation 1.10). Une sous-estimation de la masse volumique entraîne une surestimation du diamètre de mobilité équivalente. En conséquence, l'efficacité de charge est surestimée (équation 1.20), tout comme les mécanismes secondaires de déposition (équations 1.14, 1.22, 1.23 et 1.25). Le résultat final est une sous-estimation de la concentration (équations 1.19, 1.31 et 1.32). Par analogie, si la masse volumique est surestimée, il en résulte une surestimation de la concentration. La figure 1.19 montre les variations du rapport concentration en nombre réelle sur concentration en nombre calculée en fonction du diamètre aérodynamique des particules (en supposant une masse volumique standard de 1 000 kg/m^3). Lorsque la masse volumique réelle est 8 fois cette masse volumique standard, la concentration en ultrafines calculée est 10 fois plus petite que la concentration réelle. Cet effet est moins marqué pour les particules micrométriques.

Ainsi, lorsque l'on traite des agglomérats poreux, il est nécessaire d'utiliser la masse volumique de l'agglomérat et non celle des particules primaires, afin de réduire l'erreur dans le traitement des données brutes. Ce type d'erreur est encore plus marqué lorsque la particule n'est pas sphérique. Dans ce cas, le facteur de forme, qui intervient dans l'équation 1.11, n'est plus égal à 1 et doit être pris en compte.

Un cas plus délicat est celui des agglomérats fractals. A la différence des sphères, où la masse est proportionnelle au diamètre de la particule au cube, les agglomérats fractals sont caractérisés par une masse proportionnelle au diamètre à une puissance différente de 3. Cet exposant est la dimension fractale, D_f , dont les valeurs sont comprises entre 1 (agglomérats linéaires) et 3 (sphères) :

$$m = \rho_{pp} \frac{\pi}{6} d_{pp}^3 n_{pp} \quad (1.33)$$

$$n_{pp} = k_0 \left(\frac{2R_g}{d_{pp}} \right)^{D_f} \quad (1.34)$$

m est la masse de l'agglomérat, ρ_{pp} la masse volumique des particules primaires, d_{pp} leur diamètre, et n_{pp} le nombre de particules primaires ; k_0 est un coefficient de valeur proche de 1 (typiquement 1.3-1.4) et R_g est le rayon de giration. Ce dernier est un rayon quadratique moyen :

$$R_g^2 = \frac{\int r^2 \rho(r) dr}{\int \rho(r) dr} \quad (1.35)$$

r est la distance au centre de l'agglomérat et $\rho(r)$ est la densité à la distance r .

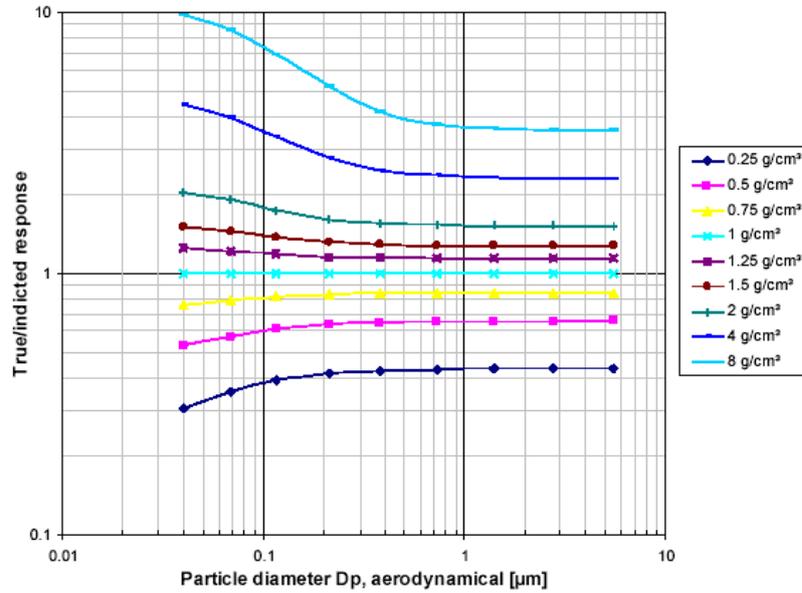


Figure 1.19 : Rapport concentration en nombre réelle sur concentration en nombre calculée en supposant une masse volumique standard de 1 000 kg/m³, en fonction du diamètre aérodynamique (Moisio, 1999)

Van Gulijk et coll. (2004) ont remplacé le rayon de giration dans l'équation 1.34 par le rayon de mobilité équivalente, ce qui leur permet d'obtenir les relations entre le diamètre aérodynamique et le diamètre de mobilité équivalente dans le cas d'agglomérats fractals :

$$\begin{aligned} \frac{d_a}{d_{pp}} &\approx \sqrt{\frac{\rho_{pp}}{\rho_0}} \left(\frac{d_b}{d_{pp}} \right)^{(D_f-1)/2}, & \text{Kn} \ll 1, \quad 1 \leq D_f \leq 3 \\ \frac{d_a}{d_{pp}} &\approx \sqrt{\frac{\rho_{pp}}{\rho_0}} \left(\frac{d_b}{d_{pp}} \right)^{D_f-2}, & \text{Kn} \gg 1, \quad 2 \leq D_f \leq 3 \\ \frac{d_a}{d_{pp}} &\approx \frac{\rho_{pp}}{\rho_0}, & \text{Kn} \gg 1, \quad 1 \leq D_f \leq 2 \end{aligned} \quad (1.36)$$

Kn est le nombre de Knudsen, défini comme deux fois le rapport du libre parcours moyen des molécules de gaz sur le diamètre de la particule :

$$\text{Kn} = \frac{2\lambda_g}{d_p} \quad (1.37)$$

Lorsque le nombre de Knudsen est inférieur à 1 on parle de régime continu : la particule est beaucoup plus grande que le libre parcours moyen des molécules de gaz, et ce dernier peut être considéré comme un milieu continu. Lorsque le nombre de Knudsen est supérieur à 1, on est dans le régime moléculaire : le gaz ne peut pas être considéré comme un milieu continu, et les transferts de masse, de chaleur et de quantité de mouvement sont donnés par la théorie des collisions moléculaires.

Dans le régime de transition, $Kn \approx 1$, van Gulijk et coll. (2004) proposent

$$\frac{d_a}{d_{pp}} \propto \left(\frac{d_b}{d_{pp}} \right)^{(D_f - \alpha_1)/(3 - \alpha_1)} \quad (1.38)$$

où α_1 est un paramètre de valeurs comprises entre 1 (lorsque l'on s'approche du régime continu) et 2 (lorsque l'on tend vers le régime moléculaire).

La comparaison de l'équation 1.10 avec l'équation 1.36 dans le régime continu (où le facteur de correction de Cunningham est égal à 1) donne :

$$Q_{eff} = Q_{pp} d_{pp}^{D_f + 1} d_b^{D_f - 3} \quad (1.39)$$

C'est-à-dire, la masse volumique apparente diminue lorsque le diamètre de mobilité équivalente augmente. Si cet effet est négligé (supposant $Q_{eff} = Q_{pp}$), la concentration en nombre des particules les plus grosses sera surestimée. Il devient donc important de connaître la dimension fractale si elle existe.

L'équation 1.39 n'est valable que dans le régime continu. Dans les régimes moléculaire et de transition, les expressions deviennent plus complexes du fait que le facteur de correction de Cunningham n'est plus égal à 1, mais il est toujours nécessaire de connaître la dimension fractale pour faire la conversion entre les diamètres aérodynamique et de mobilité équivalente et avoir ainsi une valeur plus précise de la distribution de taille et de la concentration.

5.3.5.3. Constante diélectrique des particules

L'effet de la constante diélectrique des particules est en général négligé lors du traitement des mesures brutes de l'ELPI. Cependant, il peut devenir important dans le cas des particules micrométriques avec une constante diélectrique très différente de 4.01, qui est celle du dioctyle sebacate (DOS) utilisé dans l'étalonnage du chargeur.

5.3.5.4. Propriétés du gaz

Si la température du gaz ou la composition de celui-ci sont très différentes de celles de l'air dans des conditions standard, la viscosité du gaz, le libre parcours moyen des molécules de celui-ci et la mobilité électrique des ions dans le chargeur peuvent varier par rapport aux conditions de l'étalonnage. En conclusion, l'efficacité de charge et les diamètres de coupure peuvent ne pas être les mêmes. Les variations du diamètre de coupure sont plus importantes pour les particules micrométriques (étages supérieurs de l'ELPI), bien qu'elles restent modérées pour des faibles variations de température (de l'ordre de 1 % pour un réchauffement de 25 °C à 50 °C ; Moisio, 1999). Au contraire, l'effet de la température sur l'efficacité de charge est plus important pour les particules nanométriques (néanmoins inférieur à 5% pour un réchauffement de 25 °C à 50 °C ; Moisio, 1999).

Une autre source d'erreur possible est associée à la génération de particules dans le chargeur, suite à des réactions des espèces présentes dans l'air. Par exemple, lorsqu'il y a du SO₂ dans le gaz qui arrive au chargeur, une réaction d'oxydation radicalaire est déclenchée. Des particules solides de SO₃ sont ainsi formées (Moisio, 1999).

5.3.5.5. Variations rapides de concentration

Lorsqu'une particule traverse un des étages de l'ELPI sans s'y déposer, elle induit une charge sur l'étage. Ainsi, l'électromètre mesure un courant positif lorsque la particule s'approche et un courant négatif lorsqu'elle s'éloigne. Le courant total est néanmoins nul. Si la concentration de l'aérosol est constante ou varie très lentement, il y a autant de particules arrivant à l'étage que sortant, et aucune fluctuation n'est mesurée. Mais lorsque la concentration varie très rapidement, les courants générés par les particules entrant et sortant de l'étage ne s'annulent plus. Ce phénomène est surtout important dans les étages supérieurs, avec un diamètre de coupure supérieur au diamètre médian de l'aérosol car dans ces étages, il y a plus de particules en transit que de particules déposées (Moisio, 1999).

5.4. Détermination de la dimension fractale

Aux échelles nanométriques, l'observation n'est pas simple, les récents progrès en microscopie permettent d'obtenir des images qu'il faut savoir interpréter. Dans le cas où l'on a des agglomérats fractals (dans cette étude), plusieurs méthodes ont été mises au point pour obtenir à partir des images la dimension fractale des objets. Dans cette partie nous présenterons très brièvement les principes des différents types de microscopes électroniques que nous avons utilisés puis nous développerons les différentes méthodes de détermination de la dimension fractale.

Dans le MET, Microscope Electronique à Transmission (Roblin, 1998), l'échantillon à analyser est bombardé avec un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène. L'échantillon génère une « ombre » dans le faisceau (comme celle qui est générée derrière un objet illuminé) qui est augmentée par des lentilles magnétiques. L'imagerie est réalisée à l'aide d'un écran fluorescent ou d'une plaque photographique.

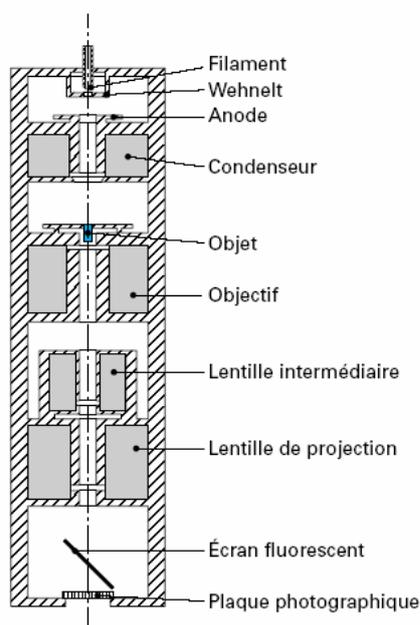


Figure 1.20: Vue en coupe d'un microscope électronique par transmission (Roblin, 1998)

Dans le MEB (Roblin, 1998 ; Paqueton et Rouste, 2006), ce ne sont pas les électrons transmis à travers l'échantillon qui sont mesurés, mais les électrons secondaires. L'image obtenue a une luminosité qui dépend de la topographie de la surface, de façon que les points les plus élevés de l'échantillon sont visualisés comme plus brillants. Ceci permet d'avoir une idée de la structure tridimensionnelle de l'échantillon. La résolution typique de ces appareils est de 3 à 10 nm, tandis que la profondeur de champ peut aller de quelques micromètres pour les grossissements maximaux jusqu'à

plusieurs centimètres à faibles grossissements. Cette résolution peut être améliorée en utilisant une source d'électrons à émission de champ (en anglais, *Field Emission Gun*, FEG), dont le principe repose sur l'effet tunnel. Le FEG permet de multiplier par un facteur cent à mille la brillance (densité d'émission électronique par unité d'angle solide). En conséquence, la résolution peut aller jusqu'à 1 nm.

D'autres types d'information peuvent aussi être obtenues. Par exemple, il est possible d'avoir aussi des images par mesure des électrons rétrodiffusés ou des électrons adsorbés. Il est aussi possible d'analyser les rayons X émis par l'échantillon, ce qui permet de faire une analyse élémentaire.

5.4.1. Principes généraux

La dimension fractale peut être déduite à partir de l'équation 1.34, qui donne le nombre de particules primaires constituant l'agglomérat en fonction du rayon de giration. La dimension fractale peut être obtenue aussi à partir de la fonction de corrélation spatiale de la densité, $g(r)$, (Baron et coll., 2001) :

$$g(r) = r^{D_f-d} h(r/\xi) \quad (1.40)$$

où d est la dimension considérée (2 pour un plan, 3 pour un volume). $g(r)$ est la probabilité conditionnée d'avoir une particule à une distance r d'une autre.

$$g(r) = \frac{Q(R+r)}{Q(R)} \quad (1.41)$$

$h(x)$ est une fonction de coupure, dont la valeur est proche de 1 pour $x < 1$, et qui décroît plus rapidement qu'une loi puissance pour $x > 1$. ξ est une distance caractéristique de l'ordre de la taille de l'agglomérat. Sorensen (2001) fait une revue des différentes expressions de $h(x)$ et de ξ disponibles dans la littérature.

Finalement, une troisième relation importante donne la quantité de particules comprises dans différentes régions de l'agglomérat délimitées par une longueur s centrées sur le centre de gravité de l'agglomérat :

$$n_{pp} \approx s^{D_f} \quad (1.42)$$

Les différentes méthodes qui permettent de déterminer la dimension fractale à partir des images obtenues au microscope électronique utilisent l'une de ces trois équations. Dans tous les cas, il est nécessaire d'avoir des images binarisés en noir et blanc, où toutes les particules de l'agglomérat apparaissent en noir sur fond blanc ou inversement. Toutefois, cette approche requiert une binarisation de qualité, difficile à obtenir. Cela nécessite des images avec un bon contraste au départ, et un grand nombre d'images pour avoir une dimension fractale statistiquement significative. Finalement, il existe le risque de réorganisation de l'agglomérat entre le moment où il est collecté et le moment où il est observé au microscope. L'avantage est que ce type d'approche permet d'avoir une dimension fractale pour chaque particule, alors que les autres méthodes ne permettent d'avoir qu'une dimension fractale moyenne.

5.4.2. Méthode des carrés ou des cercles concentriques

Cette méthode (Baron et coll., 2001) consiste à tracer des carrés ou des cercles centrés sur le centre de gravité de l'agglomérat et à compter le nombre de pixels compris dans ces carrés ou ces cercles. Selon l'équation 1.42, si l'on trace en échelle log-log le nombre de pixels en fonction de la taille des carrés, s , la pente obtenue est la dimension fractale en 2 dimensions.

La méthode consiste à calculer le nombre total de pixels de l'agglomérat :

$$G_{\text{tot}} = \sum_{x,y} G(x,y) \quad (1.43)$$

où $G(x,y)=0$ s'il n'y a pas de particules dans la position (x,y) et $G(x,y)=1$ s'il y en a.

Puis le centre de gravité de l'agglomérat est calculé :

$$\vec{r}_{cm} = G_{tot}^{-1} \sum_{x,y} G(x,y) \vec{r}(x,y) \quad (1.44)$$

r étant le vecteur de position.

Après avoir tracé les carrés concentriques et déterminé la dimension fractale en 2 dimensions, la dimension fractale en 3 dimensions est calculée à partir de celle-ci :

$$D_{f,3} = D_{f,2} \alpha \quad (1.45)$$

où $\alpha=1.1$ si $D_{f,3}<2$ (Baron et coll., 2001).

5.4.3. Méthode de la corrélation de densité

Cette méthode (Baron et coll., 2001) est basée sur l'équation 1.40, qui utilise la fonction de corrélation spatiale de la densité. Celle-ci est calculée à partir de sa définition, équation 1.41 :

$$g(r) = \frac{\sum_u \sum_v^{N_u N_v} G(u+x)G(v+y)}{N_u N_v}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (1.46)$$

où N_u et N_v sont le nombre de pixels dans les directions x et y respectivement.

Selon l'équation 1.40, lorsque l'on trace $g(r)$ en fonction r dans une échelle log-log, la pente est égale à $D_{f,2}-2$. La dimension fractale en 2D est ainsi obtenue, ce qui permet de calculer la dimension fractale en 3D à l'aide de l'équation 1.45.

5.4.4. Méthode d'ensemble

Cette méthode (Baron et coll., 2001) consiste à calculer chacun des paramètres de l'équation 1.34. Le rayon de giration est calculé à partir de sa définition (équation 1.35), une fois que le centre de gravité de l'agglomérat a été calculé à l'aide des équations 1.43 et 1.44.

$$R_{g,2}^2 = G_{tot}^{-1} \sum_{x,y} G(x,y) \left[\vec{r}(x,y) - \vec{r}_{cm} \right]^2 \quad (1.47)$$

Normalement, il faudrait corriger la valeur du rayon de giration pour avoir celui en 3D. Cependant, l'erreur expérimentale est plus importante que la correction.

Le nombre de particules primaires constituant l'agglomérat est calculé à partir du rapport entre les aires projetées de l'agglomérat, A_c et des particules primaires, A_p :

$$n_{pp} = k_a (A_c / A_p)^\alpha \quad (1.48)$$

Les valeurs de k_a et α dépendent du nombre de particules primaires constituant l'agglomérat. Le calcul de n_{pp} est itératif. Une valeur initiale de n_{pp} est fixée pour obtenir les valeurs k_a et α qui seront ensuite réinjectés pour calculer à nouveau n_{pp} .

A partir de n_{pp} et R_g pour une série d'agglomérats, il est possible de déterminer une dimension fractale moyenne.

5.4.5. Méthode de l'analyse du périmètre

Cette méthode (Dhaubhadel et coll., 2006) consiste à déterminer la dimension fractale du périmètre de l'agglomérat, $D_{f,p}$. Dans cette méthode chaque agglomérat est découpé par un réseau de mailles carrées de côté L. Seules les mailles contenant une partie du contour de l'agglomérat (périmètre) sont considérées. On compte le nombre de mailles $n(L)$ contenant au moins un pixel du contour de l'agglomérat. En faisant varier L, il est possible de tracer $n(L)$ en fonction de L en échelle double logarithmique. La pente est égale à $D_{f,p}$. A partir de $D_{f,p}$ il est possible de déterminer $D_{f,3}$:

$$\begin{aligned} D_{f,p} &= 1 + (3 - D_{f,3})^{3/2} & D_{f,3} > 2 \\ D_{f,p} &= D_{f,3} & D_{f,3} < 2 \end{aligned} \quad (1.49)$$

Cette méthode a l'avantage de permettre la détermination d'une dimension fractale $D_{f,3}$ supérieure à 2, contrairement aux méthodes précédentes.

5.4.6. Méthode du facteur de structure

Le facteur de structure $S(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de densité $g(r)$ (Sorensen, 2001) :

$$S(q) = \int e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} g(\vec{r}) d\vec{r} = \left[\int e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right]^2 = N^{-2} \left| \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \right|^2 \quad (1.50)$$

La deuxième de ces égalités indique que $S(q)$ est aussi le carré de la transformée de Fourier de la distribution de densité $\rho(r)$. En conclusion, $S(q)$ est la description de la structure d'une particule ou un agglomérat dans l'espace q (espace réciproque avec des unités de l'inverse d'une longueur). La dernière de ces égalités indique justement la façon de calculer $S(q)$ à partir d'une image obtenue au microscope. Il suffit de calculer la transformée de Fourier de l'image. Ces égalités sont démontrées dans Sorensen (2001).

Lorsque l'on observe le comportement du facteur de structure en fonction de q dans le cas d'un agglomérat fractal, l'on observe trois régimes différents :

$$\begin{aligned} S(q) &= 1, & qR_g \ll 1 \\ S(q) &\approx 1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2, & qR_g \approx 1 \\ S(q) &= C(qR_g)^{-D_f}, & qR_g \gg 1 \end{aligned} \quad (1.51)$$

où C est une constante de la fonction de coupure $h(x)$ de l'équation 1.40.

En déterminant le facteur de structure et traçant la courbe $S(q)$ en fonction de q dans une échelle double logarithmique, l'on observe une région à $S(q)$ constant, puis un changement de pente. Pour des grandes valeurs de q , cette pente est égale à la dimension fractale.

Cette méthode est valable pour toute valeur de D_f .

5.4.7. Mesure de la dimension fractale par diffusion de la lumière

Cette technique (Sorensen, 2001) consiste à illuminer une particule avec un faisceau laser et mesurer la lumière diffusée à plusieurs angles. Dans certaines conditions, ce type de mesure peut être réalisée avec un granulomètre à diffraction, si celui-ci a des capteurs aux grands angles.

Si θ est l'angle de diffusion (angle auquel est positionné le capteur) et λ est la longueur d'onde du faisceau incident, il est possible de définir le vecteur d'onde de diffusion q :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.52)$$

Si $I(q)$ est l'intensité de la lumière diffusée à l'angle θ , on peut utiliser une intensité de la lumière normalisée par le nombre d'éléments N_{pp} présents dans le milieu capables de diffuser la lumière (autrement dit, le nombre de particules primaires).

$$S(q) = I(q)N_{pp}^{-2} \quad (1.53)$$

$S(q)$ est le facteur de structure présenté précédemment. Dans le cas d'un aérosol monodisperse constitué d'agglomérats fractals, l'équation 1.51 peut être utilisée pour déterminer la dimension

fractale à partir des intensités de lumière diffusées. En général les aérosols sont polydisperses, et l'équation 1.51 doit être modifiée afin de prendre en compte cette polydispersité.

$$\begin{aligned} S(q) &= 1, & qR_g &\ll 1 \\ S(q) &\approx 1 - \frac{1}{3}q^2R_g^2, & qR_g &\approx 1 \\ S(q) &= CC_p(qR_g)^{-D_f}, & qR_g &\gg 1 \end{aligned} \quad (1.54)$$

où C_p est le facteur de polydispersité :

$$C_p = \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{M_{2+2/D_f}}{M_2} \right)^{D_f/2} \quad (1.55)$$

les M_i sont les moments d'ordre i de la distribution de taille :

$$M_i = \int n_{pp}^i N(n_{pp}) dn_{pp} \quad (1.56)$$

$N(n_{pp})$ est la concentration en nombre des agglomérats constitués de n_{pp} particules primaires.

La représentation de $S(q)$ en fonction de q dans une échelle double logarithmique permet ainsi l'obtention de la dimension fractale, à partir de la pente pour des valeurs élevées de q . Pour ceci, il est nécessaire d'avoir des capteurs à des grands angles, afin d'avoir un vecteur d'onde de diffusion égal au moins à 5 à 10 fois le rayon de giration de l'agglomérat. Par ailleurs, les équations 1.54 et 1.55 permettent de déterminer le rayon de giration moyen des agglomérats et de caractériser la polydispersité de l'aérosol.

Dans certains cas, il est possible de voir un deuxième changement de pente, où la deuxième pente est égale à -4 . Ceci indique que $q > a^{-1}$, avec a le rayon des particules primaires. Dans d'autres cas (Kim et coll., 2006) ce double changement de pente est en fait un indicateur de l'existence de deux dimensions fractales. Les particules primaires sont agrégées avec une dimension fractale, et ces agrégats sont agglomérés avec une dimension fractale différente. La figure 1.21 montre un exemple de ce type d'agglomérats, que Kim et coll. (2006) ont observé dans le cas des suies générées par combustion dans une flamme.

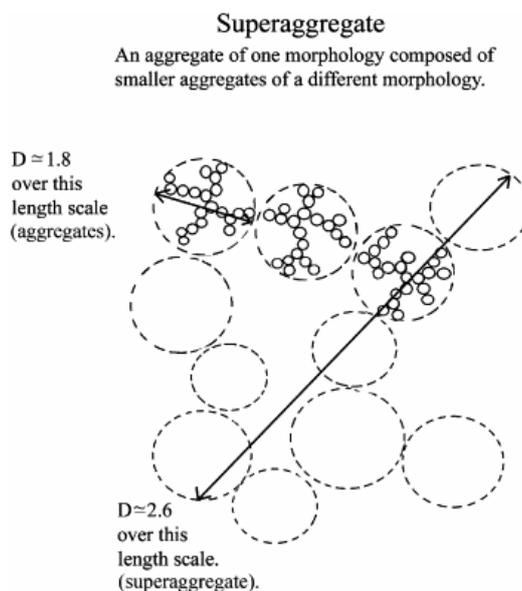


Figure 1.21: Schéma d'un agglomérat à deux dimensions fractales (Kim et coll., 2006)

5.4.8. Mesure de la dimension fractale par combinaison de granulomètres

Une dernière possibilité de déterminer la dimension fractale des particules est de combiner deux granulomètres en parallèle, où l'un détermine la distribution de taille en termes du diamètre aérodynamique et l'autre en termes de diamètre de mobilité équivalente (par exemple, un SMPS et un ELPI). Les deux diamètres sont liés par l'équation 1.10, où la masse volumique apparente dépend de la dimension fractale. La procédure consiste alors à trouver par optimisation la dimension fractale qui permet de corrélérer le mieux ces deux diamètres.

Dans le cas où la forme ou la masse volumique des particules constituant l'aérosol n'est pas suffisamment uniforme, il est préférable d'utiliser un DMA afin de présélectionner les particules avec un même diamètre de mobilité équivalente, puis de les faire passer par un autre instrument tel que l'ELPI.

Schmid et coll. (2007) font une analyse de ces diverses méthodes, accompagné de quelques considérations théoriques.

6. Positionnement de l'étude

A l'issue de ce chapitre plusieurs points peuvent être dégagés :

- Les nanoparticules ont été définies comme des particules de taille inférieure à 100 nm dans les trois directions de l'espace.
- Les nanoparticules et les particules nanostructurées composées d'agglomérats de nanoparticules sont largement développés pour l'électronique, le domaine biomédical, pharmaceutique, cosmétique, la catalyse, etc.
- Les propriétés physico-chimiques inhabituelles des nanoparticules proviennent de leur petite taille, de leur composition chimique, de leur activité de surface, de leur forme et capacité d'agrégation. Ces propriétés sont différentes de celles des particules plus grosses. D'autre part, la surface spécifique augmente, avec pour conséquence une plus forte proportion d'atomes en surface des particules. Cela conduit à une augmentation de la surface réactive et de la fraction de molécules adsorbables. Enfin, des effets quantiques apparaissent à partir d'une taille inférieure à 10-50 nm.
- Deux types de procédés permettent de fabriquer des nanomatériaux :
 - La stratégie qualifiée d'ascendante (*bottom-up*) consiste à édifier les nanoparticules par nucléation atome par atome, molécule par molécule
 - La stratégie qualifiée de descendante (*top-down*) consiste à réduire des particules micrométriques
- Différentes études suggèrent que les nanoparticules peuvent affecter les compartiments cellulaires et intercellulaires de l'appareil pulmonaire de l'homme et l'opinion paraît unanime que les nanoparticules sont susceptibles de présenter des risques en milieu professionnel.

Devant ce constat, la première interrogation concerne la disponibilité d'outils de caractérisation permettant de détecter et de quantifier les nanoparticules manufacturées dans l'environnement professionnel. Pour évaluer l'exposition par inhalation, il est essentiel de caractériser les particules dispersées dans l'air, c'est-à-dire l'aérosol.

Trois types d'aérosols ultrafins peuvent être classifiés selon la nature de l'exposition (Aitken et coll., 2004). Le premier est constitué des particules générées involontairement, lors d'opérations telles que la soudure ou la fonderie des métaux. Les deux autres types concernent les nanoparticules

fabriquées (comme la fumée de silice ou le noir de carbone) ou manipulées après la fabrication et qui sont mises en suspension dans l'air involontairement.

Les principales techniques de caractérisation des aérosols (ELPI, SMPS, CNC, analyse gravimétrique) ont été décrites en fonction des propriétés physiques les plus pertinentes pour chaque cas particulier (Maynard et Aitken, 2007). Ainsi, la caractérisation des niveaux d'exposition sur un site industriel doit comporter une étude préliminaire sur les endroits potentiels d'émission afin de sélectionner les sites où les mesures doivent être réalisées (Brower et coll., 2004). Ces lieux peuvent parfois être très éloignés de la source d'émission à cause du caractère très différent des nanoparticules.

Il est aussi possible de recréer en laboratoire des atmosphères de travail représentatives des situations d'émission d'aérosols des nanoparticules (Maynard et coll., 2004). Or les événements à l'origine de la génération d'aérosols de nanoparticules sont généralement fugitifs ou instables : mouvements d'air naturels ou forcés, opérateurs mobiles. Cela induit des variations spatio-temporelles de la concentration en nanoparticules. Ainsi, si la mesure directe des niveaux d'exposition dans les sites industriels fournit des données indispensables sur les vrais niveaux d'exposition, ce type de mesures ne permet pas de comprendre les mécanismes à travers lesquels se produit une mise en suspension de particules ultrafines dans l'air.

C'est pourquoi nous avons choisi dans cette étude de créer des conditions calibrées d'émission d'aérosol dans un test comparable à ceux dits de *dustiness* mis en œuvre pour les plus grosses particules. L'objectif est de déterminer la tendance d'une poudre à être mise en suspension dans l'air. Pour mesurer cette tendance, la poudre est soumise à des contraintes de nature différente (chute, fluidisation, agitation dans un tambour, écoulement d'air sur un lit de poudre, etc ; Hamelmann et Schmidt, 2003). L'utilisation du test donné dans des conditions opératoires contrôlées pour des poudres différentes permettant d'établir une échelle de *nanopoussièrage*. En testant un nombre suffisant des poudres, ceci devrait permettre de relier le *nanopoussièrage* aux propriétés physiques de la poudre (p. ex. masse volumique et diamètre des particules, structure fractale). La modification des conditions opératoires permet de son côté de déterminer le rôle joué par chacun des paramètres sur la mise en suspension, voire de comprendre le mécanisme de cette mise en suspension. La compréhension de ces mécanismes est l'un des besoins clés dans l'évaluation des risques associés à la production et l'utilisation des nanomatériaux recensés par le SCENIHR (Comité Scientifique sur les Risques pour la Santé Nouveaux et Emergents, dépendant de la Commission Européenne ; 2005), voir tableau 1.2.

Tableau 1.2: Besoins principaux d'information pour l'évaluation de risques associés aux nanomatériaux (SCENIHR, 2005).

Besoins
Caractérisation des mécanismes et des cinétiques de la libération de nanoparticules dans une grande gamme de procédés de production, formulations et utilisations
Evaluation des niveaux réels d'exposition pour l'homme et l'environnement
Evaluation des limites d'extrapolation des effets toxicologiques des matériaux non nanométriques vers les nanomatériaux
Données toxicocinétiques en fonction des différentes voies d'entrées dans l'organisme
Etudes épidémiologiques
Etude sur le sort, la distribution et la persistance des nanomatériaux dans l'environnement
Effet des nanomatériaux sur les diverses espèces de l'écosystème considéré

Le choix du type de contrainte à réaliser dans le test de *dustiness* s'effectue en fonction du type de manipulation que l'on veut reproduire. Il est donc important d'identifier les différents types de manipulation pouvant mener à une mise en suspension des particules ultrafines. Aitken et coll. (2004) ont répertorié les divers types de situations pouvant générer une exposition aux nanoparticules pendant leurs procédés de production (tableau 1.3). Dans ce tableau, les procédés sont classés en fonction de la phase dans laquelle la formation des particules a lieu ; dans le cas des procédés *bottom*

up, il s'agit de la phase dans laquelle la nucléation a lieu. Ainsi, ils différencient les procédés où la nucléation a lieu sur un substrat (par exemple, la CVD) des procédés où elle a lieu au sein du gaz (par exemple, synthèse de flamme ou condensation de gaz inerte).

Dans leur analyse, Aitken et coll. (2004) concluent que le seul risque d'inhalation de nanoparticules non agglomérées est associé aux fuites éventuelles du réacteur en phase gaz. Dans le reste des cas, la mise en suspension de nanoparticules dans l'air a lieu sous forme d'agglomérats nanostructurés à cause des fortes concentrations dans le procédé. Cette mise en suspension peut avoir lieu spécialement lors de la manipulation et de l'emballage du produit.

Tableau 1.3: Risques potentiels d'exposition aux nanoparticules lors de leur production (Aitken et coll., 2004)

Type de procédé	Formation de particules	Risques d'inhalation potentielle	Risques potentiels d'ingestion et d'exposition par voie cutanée
Phase gaz	Air	Fuite du réacteur Récupération du produit Traitement et emballage post-récupération	Contamination de l'air Manipulation du produit Nettoyage et maintenance des équipements
Phase vapeur	Substrat	Récupération du produit Traitement et emballage post-récupération	Contamination de l'air Manipulation du produit Nettoyage et maintenance des équipements
Colloïdale	Suspension liquide	Séchage (lors du procédé où d'un versement accidentel)	Versement accidentel Manipulation du produit Nettoyage et maintenance des équipements
Attrition	Suspension liquide	Séchage (lors du procédé où d'un versement accidentel)	Versement accidentel Manipulation du produit Nettoyage et maintenance des équipements

Nous avons décidé de retenir la chute d'une poudre nanostructurée comme contrainte pour le test de *dustiness*. Cette chute est représentative des procédés de vidange de silos et des sachets et des déversements, volontaires ou accidentels, que l'on peut trouver dans les procédés de production et d'utilisation de nanopoudres. A l'heure actuelle, il existe un seul test de *dustiness* adapté aux poudres nanostructurées (Baron et coll., 2003 ; Maynard et coll., 2004). Il utilise l'agitation dans un vortex comme contrainte, ce qui diffère de la contrainte que nous avons retenue. Le cahier de charges et la conception du test de chute de poudres nanostructurées sont décrits dans le chapitre 2.

Pour notre étude nous retiendrons des poudres nanostructurées connues, produites en grande quantité et choisies comme substances représentatives des productions actuelles. Il s'agit des nanopoudres TiO₂, SiO₂ et Al₂O₃.

CHAPITRE 2

*Poudres nanostructurées étudiées,
dispositif expérimental et
visualisation des expériences*

Les poudres nanostructurées, telles que SiO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 , constituent des produits fabriqués en grande quantité depuis longtemps. Ces poudres ont été volontairement sélectionnées pour faire l'objet de cette étude, car elles représentent des produits modèles. Si *a priori* le manipulateur professionnel est averti des risques que peuvent présenter les nanoparticules, l'émission d'aérosols ultrafins à partir de poudres nanostructurées (agglomérats microniques de nanoparticules) n'a pas été quantifiée.

Dans ce chapitre les trois types de poudres étudiées sont caractérisées et leurs propriétés comparées. Dans une deuxième partie l'installation que nous avons conçue permettant de mettre ces poudres en suspension par déversement est présentée et des visualisations d'expériences par caméra rapide sont effectuées.

1. Sélection des nanopoudres utilisées

Notre étude a été réalisée avec des poudres nanostructurées, c'est-à-dire des agglomérats microniques constitués de nanoparticules. En effet, compte tenu des propriétés d'interaction entre les nanoparticules, des agglomérats de différentes structures se forment et constituent la nanopoudre.

Les nanopoudres utilisées dans nos expériences ont été sélectionnées en considérant plusieurs critères. Le premier a été le niveau de production, préférant les nanoparticules les plus courantes, afin de pouvoir déjà établir des données sur ces produits. De plus, pour des produits d'usage étendu, le nombre de personnes concernées est plus élevé. Par ailleurs, il est probable que pour ces produits déjà anciens, des données relatives à leurs propriétés puissent être trouvées dans la littérature. Un deuxième critère a été de choisir des produits possédant des structures différentes mais constituées de nanoparticules primaires dont la taille varie entre 5 et 20 nm : toutes les poudres étant constituées d'agglomérats de nanoparticules, l'arrangement de celles-ci au sein des agglomérats est différent. Finalement, un dernier critère a été la non explosivité ou inflammabilité ainsi que la faible toxicité du produit, afin de pouvoir le manipuler au laboratoire.

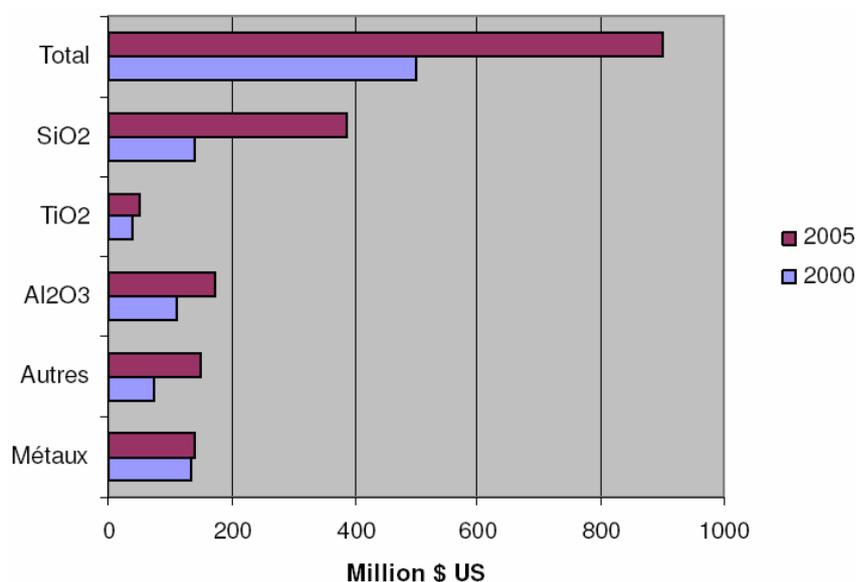


Figure 2.1: Evolution du marché mondial des nanoparticules (AFSSET, 2006)

La figure 2.1 montre l'évolution du marché mondial des nanoparticules (AFSSET, 2006, p. 35-44). On peut constater qu'il a doublé entre 2000 et 2005 et qu'une grande partie de cette croissance est due à la forte évolution du marché des nanoparticules de silice (SiO_2). L'oxyde de titane (TiO_2) et l'alumine (Al_2O_3) sont également commercialisés en grande quantité. Ces trois types de poudres nanostructurées ont été retenus pour évaluer l'émission d'aérosols ultrafins lors de leur déversement. Aucun des trois

produits n'est inflammable ni explosif et ne possèdent une toxicité élevée (bien que la silice cristalline puisse entraîner une silicose, la silice amorphe ne porte aucun risque de ce type).

La silice que nous avons choisie d'utiliser est l'Aerosil 200, qui est une fumée de silice produite par la société Degussa. La fumée de silice (Waddel, 2006 ; Flörke et coll., 2007) est une silice amorphe. Tandis que d'autres silices amorphes sont synthétisées en phase liquide, la fumée de silice est produite en phase gaz, généralement par combustion du tétrachlorure de silicium (SiCl_4) dans une flamme (voir chapitre 1, paragraphe 3.1.1.2.). Les nanoparticules ainsi formées ont une pureté très importante (supérieure à 99.8%) et leur surface est plus faiblement hydratée que dans le cas des silices obtenues en phase liquide. Elles sont associées entre elles, générant des agglomérats à structure très ouverte, semblable à une éponge (figures 2.2 et 2.3). La production mondiale de fumée de silice en 2004 a été de 119 000 tonnes, dont 51% en Europe (Waddel, 2006). Les principaux producteurs sont Degussa (qui a été la première entreprise à produire la fumée de silice à échelle industrielle, au début des années 40), Wacker Chemie et Cabot. Elle est principalement utilisée comme aditif dans les caoutchoucs, afin d'améliorer les propriétés mécaniques de ceux-ci. Elle est aussi utilisée comme agent épaississant afin d'ajuster les propriétés rhéologiques de peintures, résines ou ancrés, ou d'empêcher la sédimentation et l'agglomération des autres particules dispersées dans le milieu. Elle permet aussi d'améliorer la coulabilité d'autres poudres, en réduisant les forces de cohésion entre les particules.

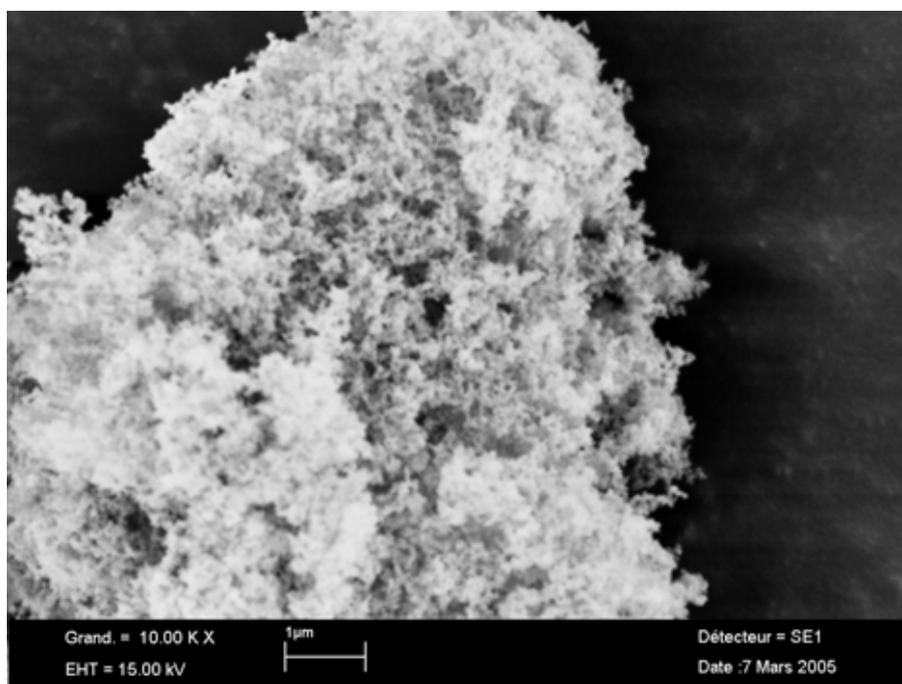


Figure 2.2 : Photographie au MEB d'un agglomérat d'Aerosil 200 (x10 000)

Le dioxyde de titane est un produit de grande consommation au niveau mondial : 3.7 millions de tonnes en 1996, dont 90% pour son utilisation comme pigment (Fisher et Egerton, 2001), bien qu'il puisse être utilisé aussi en catalyse ou dans la production de céramiques, verre ou électrocéramiques (Swiler, 2005). Ses principaux producteurs sont Du Pont, Millenium Inorganic Chemicals et Kronos, avec une partie du marché en 1996 de 34.2%, 17.6% et 15.3% respectivement.

L'oxyde de titane synthétique peut posséder deux structures cristallines différentes, toutes deux stables dans les conditions ambiantes : le rutile et l'anatase. D'autres polymorphes existent dans la nature, mais ils ne sont pas commercialisés. Le rutile et l'anatase ont tous deux une structure tétragonale, mais avec un nombre différent de TiO_2 dans la cellule unitaire (2 dans le rutile, 4 dans l'anatase) et des paramètres de maille différents.

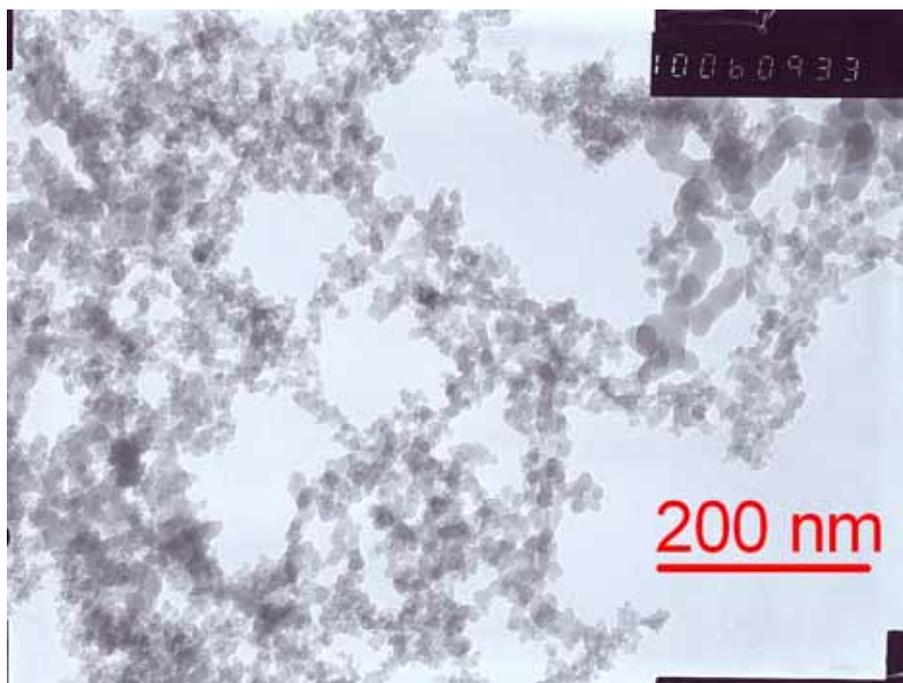


Figure 2.3: Photographie au MET des nanoparticules de fumée de silice (x 100 000)

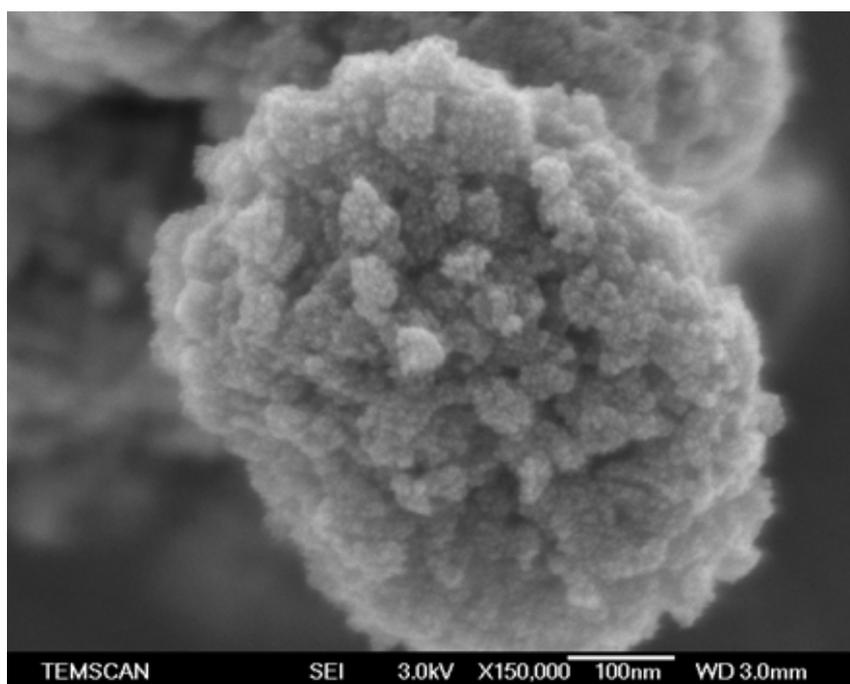


Figure 2.4: Photographie au MEB d'un agglomérat d'oxyde de titane (x150 000)

L'oxyde de titane peut être obtenu par deux procédés différents (Fisher et Egerton, 2001 ; Greenwood et Earnshaw, 1997 ; Völz et coll., 2006). Le premier est le procédé chlorure. Il met en oeuvre la chloration du minerai de rutile, la condensation et la purification du tétrachlorure de titane ainsi obtenu et son oxydation. Le deuxième est le procédé sulfate, consistant à la digestion du minerai (en général l'ilménite, FeTiO_3), la précipitation de l'oxyde de titane hydraté, son lavage et purification et sa calcination ultérieure. Tandis que le premier est un procédé en phase gaz, semblable à celui utilisé pour la production de fumée de silice, le deuxième est un procédé en phase liquide, où la

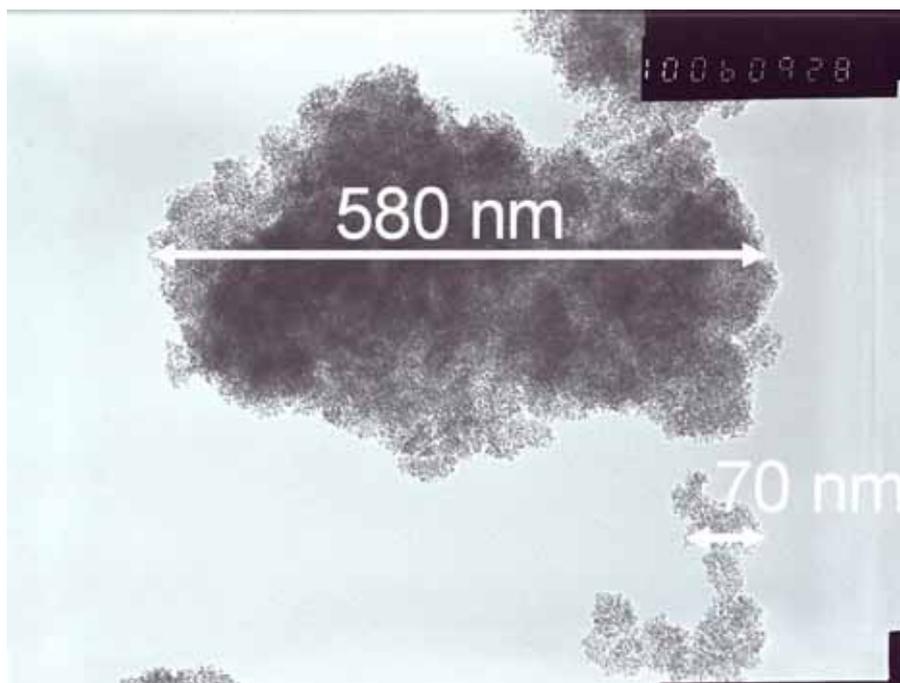


Figure 2.5: Agglomérat d'oxyde de titane vu au MET (x 100 000)

poudre est obtenue par séchage ultérieur. Les sites de production d'oxyde de titane en France, à Calais (Du Pont), au Havre et à Thann (Millenium Inorganic Chemicals) utilisent le procédé sulfate. C'est l'oxyde de titane issu de ce procédé que nous avons retenu. Nous avons donc décidé d'utiliser l'oxyde de titane G5, produit par la société Millenium Inorganic Chemicals. Cette poudre est utilisée dans la catalyse et dans la production de pigments colorés. Elle est constituée de particules primaires d'anatase d'environ 5 nm qui se trouvent agglomérées dans une structure très compacte (figures 2.4 et 2.5), beaucoup moins aérée que celle des agglomérats d'Aerosil 200.

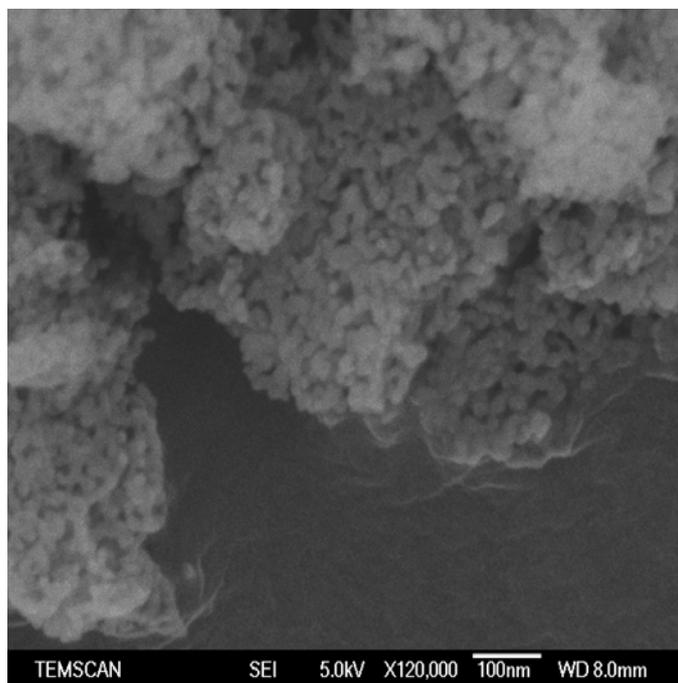


Figure 2.6 : Structure des agglomérats de BaikaloX A125. (x 120 000)

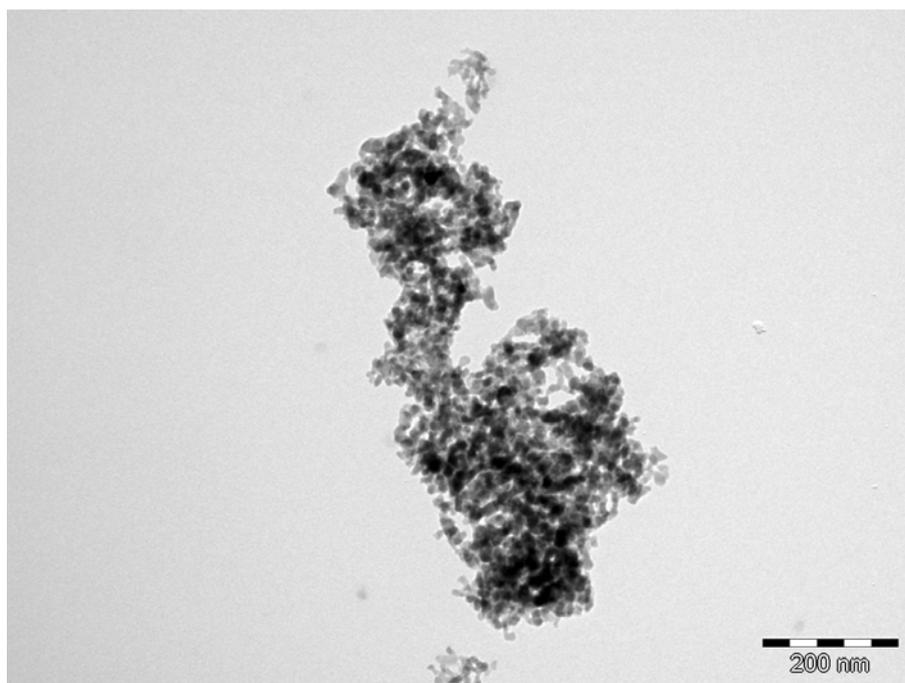


Figure 2.7 : Agglomérat d'alumine vu au MET (x 100 000)

L'alumine (Al_2O_3) est produite en très grande quantité car elle constitue la matière première dans la production d'aluminium. Ainsi, la production mondiale d'alumine en 1999 a été de 47 millions de tonnes (MacZura, 2003), dont 92% destiné à la production d'aluminium (Hudson et coll., 2002). Elle est aussi utilisée comme adsorbant et catalyseur (alumine activée) et dans les céramiques, abrasifs et matériaux réfractaires (alumine calcinée). Le procédé de fabrication le plus utilisé est le procédé Bayer (Greenwood et Earnshaw, 1997 ; Hudson et coll., 2002), qui utilise la bauxite comme matière première. Celle-ci est une roche constituée de gibbsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), diaspore ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) et des oxydes de fer, titane et silicium. Le procédé Bayer met en œuvre la dissolution de la bauxite dans une solution aqueuse de NaOH, la séparation des impuretés insolubles, la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), et sa calcination ultérieure.

Il existe deux polymorphes de l'alumine : α et γ . L'obtention de l'un ou de l'autre dépend des conditions opératoires lors de la calcination (les températures élevées étant favorables à la formation de la structure α). Nous avons décidé d'utiliser le BaikaloX A125, produit par la société Baikowski (figures 2.6 et 2.7). Cette poudre est constituée de nanoparticules d'environ 20 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ agglomérées en une forme assez compacte (voir figure 2.6). Notons la différence avec le G5 (figure 2.4), qui est constitué d'agrégats très compacts de nanoparticules de TiO_2 eux-mêmes agglomérés alors que l'alumine semble formée d'un seul type d'agglomérat. Cette poudre est utilisée industriellement dans le polissage de précision et la croissance de cristaux.

Tableau 2.1: Données fournisseur des poudres nanostructurées utilisées

	Aerosil 200	G5	BaikaloX A125
Diamètre des agglomérats	-	1.5 μm	6 μm
Diamètre des particules primaires	12 nm	5-10 nm	20 nm
Surface BET	200 m^2/g	338 m^2/g	103 m^2/g
Masse volumique	2 200 kg/m^3	3 800 kg/m^3	-
Densité tassée	50 kg/m^3	-	300 kg/m^3
Densité non tassée	-	650 kg/m^3	200 kg/m^3

Les données fournisseur des trois poudres sont répertoriées dans le tableau 2.1.

2. Caractérisation des poudres nanostructurées utilisées

Les poudres nanostructurées que nous avons étudiées se présentent sous forme d'agglomérats micrométriques. Les techniques de caractérisation usuelles, utilisées pour les poudres simples dans cette gamme de taille peuvent donc *a priori* être mises en œuvre.

Plusieurs techniques de caractérisation des poudres sont disponibles pour mesurer la taille et la distribution de taille, la surface spécifique, la masse volumique, ou l'indice de coulabilité. Elles ont démontrés leur efficacité pour de nombreuses poudres. Dans le cas des poudres nanostructurées qui nous intéressent, ces techniques sont difficiles à mettre en œuvre, elles doivent être adaptées. Dans certains cas, la signification des mesures est discutable car la structure de l'empilement des nanoparticules au sein des agglomérats constituant la poudre influence le résultat. Nous avons néanmoins mis en œuvre ces techniques afin de pouvoir mettre en évidence les difficultés éventuelles de leur utilisation pour les nanopoudres.

2.1. Distribution de taille

La distribution de taille des particules a été mesurée par diffraction de la lumière (chapitre 1, section 5.2.2.1.) à l'aide de l'appareil Mastersizer 2000, disponible au laboratoire. La mesure peut être réalisée en voie humide ou en voie sèche. Dans la mesure en voie humide, la suspension contenant les particules est placée dans une cuvette agitée raccordée à la cellule de mesure dans une boucle. Le résultat obtenu dépend fortement du liquide non-solvant utilisé pour mettre les particules en suspension, du pH, de la présence de sels dans le milieu (qui modifie la force ionique) et de l'utilisation d'ultrasons et d'agents mouillants. Ces derniers paramètres agissant sur l'agglomération des particules.

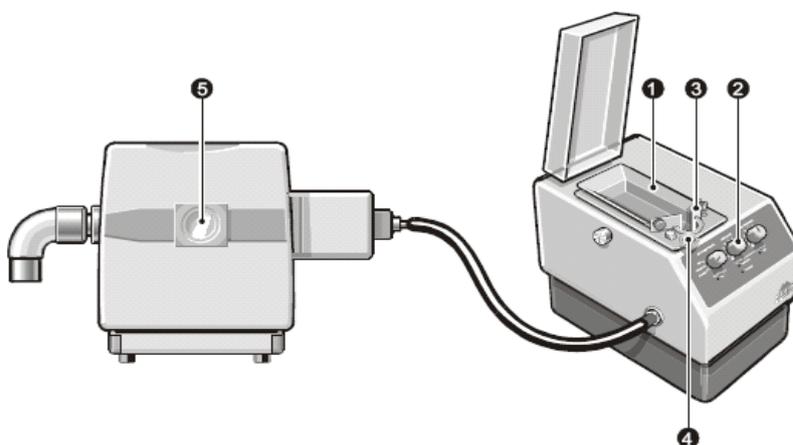


Figure 2.8: Système d'alimentation du granulomètre à diffraction en voie sèche (Malvern Instruments, 2007b) : 1) trémie ; 2) panneau de contrôle ; 3) ouverture de la trémie ; 4) maille et billes ; 5) cellule de mesure.

Le dispositif d'alimentation en voie sèche est montré dans la figure 2.8. La poudre est placée dans une trémie (1) soumise à une vibration, dont l'intensité peut être contrôlée (2). La poudre est ainsi mise en mouvement et progresse avec un débit qui dépend de l'intensité de vibration et de la dimension du passage à la sortie de la trémie (3). Elle traverse ensuite une grille sur laquelle sont placées plusieurs billes (4), dont le but est de briser les agglomérats peu résistants qui peuvent se

trouver dans la poudre. Elle est finalement aspirée par une pompe à vide placée en aval de la cellule de mesure (5).

Les mesures ont été effectuées en voie sèche. Les résultats obtenus dépendent de deux paramètres qui peuvent être modifiés par l'opérateur : l'intensité de la vibration (qui détermine le débit de poudre déversée et donc la concentration de particules dans la cellule de mesure) et la pression de l'air en amont. L'intensité de vibration est ajustée de façon à avoir une quantité de poudre conduisant lors de la mesure à un taux d'obscurité convenable. L'obscurité est le rapport entre l'intensité de lumière diffractée ou absorbée par l'échantillon et l'intensité incidente. Une obscurité faible indique une présence faible de particules dans la cellule de mesure.

L'effet de la pression sur la distribution de taille mesurée vient du fait qu'une pression élevée peut briser les agglomérats qui constituent la poudre. Ainsi, il est conseillé d'utiliser une pression élevée pour les poudres les plus cohésives et une pression plus modérée dans le cas des poudres les plus friables. La procédure que nous avons retenue consiste à augmenter progressivement la pression jusqu'à atteindre un plateau par lequel la taille mesurée ne dépend plus de la pression, et garder les résultats obtenus pour la plus faible de ces pressions (Malvern Instruments, 2007b). Cette pression peut donc être différente d'une poudre à l'autre.

La figure 2.9 montre la distribution de taille de l'Aerosil 200 (taux de vibration de 60%, pression de 3 bars), en nombre et en volume. La distribution en nombre est déplacée vers les fines par rapport à la distribution en volume, ce qui est logique du fait que les particules les plus fines peuvent être nombreuses mais avoir un volume total faible. Ainsi, tandis que le diamètre médian de la distribution en volume est de 11.46 μm , pour la distribution en nombre n'est que de 5.08 μm .

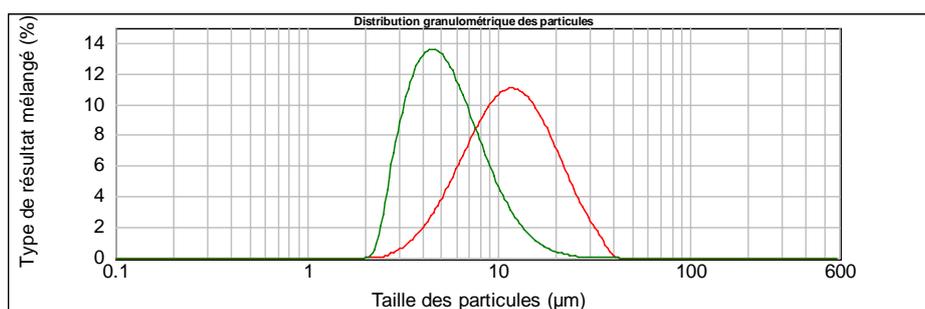


Figure 2.9 : Distribution de taille en nombre et en volume du SiO₂ mesurée à l'aide du Mastersizer 2000

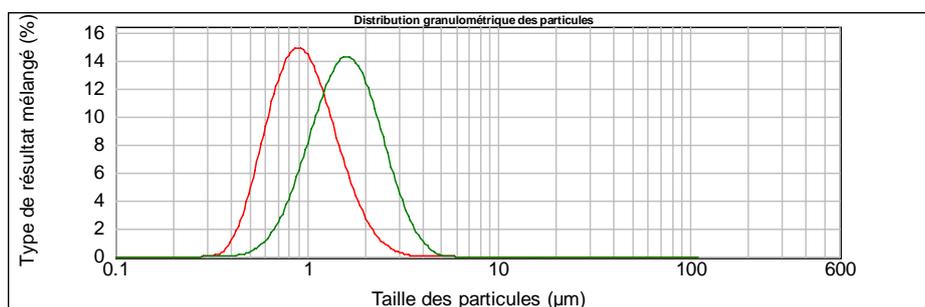


Figure 2.10: Distribution de taille en nombre et en volume du TiO₂ mesurée à l'aide du Mastersizer 2000

La distribution de taille du G5 (taux de vibration de 50%, pression de 2 bars) est fournie sur la figure 2.10. Les diamètres médians obtenus sont 930 nm pour la distribution en nombre et 1.59 μm pour la distribution en volume, en bon accord avec la valeur donnée par le fournisseur.

Finalement, le Baikalox A125 a un diamètre médian en nombre de 950 nm et de 3.08 μm en volume (taux de vibration de 25%, pression de 2 bar ; figure 2.11). Cette taille est inférieure à celle donnée par le fournisseur, qui l'a déterminée à partir de la vitesse de sédimentation des particules dans un fluide et non par diffraction de la lumière.

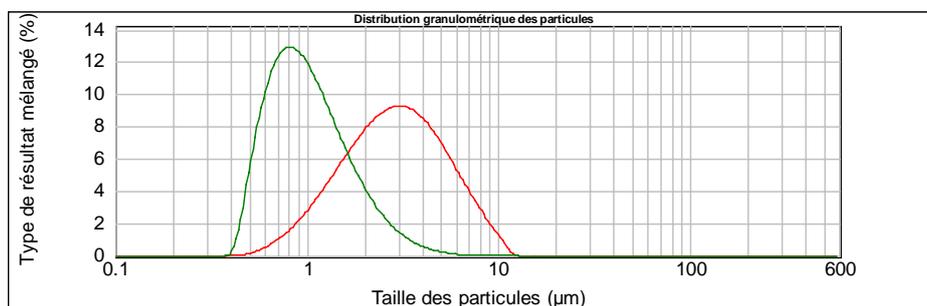


Figure 2.11 : Distribution de taille en nombre et en volume du Al_2O_3 mesurée à l'aide du Mastersizer 2000

2.2. Masse volumique

La masse volumique des particules primaires a été déterminée à l'aide du pycnomètre à hélium ACCUPYC 1330 de la société Micromeritics, dont le principe est donné dans l'annexe 5. La méthode consiste à déterminer le volume occupé par une masse connue de particules, à partir des mesures du volume occupé par un gaz (l'hélium) à deux pressions différentes. Cette technique nous permet ainsi de déterminer la masse volumique des particules primaires constituant la poudre.

Pour l'Aerosil 200, la valeur obtenue a été de $2\,304 \pm 9 \text{ kg/m}^3$, légèrement supérieure (5%) à la valeur de $2\,200 \text{ kg/m}^3$ couramment acceptée pour la fumée de silice (Degussa, 1997). Pour le G5, cette valeur a été de $3\,101 \pm 3 \text{ kg/m}^3$, inférieure à la valeur théorique de $3\,895 \text{ kg/m}^3$ pour l'anatase (Fisher et Egerton, 2001). Cet écart (de 20%) peut être expliqué par l'existence de pores fermés, non accessibles aux molécules de gaz. Finalement, la valeur obtenue pour le Baikalox A125 est de $3\,868 \pm 9 \text{ kg/m}^3$, supérieure (d'un 20%) à la valeur théorique de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($3\,200 \text{ kg/m}^3$; MacZura, 2003), ce qui pourrait indiquer l'existence de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dont la masse volumique est $3\,980 \text{ kg/m}^3$ (MacZura, 2003).

2.3. Surface spécifique et volume des pores

La surface spécifique d'une poudre est le rapport entre la surface totale des particules et la masse de celles-ci. Pour la déterminer nous avons utilisé le ASAP 2020, de la société Micromeritics. La méthode (Charpin et Rasneur, 1982) consiste à mesurer le volume de gaz (N_2) adsorbé sur la surface des particules et utiliser la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) pour obtenir ainsi la surface spécifique. Cette procédure est expliquée en détail dans l'annexe 4.

Nous avons procédé à l'application de cette méthode, qui nous a permis d'obtenir les valeurs de $204.5 \pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'Aerosil 200, $339 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le G5 et $107.6 \pm 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le Baikalox A125. Elles sont en très bon accord avec les valeurs données par le fournisseur (tableau 2.1).

Si l'on suppose que les particules primaires sont des sphères non poreuses, il est possible d'obtenir la taille des particules primaires à partir des valeurs de surface BET et masse volumique :

$$d_{\text{PP}} = \frac{6}{\rho_{\text{PP}} S_{\text{BET}}} \quad (2.1)$$

Les diamètres de particules primaires d'Aerosil 200, G5 et Baikalox A125 ainsi obtenus sont respectivement 13 nm, 6 nm et 14 nm, en accord avec les observations au microscope électronique et

les valeurs fournis par le fabricant (sauf dans le cas du Al_2O_3 , à cause sans doute des différences de masse volumique).

Nous avons utilisé aussi le ASAP 2020 pour mesurer le volume spécifique des pores des agglomérats (volume des pores par unité de masse des agglomérats, \hat{v}_{pores}) à partir des valeurs de volume d'azote adsorbé lorsque la pression en azote est de 98 % la pression de saturation. Les valeurs ainsi obtenues sont $0.544 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour l'Aerosil 200, $0.369 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le G5 et $0.750 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le BaikaloX A125.

A partir de la valeur du volume des pores et de la masse volumique des particules primaires, on peut obtenir la masse volumique et la porosité des agglomérats, à l'aide de la relation :

$$\varepsilon_{\text{agg}} = 1 - \frac{Q_{\text{agg}}}{Q_{\text{pp}}} \quad (2.2)$$

Par ailleurs, par définition, la porosité de l'agglomérat est le rapport entre le volume des pores et le volume total de l'agglomérat.

$$\varepsilon_{\text{agg}} = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{agg}}} = \frac{\hat{V}_{\text{pores}}}{V_{\text{agg}} / m} = \hat{V}_{\text{pores}} \cdot Q_{\text{agg}} \quad (2.3)$$

En combinant 2.2 et 2.3 on aboutit à :

$$Q_{\text{agg}} = \frac{Q_{\text{pp}}}{Q_{\text{pp}} \hat{V}_{\text{pores}} + 1} \quad (2.4)$$

Puis, la valeur de la masse volumique de l'agglomérat peut être introduite dans 2.2 pour avoir la porosité de l'agglomérat. Le tableau 2.2 montre les valeurs ainsi obtenues pour nos trois poudres. Ces valeurs doivent être prises avec précaution. En effet, la valeur pour la silice semble un peu basse, en comparaison avec la visualisation des agglomérats au microscope.

Tableau 2.2: Valeurs des masses volumique et des porosités des agglomérats des poudres nanostructurées étudiées

	Aerosil 200	G5	BaikaloX A125
Q_{agg}	1 020 kg/m ³	1 450 kg/m ³	992 kg/m ³
ε_{agg}	55.6 %	53.4 %	74.4 %

2.4. Résistance à la traction des agglomérats

La résistance à la traction des agglomérats peut être estimée à partir de la loi de Rumpf (Rumpf, 1962) :

$$\sigma_t = 1.1 \frac{1 - \varepsilon_{\text{agg}}}{\varepsilon_{\text{agg}}} \cdot \frac{F_{\text{pp}}}{d_{\text{pp}}^2} \quad (2.5)$$

où F_{pp} est la force interparticulaire (entre les particules élémentaires de l'agglomérat), ε_{agg} la porosité de l'agglomérat et d_{pp} le diamètre des particules primaires qui constituent l'agglomérat. Si l'on suppose que les forces interparticulaires sont de type van der Waals, leur valeur dépend du diamètre des particules, d_{pp} , de la distance entre elles, r , et de la constante de Hamaker, A (Hamaker, 1937) :

$$F_{\text{pp}} = \frac{Ad_{\text{pp}}}{24r^2} \quad (2.6)$$

Si les particules sont en contact, r est de l'ordre d'un rayon atomique (0.3 – 0.4 nm). Les valeurs des forces interparticulaires et des résistances à la traction ainsi calculées sont fournies par le tableau 2.3.

Parmi les trois poudres, c'est l'oxyde de titane qui présente la résistance à la traction la plus importante.

Tableau 2.3: Valeurs des forces interparticulaires et des résistances à la traction pour les poudres nanostructurées étudiées

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
A ¹	6.50·10 ⁻²⁰ J	15.3·10 ⁻²⁰ J	15.2·10 ⁻²⁰ J
F _{pp}	2.20·10 ⁻¹⁰ N	2.39·10 ⁻¹⁰ N	5.54·10 ⁻¹⁰ N
σ _t	1.14·10 ⁺⁶ N/m ²	6.38·10 ⁺⁶ N/m ²	1.07·10 ⁺⁶ N/m ²

2.5. Coulabilité

Le déversement d'une poudre contenue dans un silo peut se produire de plusieurs façons (Marinelli et Carson, 1996). Dans l'écoulement massif (*mass flow*), toute la poudre contenue dans le silo est mise en mouvement; même les particules les plus proches des parois du silo sont mises en mouvement. Ce type d'écoulement est favorisé lorsque les particules sont grosses, sphériques, lisses, dures, non hygroscopiques, leur énergie de surface est faible, leur masse volumique élevée et leur charge électrostatique petite (Saenz et coll., 2001).

Au contraire, dans l'écoulement d'entonnoir (*funnel flow*), l'écoulement de la poudre se produit seulement dans un canal étroit proche de la sortie. Si la poudre est très cohésive, ce type de flux peut entraîner l'arrêt de l'écoulement par génération de trous (*ratholes*) stables ou d'arcs ou ponts cohésifs (figure 2.12). Lorsqu'une vibration est appliquée, les particules peuvent être fluidisées. La poudre coule comme un liquide (*flood flow*), d'une façon discontinue, jaillissante, incontrôlable et éblouissante. Cette fluidisation des particules est associée (Saenz et coll., 2001) à une grande surface externe des particules, une tendance à adsorber l'air, une absence d'agglomération, une masse volumique faible, ou à des particules sphériques et poreuses de taille uniforme.

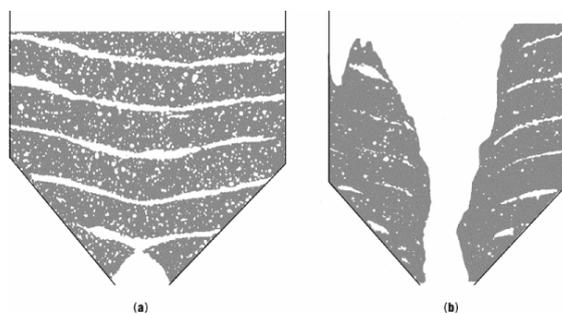


Figure 2.12: Deux exemples d'absence d'écoulement dans un silo (Marinelli et Carson, 1996). A gauche, la formation d'un arc cohésif empêche l'écoulement, qui n'aura lieu qu'à l'aide d'un agitateur ou un ou un système de vibration. A droite, l'écoulement d'entonnoir d'une poudre très cohésive donne lieu à la formation d'un trou (*rathole*) stable qui empêche la suite de l'écoulement

Plusieurs tests existent sur le marché dans le but de déterminer la tendance d'une poudre donnée à avoir l'un ou l'autre type d'écoulement. Un des plus connus est le test de Hosokawa, qui permet de déterminer un indice de coulabilité et un indice de fluidisabilité à partir des valeurs de différentes grandeurs facilement mesurables, comme l'angle de talus ou la densité tassée de la poudre. Les

¹ Valeurs données par Bergström (1997). La valeur de la constante de Hamaker pour l'alumine correspond à la α -Al₂O₃; la valeur pour l'oxyde de titane est moyennée pour le rutile et l'anatase

variables qui sont déterminées, et dont les méthodes de mesure sont plus explicitement détaillées dans le manuel fourni par le fabricant, sont les suivantes :

- L'angle de talus, qui est l'angle formé par le sol et la pente du tas de poudre généré par le déversement depuis une certaine hauteur de celle-ci.
- L'angle de chute, formé par le sol et la pente du tas de poudre précédemment formé, lorsque une forte vibration (généré par la chute d'un poids) a lieu à proximité du tas.
- L'angle de différence, qui est la différence entre l'angle de talus et l'angle de chute.
- L'angle de spatule, déterminé en immergeant une spatule dans un lit de poudre, la ressortant à nouveau.
- La densité non tassée de la poudre, déterminée par pesée d'un gobelet de volume connu contenant la poudre, laquelle a été déversée depuis un tamis d'ouverture de maille de 24 mesh à proximité du gobelet.
- La densité tassée, en remplissant un gobelet de volume connu avec de la poudre tassée. Ce tassement est produit à l'aide d'un dispositif qui fait tomber le gobelet plusieurs fois depuis une petite hauteur.
- La compressibilité, déterminée à partir des masses volumique tassée et non tassée :

$$\text{Compressibilité}(\%) = 100 \frac{Q_{\text{tassée}} - Q_{\text{nontassée}}}{Q_{\text{nontassée}}} \quad (2.7)$$

- La cohésion, déterminée à partir de la rétention de la poudre dans 3 tamis d'ouverture de maille différente (typiquement, 60, 100 et 200 mesh).

$$\text{Cohésion}(\%) = 100 \frac{m_{60} + (3/5) \cdot m_{100} + (1/5) \cdot m_{200}}{m_{\text{totale}}} \quad (2.8)$$

- La dispersibilité, qui caractérise les pertes par écoulement irrégulier ou la mise en suspension des particules. Elle est déterminée par une chute de la poudre à travers un colonne verticale en dessous de laquelle est placé un plateau collecteur.

$$\text{Dispersibilité}(\%) = 100 \frac{m_{\text{tdeversée}} - m_{\text{recupérée}}}{m_{\text{tdeversée}}} \quad (2.9)$$

A partir des valeurs d'angle de spatule, cohésion, compressibilité et angle de talus, un indice de coulabilité est calculé. Celui-ci a une valeur comprise entre 0 (très médiocre) et 100 (excellent). De même, les valeurs de l'indice de coulabilité, angle de chute, angle de différence et compressibilité permettent de déterminer l'indice de fluidisabilité, qui a des valeurs comprises entre 0 (fluidisation nulle) et 100 (fluidisation très élevée). Les valeurs obtenues pour les trois poudres sont données dans le tableau 2.4.

Ces valeurs doivent être considérées avec précaution. En effet, l'obtention de ces valeurs implique l'utilisation du test dans des conditions très précises : durée de l'opération (par exemple, le remplissage du gobelet dans le cas de la densité non tassée), taille du tamis (dans la mesure de la cohésion ou encore de la densité non tassée). Or, dans certains cas l'utilisation des valeurs standard n'est pas possible. Par exemple, l'Aerosil 200 étant une poudre très cohésive, elle bouche les tamis les plus fins, ce qui rend impossible la détermination de la densité non tassée ; il a donc été nécessaire d'utiliser une autre taille de tamis autre que le standard. Dans d'autres cas, le test semble peu adapté à la poudre utilisée. Ainsi, le BaikaloX A125 montre une valeur de dispersibilité très élevée, tout comme l'Aerosil 200. Mais, tandis que lors de la manipulation de cette dernière poudre un dépôt de particules dans la colonne (la poudre se disperse beaucoup pendant la chute) a conduit à des pertes, dans le cas de l'alumine les pertes sont dues au fait que la poudre rebondisse (ou plutôt, éclabousse) dans le

plateau de collecte. Etant donnée que certaines de ces valeurs sont utilisées dans les calculs des autres grandeurs, l'incertitude s'étend sur l'ensemble des valeurs.

Tableau 2.4: Valeurs des grandeurs déterminées à l'aide du test de Hosokawa

	Aerosil 200	G5	Baikalox A125
Angle de talus	25.2°	44°	50.5°
Angle de chute	9.8°	26°	21.3°
Angle de différence	8.4°	18°	29.2°
Angle de spatule	60.4°	37°	73°
Densité non tassée	37 kg/m ³	300 kg/m ³	180 kg/m ³
Densité tassée	58 kg/m ³	620 kg/m ³	350 kg/m ³
Compressibilité	37 %	51 %	47 %
Cohésion	74 %	38 %	0.7 %
Dispersibilité	41 %	18 %	42 %
Indicé de coulabilité	45	45	38
Indice de fluidisabilité	74	68	75

Néanmoins, quelques commentaires peuvent être faits. On peut noter les faibles valeurs des densités, comparées aux valeurs des masses volumiques des particules. Elles indiquent que la porosité globale du lit tassé est de 97 %, 80 %, et 91 % respectivement pour l'Aerosil 200, le G5 et le Baikalox A125, des valeurs très élevées. Par ailleurs, les valeurs de l'indice de cohésion sont très différentes. Bien que ces valeurs puissent être soumises à erreur, elles montrent bien la grande cohésion des poudres d'Aerosil 200 par rapport aux deux autres. Quant aux valeurs des indices de coulabilité et de fluidisabilité, toutes les poudres montrent une coulabilité médiocre ainsi qu'une forte tendance à la fluidisation (bien qu'elle puisse être surestimée dans le cas de l'alumine).

3. Mise en œuvre de la chute d'une poudre dans des tests de *dustiness*

Dans ce paragraphe, afin de situer notre dispositif expérimental, nous allons présenter les différents travaux antérieurs, concernant la mise en suspension des particules lors de la chute de poudres. Les divers types de tests de *dustiness* existant seront donc d'abord présentés. Puis, les différents mécanismes de mise en suspension de particules dans l'air seront décrits. Ceci nous permettra de mieux comprendre l'effet des divers paramètres opératoires (hauteur de la chute, masse déversée, diamètre des particules, etc.) sur la fraction mise en suspension. L'identification de ces paramètres nous permettra de mettre en évidence les variables à contrôler ou à mesurer lors de nos expériences. Cette étude des dispositifs existants pour les particules plus grosses fournit une base de réflexion pour la conception d'un test de *dustiness* pour nanopoudres que nous présenterons ensuite et que nous appellerons test de *nanopoussièrage*.

3.1. Tests de *dustiness* existant

La figure 2.13 montre un exemple d'un test de *dustiness* mettant en œuvre la chute d'une masse donnée de poudre. Il s'agit du test MRI, acronyme de Midwest Research Institute, où il a été développé (Cowherd et coll., 1989). Il est constitué d'une enceinte de 20*20 cm² de section et 50 cm de hauteur et comporte une feuille d'aluminium dans le fond. L'alimentation de la poudre se fait par un récipient vibré de 0.27 L tournant à une vitesse de 0.8 tours/min. La hauteur de la chute est de 25 cm. La mesure de la masse de poudre mise en suspension est réalisée à l'aide d'un filtre de 47 mm de

diamètre en fibres de verre placé en haut de la chambre. Le débit de prélèvement est de 8.3 L/min A $t=0$, la poudre est déversée par la mise en route de la rotation et de la vibration du récipient. Au même moment, la pompe à vide en amont du filtre est démarrée. Après 10 min, l'aspiration est arrêtée et le filtre est pesé après stabilisation. Le temps d'aspiration choisi permet de garantir un renouvellement d'air de la chambre 4.15 fois.

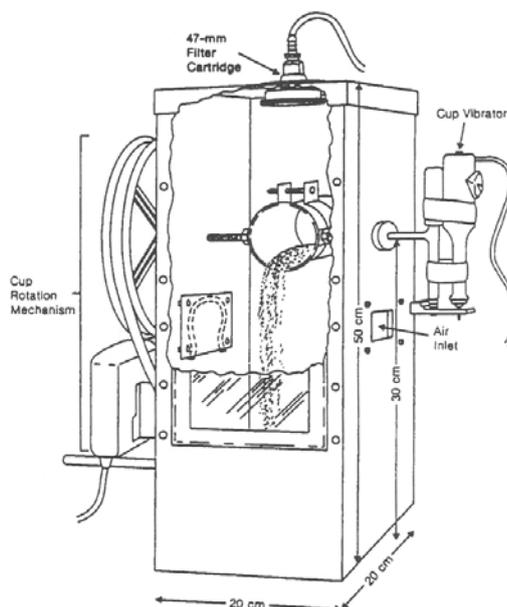


Figure 2.13: Test de chute MRI (Cowherd et coll., 1989)

Le rapport entre la masse totale mise en suspension (récupérée dans le filtre) et la masse totale déversée constitue la fraction mise en suspension, K_{MES} .

$$K_{MES} = \frac{\text{masse totale mise en suspension}}{\text{masse totale déversée}} \quad (2.10)$$

Une autre méthode de mesure de K_{MES} peut être mise en œuvre par l'utilisation d'un impacteur en cascade (Plinke et coll., 1992) ou un APS (Heitbrink, 1990). D'autres tests de chute existent dans la littérature. Les principales différences se trouvent dans le moyen d'alimenter la poudre et dans la technique de mesure. Ainsi, la poudre peut être déversée à partir d'un tapis roulant (Cheng, 1973), d'un silo (Plinke et coll., 1991 ; Heitbrink et coll., 1992) ou d'un gobelet tournant (Sutter et coll., 1982 ; Lundgren et Rangaraj, 1986). La caractérisation de l'aérosol généré par la mise en suspension de la poudre peut être réalisée à l'aide de filtres à haute efficacité pour une analyse gravimétrique de la masse totale mise en suspension (Lundgren et Rangaraj, 1986), comme dans les tests MRI, mais aussi à l'aide d'un APS (Heitbrink et coll., 1992) ou un impacteur en cascade (Cheng, 1973 ; Sutter et coll., 1982 ; Plinke et coll., 1991). Cette dernière option a l'avantage de fournir des renseignements supplémentaires sur la distribution de taille de l'aérosol émis. Plinke et coll. (1991) mesurent aussi le débit d'air entraîné par la poudre lors de sa chute.

La figure 2.14 montre le test utilisé par Plinke et coll. (1991, 1995). La poudre est placée dans un silo possédant un diamètre de sortie variable. La poudre (et l'air entraîné par celle-ci) coule dans une enceinte, où elle impacte un tas de poudre précédemment déversée. Une rainure cylindrique est placée autour du tas de sorte que celui-ci garde une forme constante. L'air entraîné par la poudre lors de la chute est mesuré à l'aide d'un aspirateur (noté B dans la figure 2.14), ajusté de façon à ce que la pression à l'intérieur de la pièce soit la même qu'à l'extérieur. Un deuxième aspirateur (A) est connecté à un impacteur en cascade, ce qui permet de caractériser l'aérosol généré. Une balance peut être placée sous le tas de poudre (Plinke et coll., 1994b, 1995) afin de déterminer la force de l'impact de

la poudre contre le tas. Cet impact est déterminé comme la différence entre le poids de la poudre pendant et après la chute. Il est normalisé par le débit massique de poudre déversée.

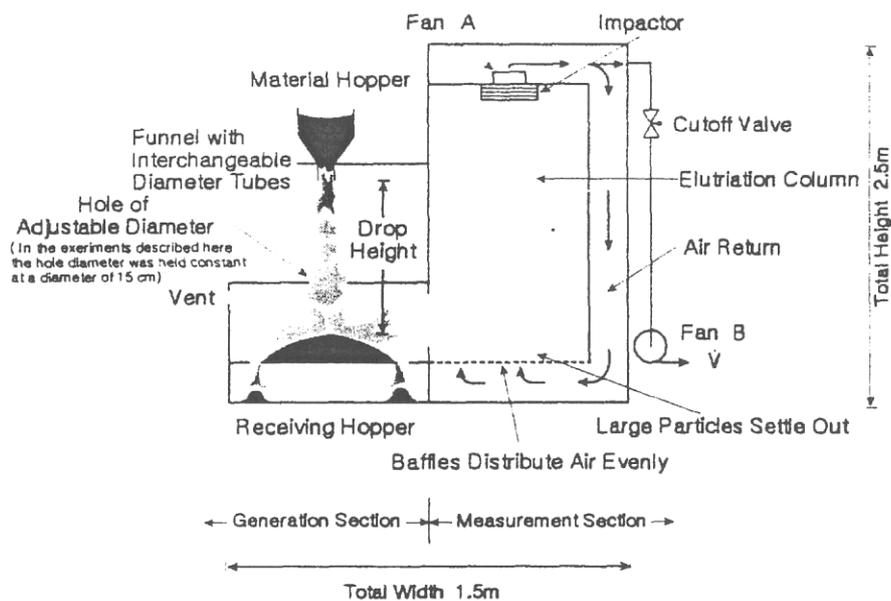


Figure 2.14: Test de chute utilisé par Plinke et coll. (1991, 1995)

Finalement, il faut signaler qu'il existe des tests disponibles sur le marché, comme le test de chute « Dust View », commercialisé par la société Palas et utilisé par Hamelmann et Schmidt (2004) pour déterminer un indice de dustiness pour la fumée de silice. La poudre (figure 2.15) est placée dans un silo et déversée dans une enceinte après une chute de 50 cm de hauteur. La concentration en particules de l'aérosol est déterminée à partir de la mesure de la transmission d'un faisceau laser émis à proximité de la poudre en écoulement :

$$\text{Dust value}(\%) = 100 * [(1 - \text{Transmittance})_{t=0} + (1 - \text{Transmittance})_{t=30s}] \quad (2.11)$$

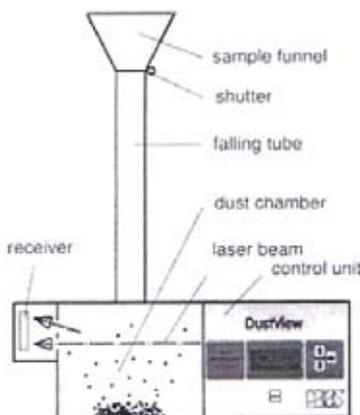


Figure 2.15: Test de chute "Dust View" (Hamelmann et Schmidt, 2004)

L'indice obtenu ne permet que de comparer des poudres différentes. Par exemple, il vaut ~90 pour le Pural NF (une alumine), ~34 pour l'Aerosil 200 et ~6 pour le MK40 (chaux). Un autre inconvénient des tests commercialisés est l'impossibilité de faire varier les paramètres opératoires. De plus, la méthode de mesure par transmission de la lumière ne permet pas d'avoir des informations sur la distribution de taille de l'aérosol généré.

3.2. Mécanisme de mise en suspension de particules dans l'air lors de la chute d'une poudre

La figure 2.16 montre un schéma du mécanisme de la mise en suspension de particules qui tombent en forme de paquet dans un air en repos (Heitbrink et coll., 1992). Lors de sa chute, le paquet de particules entraîne un mouvement d'air. Quand le paquet est proche du sol, l'air entraîné dans le front du paquet est comprimé, de sorte que des jets d'air sont générés, capables de mettre des particules en suspension. Les écoulements d'air induits par la chute du paquet contribuent au transport de l'aérosol vers des positions supérieures dans l'enceinte.

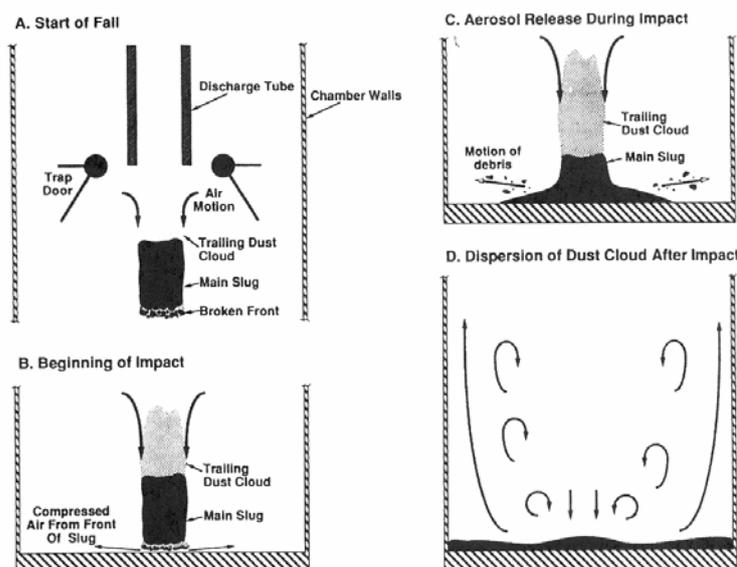


Figure 2.16: Schéma de la mise en suspension dans l'air d'un paquet de particules (Heitbrink et coll., 1992)

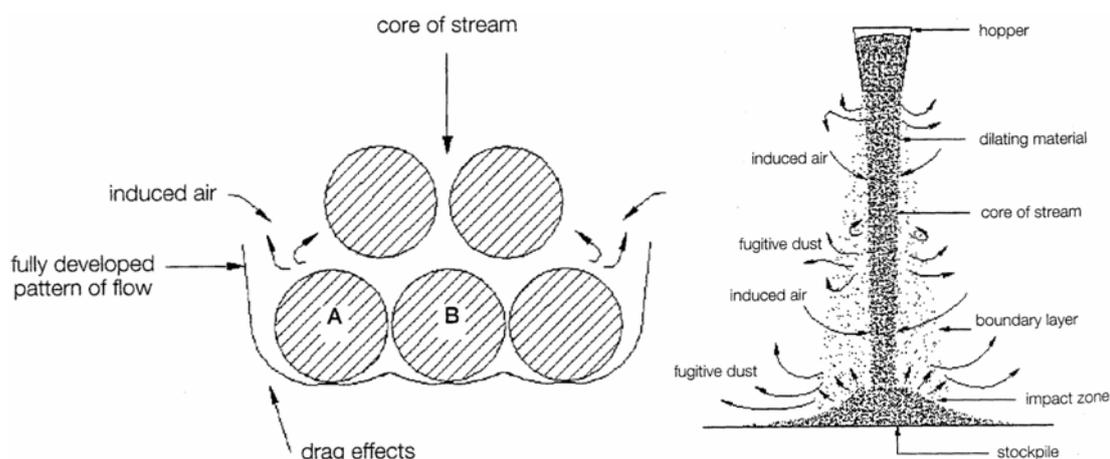


Figure 2.17: Schéma de la mise en suspension dans l'air de particules constituant un courant continu (Liu et coll., 1999).

Ce schéma est légèrement différent lorsque la chute se produit d'une façon continue (avec des temps de déversement importants), figure 2.17 (Liu et coll., 1999). Comme dans le cas de la chute discontinue, les particules à l'extérieur de la colonne de poudre déversée sont plus exposées à l'air ambiant et subissent une force de traînée plus grande que celles qui se trouvent à l'intérieur. Cette

force de traînée n'est pas homogène pour une particule située à la périphérie de la colonne de poudre (comme la particule A sur la figure 2.10) : elle est plus grande dans la partie de la particule la plus exposée à l'air. Mais dans le cas de la chute continue, le résultat final est l'arrachement des particules externes et la génération d'une couche limite. L'épaisseur de cette couche limite augmente avec la hauteur de la chute.

La figure 2.18 montre la distribution gaussienne du profil de vitesse du gaz, obtenu numériquement par Uchiyama et Naruse (2006), par suivi lagrangien des particules et des éléments de vortex. Il est possible d'observer l'existence de courants ascendants d'air à une certaine distance radiale du centre de la chute. Ces courants, dus à l'existence de tourbillons de grande échelle, peuvent contribuer à la dispersion des particules mises en suspension. Le profil de vitesse des particules a été obtenu par vélocimétrie laser par effet Doppler (LDV). Il montre l'augmentation de la vitesse des particules le long de la chute, ainsi que l'élargissement de la colonne de poudre.

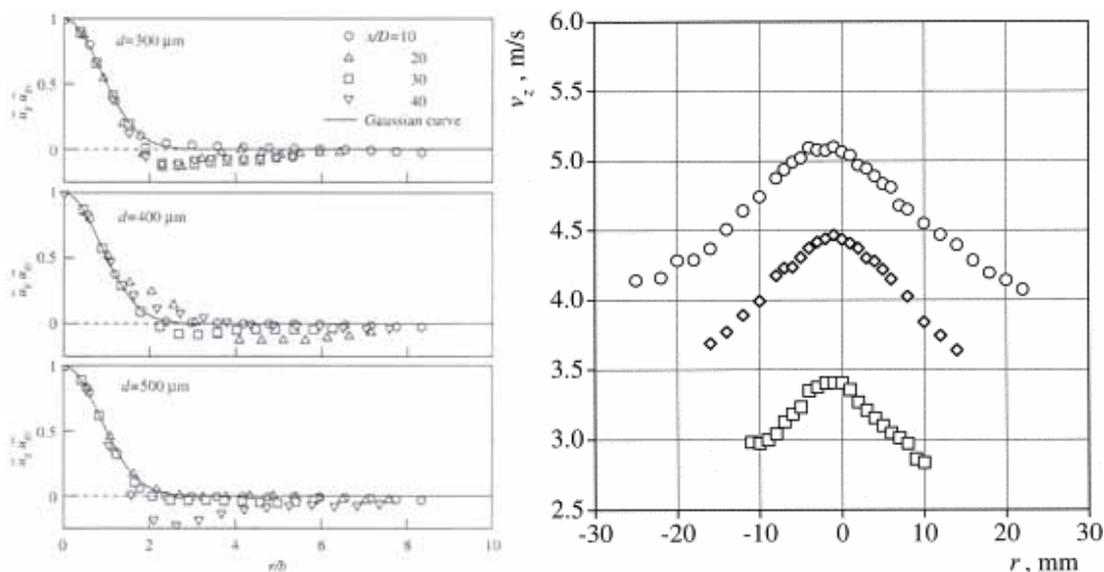


Figure 2.18 : Profils de vitesse lors de la chute continue d'une poudre dans un air en repos. A gauche : profil de vitesse du gaz, pour différentes hauteurs et diamètres de particules (Uchiyama et Naruse, 2006) ; en ordonnées la vitesse du gaz, en abscisses la distance normalisée au centre de la colonne de chute. A droite : profil de vitesse des particules (billes de verre de 454 μm) à différentes hauteurs (□ : 500 mm, ◇ : 1 000 mm et ○ : 1 500 mm ; Ogata et coll., 2001) ; en ordonnées la vitesse des particules, en abscisses la position radiale. Dans les deux cas, les vitesses sont données dans le sens de la chute, de sorte qu'une vitesse négative indique l'existence d'un courant d'air ascendant

Le débit d'air généré peut être obtenu par analogie avec un panache thermique (Cooper et Arnold, 1995) :

$$Q_{\text{air,panache}} = C \left(h^5 g m / \rho_p \right)^{1/3} \quad (2.12)$$

h est la hauteur (distance depuis le silo), m le débit massique de la poudre, g l'accélération de la pesanteur et ρ_p la masse volumique des particules. C est une constante de valeur proche de 0.1 (p.ex. $C=0.085$ pour l'alumine ; Cooper et Arnold, 2005).

Le modèle du panache thermique est adapté au cas des fines particules non cohésives. Dans le cas des grosses particules, les forces de traînée sont négligeables. Dans ce cas il n'y a pas de couche limite et le profil de vitesse est plat. Le débit d'air entraîné est donné par l'équation 2.13 (Cooper et Arnold, 1995) :

$$Q_{\text{air,ensemble}} = \left[(V_0^2 + 2gh)^{1/2} - V_0 \right] A_0 \quad (2.13)$$

où V_0 est la vitesse des particules à la sortie du silo et A_0 la section transversale au début de la chute.

A proximité du tas de poudre, la direction de l'air déplacé est déviée. Ce dernier subit une forte accélération. Les particules peuvent être portées par l'air dans les jets qui sont générés. Ainsi, le débit d'air entraîné a une forte influence sur la fraction de particules qui sont mises en suspension. Cette mise en suspension peut avoir lieu aussi comme conséquence du rebond des particules contre le tas précédemment formé. Le paragraphe suivant montre l'effet des paramètres de la chute sur la fraction mise en suspension. Cet effet sera expliqué en fonction des mécanismes présentés ici.

3.3. Principaux résultats obtenus dans les tests de dustiness existant

Le tableau 2.5 montre les corrélations obtenues par les différents auteurs exprimant la fraction de poudre mise en suspension en fonction de divers paramètres opératoires.

Tableau 2.5: Corrélations retrouvées dans la littérature fournissant la fraction de particules mises en suspension lors du déversement d'une poudre en fonction des paramètres opératoires

Auteurs	Corrélations
Cheng (1973)	$K_{MES} = \alpha \varepsilon_s^{-\beta}$ (2.14)
	$\varepsilon_s = \frac{2 \dot{F} b u_b}{A_0 Q_p \sqrt{2gh}}$ (2.15)
	ε_s : taux de solide de la poudre lors de la chute ; \dot{F} : masse de poudre par unité de surface sur le tapis roulant ; b : largeur du tapis ; u_b : vitesse du tapis ; A_0 : section transversale de la colonne de poudre déversée ; Q_p : masse volumique des particules ; g : accélération de la pesanteur ; h : hauteur de la chute ; $\alpha=8.50 \cdot 10^{-5}$ et $\beta=1.16$: constantes empiriques
Sutter et coll. (1982)	$K_{MES} = 24.18 \cdot 10^{-6} h^{2.0460} m^{0.1339}$ (2.16)
	m : masse de poudre déversée (g) ; h : hauteur de la chute (m)
Cowherd et coll. (1989)	$K_{MES} = 16.6 \cdot 10^{-6} (\%H_2O)^{-0.75} \sigma_g^{3.9} Q_b^{-1.2} d_{50}^{-0.45}$ (2.17)
	$\%H_2O$: humidité de la poudre ; σ_g : écart type de la distribution de taille de la poudre ; d_{50} : diamètre médian en masse de la poudre (μm) ; Q_b : densité de la poudre (g/cm^3)
Plinke et coll. (1991)	$K_{MES,i,sable} = 0.57 \cdot h^{1.06} m^{-0.69} (\%H_2O)^{-0.76} x_i^{-0.66} (d_i \ln(25/d_i))^{0.87}$ (2.18)
	$K_{MES,i,chaux} = 0.56 \cdot h^{1.51} m^{+0.37} (\%H_2O)^{-1.60} x_i^{-0.74} (d_i \ln(25/d_i))^{1.00}$ (2.19)
	$K_{MES,i,ciment} = 3.42 \cdot h^{1.02} m^{-0.07} (\%H_2O)^{-0.31} x_i^{-0.83} (d_i \ln(25/d_i))^{1.32}$ (2.20)
	$K_{MES,i,farine} = 134 \cdot h^{1.13} m^{-0.36} (\%H_2O)^{-2.66} x_i^{-0.49} (d_i \ln(25/d_i))^{1.47}$ (2.21)
	h : hauteur de la chute (m) ; m : débit massique (kg/s) ; $\%H_2O$: humidité de la poudre ; x_i : fraction massique de particules de taille i ; d_i diamètre moyen des particules de la classe i (μm) ; $K_{MES,i}$: fraction mise en suspension pour des particules de taille i
Plinke et coll. (1992)	$K_{MES,i} = 80 \cdot (\%H_2O)^{-0.3} d_i^{2.2} x_i^{-0.6}$ (2.22)
	$K_{MES} = 5884 \cdot (\%H_2O)^{-0.3} d_{50i}^{-0.4}$ (2.23)

Auteurs	Corrélations
	%H ₂ O : humidité de la poudre ; x _i : fraction massique de particules de taille i ; d _i diamètre moyen des particules de la classe i (μm) ; d ₅₀ : diamètre médian en masse de la poudre (μm)
Heitbrink et coll. (1992)	$N \propto 0.54^{\text{Surf}} h^{1.11} m^{\alpha}$ (2.24)
	N : concentration en nombre de l'aérosol formé ; Surf : type de surface (0 pour une plaque plane, 1 pour l'eau) ; h : hauteur de chute ; m : masse de poudre déversée ; α=0.61 pour des particules d'Al ₂ O ₃ avec un diamètre médian en masse de 20 μm, α=0.35 pour des particules avec un diamètre médian de 40 μm
Plinke et coll. (1995)	$K_{\text{mes},i} = \exp(-9.1 \pm 0.96) \cdot x_i^{-0.2 \pm 0.03} \cdot \frac{\text{Impact}^{1.0 \pm 0.27}}{\text{Cohésion}^{3.0 \pm 0.11}}$ (2.25)
	x _i : fraction massique de particules de taille i

Plinke et coll. (1995) ont rassemblé les différents paramètres dans deux termes, représentatifs des forces de cohésion et de séparation entre les particules. Le terme de cohésion est mesuré à l'aide d'un test de cisaillement rotatif de Peschl (Plinke et coll, 1994a). Celui-ci (figure 2.19) à une base rotative, un cylindre fixe et un couvercle. La poudre est placée à l'intérieur et préconsolidée en appliquant une pression de 5 kPa sur le couvercle pendant 1 h (2 heures pour les poudres fines et humides). Après consolidation (à 5 kPa pendant 50 s), la base rotative est mise en mouvement, tandis que le cylindre supérieur reste fixe. La poudre subit donc un cisaillement. Pour que le couvercle reste fixe (sans rotation), il est nécessaire d'appliquer une contrainte, qui est alors la grandeur mesurée. Cette contrainte dépend des niveaux de cohésion du tas de poudre préalablement créé par la pression exercée sur le couvercle. L'expérience est répétée avec des pressions de consolidation de plus en plus petites. La cohésion est définie comme le cisaillement à pression zéro (obtenu par extrapolation). Ce test a l'avantage d'être moins dépendant du manipulateur que d'autres tests plus connus comme le test de Jenike ou de Gebhard.

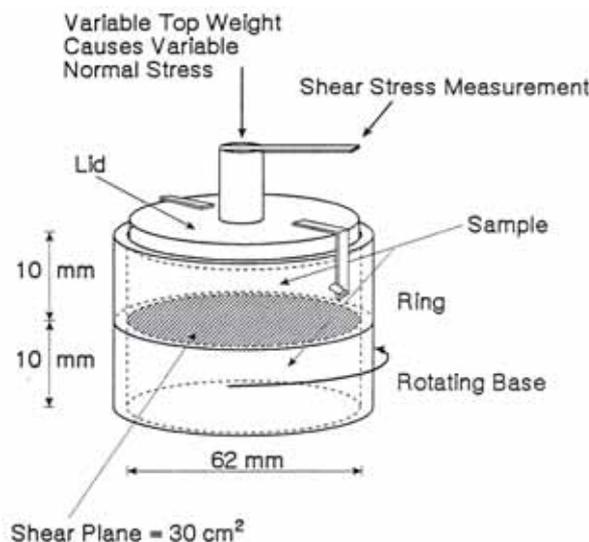


Figure 2.19: Test de cisaillement rotatif de Peschl (Plinke et coll., 1994a)

En utilisant plusieurs poudres de propriétés physiques différentes, Plinke et coll.(1994a) ont obtenu une corrélation exprimant la force de cohésion (exprimée en kPa), faisant intervenir l'humidité de la poudre (%H₂O), son diamètre médian (d₅₀) et le point de fusion de la substance constituant les particules (T_m) :

$$\text{Cohésion} = \exp(1.2 \pm 0.52) \cdot (\%H_2O)^{0.2 \pm 0.02} \cdot d_{50}^{-0.2 \pm 0.003} \cdot T_m^{0.3 \pm 0.08} \quad (2.26)$$

La précision de cette corrélation pourrait être améliorée en prenant en compte la surface spécifique de la poudre ou la dureté des particules. Cependant, Plinke et coll. ont préféré les négliger car ce sont des variables plus difficiles à déterminer. Cette corrélation n'est valable que pour des poudres insolubles, pour lesquelles les forces interparticulaires (de capillarité) augmentent lorsque l'humidité de la poudre augmente. Dans le cas des poudres solubles comme le lactose, l'effet de l'humidité va dans le sens contraire : lorsque la poudre ayant absorbée l'humidité sèche, il se produit une précipitation du produit solubilisé par l'humidité, ce qui génère le remplacement des ponts liquides par des liaisons solides, plus fortes.

Par ailleurs, afin d'évaluer les forces de séparation entre les particules, Plinke et coll. (1994b) ont estimé l'importance relative des forces inertielles et hydrodynamiques lors de la chute. Ils ont démontré que l'impact est le phénomène prépondérant et conditionne le niveau des forces de séparation. L'impact est mesuré *in situ* dans leur test de *dustiness*, figure 2.14, (Plinke et coll., 1994b), par pesée du tas de poudre pendant et après la chute. Ce poids est normalisé par le débit massique de poudre déversée, et l'impact est donc exprimé en m/s. Plinke et coll. (1994b) ont obtenu la corrélation suivante, qui fait intervenir la hauteur de la chute, h , l'humidité de la poudre (%H₂O) et son diamètre médian (d_{50}), la masse volumique des particules (ρ_p), la hauteur du tas (c_w) et l'angle de repos (AR) :

$$\text{Impact} = \exp(-1.8 \pm 0.45) \cdot h^{0.4 \pm 0.10} (\%H_2O)^{0.1 \pm 0.03} d_{50}^{0.2 \pm 0.04} \rho_p^{0.3 \pm 0.10} c_w^{0.1 \pm 0.03} (\text{AR})^{0.2 \pm 0.10} \quad (2.27)$$

La précision de cette corrélation peut être améliorée en prenant en compte le débit d'air entraîné par la chute. Cependant, celui-ci est difficile à connaître avec précision, et il n'est donc pas inclus.

Il est donc possible de déterminer la fraction de particules de taille i mises en suspension, $K_{\text{MES},i}$ (Plinke et coll., 1995) :

$$K_{\text{mes},i} = \exp(-9.1 \pm 0.96) \cdot x_i^{-0.2 \pm 0.03} \cdot \frac{\text{Impact}^{1.0 \pm 0.27}}{\text{Cohésion}^{3.0 \pm 0.11}} \quad (2.28)$$

x_i étant la fraction de particules de taille i présentes dans la poudre. Pour obtenir cette corrélation, Plinke et coll. utilisent la valeur de la cohésion mesurée par le test de Peschl et non celle donnée par l'équation 2.26, afin d'avoir une corrélation valable aussi pour des poudres solubles dans l'eau.

4. Critères de conception d'une installation expérimentale

Le paragraphe précédent nous a permis d'identifier les paramètres opératoires ayant un effet significatif sur la mise en suspension des particules : la hauteur de la chute, la masse de poudre déversée (ou le flux massique), le tassement de la poudre (qui intervient à travers la densité du lit) et l'humidité relative (qui joue sur l'humidité de la poudre). Les autres paramètres ne concernent pas les conditions opératoires mais les propriétés intrinsèques de la poudre : masse volumique, diamètre médian des particules, écart type de la distribution de taille ou encore température de fusion. Ces données nous ont permis de définir notre dispositif expérimental. Les constatations suivantes peuvent être faites.

En premier lieu, le choix d'un déversement de type discontinu nous a semblé plus convenable à ce stade de l'étude, car il permet d'utiliser des quantités faibles de poudre. Par ailleurs, le transport à l'aide d'un tapis vibrant ou d'une vis sans fin nous semblait plus destructeur de la structure initiale de la poudre.

D'autre part, il est préférable de prévoir une installation dans laquelle la hauteur de la chute puisse être modifiée de façon contrôlée. La même remarque concerne la masse de poudre déversée qu'il faut pouvoir faire varier. Quant au tassement de la poudre, il est nécessaire qu'il soit au moins reproductible. De même, l'humidité de l'air, difficilement contrôlable, doit être au moins mesurée.

D'autres contraintes sont liées à la caractérisation de l'aérosol généré par la mise en suspension des particules. Ainsi, il est nécessaire de disposer d'une enceinte préalablement exempte de particules

dans l'air (« enceinte propre »), afin de ne mesurer que les particules étudiées mises en suspension lors de la chute. La température de l'air doit également être mesurée, afin de pouvoir estimer des possibles sources de fluctuations dans les mesures dues à ce paramètre. Il est aussi intéressant de pouvoir prélever l'aérosol à plusieurs hauteurs dans l'enceinte.

Afin de réduire les effets de paroi, nous prévoyons des dimensions de l'installation suffisamment importantes. Ainsi, il semble prudent d'avoir une enceinte avec une largeur et une longueur d'au moins 8 fois (voire plus) plus grande que le diamètre de sortie du dispositif de déversement.

Finalement, il est important d'avoir une installation permettant de visualiser la chute de la poudre ainsi qu'un nettoyage facile et sûr.

A partir de ces spécifications, nous avons conçu une installation expérimentale qui est présentée dans le paragraphe suivant.

5. Installation expérimentale

L'installation expérimentale que nous avons utilisée est montrée sur la figure 2.20. Elle est inspirée du test MRI (Cowherd et coll., 1989). Elle est constituée d'une enceinte en acier inoxydable avec des dimensions internes 180*50*80 cm. Le front et les cotés sont partiellement faits en verre afin d'aider la visualisation. La poudre est stockée dans un silo (a), dont la hauteur peut être modifiée aisément par déplacement sur la tige qui le supporte (b). Ce silo est constitué d'un récipient de stockage et d'un récipient de 125 cm³ placé en dessous. Ce dernier récipient calibré est connecté à un système rotatif. Il peut donc avoir deux positions : remplissage et vidange. Un vibreur pneumatique est utilisé afin d'aider ces deux opérations.

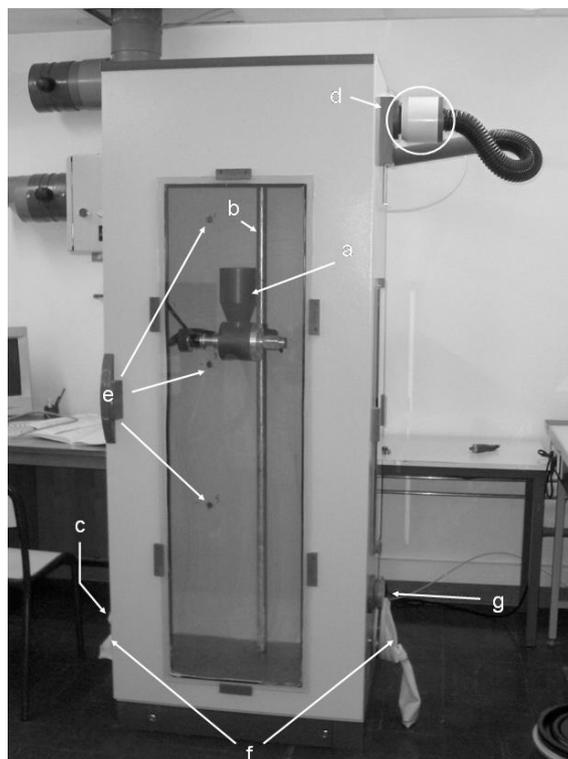


Figure 2.20: Installation expérimentale. a) silo ; b) tige ; c) filtre d'entrée ; d) filtre de sortie ; e) points de prélèvement ; f) gants ; g) prise pour l'aspirateur

Un Impacteur Electrique à Basse Pression (ELPI) est utilisé comme technique de mesure. Le choix de cet instrument est justifié du fait qu'il est capable de mesurer des tailles allant jusqu'à 30 nm avec

des temps de résolution assez faibles (5 s). Des filtres en PVC avec un diamètre de pores de 5 μm (GLA 5 000, société PALL) graissés avec de la vaseline ont été utilisés comme substrats. Ce choix a été réalisé comme un compromis entre la durée maximale de mesure et la raideur des courbes d'efficacité de collecte des étages (voir chapitre 1, paragraphe 5.3.5.1).

Le prélèvement vers l'ELPI est réalisé à l'aide d'un tube antistatique de 170 cm de longueur et 9.6 mm de diamètre interne. Six points de prélèvement, situés à des hauteurs de 50, 100 et 150 cm à partir du fond de l'enceinte sont positionnés de façon symétrique de part et d'autre de la tige guidant le silo. Deux filtres à haute efficacité (HEPA) ont été placés en entrée (c) et sortie (d) de l'enceinte. Le nettoyage est réalisé à l'aide d'un aspirateur pour nanopoudres (g) manipulé à l'aide de deux gants en latex (f) placés des deux cotés.

Trois types d'expériences ont été menés. Le premier concerne l'enregistrement par caméra rapide de la chute de la poudre. Cet enregistrement a été réalisé à l'aide d'une caméra Photron FASTCAM-APX. Le temps de résolution, la vitesse de capture d'images et la vitesse d'obturation ont été fixés à 1 024*1 024 pixels, 1 000 images/s et 1/2 000 s, respectivement. Comme la porte de l'enceinte n'est pas complètement vitrée (en particulier la zone d'impact au fond de l'enceinte est masquée), une plaque a été placée à 30 cm du fond pour remonter la surface d'impact et permettre l'enregistrement de la zone d'impact. En conséquence, la hauteur de la chute maximale dans les expériences d'enregistrement a été de 130 cm, et non 160 cm comme pour le reste des expériences qui ont été réalisées.

Le deuxième type d'expériences consiste à mesurer la concentration de l'aérosol émis par la chute de poudre et la distribution de taille de celui-ci à l'aide de l'ELPI. Pour ces expériences on commence par placer la poudre nanostructurée dans le silo, fermer l'enceinte et démarrer l'extraction d'air à travers le filtre HEPA de sortie, avec un débit nominal de 30 m^3/h . Ceci permet de nettoyer l'enceinte et réduire la concentration en particules à l'intérieur de l'enceinte, grâce au filtre placé en entrée. Pendant cette opération, l'ELPI est démarré en mode *flush* (l'air d'entrée passant à travers un filtre HEPA) afin de stabiliser les électrodes à la température ambiante. Le mode *flush* permet d'une part de ne pas saturer les substrats de l'ELPI, d'autre part de faire un zéro des électromètres une fois que ceux-ci ont atteint la température d'opération. L'extraction d'air est ensuite arrêtée et l'évolution de la concentration d'air dans l'enceinte est enregistrée pendant 15-20 minutes, afin de détecter des dérives éventuelles. Le récipient est ensuite retourné, donnant lieu à la chute de la poudre nanostructurée. Pendant tout ce temps, la température et l'humidité de l'air à l'entrée de l'enceinte sont enregistrées de façon régulière.

La masse de poudre déversée peut être modifiée en ne remplissant que partiellement le silo. Dans ce cas, la masse de poudre est pesée avant de la placer dans le récipient. Une deuxième possibilité est de remplir complètement le récipient. Dans ce cas, le remplissage est plus reproductible, mais la masse de poudre déversée n'est pas pesée avant l'expérience. On travaille alors à volume de poudre constant. Toutefois, la masse correspondante peut être obtenue pour chaque poudre en réalisant des expériences préliminaires, dans lesquelles la poudre déversée est récupérée dans un sac qui est ensuite pesé.

Finalement, pour chaque poudre à étudier, une troisième campagne d'essais est menée afin de valider l'existence d'agrégats ultrafins. Ces expériences consistent à observer au MEB des particules de l'aérosol collectées sur les substrats de l'ELPI (sur les plateaux des étages inférieurs). Afin d'aider l'observation des particules, des filtres Nucléopore (avec un diamètre des pores de 0.2 μm) ont été utilisés comme substrats. Comme la vaseline utilisée pour éviter le rebond des particules (voir chapitre 1, paragraphe 5.3.5.1) empêche la visualisation des particules au MEB, ces filtres n'ont pas été graissés. D'où la nécessité d'effectuer des expériences spécifiques pour cette visualisation. Ces expériences ont été réalisées pour une hauteur de chute de 160 cm et une hauteur de prélèvement de 50 cm.

6. Caractérisation de l'installation expérimentale

Les expériences réalisées ont été effectuées pour des masses déversées constantes (même masse pour les trois poudres) ou pour des volumes constants (correspondant à la taille du récipient rotatif placé en dessous du silo de stockage). Dans ce deuxième cas, la masse totale de poudre déversée n'était pas connue a priori et a dû être déterminée par des expériences préliminaires. Ces résultats seront présentés brièvement par la suite.

Une étude préliminaire des sources d'erreur liées au prélèvement de l'aérosol sera présentée. En effet, le prélèvement de l'aérosol émis est effectué à l'aide d'un tuyau aspirant dans lequel il faut évaluer l'érosion éventuelle des grosses particules lors de leur passage. Erosion qui pourrait s'ajouter à l'effet du test de *nanopoussièrage*. La contrainte hydrodynamique exercée par l'air sur les agglomérats au sein du tuyau sera donc évaluée.

Nous évaluerons également l'efficacité de notre prélèvement. Pendant l'aspiration de l'aérosol et son transport vers l'ELPI, plusieurs phénomènes conduisant à la perte de particules peuvent avoir lieu (Brockmann, 2001) : prélèvement inefficace, dépôt par diffusion des nanoparticules vers les parois du tuyau, sédimentation des agglomérats plus gros, etc. L'intensité de ces phénomènes sera donc évaluée afin de corriger éventuellement les mesures réalisées à l'aide de l'ELPI dans le chapitre 3.

Il reste à évaluer la fracture des agglomérats au sein même de l'appareil de mesure. Comme nous le verrons dans la suite, les vitesses du gaz dans l'ELPI sont assez élevées. Il y a donc le risque potentiel qu'il détecte la présence de nanoparticules qui sont en fait générées au sein même de l'ELPI, et qui n'existent pas dans l'aérosol original. La probabilité de ce risque sera donc analysée à la fin du paragraphe.

6.1. Détermination de la masse déversée

La masse déversée lorsque le silo de stockage était rempli a été déterminée par une campagne d'expériences préliminaires dans lesquelles la poudre sortant du récipient rotatif a été récupérée dans un sac et pesée. Cette opération a été réalisée 8 fois pour chacune des poudres. Les valeurs obtenus (avec une confiance de 95 %) pour SiO₂, TiO₂ et Al₂O₃ sont respectivement 5.5 ± 0.2 g, 45.9 ± 0.9 g et 26.5 ± 0.2 g.

Etant donné que la capacité du récipient rotatif est de 125 cm³, on obtient une densité de 44 kg/m³ pour SiO₂, 367 kg/m³ pour TiO₂ et 212 kg/m³ pour Al₂O₃. Pour les trois poudres, ces valeurs sont intermédiaires entre celles de la densité tassée et la densité non tassée mesurées à l'aide du Hosokawa Micron Powder Tester.

Pour les expériences mettant en jeu des masses déversées équivalentes pour les trois poudres, le récipient rotatif est partiellement rempli avec une masse de 5.5 g de poudre.

6.2. Evaluation des contraintes hydrodynamiques dans le tuyau de prélèvement

L'aérosol est prélevé de l'enceinte à l'aide d'un tuyau de 9.6 mm de diamètre interne. Le débit d'aspiration de l'ELPI est de 10.15 l/min. La vitesse moyenne de l'aérosol pendant son passage dans le tuyau est alors :

$$U = \frac{Q}{\frac{\pi}{4}d_t^2} = 2.34 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (2.29)$$

où d_t est le diamètre du tuyau.

Le nombre de Reynolds dans le tuyau est alors :

$$Re = \frac{d_t U Q_t}{\mu_g} = 1490 \quad (2.30)$$

On peut donc en conclure que le régime de l'écoulement à l'intérieur du tuyau de prélèvement est laminaire (écoulement de Poiseuille). Dans ce cas, la contrainte de cisaillement au sein du fluide est donné (Bird et coll., 2002, p. 48-53) par :

$$\tau_{rz} = \left(\frac{\Delta p}{2L} \right) \cdot r \quad (2.31)$$

où $\Delta p/L$ est la perte de charge dans le tuyau par unité de longueur de celui-ci, et r la distance au centre de la conduite. La contrainte de cisaillement est donc maximale à proximité de la paroi :

$$\tau_{rz,max} = \left(\frac{\Delta p}{2L} \right) \cdot \frac{d_t}{2} \quad (2.32)$$

La perte de charge peut être obtenue à partir de la vitesse moyenne, U :

$$U = \frac{\Delta p \cdot d_t^2}{32\mu_g L} \Rightarrow \frac{\Delta p}{2L} = \frac{16U\mu_g}{d_t^2} \Rightarrow \tau_{rz,max} = \frac{8U\mu_g}{d_t} = 3.53 \cdot 10^{-2} \frac{N}{m^2} \lll \sigma_t \approx 10^{+6} \frac{N}{m^2} \quad (2.33)$$

On conclut donc qu'il n'y a pas de fracture des agglomérats lors du passage par le tuyau de prélèvement, puisque la contrainte hydrodynamique est de l'ordre de 10^8 fois plus petite que la résistance à la traction des agglomérats.

6.3. Efficacité du prélèvement

L'efficacité de prélèvement, qui dépend de la taille des particules, est définie comme le rapport entre la concentration mesurée de particules d'une taille donnée et la concentration originale au point de prélèvement. Cette efficacité peut être décomposée en deux termes : une efficacité d'aspiration (proportion des particules qui sont prélevées par rapport à celles existant au point de prélèvement) ; et une efficacité de transport (rapport entre la concentration à l'entrée de l'appareil et la concentration en sortie du préleveur).

$$\eta_{sample} = \eta_{aspi} \eta_{trans} \quad (2.34)$$

Ainsi, le premier terme concerne l'efficacité de notre échantillonnage (on aspire toutes les particules en suspension dans l'air), tandis que le deuxième évalue les pertes dans le tuyau. Ces deux termes ont été estimés dans les paragraphes suivants (Brockmann, 2001).

6.3.1. Efficacité d'aspiration

Dans notre cas, l'air est initialement au repos. Dans ces conditions, le critère de Davies (1968) caractérisant le prélèvement d'aérosols dans l'air calme peut être utilisé. Ce critère établit deux conditions pour qu'un prélèvement soit parfait. La première de ces conditions est que le comportement inertiel des particules soit suffisamment faible pour qu'elles puissent être aspirées :

$$St = \frac{\tau_p}{d_t / U} = \frac{1}{d_t / U} \cdot \frac{Q_0 d_a^2 C_c(d_a)}{18\mu_g} \leq 0.016 \quad (2.35)$$

où St est le nombre de Stokes, τ_p est le temps de relaxation des particules, d_t le diamètre du tuyau de prélèvement, U la vitesse d'aspiration, $Q_0 = 1\,000 \text{ kg/m}^3$, d_a le diamètre aérodynamique des particules, C_c le coefficient de correction de Cunningham (voir annexe 3), et μ_g la viscosité de l'air.

La deuxième condition établit que la vitesse limite de chute des particules (V_{lim}) soit suffisamment faible par rapport à la vitesse d'aspiration pour qu'il n'y ait pas de pertes par sédimentation :

$$\frac{V_{lim}}{U} = \frac{1}{U} \cdot \frac{\rho_0 d_a^2 g C_C(d_a)}{18\mu_g} \leq 0.04 \quad (2.36)$$

On a donc évalué ce deux critères pour les différents diamètres aérodynamiques moyens correspondant à chacun des étages de l'ELPI (figure 2.21). On constate que les seules particules à ne pas satisfaire le critère de Davies sont celles qui doivent se déposer sur les deux étages supérieurs de l'ELPI, correspondant aux particules les plus grosses, et qui ont un comportement inertiel trop important.

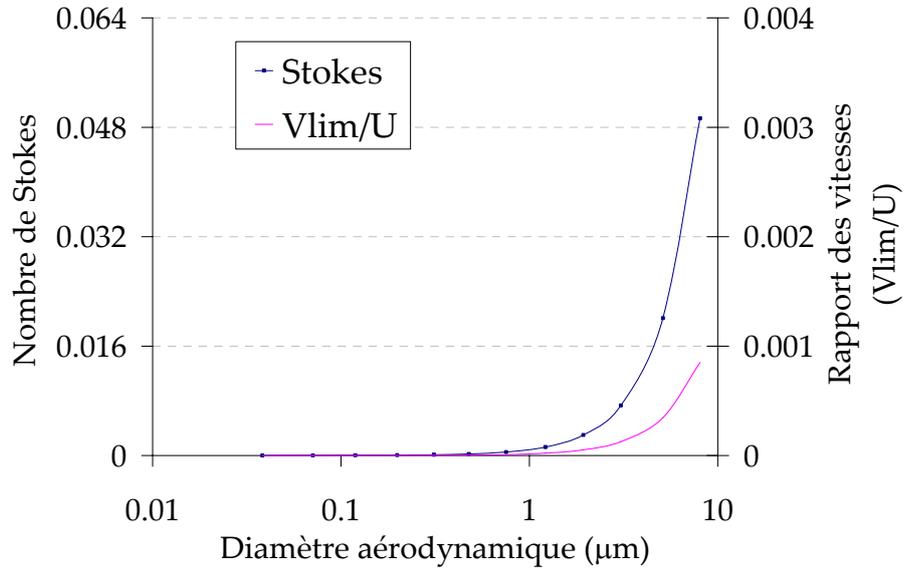


Figure 2.21 : Nombre de Stokes et rapport des vitesses (V_{lim}/U). Le critère de Davies (aspiration parfaite) est satisfait pour les 10 premiers étages de l'ELPI. Les 2 étages supérieurs ne le satisfont pas car le nombre de Stokes devient trop élevé

Dans le cas des grosses particules, les pertes pendant l'aspiration peuvent être estimées par la corrélation empirique de Grishpun et coll. (1993) donnant l'efficacité d'aspiration dans le cas d'air calme. Pour un prélèvement horizontal :

$$\eta_{aspi} = \exp\left[-\frac{4St^{1+\sqrt{\frac{V_{lim}}{U}}}}{1+2St}\right], \quad 10^{-3} \leq \frac{V_{lim}}{U} \leq 1, \quad 10^{-3} \leq St \leq 100 \quad (2.37)$$

On obtient $\eta_{aspi}=93.1\%$ pour les particules de taille $d_a=5.11\ \mu\text{m}$ (qui devraient se déposer sur le 11^{ème} étage de l'ELPI) et $\eta_{aspi}=84.8\%$ pour les particules de taille $d_a=8.05\ \mu\text{m}$ (qui devraient se déposer sur le 12^{ème} étage de l'ELPI).

Une autre corrélation semi-empirique peut être utilisée pour une aspiration horizontale dans l'air calme, Su et Vincent (2004) :

$$\eta_{aspi} = 1 - 3.2 \cdot St \left(\frac{V_{lim}}{U}\right)^{\frac{3}{2}} + 1.28 \cdot St^2 \left(\frac{V_{lim}}{U}\right)^3 - 0.4 \left(\frac{V_{lim}}{U}\right)^{\frac{1}{2}} - 0.024 \left(\frac{V_{lim}}{U}\right)^{-0.4} [\exp(-p_i) - \exp(-q_i)] \quad (2.38)$$

$$p_i = 2.2 \cdot St \left(\frac{V_{lim}}{U}\right)^{1.3} \quad (2.39)$$

$$q_i = 75 \cdot \text{St} \left(\frac{V_{lim}}{U} \right)^{1.7} \quad (2.40)$$

On obtient $\eta_{aspi}=99.3\%$ pour les particules qui devraient se déposer sur le 11^{ème} étage de l'ELPI ($d_a=5.11\ \mu\text{m}$) et $\eta_{aspi}=98.8\%$ pour celles qui devrait être collectées sur le 12^{ème} étage ($d_a=8.05\ \mu\text{m}$). Ces efficacités sont assez différentes de celles obtenues avec la corrélation de Grishpun et coll. Cet écart peut être dû au fait qu'il n'existe pas de corrélations établies dans les conditions de notre étude et qu'il faut extrapoler les corrélations existantes. Dans notre cas, le rapport de vitesses V_{lim}/U est inférieur ou égal à $8.5 \cdot 10^{-3}$, toujours inférieur aux conditions d'application de la corrélation de Grishpun et coll., et loin des conditions pour lesquelles la corrélation de Su et Vincent a été obtenue ($0.01 \leq V_{lim}/U \leq 0.1$).

On peut donc conclure que l'aspiration est parfaite pour toutes les gammes de taille mesurées par l'ELPI, sauf celles qui concernent les deux étages supérieurs. Les particules de ces étages ont une efficacité d'aspiration de $\sim 95\%$ pour les particules du 11^{ème} étage et $\sim 90\%$ pour celles du 12^{ème}. Pour pallier cet inconvénient, on peut penser à augmenter l'efficacité d'aspiration avec un tuyau de diamètre interne plus élevé (permettant de réduire la vitesse U et donc le nombre de Stokes). Cependant, cela aurait entraîné des pertes d'efficacité ultérieures : la vitesse du gaz dans le tuyau étant plus faible, les pertes par sédimentation (des grosses) ou par diffusion (des fines) auraient augmenté. Cela aurait également nécessité de modifier l'entrée de l'ELPI, usinée pour en tuyau de 9.6 mm. Il aurait fallu introduire une pièce d'adaptation entre le tuyau et l'ELPI, avec des pertes conséquentes dans la constriction du flux (Brockmann, 2001). Le tuyau de 9.6 mm de diamètre interne sera donc conservé.

6.3.2. Efficacité de transport

Les pertes en particules pendant leur transport dans le tuyau peuvent être dues à plusieurs phénomènes. Si l'on suppose qu'il n'y a pas de gradients de température ou de composition du gaz au sein du tuyau (pas de pertes par thermophorèse ou diffusiphorèse), les mécanismes qui génèrent une perte des particules sont :

- La diffusion des particules vers les parois du tuyau
- Les pertes par sédimentation des particules
- Les pertes par déposition inertielle dans un coude (dues au changement de direction de l'écoulement, que les particules à comportement fortement inertiel n'arrivent pas à suivre)
- Les pertes par dépôt électrostatique

Nous évaluerons par la suite la contribution de chacun de ces mécanismes dans la perte d'efficacité de transport. Seule la déposition électrostatique sera négligée, puisque l'utilisation du tuyau en Tygon devrait la minimiser (Brockmann, 2001). Ainsi :

$$\eta_{trans} = \eta_{séd} \eta_{coude} \eta_{diff} \quad (2.41)$$

6.3.1.1. Terme de pertes par sédimentation

Le terme de pertes par sédimentation dans un tuyau horizontal avec un écoulement laminaire (voir paragraphe 7.2) est donné par (Brockmann, 2001) :

$$\eta_{séd} = 1 - \frac{2}{\pi} \left[2\xi \sqrt{1 - \xi^{2/3}} - \xi^{1/3} \sqrt{1 - \xi^{2/3}} + \arcsin(\xi^{1/3}) \right] \quad (2.42)$$

$$\xi = \frac{3}{4} \frac{L}{d_t} \frac{V_{lim}}{U} \quad (2.43)$$

où L et d_t sont respectivement la longueur et le diamètre du tuyau, V_{lim} la vitesse limite de chute des particules et U la vitesse moyenne de l'aérosol au sein du tuyau.

La figure 2.22 montre η_{sed} en fonction du diamètre aérodynamique. Les pertes par sédimentation sont négligeables dans le cas des nanoparticules (mesurées aux étages inférieurs de l'ELPI). Par contre, ces pertes deviennent plus importantes lorsque le comportement inertiel des particules augmente. Ainsi, pour les particules du 12^{ème} étage de l'ELPI, les pertes par sédimentation sont du 18%.

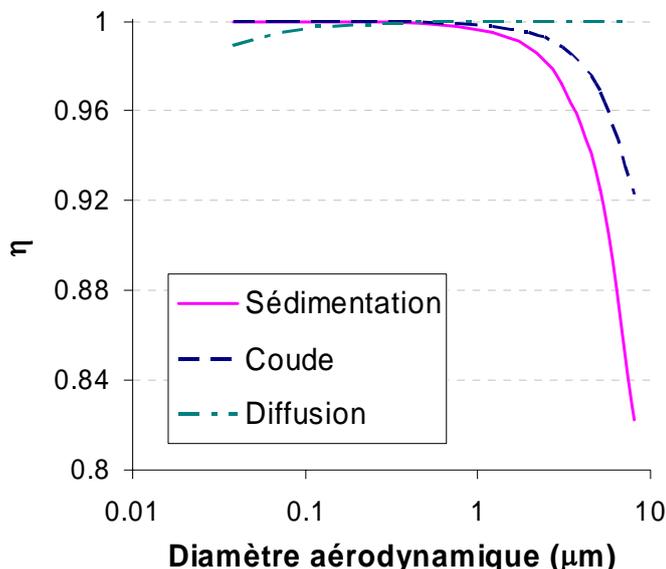


Figure 2.22 : Composantes de l'efficacité de transport en fonction du diamètre aérodynamique

6.3.2.2. Terme de pertes par déposition inertielle dans un coude

Les pertes par diffusion dans un coude d'angle θ sont données dans le cas d'un écoulement laminaire par :

$$\eta_{\text{coude}} = 1 - St \cdot \theta \quad (2.44)$$

où θ est exprimé en radian.

Nous avons calculé le terme d'efficacité associé aux pertes dans un coude de 90° (passage d'un tuyau horizontal vers l'entrée de l'ELPI, vertical). Le résultat est montré sur la figure 2.22. Seules quelques pertes modérées pour les particules les plus grosses sont observées. Ainsi, l'efficacité η_{coude} est de 92.3% dans le cas des plus grosses particules mesurées par l'ELPI.

6.3.1.3. Terme de pertes par diffusion

Les pertes de particules associées au dépôt par diffusion brownienne sont données par (Brockmann, 2001) :

$$\eta_{\text{diff}} = \exp(-\varsigma \cdot Sh) \quad (2.45)$$

$$\varsigma = \frac{\pi DL}{Q} \quad (2.46)$$

où L est la longueur du tuyau, Q le débit et D le coefficient de diffusion des particules. Sh est le nombre de Sherwood, qui dans le cas d'un écoulement laminaire est donné par :

$$Sh = 3.66 + \frac{0.2672}{\varsigma + 0.10079\varsigma^{1/3}} \quad (2.47)$$

Le coefficient de diffusion des particules est donné par le diamètre de mobilité équivalente, selon la loi de Stokes-Einstein (Hinds, 1999, p. 152) :

$$D = \frac{k_B T C_c(d_b)}{3\pi\mu_g d_b} \quad (2.48)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, μ_g la viscosité de l'air et C_c le coefficient de correction de Cunningham (annexe 3).

Pour déterminer les pertes par diffusion brownienne pour un diamètre aérodynamique donné, il faut convertir ce diamètre aérodynamique en diamètre de mobilité équivalent.

$$\rho_0 d_a^2 C_c(d_a) = \rho_p d_b^2 C_c(d_b) \quad (2.49)$$

Les équations 2.45 à 2.49, montrent que les pertes par diffusion pour des particules de même diamètre aérodynamique, sont différentes selon la valeur de la masse volumique de la particule. Une masse volumique plus importante implique des pertes par diffusion plus grandes pour un diamètre aérodynamique donné. Ainsi, pour évaluer ces pertes par diffusion, nous avons décidé de calculer les pertes associées à la poudre qui a la masse volumique la plus importante. Il s'agit de l'oxyde de titane, pour lequel ρ_{agg} vaut 1450 kg/m^3 . Les résultats sont montrés sur la figure 2.22. On constate que les pertes par diffusion sont rares, puisque même dans le pire des cas (particules de TiO_2 du 1^{er} étage de l'ELPI) les pertes sont à peine du 1.1 %.

La figure 2.23 montre les effets combinés de l'aspiration, la sédimentation, la déposition inertielle dans les coudes ainsi que la diffusion brownienne en fonction du diamètre aérodynamique des particules (donc de l'étage de l'ELPI). L'efficacité du prélèvement est en général très bonne, avec des valeurs comprises entre 98.9 % pour les particules du premier étage ($d_a=38 \text{ nm}$) et 99.9 % pour celles du 5^{ème} (199 nm). A partir du 10^{ème} étage, cette efficacité commence à diminuer d'une façon plus marquée : 98.4 % pour les particules du 9^{ème} étage (1.93 μm), 96.1 % pour celles du 10^{ème} (3.05 μm). L'efficacité d'aspiration n'est pas connue pour les particules collectées dans les étages supérieurs de l'ELPI, mais on peut supposer que cette efficacité doit être autour de ~85 % pour les particules du 11^{ème} étage (5.11 μm) et de ~70 % pour les particules du 12^{ème} étage (5.11 μm). Ces pertes élevées pour les particules les plus grosses devront donc être prises en compte lorsque l'aérosol mesuré présentera une distribution de taille ayant un pic dans l'un des deux étages supérieurs de l'ELPI.

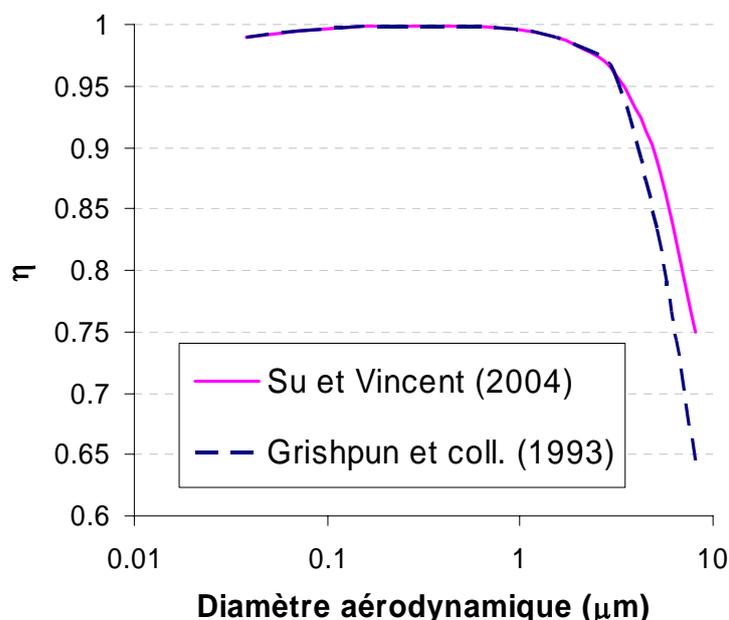


Figure 2.23 : Efficacité globale du prélèvement, en utilisant par extrapolation deux corrélations différentes pour l'estimation de l'efficacité d'aspiration

6.4. Estimation de la rupture des agglomérats nanostructurés à l'intérieur de l'ELPI

Comme cela est décrit dans le chapitre 1, le principe de l'ELPI est de faire impacter les particules contre une série de plateaux de collecte, puis de calculer la concentration à partir du courant porté par les particules. Il est logique alors de se poser la question à propos de la possibilité de casser les agglomérats nanostructurés lors de l'impaction contre les plateaux de collection, ce qui entraînerait des erreurs de mesure, puisqu'on serait en train de détecter l'existence de nanoparticules qui en réalité sont générés à l'intérieur de l'ELPI.

Nous allons donc comparer la résistance à la traction des agglomérats (déterminée dans le paragraphe 2.4) avec l'énergie cinétique des agglomérats lors de leur impact contre les plateaux de collecte. Pour les comparer, nous allons utiliser l'énergie cinétique par unité de volume, \check{E}_k , afin d'avoir les mêmes unités pour les deux grandeurs :

$$\check{E}_k = \frac{1}{2} \rho_{agg} V_{agg}^2 \quad (2.50)$$

où ρ_{agg} est la masse volumique de l'agglomérat et V_{agg} est sa vitesse au moment de l'impact, que nous allons estimer comme la vitesse de l'aérosol (U) lorsqu'il traverse les orifices placés en amont du plateau de collecte.

$$U = \frac{4Q}{\pi \cdot n_o \cdot d_o^2} \quad (2.51)$$

où Q est le débit volumique et n_o et d_o le nombre et le diamètre des orifices placés en amont du plateau de collecte (donnés par Marjamäki et coll., 2000).

A un étage donné, le débit volumique est inversement proportionnel à la pression dans l'étage (loi des gaz parfaits) :

$$Q = \frac{p_{in} Q_{in}}{p} \quad (2.52)$$

où p_{in} et Q_{in} sont la pression et le débit volumique à l'entrée de l'ELPI ($1.01 \cdot 10^5$ Pa et 10.15 l/min respectivement).

Tableau 2.6: Energie cinétique par unité de volume des agglomérats impactant contre les différents plateaux de collecte de l'ELPI

Etage	U	\check{E}_k (SiO ₂)	\check{E}_k (TiO ₂)	\check{E}_k (Al ₂ O ₃)
1	3.51·10 ⁺² m/s	6.30·10 ⁺⁷ N/m ²	8.96·10 ⁺⁷ N/m ²	6.13·10 ⁺⁷ N/m ²
2	2.77·10 ⁺² m/s	3.91·10 ⁺⁷ N/m ²	5.56·10 ⁺⁷ N/m ²	3.80·10 ⁺⁷ N/m ²
3	2.95·10 ⁺² m/s	4.45·10 ⁺⁷ N/m ²	6.33·10 ⁺⁷ N/m ²	4.33·10 ⁺⁷ N/m ²
4	1.87·10 ⁺² m/s	1.78·10 ⁺⁷ N/m ²	2.53·10 ⁺⁷ N/m ²	1.73·10 ⁺⁷ N/m ²
5	1.01·10 ⁺² m/s	5.20·10 ⁺⁶ N/m ²	7.39·10 ⁺⁶ N/m ²	5.06·10 ⁺⁶ N/m ²
6	5.00·10 ⁺¹ m/s	1.27·10 ⁺⁶ N/m ²	1.81·10 ⁺⁶ N/m ²	1.24·10 ⁺⁶ N/m ²
7	2.85·10 ⁺¹ m/s	4.15·10 ⁺⁵ N/m ²	5.90·10 ⁺⁵ N/m ²	4.04·10 ⁺⁵ N/m ²
8	2.22·10 ⁺¹ m/s	2.51·10 ⁺⁵ N/m ²	3.56·10 ⁺⁵ N/m ²	2.44·10 ⁺⁵ N/m ²
9	1.27·10 ⁺¹ m/s	8.24·10 ⁺⁴ N/m ²	1.17·10 ⁺⁵ N/m ²	8.02·10 ⁺⁴ N/m ²
10	7.86 m/s	3.15·10 ⁺⁴ N/m ²	4.48·10 ⁺⁴ N/m ²	3.07·10 ⁺⁴ N/m ²
11	7.02 m/s	2.51·10 ⁺⁴ N/m ²	3.57·10 ⁺⁴ N/m ²	2.44·10 ⁺⁴ N/m ²
12	5.43 m/s	1.50·10 ⁺⁴ N/m ²	2.14·10 ⁺⁴ N/m ²	1.46·10 ⁺⁴ N/m ²
13	3.13 m/s	4.99·10 ⁺³ N/m ²	7.09·10 ⁺³ N/m ²	4.85·10 ⁺³ N/m ²

Le tableau 2.6 montre les énergies cinétiques par unité de volume ainsi calculées. Rappelons que les étages de l'ELPI sont numérotés dans le sens inverse de l'écoulement (le premier étage que l'aérosol traverse est le 13^{ème}. Rappelons aussi que le 13^{ème} étage de l'ELPI n'a pas d'électromètre, et il ne mesure donc aucun courant, servant uniquement à enlever les grosses particules de charge inconnue.

Les valeurs des énergies cinétiques peuvent être comparées avec celles de la résistance à la traction des agglomérats, qui sont de $1.14 \cdot 10^{+6}$ N/m² pour SiO₂, $6.38 \cdot 10^{+6}$ N/m² pour TiO₂ et $1.07 \cdot 10^{+6}$ N/m² pour Al₂O₃. On constate que seuls les agglomérats atteignant le 6^{ème} étage de l'ELPI (le 5^{ème} dans le cas du TiO₂) pourraient être cassés. Les distributions de taille obtenues avec l'ELPI devront donc être analysées en portant une attention particulière à l'existence d'un pic autour du 6^{ème} étage de l'ELPI ; dans ce cas, les nanoparticules détectées dans les étages inférieurs de l'ELPI pourraient être en partie produites par l'appareil de mesure lui-même.

L'utilisation de la graisse sur les plateaux a pour objectif de minimiser cet effet en évitant le rebond des agglomérats vers les étages inférieurs (où ils peuvent être cassés) et en retenant les nanoparticules éventuellement libérées lors de la fracture des agglomérats nanostructurés.

7. Visualisation de la chute par caméra rapide

Dans une première partie, nous avons procédé à l'enregistrement de la chute des poudres à l'aide d'une caméra rapide Photron FASTCAM-APX. Les expériences ont été réalisées pour les trois types de poudres, à deux hauteurs de chute différentes : 50 cm et 130 cm. Le volume de poudre déversée a été constant dans tous les cas : 125 cm³. Ceci implique une masse de poudre déversée de 5.5 ± 0.2 g pour le SiO₂, 45.9 ± 0.9 pour le TiO₂ et 26.5 ± 0.2 g pour le Al₂O₃.

7.1. Description qualitative de la chute

Pour les trois types de poudres, le déversement commence par la chute de quelques particules isolées, qui se détachent facilement du reste du lit (voir figure 2.24). Une colonne de poudre se développe par la suite. Cette colonne est irrégulière en forme et spécialement en concentration. La poudre sortant du silo peut ainsi se trouver sous forme de grands paquets de quelques centimètres, ou de petits paquets de particules de quelques millimètres. Les dernières particules à sortir du silo le font plutôt dans une forme de nuage qui descend lentement. La durée totale du déversement est de ~2 s pour les trois poudres, pouvant être parfois plus importante, notamment dans le cas du SiO₂. Ce temps est supérieur au temps nécessaire pour qu'un paquet de particules atteigne la surface d'impact. Ainsi une partie des particules a déjà impacté contre la surface solide tandis que d'autres particules ne sont pas encore sorties du silo.

Dans le cas du TiO₂, la tendance des paquets à se casser est faible. Ainsi, les gros paquets gardent leur forme jusqu'à l'impact. Les petits paquets gardent également leur forme globalement, bien que parfois ils puissent subir une érosion dans leur partie supérieure (l'effet visuel étant semblable à une comète). Lorsque les premiers petits paquets impactent contre la surface solide, ils se brisent en s'étalant le long de la surface (figure 2.25). Lorsque les gros paquets impactent contre la surface solide, ils génèrent un éclaboussement de la poudre. Les jets d'air ainsi générés peuvent mettre en suspension la poudre, qui est ensuite dispersée par les tourbillons d'air issus de la chute. Le comportement du Al₂O₃ est semblable à celui du TiO₂. Cependant, la taille des gros paquets peut être supérieure (figure 2.27). Dans certains cas, ces gros paquets peuvent subir une érosion dans leur partie arrière.

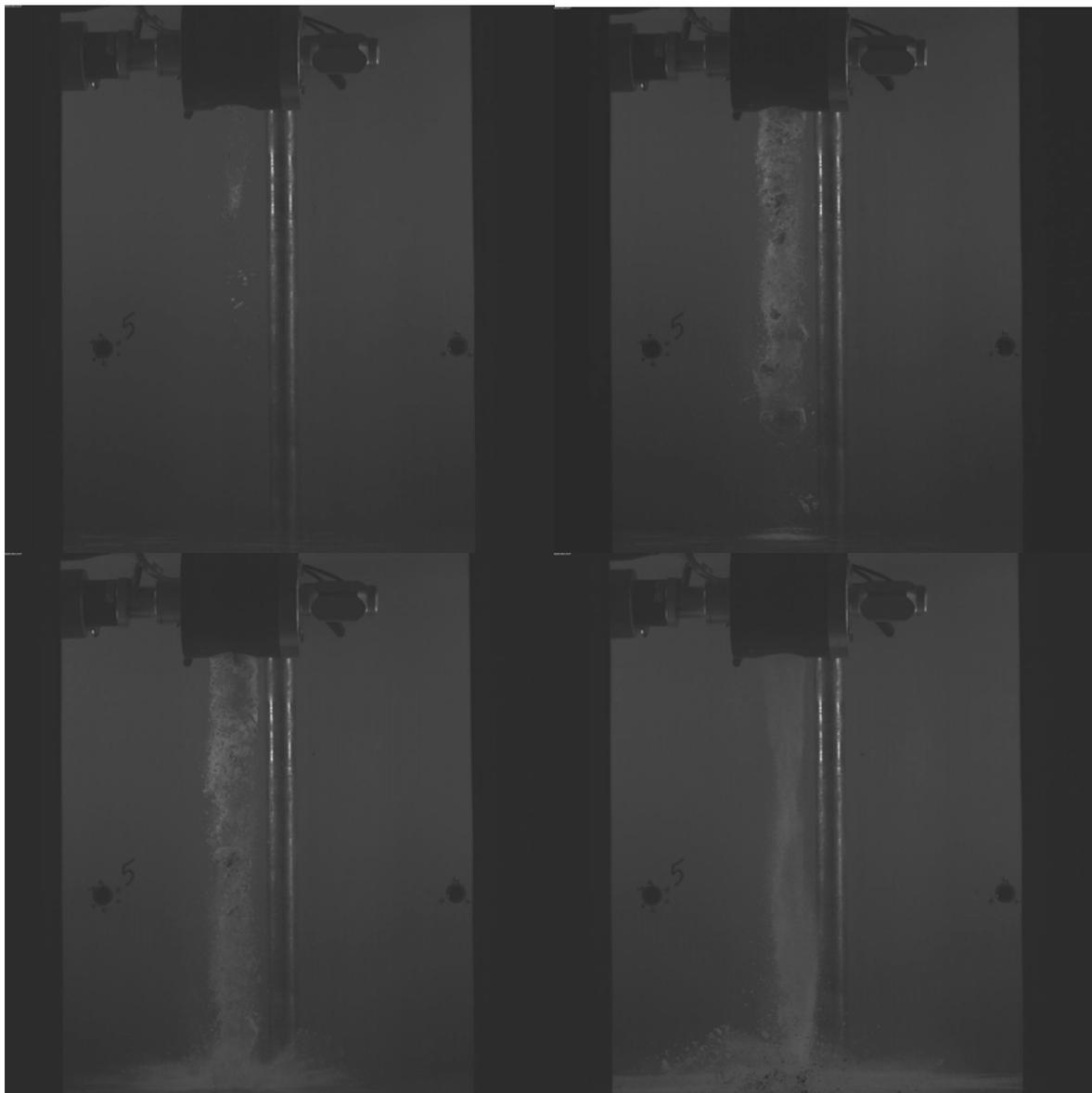


Figure 2.24: Evolution de la chute du TiO_2 nanostructuré, $h=50$ cm (de gauche à droite, du haut en bas). Au début de la chute ($t=0.189$ s) il n'y a que quelques particules qui sortent du silo. Elles sont suivies d'un gros paquet et plusieurs petits paquets ($t=0.478$ s). Lorsque le gros paquet atteint la surface d'impact, il se produit un éclaboussement de la poudre ($t=0.541$ s). A la fin, un nuage de particules descend lentement ($t=0.796$ s)

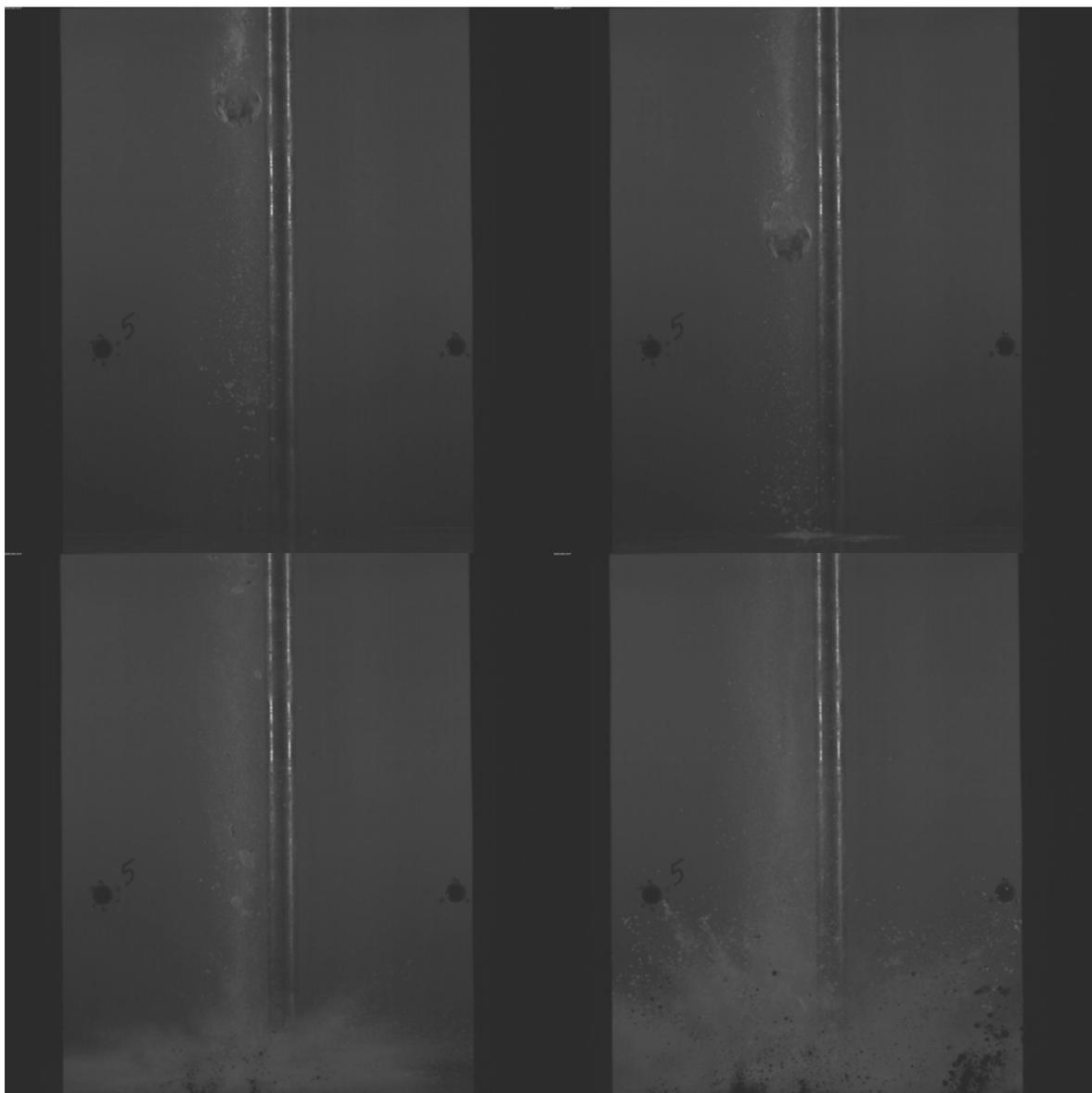


Figure 2.25 : Chute du TiO_2 , $h=130$ cm (de gauche à droite et du haut en bas). Initialement ($t=0.961$ s), la poudre tombe en forme de petits paquets qui sont suivis par un gros paquet de plusieurs cm. Lorsque les petits paquets atteignent le sol, ($t=0.996$ s), ils se brisent et s'étalent sur la surface d'impact. Lorsque les gros paquets atteignent la surface d'impact, ils génèrent des jets d'air horizontaux qui portent avec eux les particules ($t=1.103$ s). A la fin de la chute, la poudre tombe en forme de nuage ($t=1.520$ s).

Par contre, le comportement du SiO_2 est bien différent (figure 2.26). Les gros paquets sont très friables, et ils se cassent au cours de leur chute. Les petits paquets, qui peuvent se casser lors de leur chute, rebondissent en atteignant la surface d'impact au lieu de se briser comme dans le cas de TiO_2 et Al_2O_3 . Finalement, lorsque les gros paquets atteignent la surface d'impact, ils génèrent des nuages qui s'étalent sur la surface d'impact, au lieu d'éclabousser comme les autres poudres testées.

Le comportement des poudres est le même pour les deux hauteurs de chute (50 cm et 130 cm). La principale différence concerne la vitesse atteinte par les paquets de particules, qui est évidemment plus importante pour des hauteurs de chute de 130 cm. Cette vitesse plus importante implique des jets d'air d'une intensité plus grande.

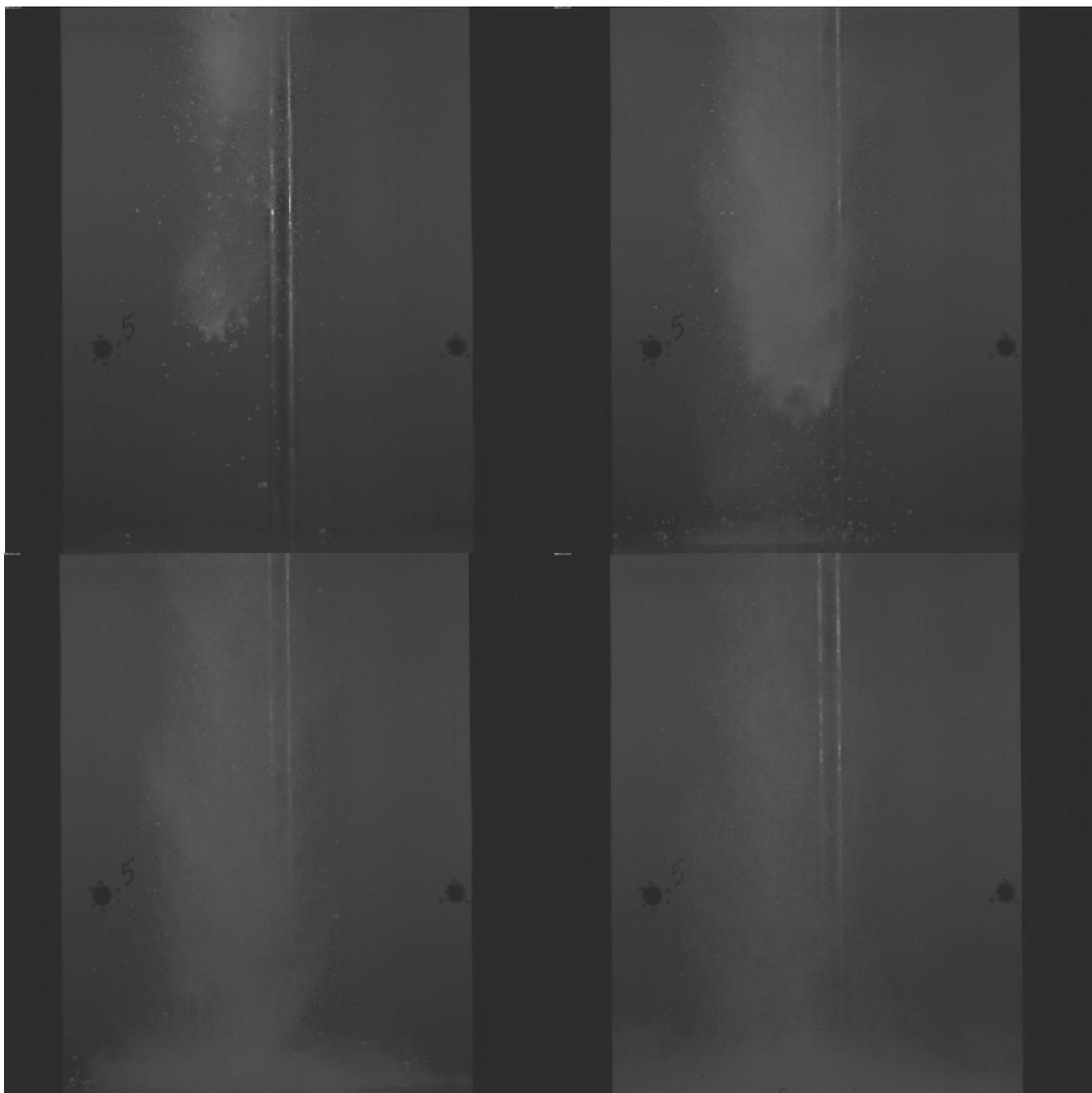


Figure 2.26: Evolution de la chute du SiO₂ nanostructuré, h=130 cm. Les premiers paquets de particules à impacter contre la surface (t=1.318 s) rebondissent. Les paquets les plus gros se brisent lors de leur chute, générant un nuage concentré de particules (t=1.506 s). Lorsqu'il atteint la surface d'impact (t=1.624 s), le nuage s'étale sur celle-ci (t=1.812 s).

Les figures 2.28 et 2.29 montrent deux schémas comparatifs des différents mécanismes ayant lieu lors de la chute des nanopoudres, en fonction du type de poudre.

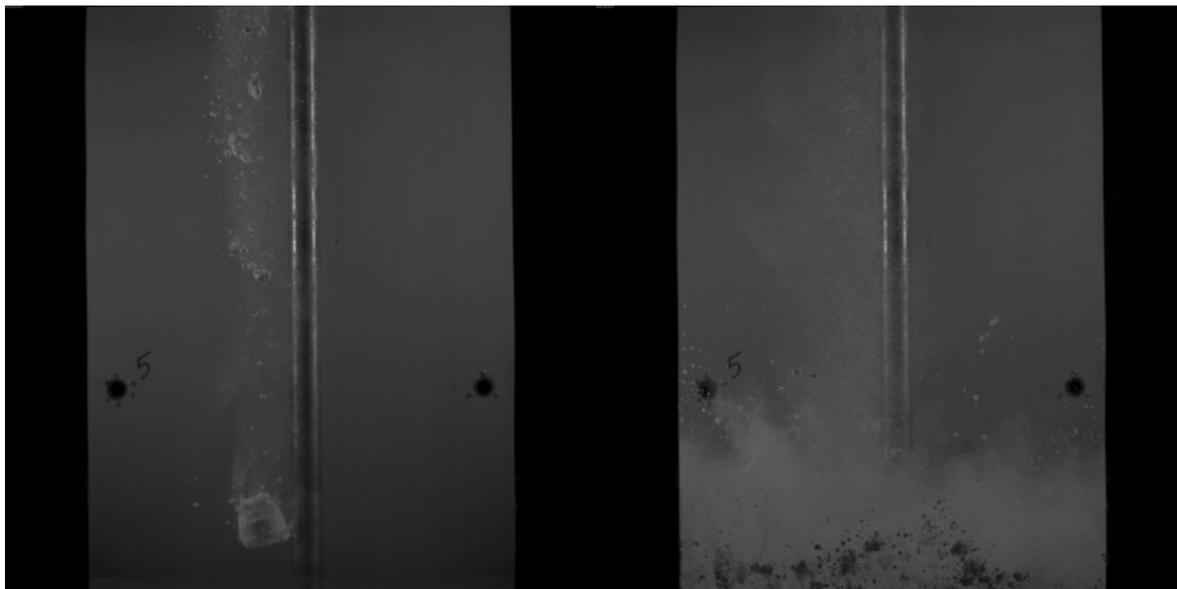


Figure 2.27: Evolution de la chute du Al_2O_3 nanostructuré, $h=130$ cm. A gauche ($t=1.057$ s) un gros paquet s'approche de la surface d'impact. A droite ($t=1.379$ s) l'éclaboussure générée

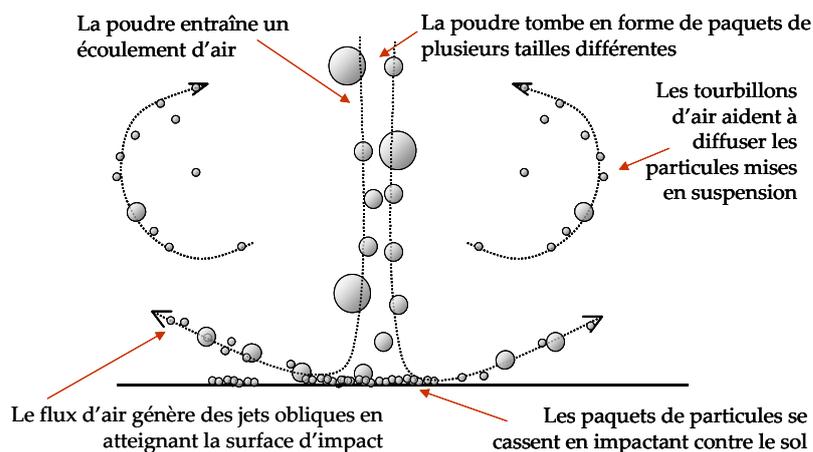


Figure 2.28 : Schéma du déroulement de la chute d'une poudre nanostructurée de TiO_2 ou Al_2O_3

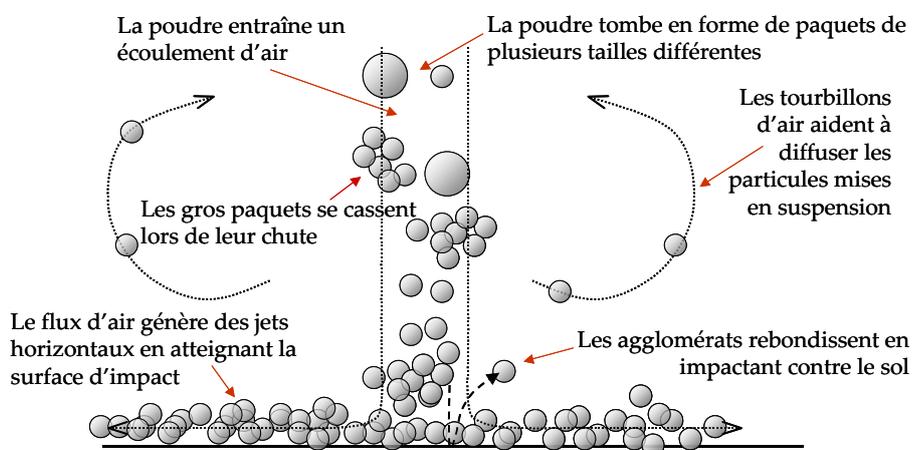


Figure 2.29 : Schéma de l'évolution de la chute de la nanopoudre de SiO_2

7.2. Détermination des vitesses de chute

La détermination des vitesses de chute des paquets de poudre peut être réalisée à l'aide du logiciel MATLAB. Lorsque MATLAB lit une image, il lui associe une matrice dont les dimensions correspondent à la taille en pixels de l'image. Ainsi, chacune de nos images de 1 024 * 1 024 pixels génère une matrice de 1 024 * 1 024. La valeur des éléments de cette matrice correspond au niveau de gris du pixel qui lui est associé (0 pour un pixel noir, 256 pour un pixel blanc).

Chacune des images lues est ensuite traitée avec un masque que nous avons créé. Ce masque, qui peut avoir une forme irrégulière, permet de focaliser l'analyse ultérieure sur une partie de l'image et en négliger le reste (par exemple, la tige qui supporte le silo ou certaines particules). L'effet du masque est de multiplier par 0 la valeur des éléments de la matrice qui correspondent aux régions de la matrice qui ne nous intéressent pas (ces régions deviennent noires comme le fond), et par 1 les éléments de la matrice associés aux régions que l'on veut étudier (voir figure 2.32).

Ensuite l'image est binarisée. Pour ceci, les pixels où la luminosité est inférieure à un seuil minimum sont considérés comme du noir (fond). Ceux qui dépassent ce seuil sont considérés comme du blanc (particules ; figure 2.30). MATLAB s'occupe ensuite d'identifier les différentes particules à l'aide de la commande *bwlabel* (figure 2.31), qui reconnaît les particules grâce aux frontières avec le fond.

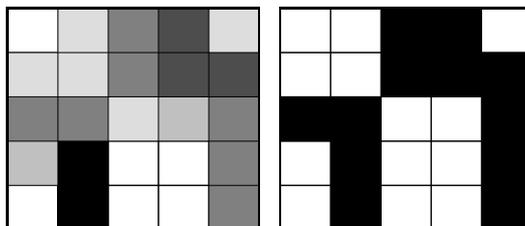


Figure 2.30 : Binarisation de l'image : les pixels dépassant une certaine luminosité sont considérés comme du blanc (particules), ceux qui n'atteignent pas le seuil de luminosité, comme du noir (fond)

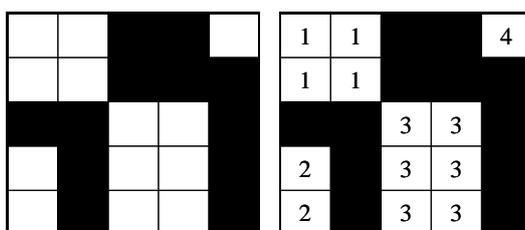


Figure 2.31 : identification des particules par la commande *bwlabel* de MATLAB

Une fois que MATLAB a identifié les différentes particules, on peut lui demander de nous fournir des propriétés telles que les coordonnées du centre de gravité ou la surface de chacune des particules (commande *regionprops*). Nous enregistrons ainsi les coordonnées du centre de gravité de toutes les particules ayant une surface détectable (les particules de très petite ou très grande surface étant dues au bruit de fond ou à des défauts d'éclairage). En réalisant cette procédure (résumée dans la figure 3.9) pour chaque image, il est possible d'avoir l'évolution de la position des particules (et donc leur vitesse instantanée, en divisant par le temps séparant deux images).

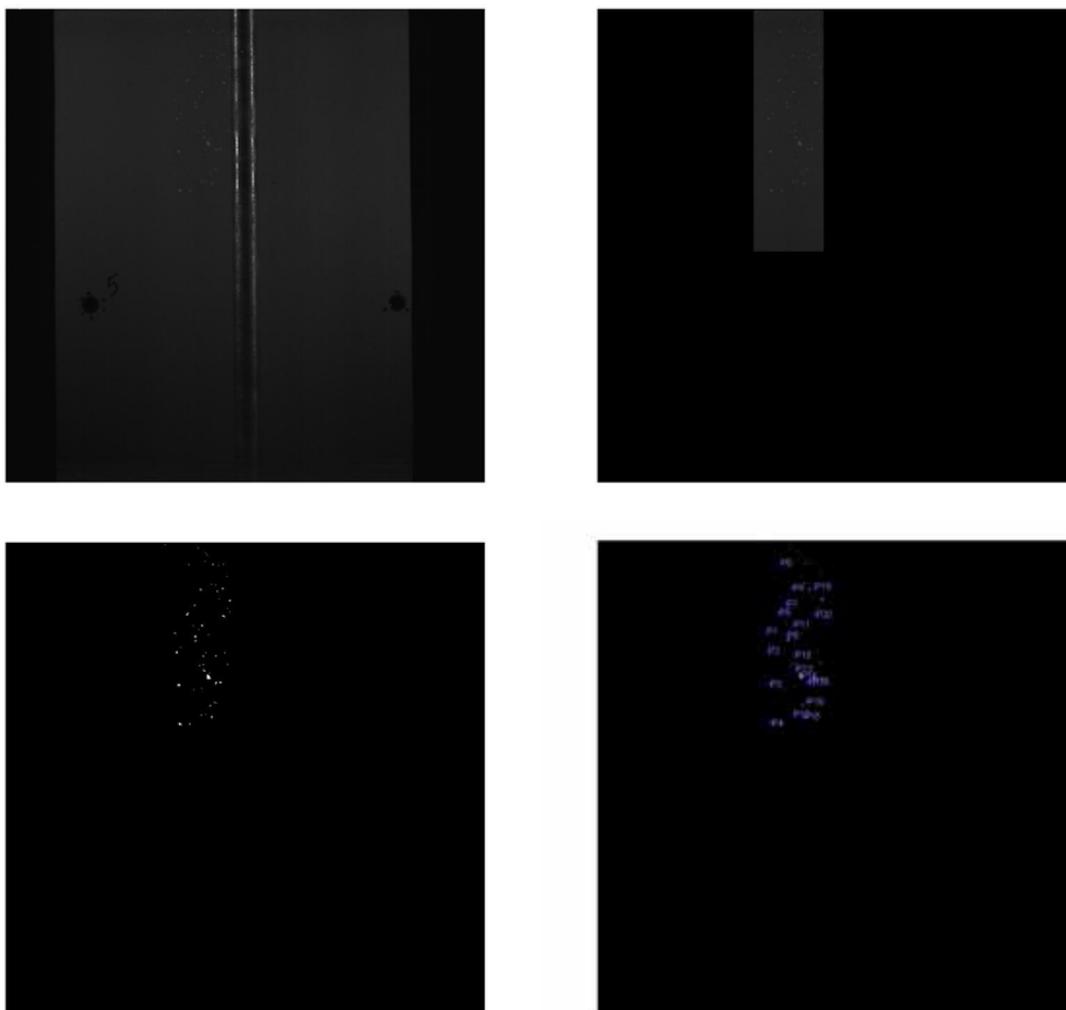


Figure 2.32 : Analyse des images avec MATLAB pour le suivi de la trajectoire des particules (de gauche à droite, du haut en bas). L'image initiale est lue, et le masque est appliqué, de façon à ce que seule la région qui nous intéresse soit gardée (le reste devenant du noir). L'image est ensuite binarisée, et MATLAB s'occupe d'identifier et numéroter les particules.

Cette méthode est rapide et précise. Cependant, elle a quelques inconvénients :

- Il est nécessaire d'avoir un bon contraste entre les particules et le fond. Dans notre cas, les gros paquets sont trop obscurs (ils font de l'ombre à eux-mêmes) et la méthode n'est ainsi applicable qu'aux petits paquets. De même, lorsque les particules forment un nuage, il devient impossible d'appliquer la méthode à cause du manque de fond.
- Lorsque deux particules sont proches (où l'une derrière l'autre), elles peuvent être reconnues comme une seule particule
- S'il y a un mouvement relatif entre deux particules (p.ex. celle qui était plus à gauche passe plus à droite), MATLAB peut ne pas s'en apercevoir (figure 2.33). Il est donc nécessaire que l'utilisateur vérifie image par image l'existence d'une erreur de ce type, et la corrige si nécessaire. Le nombre d'images à traiter doit être raisonnable.

Dans le cas des gros paquets de particules, nous avons utilisé une autre procédure consistant à utiliser la commande *ginput*. Cette commande permet de connaître les coordonnées d'un point de l'image sélectionné par l'utilisateur à l'aide du curseur. En prenant toujours le même point du paquet

de particules, il est possible de suivre l'évolution de ce dernier. Cette procédure contourne les inconvénients cités précédemment mais elle est moins précise car elle dépend de l'œil de l'utilisateur.

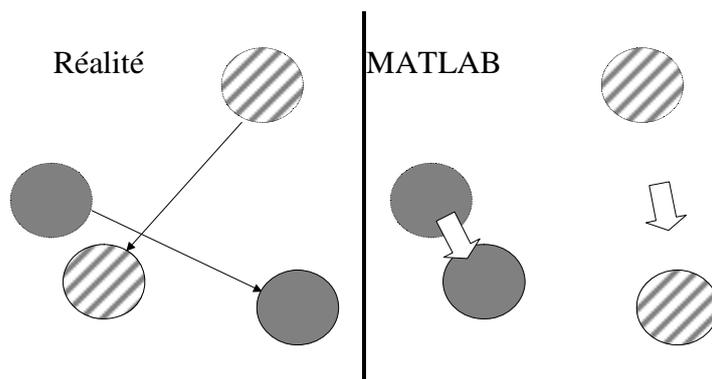


Figure 2.33 : Lorsque deux particules se croisent (à gauche), MATLAB (à droite) peut les confondre. La magnitude et direction du déplacement et de la vitesse ainsi calculées sont erronées

Nous avons ainsi déterminé la vitesse de chute de plusieurs gros paquets (de plusieurs cm) et des petits paquets (de quelques millimètres) lorsqu'ils sont proches de la surface d'impact. Les résultats obtenus sont répertoriés sur le tableau 2.7 et 2.8. Ces valeurs doivent être considérées comme des ordres de grandeur. Dans tous les cas, la vitesse des paquets de TiO₂ est plus importante que celle trouvée pour les autres poudres. Les paquets de SiO₂ ont les vitesses les plus faibles et ont en général la vitesse la moins importante des trois poudres. Dans tous les cas, les vitesses sont plus importantes lorsque la hauteur de chute est de 130 cm, ce qui indique qu'entre 50 cm et 130 cm les paquets continuent de s'accélérer.

Tableau 2.7: Vitesses de chute des gros paquets (de plusieurs centimètres) à proximité de la surface d'impact

Hauteur de chute	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
130 cm	4.9 m/s	3.5 m/s	4.3 m/s
50 cm	3.1 m/s	3.1 m/s	2.1 m/s

Tableau 2.8: Vitesses de chute des petits paquets (de quelques millimètres) à proximité de la surface d'impact

Hauteur de chute	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
130 cm	3.8 m/s	2.2 m/s	-
50 cm	2.4 m/s	1.5 m/s	2.3 m/s

7.3. Considérations théoriques sur le comportement des paquets

L'observation par caméra rapide a permis de constater que les paquets de poudre de SiO₂ se cassent pendant la chute, alors que ce n'est pas le cas pour TiO₂ et Al₂O₃. Pour comprendre ce phénomène, nous allons faire une analogie avec la fracture d'agglomérats de particules.

La fracture d'un agglomérat peut être caractérisée par un nombre de Fragmentation, Fa, défini comme le rapport entre les contraintes exercées par le fluide sur l'agglomérat, et la résistance de ce dernier. Ainsi, lorsque l'agglomérat se trouve dans un écoulement cisailé, on retrouve (Hansen et coll., 1998) un nombre de Fragmentation défini comme le rapport entre le contrainte de cisaillement

visqueux ($\mu_g \nabla U$) et la résistance des agglomérats, σ_t , qui joue un rôle similaire à la tension superficielle dans le nombre Capillaire (utilisé dans la rupture de gouttes) :

$$Fa = \frac{\mu_g \bar{\nabla} \bar{U}}{\sigma_t} \quad (2.53)$$

Dans le cas d'un écoulement turbulent, il est possible d'utiliser aussi l'équation 2.53 (Wengeler et Nirschl, 2007), en remplaçant le gradient de vitesse par un gradient de vitesse turbulent :

$$\left(\bar{\nabla} \bar{U}\right)_t = \sqrt{\frac{\varepsilon_t}{\nu_g}} \quad (2.54)$$

où ε_t est le taux de dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente et ν_g la viscosité cinétique du gaz.

Wengeler et Nirschl utilisent cette expression du nombre de Fragmentation car leurs agglomérats ont une taille de l'ordre de l'échelle de Kolmogorov de l'écoulement. Dans le cas des gros paquets de particules, les contraintes exercées sur les gouttes sont associées à la pression dynamique, et il est plus pertinent de définir le nombre de Fragmentation comme :

$$Fa = \frac{\rho_f V_d^2}{\sigma_t} \quad (2.55)$$

où V_d est la vitesse relative entre le paquet et les particules. Notons que cette expression est équivalente au nombre de Webber, utilisé pour décrire la rupture des gouttes en écoulement turbulent.

Pour estimer la résistance à la traction, nous allons considérer le paquet comme un agglomérat constitué de plusieurs particules primaires (qui sont en fait nos agglomérats nanostructurés), et appliquer à nouveau la loi de Rumpf :

$$\sigma_t = 1.1 \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \cdot \frac{F_{agg-agg}}{d_{agg}^2} \quad (2.55)$$

où d_{agg} est le diamètre des agglomérats. La porosité du paquet est supposée être égale à la porosité du lit, ε_b :

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{1 - \varepsilon_T}{1 - \varepsilon_{agg}} \quad (2.56)$$

où ε_{agg} est la porosité des agglomérats (obtenue dans le paragraphe 2.3) et ε_T est la porosité totale du lit :

$$\varepsilon_T = 1 - \frac{Q_b}{Q_{pp}} \quad (2.57)$$

où Q_b est la densité du lit (paragraphe 7.1) et Q_{pp} est la masse volumique des particules primaires (paragraphe 2.2).

Si nous faisons l'hypothèse que les poudres sont complètement sèches, il n'y a pas de forces capillaires (puisque'il n'y a pas d'eau) et les forces d'attraction entre les agglomérats sont des forces de van der Waals. Cependant, nous n'avons pas utilisé l'équation 2.6, qui suppose l'agglomérat composé des particules sphériques lisses, et qui a été utilisé pour calculer les forces entre les particules primaires, nanométriques (dont leur rugosité doit avoir des dimensions inférieures au nanomètre et peut donc être négligée). Si l'on considère les interactions entre les agglomérats micrométriques, Il nous a semblé plus pertinent d'utiliser l'équation 2.58, dans laquelle la rugosité des agglomérats (supposée égale à $d_{pp}/2$) est prise en compte (Li et coll., 2006) :

$$F_{\text{agg-agg}} = \frac{Ad_{\text{agg}}}{24r^2} \left[\frac{1}{1 + (d_{\text{agg}}/1.48d_{\text{pp}})^4} + \frac{1}{(1 + 0.74d_{\text{pp}}/r)^2} \right] \quad (2.58)$$

Les résultats des valeurs obtenues pour la résistance à la traction des paquets, le terme de forces inertielles et le nombre de Fragmentation sont répertoriés dans le tableau 2.9. Malgré le caractère approximatif de ces valeurs, il est possible d'observer que la résistance à la traction de la fumée de silice est très inférieure à celle des deux autres poudres. De plus, les forces inertielles exercées par le fluide sur le paquet de poudres sont à peu près les mêmes pour les trois poudres. En conclusion, les paquets de fumée de silice ont une tendance beaucoup plus importante à se casser avant l'impact (comme on l'a observé dans les vidéos). Ces tendances sont semblables dans le cas des petits paquets, avec $Fa \sim 10^{-2}$ pour TiO_2 et Al_2O_3 et $Fa \sim 5$ pour SiO_2 . Toutefois, cette valeur de Fragmentation dans le cas de la silice indique la possibilité que les petits paquets ne se cassent pas systématiquement.

Tableau 2.9: Estimation du nombre de Fragmentation des gros paquets de particules, pour les trois types de poudres

	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3
σ_t	$\sim 3 \cdot 10^{+2} \text{ N/m}^2$	$\sim 9 \cdot 10^{-1} \text{ N/m}^2$	$\sim 3 \cdot 10^{+2} \text{ N/m}^2$
$Q_f V_d^2$	$\sim 3 \cdot 10 \text{ N/m}^2$	$\sim 10 \text{ N/m}^2$	$\sim 2 \cdot 10 \text{ N/m}^2$
Fa	$\sim 10^{-1}$	$\sim 2 \cdot 10^{+1}$	$\sim 10^{-1}$

Si on considère la rupture des paquets des particules lors de l'impact contre le sol, la contrainte hydrodynamique exercée par le fluide doit être remplacée par l'énergie cinétique par unité de volume :

$$Fa = \frac{\tilde{E}_k}{\sigma_t} \quad (2.59)$$

$$\tilde{E}_k = \frac{1}{2} Q_b V_d^2 \quad (2.60)$$

Le tableau 2.9 montre les estimations du nombre de Fragmentation, Fa, pour les gros paquets des trois poudres. Il est possible d'observer que tous les gros paquets doivent se casser lors de l'impact, indépendamment du type de poudre. Ces mêmes calculs, réalisés pour des petits paquets, conduisent aux mêmes ordres de grandeur pour le nombre de Fragmentation.

Tableau 2.10: Estimation de la tendance des gros paquets à la rupture lors de l'impact

	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3
σ_t	$\sim 3 \cdot 10^{+2} \text{ N/m}^2$	$\sim 9 \cdot 10^{-1} \text{ N/m}^2$	$\sim 3 \cdot 10^{+2} \text{ N/m}^2$
\tilde{E}_k	$\sim 4 \cdot 10^{+3} \text{ N/m}^2$	$\sim 2 \cdot 10^{+2} \text{ N/m}^2$	$\sim 2 \cdot 10^{+3} \text{ N/m}^2$
Fa	$\sim 2 \cdot 10^{+1}$	$\sim 3 \cdot 10^{+2}$	~ 7

En conclusion, ces calculs approximatifs nous ont permis de mieux comprendre le comportement des poudres lors de la chute. Il a été ainsi possible d'expliquer pourquoi les paquets de silice se cassent lors de la chute, tandis que ce n'est pas le cas des paquets d'alumine et d'oxyde de titane, et pourquoi ces paquets se cassent plus tard lors de l'impact. Néanmoins, il est important de rappeler leur caractère approximatif, notamment concernant l'hypothèse d'absence d'humidité. Les mesures d'humidité effectuées lors des expériences montrent que ce paramètre n'est pas toujours négligeable et que dans ce cas les forces de liaison liquides doivent être prises en compte.

8. Conclusions

Dans la littérature il est possible de trouver des tests de *dustiness* divers utilisant la chute d'une poudre comme contrainte appliquée. Ces tests se différencient par la façon d'alimenter la poudre et par la technique de caractérisation utilisée. La modification des conditions opératoires telles que la hauteur de la chute et l'application du test sur des poudres avec des propriétés physiques différentes permet d'identifier les principaux paramètres ayant un effet sur la mise en suspension des particules. Néanmoins, à l'heure actuelle aucun test de chute n'est adapté au cas spécifique des poudres nanostructurées. D'une part car ils n'utilisent pas des techniques de mesure adaptées. D'autre part, car ils ont en général des dimensions faibles, ce qui peut être une source d'erreur à cause des effets de paroi. Par ailleurs, le besoin de réduire l'exposition du manipulateur aux nanoparticules en suspension implique la nécessité d'utiliser une installation avec une méthode de nettoyage plus adaptée.

Nous avons donc procédé à la conception d'un test adapté au cas des poudres nanostructurées. Les sources d'erreur possibles ont été évaluées : pertes en particules lors du prélèvement, rupture des agglomérats dans le tuyau menant à l'appareil de mesure ou à l'intérieur de celui-ci. Cette analyse nous indique qu'il existe une perte d'environ 30 % des particules les plus grosses mesurées par l'ELPI. La détection de nanoparticules libérées par fracture des agglomérats nanostructurés au sein même de l'ELPI est également possible, lorsque l'aérosol original a une concentration considérable en particules de $d_a \sim 480$ nm (6^{ème} étage de l'ELPI). Ces deux sources d'erreur doivent être prises en compte lorsque l'on analysera les résultats expérimentaux.

Un enregistrement par caméra rapide de la chute des nanopoudres a été mis en place. On constate une différence dans le comportement des trois poudres, qui a pu être expliqué à partir de quelques considérations théoriques (comparaison de la résistance à la traction de la poudre avec l'énergie cinétique de l'impact et les forces inertielles exercées par l'air lors de la chute).

Le chapitre suivant présente les résultats obtenus dans le test de *nanopoussière* conçu dans cette étude, pour les trois poudres SiO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 .

CHAPITRE 3

*Etude expérimentale pour la
caractérisation des aérosols émis lors
de la chute de nanopoudres*

Ce chapitre rassemble les résultats des expériences réalisées dans le dispositif de chute de poudres nanostructurées, présenté au chapitre 2. Les trois types de poudres : TiO_2 , SiO_2 et Al_2O_3 ont été testées. Dans une première partie, les résultats bruts fournis par les mesures réalisées à l'aide de l'ELPI sur l'aérosol émis sont analysés, afin de pouvoir fournir des distributions de taille représentatives. Pour chaque poudre nanostructurée, la caractérisation de l'aérosol émis est obtenue dans des conditions opératoires identiques et en différents points de l'enceinte contenant le dispositif de déversement. Puis, les paramètres opératoires tels que la hauteur de chute ou la masse de poudre déversée sont étudiés. Enfin, dans le cas de la poudre de SiO_2 , les résultats étant fortement influencés par la connaissance de la dimension fractale des agglomérats la constituant, cette dimension fractale est calculée à partir des méthodes développées au chapitre 1.

1. Analyse des résultats bruts fournis par l'ELPI

Dans cette partie, les mesures brutes obtenues à l'aide de l'ELPI sont présentées pour les trois poudres et pour une position de prélèvement donnée (50 cm de la surface d'impact). Dans tous les cas la hauteur de la chute est de 160 cm et le volume de poudre déversée est constant (125 cm^3). Le tableau 3.1 résume les conditions opératoires considérées pour cette première phase d'analyse des résultats.

Tableau 3.1: Conditions opératoires des expériences préliminaires

Poudre	Hauteur de chute	Hauteur de prélèvement	Masse déversée	Température	Humidité
TiO_2	160 cm	50 cm	$45.9 \pm 0.9 \text{ g}$	19.3 °C	40.3 %
SiO_2	160 cm	50 cm	$5.5 \pm 0.2 \text{ g}$	23.6 °C	52.2 %
Al_2O_3	160 cm	50 cm	$26.5 \pm 0.2 \text{ g}$	23.0 °C	60.5 %

1.1. Courbes de courant

1.1.1. Oxyde de titane

Lors d'une expérience, lorsque l'aérosol émis est aspiré par l'ELPI, le courant électrique est mesuré au cours du temps sur chaque étage de l'ELPI (voir chapitre 1, paragraphe 5.3). La figure 3.1 montre l'évolution des courants dans le cas du déversement d'une masse de poudre nanostructurée de TiO_2 (pour une hauteur de chute de 160 cm et une hauteur de prélèvement de 50 cm). Au début de l'enregistrement, les courants sont nuls, puisqu'il n'y a pas de particules initialement dans l'enceinte. Lorsque le déversement a lieu, les courants augmentent très rapidement, suite à un fort incrément de la concentration. Cette forte augmentation peut être suivie d'une instabilité pendant quelques minutes, instabilité au cours de laquelle plusieurs pics peuvent apparaître. Ensuite, le courant commence à décroître d'une façon exponentielle, et après quelques heures il rejoint un niveau proche du niveau initial.

Afin d'interpréter l'allure des courbes, on peut rapprocher ces profils d'évolution du courant, des profils de concentration en particules, obtenues dans la littérature, dans des cas connus. Ainsi, la décroissance exponentielle observée après avoir atteint un maximum peut être comparée au comportement typique des situations de mélange parfait dans un volume d'air considéré (*stirred settling*). La figure 3.2, tirée des travaux de Hinds (1999), montre l'évolution de la concentration dans le temps, pour deux cas idéaux extrêmes de sédimentation « *calme* » et « *agitée* ». On observe dans ce dernier cas une décroissance exponentielle de la concentration au cours du temps. Ce mélange parfait implique que le dépôt de particules par sédimentation mène à une diminution de la concentration

dans l'ensemble de l'enceinte. L'évolution de la concentration au cours du temps dans l'enceinte peut être obtenue par bilan matière :

$$\frac{N(t)}{N_0} = \exp\left(\frac{-V_{lim}t}{H}\right) \quad (3.1)$$

où N_0 est la concentration en nombre de particules à $t=0$ ($t=0$ pour le maximum de concentration), $N(t)$ la concentration à l'instant t , H la hauteur de l'enceinte et V_{lim} la vitesse limite de chute des particules, qui dépend du diamètre aérodynamique :

$$V_{lim} = \frac{\rho_0 d_a^2 g C_c(d_a)}{18 \cdot \mu_g} \quad (3.2)$$

où d_a est le diamètre aérodynamique, g la pesanteur, ρ_0 est une masse volumique standard de 1 000 kg/m^3 et μ_g est la viscosité de l'air.

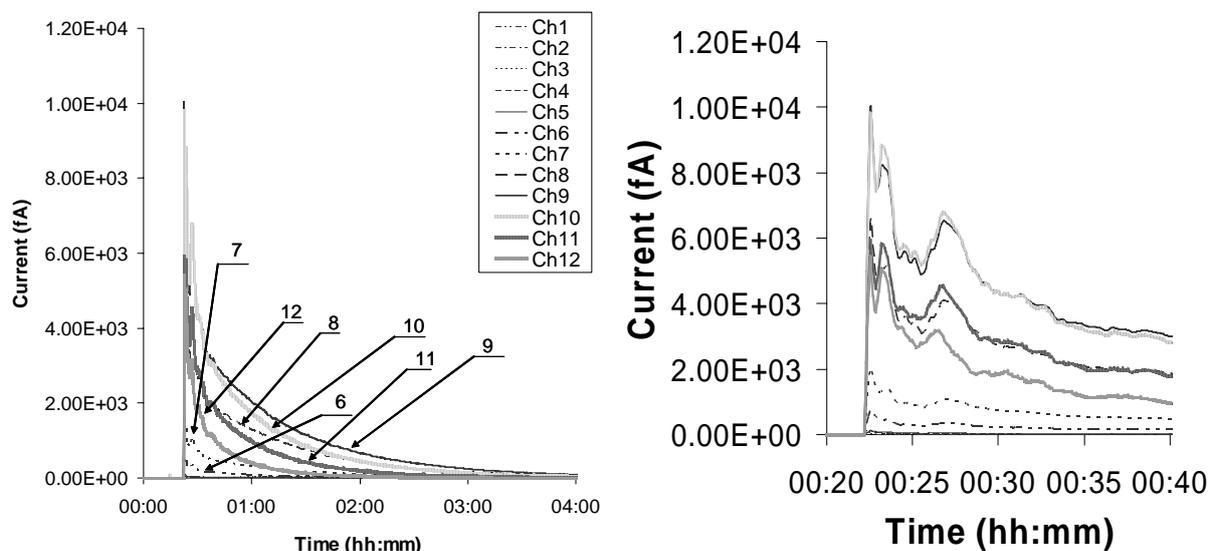


Figure 3.1 : Evolution dans le temps d'un aérosol de TiO_2 (hauteur de chute : 160 cm ; hauteur de prélèvement : 50 cm) ; à droite on voit un zoom pour les premières minutes

Dans le cas de nos expériences, le mélange « parfait » des particules n'est pas assuré par des écoulements d'air externes. Etant donné que l'air dans l'enceinte est initialement au repos, les écoulements d'air présents sont induits par le déversement de la poudre, qui met en mouvement l'air qui l'entoure. Il semble donc logique que pendant un certain temps après la chute, des fluctuations de courants apparaissent avant d'atteindre la condition d'homogénéité.

Cette interprétation des courbes de courant, montrant des fluctuations après un maximum et une décroissance exponentielle, est appuyée par les résultats de la visualisation par caméra rapide (chapitre 2, paragraphe 7). En effet, d'après ces visualisations, il est impossible de différencier l'aérosol généré lors de la chute et celui émis lors de l'impact, car les premiers paquets de particules qui impactent contre le fond, arrivent avant que le reste de la poudre ne soit sortie du silo. Ainsi, les mesures effectuées à l'aide de l'ELPI par prélèvement de l'aérosol ne permettent pas de distinguer le mécanisme de mise en suspension dans l'air de celui de l'impact. Les fluctuations sur les courbes de courant ne rendent donc pas compte de la différence entre ces deux mécanismes de génération d'aérosols. D'ailleurs, d'un point de vue pratique, la différenciation de ces deux mécanismes impliquerait l'utilisation d'une enceinte de hauteur considérable, de sorte que le déversement du silo soit fini bien avant que la poudre commence à impacter contre la surface solide inférieure.

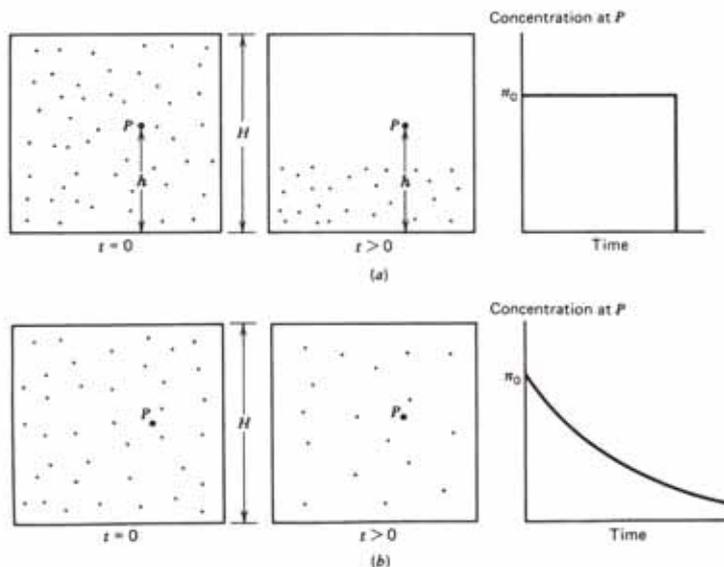


Figure 3.2: Comparaison des deux cas extrêmes de sédimentation de particules dans une chambre. En haut : sédimentation « tranquille » (*tranquil settling*) : l'air reste au repos et chaque particule sédimente individuellement ; la concentration dans un point P est constante jusqu'à ce qu'elle diminue brusquement. En bas : sédimentation homogène (*stirred settling*) : il y a une forte agitation de l'air qui assure un mélange parfait dans la chambre considérée ; la concentration diminue exponentiellement (Hinds, 1999)

1.1.2. Fumée de silice

L'évolution des courants dans le temps pour la fumée de silice est montrée sur la figure 3.3 pour des conditions précisées dans le tableau 3.1. Lorsque le prélèvement est effectué à proximité de la surface d'impact (50 cm), on observe l'existence d'un premier pic assez étroit suivi de fluctuations et d'une décroissance exponentielle.

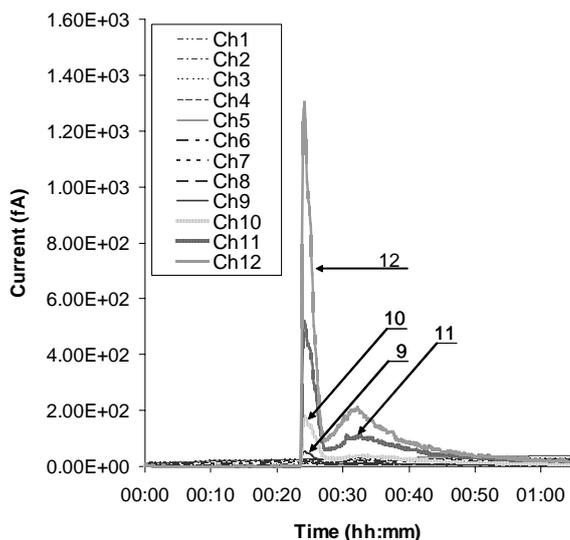


Figure 3.3 : Evolution dans le temps d'un aérosol de SiO_2 (hauteur de chute : 160 cm ; hauteur de prélèvement : 50 cm)

L'allure des courbes est donc similaire à celle observée pour TiO_2 , et la même interprétation peut être avancée. Toutefois, il faut noter dans ce cas que la durée du phénomène est beaucoup plus courte

pour la silice (au bout d'à peine 40 minutes, la grande majorité des particules ont sédimentées, tandis que dans le cas du TiO_2 ceci prend plusieurs heures). Cette grande différence est due à la différence de taille des agglomérats qui constituent l'aérosol. Les distributions de taille des aérosols sont présentées dans le paragraphe suivant, mais on peut déjà remarquer que les trois poudres possèdent des distributions bimodales avec un maximum correspondant à l'émission de particules ultrafines, l'autre à la mise en suspension des agglomérats nanostructurés micrométriques. Pour SiO_2 , le diamètre aérodynamique des agglomérats micrométriques est environ 10 fois plus élevé que pour TiO_2 . Ce qui pourrait expliquer (équations 3.1 et 3.2) que la décroissance exponentielle de la concentration (et donc des courants mesurés) soit plus rapide pour la silice que pour les deux autres poudres.

1.1.3. Alumine

Dans le cas de l'alumine (figure 3.4), pour les conditions opératoires précisées dans le tableau 3.1, la concentration (courbe de courant) augmente lentement (environ 5 minutes jusqu'à atteindre son maximum). De plus, cette augmentation se produit par incréments successifs, pic par pic. Il semblerait que les mouvements d'air générés soient moins importants que pour les autres poudres.

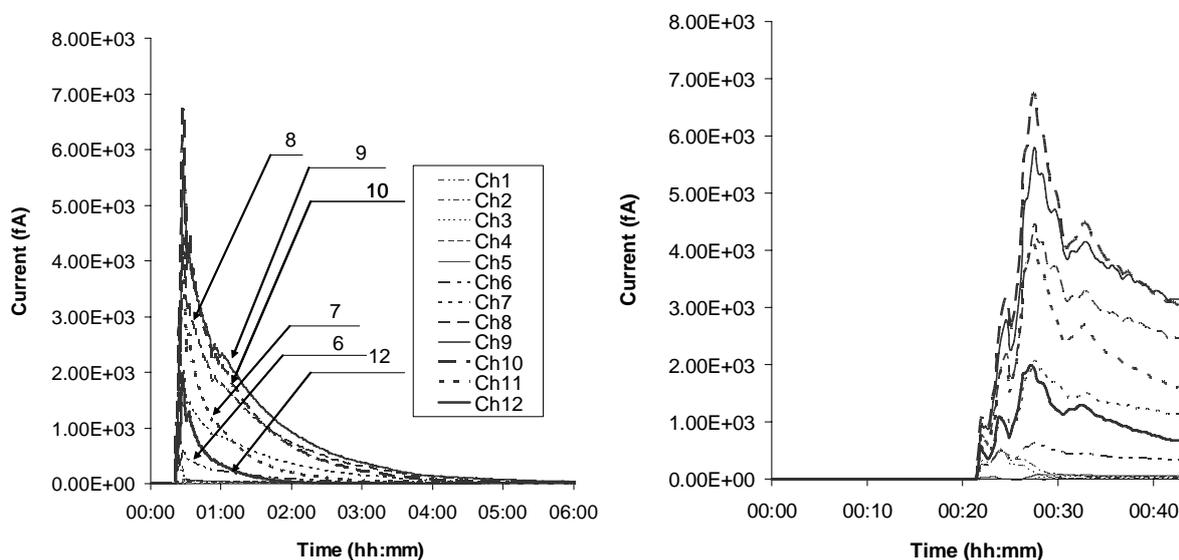


Figure 3.4 : Evolution dans le temps d'un aérosol de Al_2O_3 (hauteur de chute : 160 cm ; hauteur de prélèvement : 50 cm) ; à droite on voit un zoom pour les premières minutes

Toutefois, la même allure des courbes est obtenue, conduisant à la même interprétation.

1.2. Traitement des données brutes

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour chaque nanopoudre, nous avons décidé de prendre le pic correspondant au maximum de courant (et donc au maximum de concentration) comme représentatif de l'aérosol émis pour des conditions opératoires données. Une moyenne sur 20 valeurs consécutives est retenue, ce qui nous permet de réduire l'erreur liée au bruit (petites oscillations des ampéromètres) de l'appareil. C'est donc la valeur maximale parmi les moyennes que nous avons utilisé pour calculer la concentration et la distribution de taille. Afin de réduire l'effet de la dérive, la valeur du courant obtenue avant le pic est déduite de la valeur du courant maximum dans le pic.

Pour calculer la concentration et la distribution de taille à partir de ces données, il est indispensable de connaître la masse volumique des agglomérats, qui intervient dans la conversion entre le diamètre aérodynamique et le diamètre de mobilité équivalente (voir chapitre 1, paragraphe 5.3 sur le

fonctionnement de l'ELPI et le calcul des résultats à partir des données brutes). Les valeurs des masses volumiques des agglomérats, Q_{agg} , obtenues dans le chapitre 2, paragraphe 2.3., ont été utilisées.

Il est ainsi possible de déterminer la concentration en particules pour chaque gamme de taille, correspondant aux différents étages de l'ELPI. La concentration en masse de l'aérosol (M) est alors calculée en supposant des particules sphériques de masse volumique Q_{agg} .

$$M = \sum_{i=1}^{12} N_i Q_{agg} \frac{\pi}{6} d_{b,i}^3 \quad (3.3)$$

où N_i est la concentration en nombre en particules correspondant au i -ème étage de l'ELPI, dont le diamètre de mobilité équivalente est $d_{b,i}$. Etant donné que la masse déversée n'est pas la même dans toutes les expériences, nous avons décidé de rapporter les concentrations en masse ainsi obtenues à la masse totale déversée.

De même, pour avoir une distribution de taille « normalisée » permettant de comparer des poudres et des conditions opératoires différentes plusieurs possibilités se présentent. Une possibilité serait de diviser la concentration en particules pour chaque étage par la concentration totale en particules. Cette procédure a néanmoins un inconvénient. Comme nous le verrons dans la suite, les valeurs obtenues dans les étages inférieurs de l'ELPI sont assez peu reproductibles car en général des courants assez faibles sont enregistrés sur les étages inférieurs, de sorte que l'effet de la dérive devient important. De plus, cet effet devient d'autant plus important que les particules ultrafines sont très peu chargées, et une petite erreur dans le courant mesuré implique une grande imprécision dans les concentrations calculées. Il faut ajouter à cela l'erreur due à l'expérience elle-même : la poudre étant très cohésive, elle ne tombe pas forcément de la même façon, même lorsque l'expérience est répétée avec les mêmes conditions opératoires. Ainsi, si la concentration est normalisée par la concentration totale, l'erreur sur les étages inférieurs se répercute sur toute la distribution.

Il nous a donc paru plus adapté de rapporter ces concentrations sur les étages de l'ELPI au nombre total de particules primaires déversées, n_{pp} :

$$n_{pp} = \frac{m}{Q_{pp} \frac{\pi}{6} d_{pp}^3} \quad (3.4)$$

où m est la masse totale déversée, d_{pp} est la taille des particules primaires (chapitre 2, paragraphe 2.3) et Q_{pp} leur masse volumique (chapitre 2, paragraphe 2.2). Pour le premier étage de l'ELPI, le rapport ainsi obtenu indique la proportion de particules qui reste en suspension dans un volume donné par rapport aux particules initialement déversées.

1.3. Reproductibilité des mesures

Afin de caractériser la reproductibilité des mesures, nous avons répété 5 fois les expériences de chute de 160 cm de hauteur, et prélèvement à 50 cm de la surface d'impact. Pour chaque expérience, nous avons défini la reproductibilité comme la valeur moyenne du rapport entre l'écart type et la moyenne des concentrations en nombre dans l'étage i de l'ELPI.

$$\text{Reproductibilité} = (1/12) \cdot \sum_{i=1}^{12} (\sigma_i / \bar{x}_i) \quad (3.5)$$

Ainsi, la reproductibilité a une valeur de 0.474 pour SiO_2 , 0.607 pour TiO_2 et 0.623 pour Al_2O_3 , du plus reproductible au moins reproductible. Pour une poudre donnée, la reproductibilité est meilleure dans l'étage où se trouve le pic des « grosses » ($(\sigma/\bar{x})_i=0.158$ pour SiO_2 , 0.077 pour TiO_2 et 0.140 pour Al_2O_3). Dans ces étages, l'écart type vaut à peine 16% de la valeur moyenne. Au contraire, la reproductibilité est moindre dans les étages inférieurs de l'ELPI, pour des raisons qui ont déjà été abordées dans le paragraphe précédent : $(\sigma/\bar{x})_i=0.629$ pour SiO_2 , 1.49 pour TiO_2 et 0.909 pour Al_2O_3 .

Autrement dit, dans cet étage, l'écart type peut avoir une valeur allant jusqu'à 150% de la valeur moyenne de la concentration en nombre.

2. Distribution de taille des aérosols

La figure 3.5 montre la distribution de taille (en nombre) de l'aérosol émis lors du déversement de 45.9 g de TiO₂ depuis 160 cm de hauteur, en réalisant un prélèvement à 50 cm de la surface d'impact. L'aérosol généré est bimodal, avec un maximum au premier étage et un deuxième maximum sur le huitième étage. Les diamètres aérodynamiques moyens de ces étages sont 38 nm et 1.22 µm. Si ces diamètres aérodynamiques sont convertis en diamètres de mobilité équivalente, les tailles correspondantes sont 27 nm et 998 nm. Cette valeur de 998 nm bien que supérieure au diamètre médian en nombre de la poudre, mesuré à l'aide du Mastersizer 2000, 930 nm, reste en bon accord, étant donné le nombre limité de classes de l'ELPI (12). En effet, en regardant les diamètres de coupure de l'ELPI, on observe que toutes les particules de TiO₂ ayant un diamètre de mobilité équivalente compris entre 765 nm et 1.30 µm doivent se déposer sur le 8^{ème} étage de l'ELPI. Il semblerait donc que les agglomérats micrométriques présents dans l'aérosol soient dus à la mise en suspension des agglomérats déjà présents dans la poudre originale.

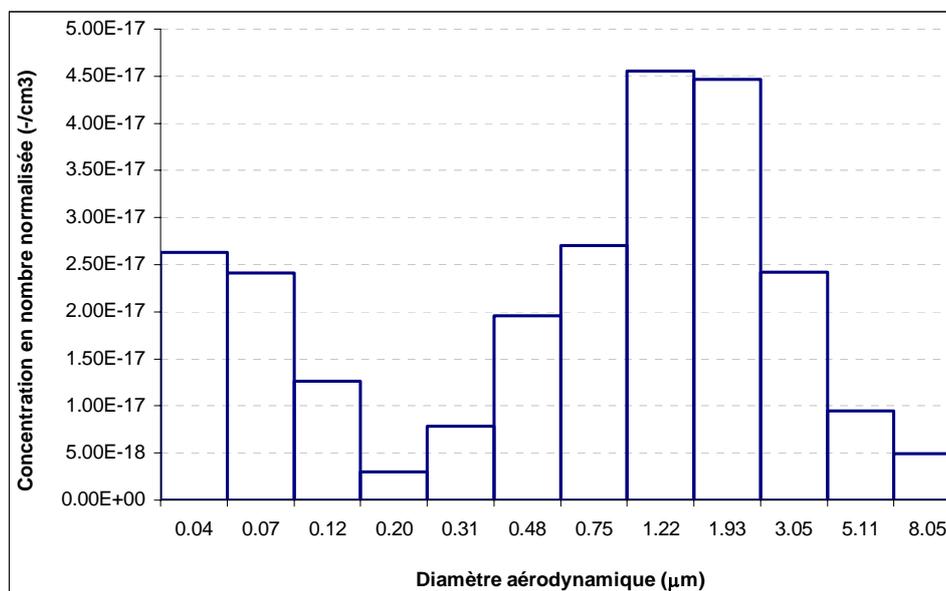


Figure 3.5 : Distribution de taille moyenne de l'aérosol de TiO₂ (hauteur de chute : 160 cm ; hauteur de prélèvement : 50 cm ; masse déversée : 45.9 g)

Nous avons donc procédé à la réalisation d'observations au MEB-FEG des particules déposées sur les étages de l'ELPI. La figure 3.6 montre divers agrégats et agglomérats de TiO₂ de plusieurs tailles, depuis quelques dizaines de nanomètres jusqu'à plusieurs microns. Rappelons que, pour cette visualisation, le protocole expérimental a été légèrement modifié. Ainsi, les filtres utilisés sont en polycarbonate et non en PVC, et ils n'ont pas été graissés (la graisse empêche l'analyse au MEB). En conséquence, les particules plus grosses ont pu rebondir et descendre aux étages inférieurs (ce qui peut expliquer l'existence d'agglomérats de plusieurs microns sur le premier étage de l'ELPI).

La figure 3.5 montre aussi l'existence d'une concentration assez importante en particules au 5^{ème} étage de l'ELPI. Dans le chapitre 2, paragraphe 7.4, nous avons montré que les particules de TiO₂ se déposant sur le 5^{ème} étage pouvaient se casser à l'intérieur de l'ELPI et donner lieu à des nanoparticules. Cette donnée sera prise en compte lors de l'analyse de la libération de particules ultrafines.

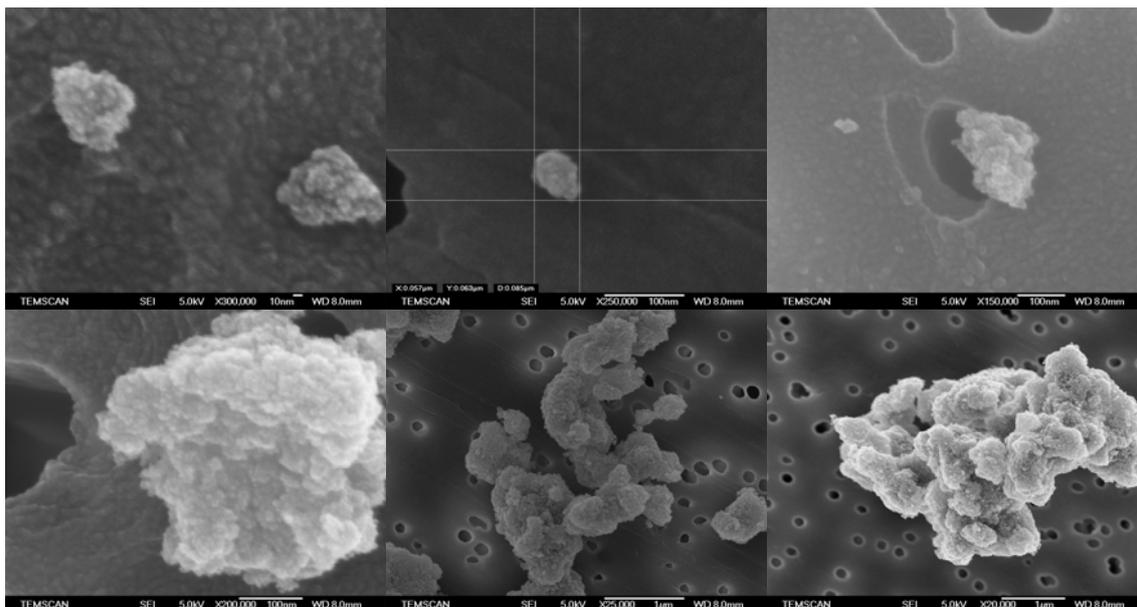


Figure 3.6 : Agrégats et agglomérats de TiO₂ déposés sur les étages de l’ELPI suivants (de gauche à droite et du haut en bas) : 3^{ème} (x300 000), 8^{ème} (x250 000), 1^{er} (x150 000), 2^{ème} (x200 000), 8^{ème} (x25 000) et 8^{ème} (x20 000).

La figure 3.7 montre la distribution de taille obtenue pour un déversement de 5.5 g de silice depuis une hauteur de 160 cm, avec une hauteur de prélèvement de 50 cm. Les distributions en nombre, surface et volume sont données. Dans la distribution en nombre, il est possible de constater l’existence de deux pics, l’un correspondant à des particules ultrafines ($d_a=38 \text{ nm} \approx d_b$), l’autre à des agglomérats nanostructurés mis en suspension ($d_a=8.05 \text{ µm}$, $d_b=7.97 \text{ µm}$).

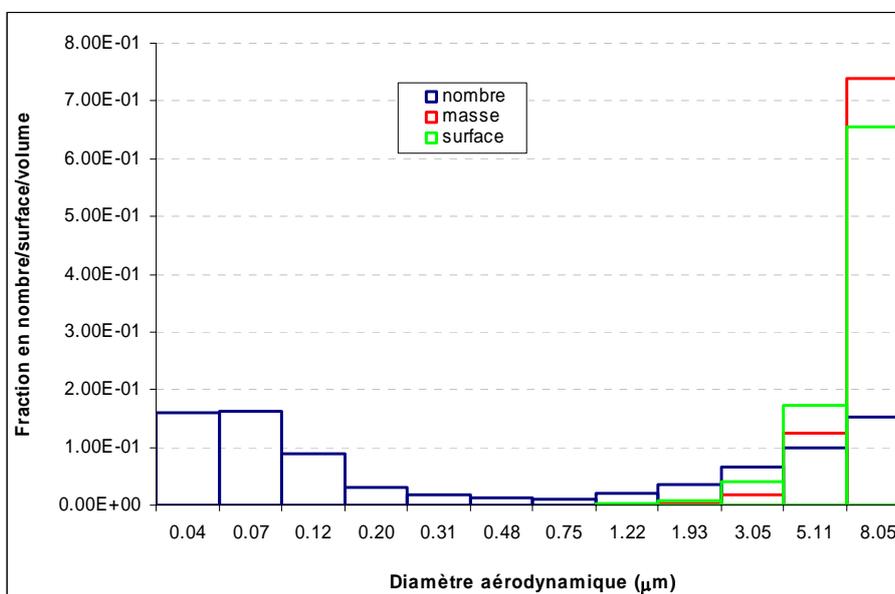


Figure 3.7 : Distribution en nombre, en surface et en volume (masse) de l’aérosol de silice émis pour une chute de 160 cm et une hauteur de prélèvement de 50 cm

Ces deux pics correspondraient d’une part à des agrégats nanostructurés composés de quelques nanoparticules, d’autre part à des agglomérats nanostructurés micrométriques. La taille de ces agglomérats est plus importante que la taille des agglomérats qui constituent la poudre originale,

mesurés au Mastersizer 2000 (5.08 μm , chapitre 2, paragraphe 2.1). Cet écart peut être dû à l'utilisation des techniques de caractérisation différentes, et à l'application d'une contrainte moins importante (qui brise moins les agglomérats) dans le cas de notre installation expérimentale.

Lorsque les distributions sont tracées en surface ou en volume, il n'y a que le deuxième pic qui apparaît, du fait de la surface et du volume faible des nanoparticules. En regardant la distribution en masse, il est possible de remarquer que 74% de la masse des particules se trouve sur le dernier étage de l'ELPI.

La figure 3.8 montre quelques agglomérats et agrégats de SiO_2 observés au MEB-FEG. L'existence d'agrégats ultrafins de SiO_2 dans l'air est confirmée à la vue de ces images. L'observation de certains de ces agglomérats semble indiquer aussi l'existence d'une dimension fractale dans les agglomérats de SiO_2 . Les effets de cette fractalité sont divers. D'une part, cela voudrait dire que la masse volumique des agglomérats n'est pas constante, et qu'elle dépend de la taille de l'agglomérat (chapitre 1, équation 1.39). Or cette masse volumique intervient dans le traitement des données de l'ELPI (chapitre 1, paragraphe 5.3) et a été considérée constante. Cela voudrait dire que la concentration (notamment, des agglomérats microniques) est surestimée.

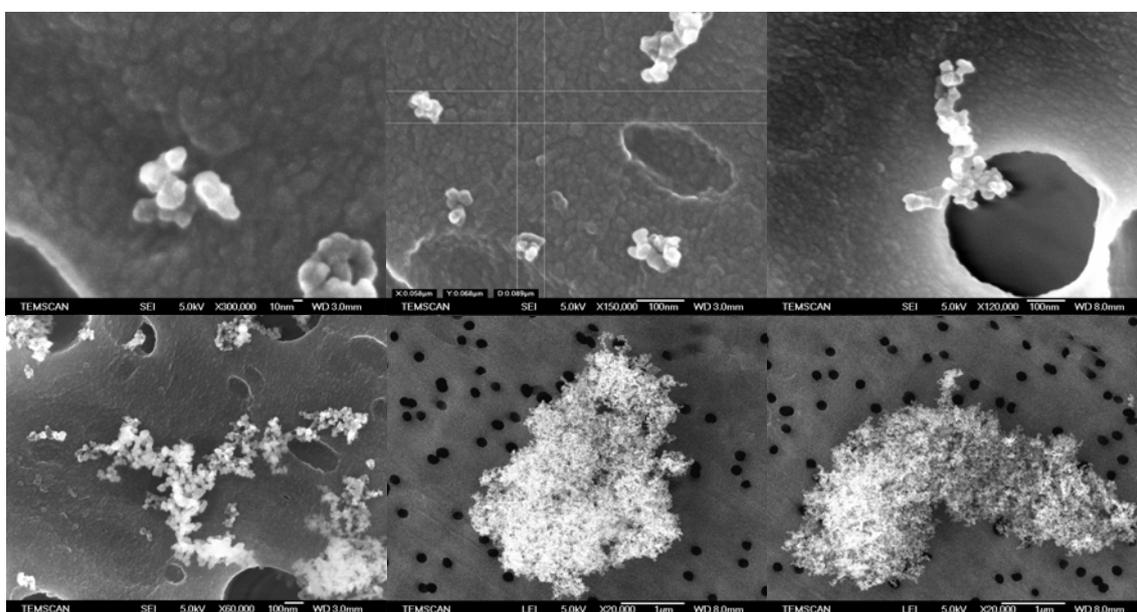


Figure 3.8 : Agrégats et agglomérats de SiO_2 déposés sur les étages de l'ELPI suivants (de gauche à droite et du haut en bas) : 2^{ème} (x300 000), 2^{ème} (x150 000), 2^{ème} (x120 000), 2^{ème} (x60 000), 1^{er} (x20 000) et 1^{er} (x20 000).

D'autre part, l'existence d'une dimension fractale impliquerait une modification de la résistance à la traction des agglomérats, calculée au chapitre 2, paragraphe 2.4 Rappelons que la résistance à la traction dépend de la porosité des agglomérats :

$$\sigma_t = 1.1 \frac{1 - \epsilon_{agg}}{\epsilon_{agg}} \cdot \frac{F_{pp}}{d_{pp}^2} \quad (3.6)$$

Dans le cas des fractales, il existe une corrélation reliant la porosité et la dimension fractale (Wengeler et Nirschl, 2007) :

$$\frac{1 - \epsilon_{agg}}{\epsilon_{agg}} \approx \left(\frac{d_{agg}}{d_{pp}} \right)^{D_f - 3} \quad (3.7)$$

Si l'on suppose $D_f=2.1$, on obtient $(1-\varepsilon_{agg})/\varepsilon_{agg}=4.65\cdot 10^{-3}$, contre 0.799, obtenu au chapitre 2, paragraphe 2.3. Ceci voudrait dire que la résistance à la traction des agglomérats de silice est largement surévaluée. Cependant la valeur obtenue à l'aide de la corrélation 3.7 est au contraire très faible, posant le problème de la validité de cette relation dans notre cas. Ces remarques nous conduisent à mettre en œuvre une méthode de détermination de la dimension fractale dans le cas de SiO_2 (paragraphe 5).

Dans le cas de l'alumine, la distribution de taille en nombre de l'aérosol généré lors du déversement est montrée sur la figure 3.9. Comme dans les cas précédents, l'aérosol émis est bimodal, même si dans ce cas le maximum des ultrafines ($d_a=38\text{ nm}$, $d_b=39\text{ nm}$) est beaucoup plus important. L'autre maximum se trouve au 8^{ème} étage ($d_a=1.22\ \mu\text{m}\approx d_b$). Rappelons que la poudre initiale a un diamètre médian en nombre de 950 nm. Le diamètre de coupure du 8^{ème} étage étant $d_b=940\text{nm}$, toutes les particules de diamètre de mobilité équivalente supérieur à 940 nm devraient se déposer sur le 8^{ème} étage. L'accord est alors bon entre la distribution de taille de l'aérosol et celui de la poudre initiale. Le maximum du 8^{ème} étage correspondrait, donc, à la mise en suspension des agglomérats micrométriques présents dans la poudre initiale.

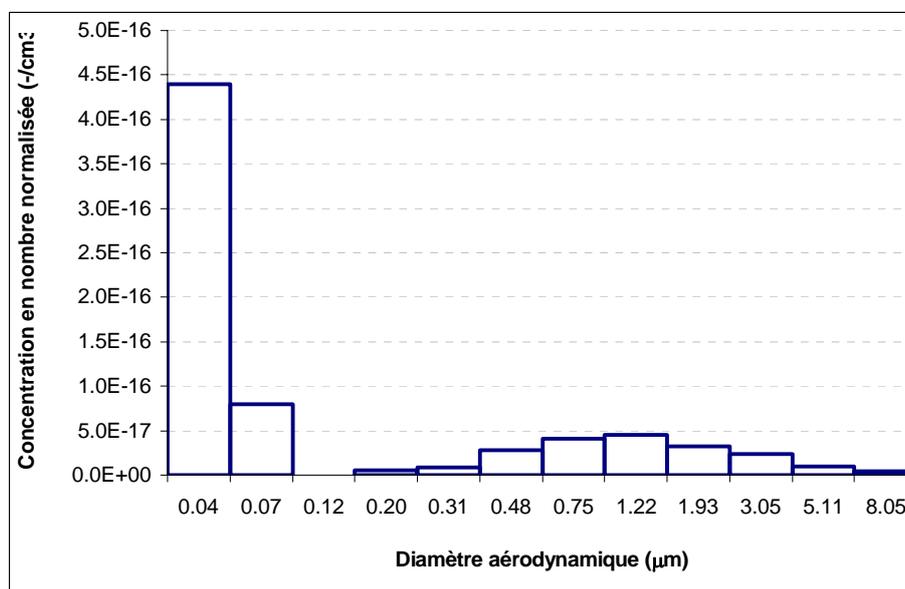


Figure 3.9 : Distribution de taille moyenne de l'aérosol de Al_2O_3 prélevé à 50 cm de la surface d'impact, pour une masse de 26.5 g déversée de 160 cm de hauteur

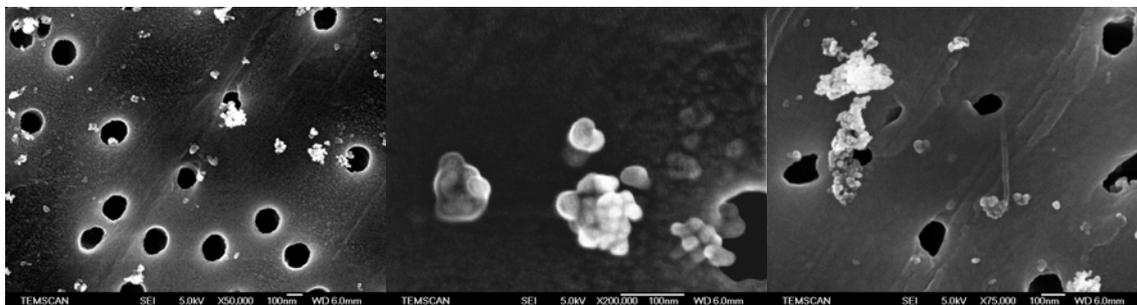


Figure 3.10 : Agrégats de Al_2O_3 déposés sur le 2^{ème} étage de l'ELPI (de gauche à droite : x50 000, x200 000 et x75 000).

L'existence d'agrégats nanométriques a été confirmée par observation au MEB-FEG des particules déposées sur les étages de l'ELPI (figure 3.13).

3. Résultats expérimentaux

3.1. Conditions opératoires

Le tableau 3.2 regroupe les conditions opératoires des expériences réalisées dans le dispositif de chute pour les trois poudres nanostructurées étudiées. Pour chaque produit, dans des conditions de déversement donné, l'aérosol émis a été prélevé à trois hauteurs dans l'enceinte. Puis, l'influence de la hauteur a été étudiée.

Tableau 3.2: Conditions opératoires des expériences réalisées

	Poudre	Hauteur de chute	Hauteur de prélèvement	Masse déversée		Température	Humidité
E1	TiO ₂	160 cm	50 cm	45.9 ± 0.9 g	E1.1	19.3 °C	40.3 %
					E1.2	22.5 °C	39.1 %
					E1.3	20.5 °C	40.9 %
					E1.4	23.1 °C	37.9 %
					E1.5	20.5 °C	48.0 %
E2	TiO ₂	120 cm	50 cm	45.9 ± 0.9 g	E2.1	23.7 °C	55.8 %
E3	TiO ₂	80 cm	50 cm	45.9 ± 0.9 g	E3.1	24.2 °C	47.1 %
E4	TiO ₂	50 cm	50 cm	45.9 ± 0.9 g	E4.1	22.7 °C	47.1 %
E5	TiO ₂	160 cm	100 cm	45.9 ± 0.9 g	E5.1	24.8 °C	58.8 %
E6	TiO ₂	160 cm	150 cm	45.9 ± 0.9 g	E6.1	20.6 °C	57.8 %
E7	TiO ₂	160 cm	50 cm	5.5 g	E7.1	23.2 °C	61.1 %
					E7.2	25.0 °C	50.7 %
E8	TiO ₂	120 cm	50 cm	5.5 g	E8.1	23.6 °C	57.3 %

	Poudre	Hauteur de chute	Hauteur de prélèvement	Masse déversée		Température	Humidité
E9	TiO ₂	80 cm	50 cm	5.5 g	E9.1	24.0 °C	54.0 %
E10	SiO ₂	160 cm	50 cm	5.5 ± 0.2 g	E10.1	23.6 °C	52.2 %
					E10.2	22.8 °C	60.8 %
					E10.3	23.1 °C	56.3 %
					E10.4	25.1 °C	49.1 %
					E10.5	24.5 °C	48.4 %
E11	SiO ₂	120 cm	50 cm	5.5 ± 0.2 g	E11.1	26.1 °C	56.6 %
					E11.2	23.4 °C	65.2 %
E12	SiO ₂	80 cm	50 cm	5.5 ± 0.2 g	E12.1	26.0 °C	58.7 %
E13	SiO ₂	50 cm	50 cm	5.5 ± 0.2 g	E13.1	22.0 °C	52.3 %
					E13.2	23.7 °C	53.4 %
					E13.3	22.8 °C	60.0 %
E14	SiO ₂	160 cm	100 cm	5.5 ± 0.2 g	E14.1	23.8 °C	57.0 %
					E14.2	24.9 °C	56.9 %
					E14.3	23.1 °C	62.0 %
					E14.4	24.8 °C	44.3 %
E15	Al ₂ O ₃	160 cm	50 cm	26.5 ± 0.2 g	E15.1	23.0 °C	60.5%
					E15.2	22.6 °C	51.0 %
					E15.3	22.9 °C	49.0 %

	Poudre	Hauteur de chute	Hauteur de prélèvement	Masse déversée		Température	Humidité
					E15.4	22.6 °C	55.7 %
					E15.5	24.0 °C	45.7 %
E16	Al ₂ O ₃	120 cm	50 cm	26.5 ± 0.2 g	E16.1	22.5 °C	56 %
E17	Al ₂ O ₃	80 cm	50 cm	26.5 ± 0.2 g	E17.1	24.1 °C	47.2 %
E18	Al ₂ O ₃	50 cm	50 cm	26.5 ± 0.2 g	E18.1	24.0 °C	56.6 %
E19	Al ₂ O ₃	160 cm	100 cm	26.5 ± 0.2 g	E19.1	24.9 °C	54.4 %
E20	Al ₂ O ₃	160 cm	150 cm	26.5 ± 0.2 g	E20.1	25.4 °C	53.4 %
E21	Al ₂ O ₃	160 cm	50 cm	5.5 g	E21.1	24.6 °C	53.2 %
				5.5 g	E21.2	24.9 °C	49.6 %
				5.5 g	E21.3	25.9 °C	59 %

3.2. Profils de concentration de l'aérosol dans l'enceinte

3.2.1. Oxyde de titane

La figure 3.11 montre l'évolution des courants pour une hauteur de chute de 160 cm et une masse déversée de 45.9 g, lorsque le prélèvement est réalisé à 150 cm de la surface d'impact. Il correspond au mêmes conditions opératoires que la figure 3.1, mais pour un point de prélèvement plus élevé dans l'enceinte. Dans ce cas, le maximum de concentration est atteint après plusieurs minutes, pendant lesquelles la concentration augmente à travers d'une série de pics consécutifs. Ce comportement tend à confirmer l'hypothèse du mélange parfait d'air dans l'enceinte (paragraphe 1.1.1.). La mise en suspension des particules aurait lieu essentiellement à proximité de la surface d'impact, puis les particules mises en suspension seraient portées par les tourbillons d'air générés vers des positions plus élevées. Les points de prélèvement supérieurs étant plus éloignés de la surface d'impact, ceci expliquerait pourquoi le temps nécessaire pour atteindre la concentration (et donc le courant) mesuré est plus important. Le transport des particules étant effectué par les tourbillons d'air, les pics de courant observés correspondraient au passage d'un tourbillon porteur de particules. Après le temps nécessaire pour atteindre le mélange parfait, la concentration (et donc les courants) commence à décroître exponentiellement, en accord avec l'équation 3.1.

La figure 3.12 montre l'évolution du profil de concentration lors d'une expérience de chute de la poudre nanostructurée d'oxyde de titane. Les résultats confortent l'hypothèse de sédimentation homogène. A t=0, la concentration de l'aérosol à proximité de l'impact (50 cm de hauteur) est beaucoup plus importante qu'à des hauteurs de prélèvement plus élevées. Au bout de 5 minutes, ces

concentrations se sont rapprochées, et à 10 minutes la concentration en particules est pratiquement homogène (étant donné la reproductibilité des mesures). Au bout de 15 minutes, cette concentration commence à diminuer dans l'ensemble de l'enceinte, d'une façon assez homogène.

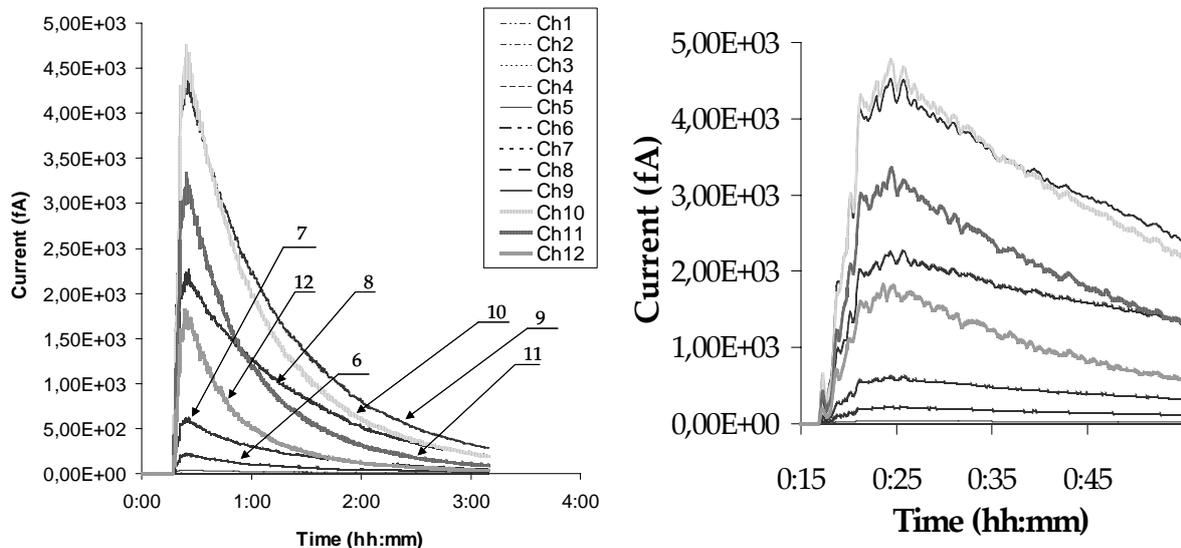


Figure 3.11 : Evolution dans le temps d'un aérosol de TiO_2 (hauteur de chute : 160 cm ; hauteur de prélèvement : 150 cm) ; à droite on voit un zoom pour les premières minutes

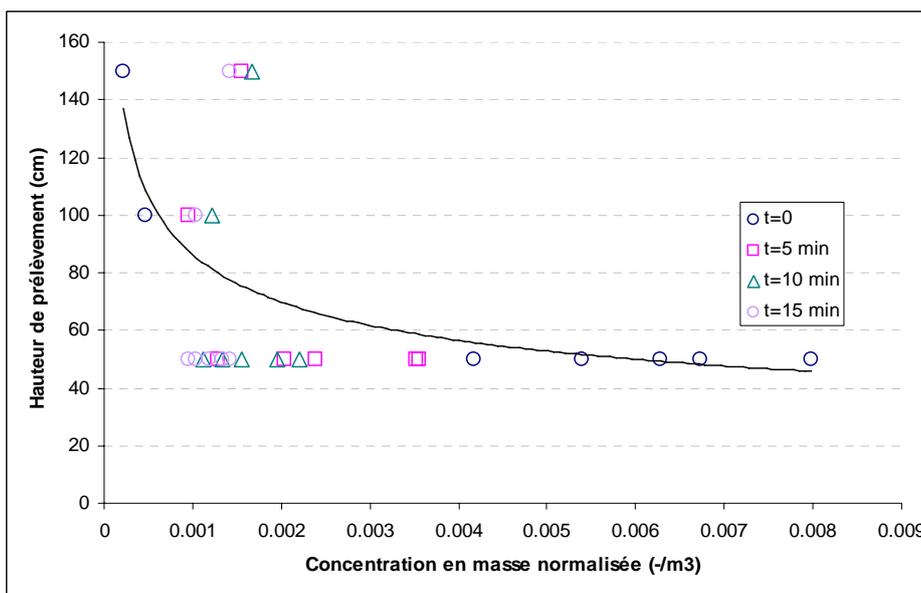


Figure 3.12 : Evolution dans le temps du profil de concentration de l'aérosol généré lors du déversement de TiO_2 (45.9 g déversés depuis une hauteur de 160 cm)

La figure 3.13 montre la distribution de taille aux différents points de prélèvement. Les barres d'erreur représentent les intervalles de confiance, pour une confiance de 95 % (c'est-à-dire, la probabilité que la vraie valeur se trouve à l'intérieur de l'intervalle est de 95 %). La figure montre que la mise en suspension des agglomérats micrométriques est beaucoup plus importante lorsque l'on prélève l'aérosol à proximité de la surface d'impact. Ce qui confirme l'hypothèse d'une mise en suspension des agglomérats produite essentiellement lors de l'impact.

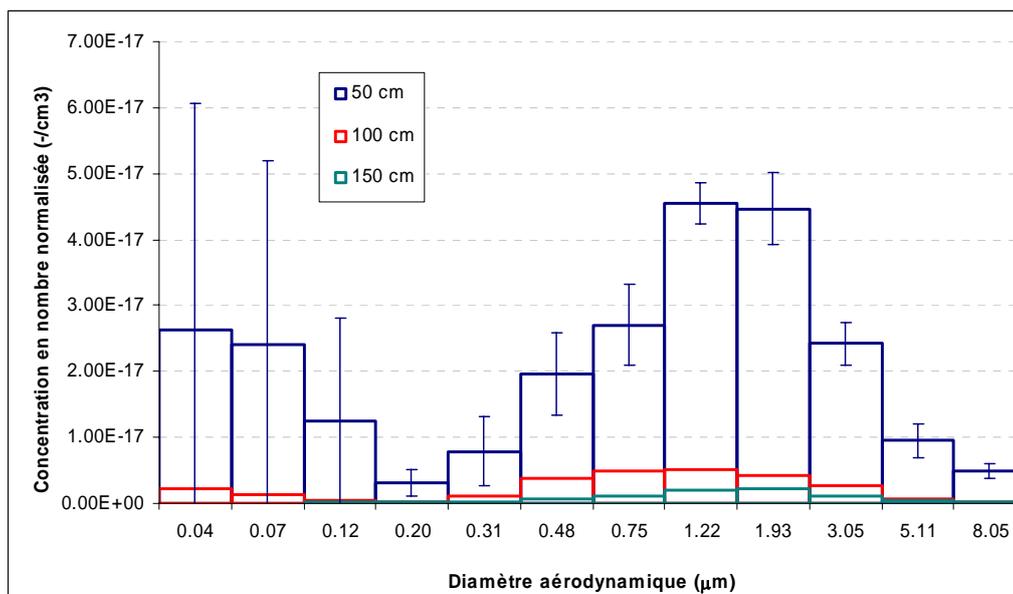


Figure 3.13 : Distribution de taille moyenne de l'aérosol de TiO_2 (hauteur de chute : 160 cm ; masse déversée : 45.9 g), à différentes hauteurs de prélèvement

3.2.2. Fumée de silice

La figure 3.14 montre l'évolution de la courbe de courant mesuré par l'ELPI lorsqu'un déversement de 5.5 g de SiO_2 est réalisé depuis 160 cm de hauteur et l'aérosol ainsi généré est prélevé à 100 cm de la surface d'impact. Elle correspond aux mêmes conditions opératoires que la figure 3.3, mais à une hauteur plus élevée. On observe l'existence d'un seul pic, dont la montée est plus douce que celle obtenue au prélèvement à 50 cm. Comme dans le cas précédent, le pic est suivi d'une diminution exponentielle du courant. La comparaison de ces figures permet de déduire que la mise en suspension se produit à proximité de la surface d'impact, et que les particules ainsi mises en suspension sont ensuite portées par l'air vers des positions de prélèvement plus élevées.

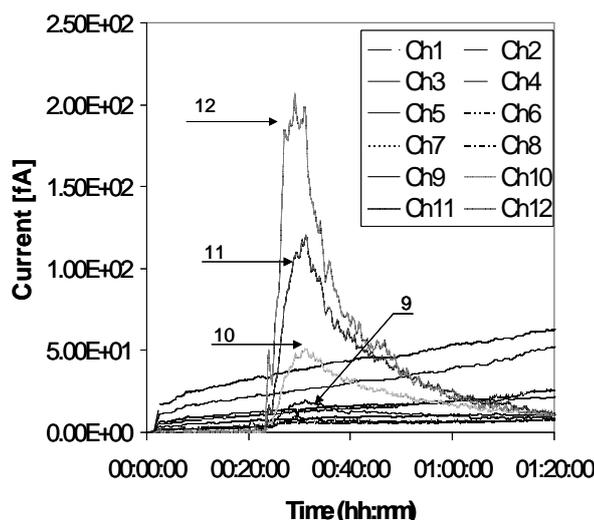


Figure 3.14 : Evolution dans le temps des courants mesurés pour un aérosol de SiO_2 (hauteur de chute : 160 cm ; hauteur de prélèvement : 100 cm)

La figure 3.14 montre également l'existence d'une dérive, spécialement importante pour les particules ultrafines. Cette dérive est sûrement due à des problèmes d'étanchéité dans l'enceinte. Ces problèmes d'étanchéité peuvent mener à des soucis de précision lorsque les courants mesurés par l'ELPI sont faibles et deviennent de l'ordre de grandeur de la dérive. C'est le cas notamment dans le cas des prélèvements élevés, où les concentrations sont plus faibles qu'à proximité de la surface d'impact.

La figure 3.15 montre la distribution de taille pour deux points de prélèvement. Lorsque l'aérosol est prélevé à 100 cm de la surface d'impact, le pic correspondant aux agglomérats nanostructurés micrométriques diminue considérablement, ce qui indique que la concentration est beaucoup moins importante lorsque le prélèvement est effectué loin de la surface d'impact. Au contraire, le pic des fines est plus élevé pour le prélèvement à 100 cm. Néanmoins, ces remarques doivent être modérées par des intervalles de confiance assez larges sur ces étages. Cet effet pourrait être accentué par la faible reproductibilité des valeurs, notamment pour le prélèvement à 100 cm, où les effets de la dérive sont assez importants.

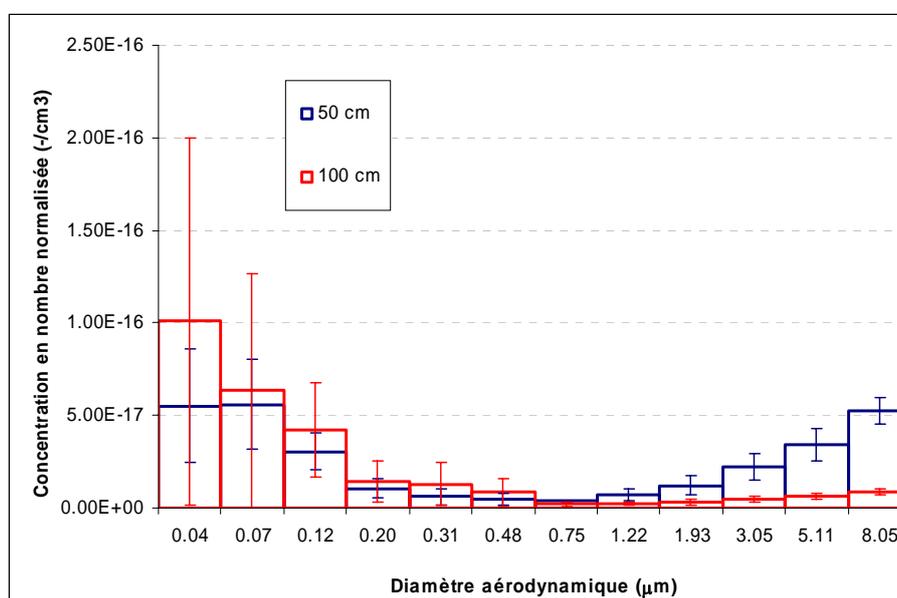


Figure 3.15 : Distribution de taille moyenne de l'aérosol de SiO₂, pour deux hauteurs différentes de prélèvement

3.2.3. Alumine

La figure 3.16 montre la distribution de taille de l'aérosol d'alumine à des points différents de prélèvement. On retrouve toujours une distribution bimodale, avec un pic de fines qui ne varie pas en fonction de la hauteur de prélèvement. Le pic correspondant aux agglomérats micrométriques semble être plus élevé à 100 cm de hauteur.

3.3. Influence des paramètres opératoires

3.3.1. Influence de la hauteur de chute

La figure 3.17 montre l'influence de la hauteur de la chute sur la distribution de taille de l'aérosol de TiO₂ lorsque la masse déversée est de 45.9 g (expériences E1 à E4). On peut noter que pour toutes les hauteurs testées la distribution de taille des particules constituant l'aérosol est bimodale, avec des

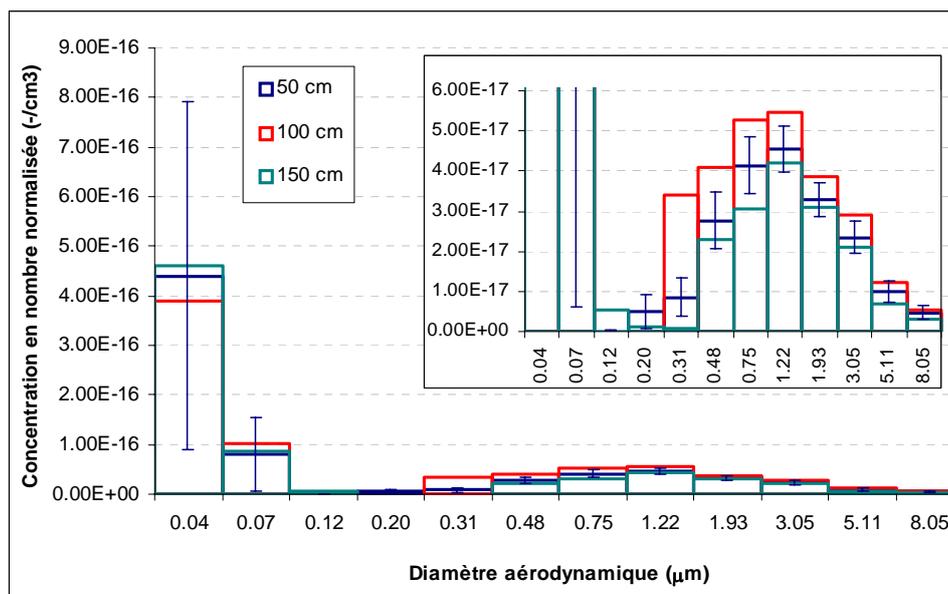


Figure 3.16 : Distribution de taille moyenne de l'aérosol de Al_2O_3 , pour une masse de 26.5 g déversée de 160 cm de hauteur, mesuré à trois hauteurs de prélèvement différentes

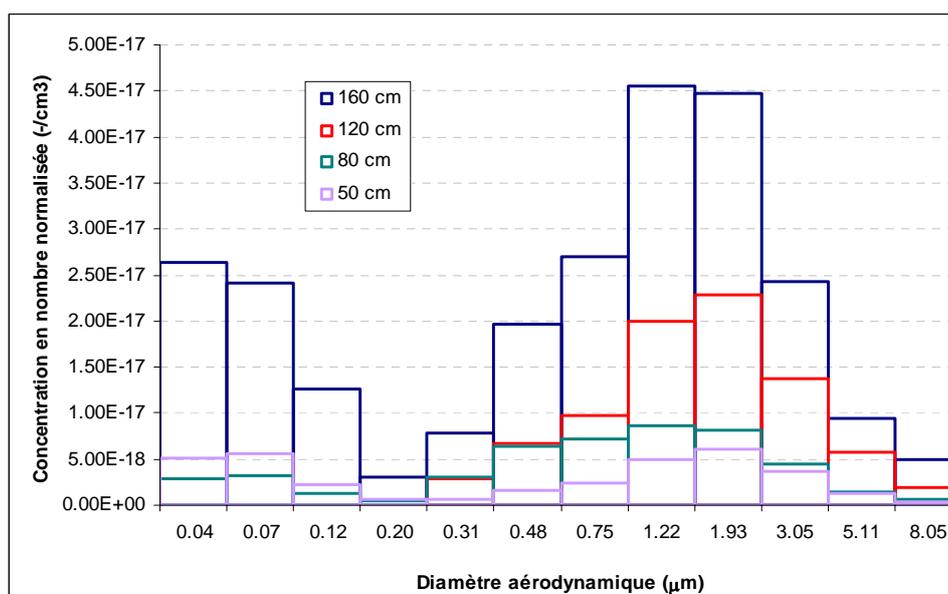


Figure 3.17 : Effet de la hauteur de la chute pour une masse déversée de 45.9 g de TiO_2 (prélèvement à 50 cm de la surface d'impact)

pics situés autour des mêmes valeurs de taille : un pic d'ultrafines entre 0 et 120 nm et un pic de particules micrométriques entre 300 nm et 8 μm . Seule l'intensité de ces pics varie d'une hauteur à l'autre. Ainsi, la concentration en agglomérats nanostructurés micrométriques augmente en même temps que la hauteur du déversement. En ce qui concerne les agrégats ultrafines, il semblerait en regardant la figure 3.17 que la hauteur de déversement fait augmenter la libération de particules ultrafines. Mais ces observations doivent être reconsidérées en prenant en compte le fait que dans ces conditions, $(\sigma/\bar{x})_1=1.49$: l'écart type est le 149% de la valeur de la moyenne. Il est donc plus prudent de ne pas tirer des conclusions définitives sur l'effet de la hauteur sur la concentration en particules ultrafines.

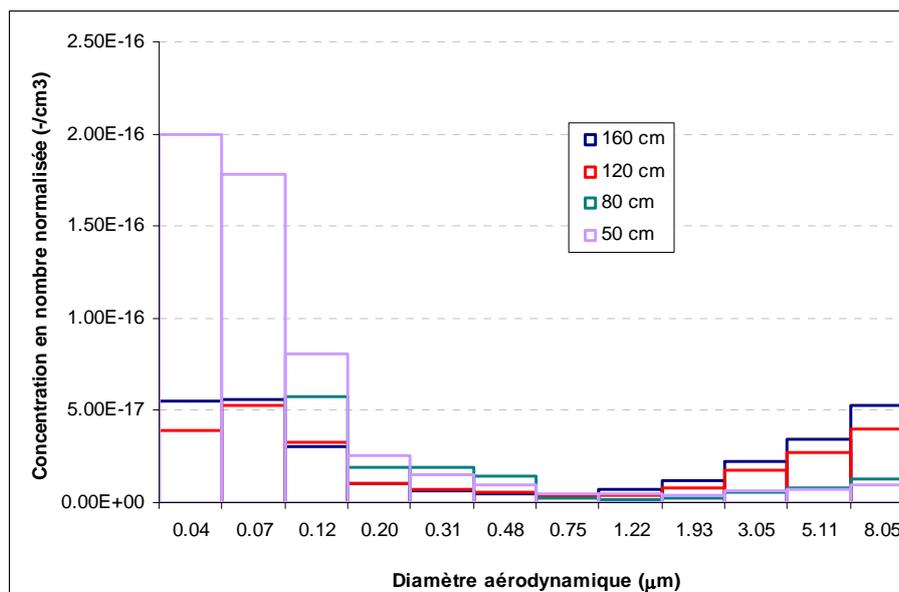


Figure 3.18 : Effet de la hauteur de la chute pour une masse déversée de 5.5 g de SiO₂ (prélèvement à 50 cm de la surface d'impact)

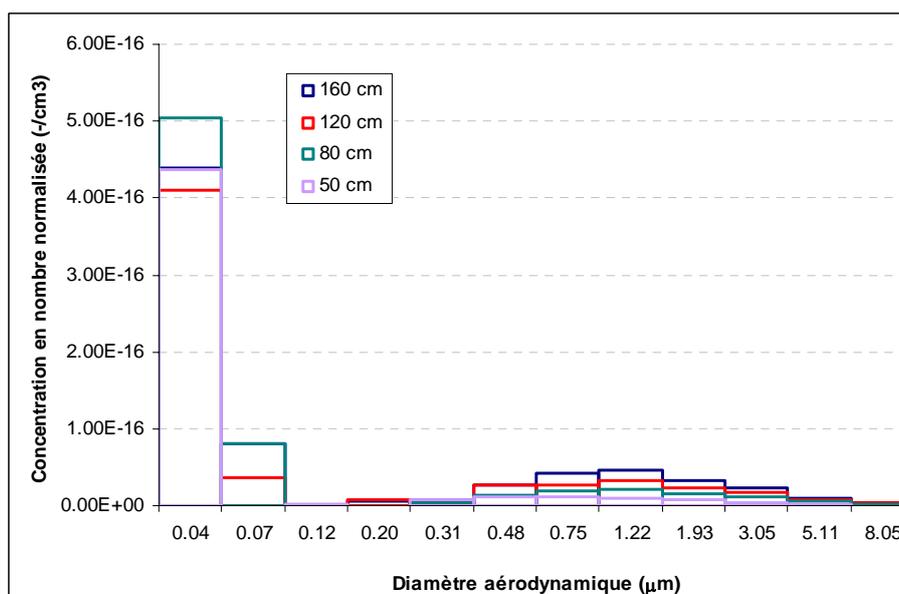


Figure 3.19 : Effet de la hauteur de la chute pour une masse déversée de 26.5 g de Al₂O₃ (prélèvement à 50 cm de la surface d'impact)

La figure 3.18 montre l'effet de la hauteur de déversement sur la distribution de taille de l'aérosol de SiO₂ (expériences E10 à E13). Comme pour TiO₂, on conserve toujours une même distribution bimodale, avec des intensités des pics différentes. Ainsi, lorsque le déversement est réalisé depuis des positions plus élevées, la concentration en agglomérats nanostructurés micrométriques augmente. Du côté des agrégats ultrafins, il est plus difficile d'en tirer une conclusion. En effet, la concentration en ultrafines semble plus importante lorsque la hauteur de chute est de 50 cm. Toutefois, il faut tenir compte du fait que pour cette hauteur de chute, la reproductibilité des mesures est plus mauvaise, $(\sigma/\bar{x})_i=1.28$. Pour trois expériences réalisées toutes les trois avec les mêmes conditions opératoires, l'écart type est de 128% la valeur de la moyenne. Il n'est donc pas possible d'affirmer qu'à cette hauteur il y ait plus d'ultrafines qu'à faible (50 cm), les courants mesurés par les électromètres de l'ELPI

augmentent très lentement. En conséq i sont émises. La raison de cette mauvaise reproductibilité est que, lorsque la hauteur de la chute est uence, la dérive devient trop importante et apporte une imprécision à nos mesures. Encore une fois, les limitations de l'appareil de mesure (ELPI) ne permettant pas de conclure définitivement sur l'effet de ce paramètre.

La figure 3.19 montre l'influence de la hauteur sur la distribution de taille de l'aérosol de Al_2O_3 (expériences E15 à E18). Comme dans les cas précédents, l'aérosol émis est bimodal, avec un pic correspondant aux particules ultrafines et un autre correspondant aux agglomérats micrométriques. L'intensité de ce dernier pic augmente avec la hauteur de la chute.

3.3.2. Influence de la masse déversée

La figure 3.20 compare les distributions de taille des aérosols de TiO_2 générés par deux masses déversées différentes et une même hauteur de chute, de 160 cm. Dans les deux cas l'aérosol est prélevé à 50 cm de la surface d'impact. L'effet de la masse déversée sur la concentration en agglomérats micrométriques est très important, puisque cette concentration augmente du triple lorsqu'on passe de 5.5 g à 45.9 g. Rappelons que ces concentrations sont normalisées comme signalé au paragraphe 1.4. Ceci veut dire que le fait de multiplier la masse déversée par 8.3, fait multiplier la concentration (absolue) des agglomérats par 26. Pour des masses déversées faibles, le pic au premier étage de l'ELPI (correspondant aux agrégats les plus fins) disparaît. Cette disparition du pic des fines peut avoir deux explications. La première est que les conditions opératoires sont telles qu'il n'y a pas de rupture des agglomérats micrométriques, qui ne libèrent donc pas de particules ultrafines. La deuxième explication est que cette libération a lieu mais elle est trop faible pour être détectée, la concentration en ultrafines étant inférieure à la limite de sensibilité des électromètres.

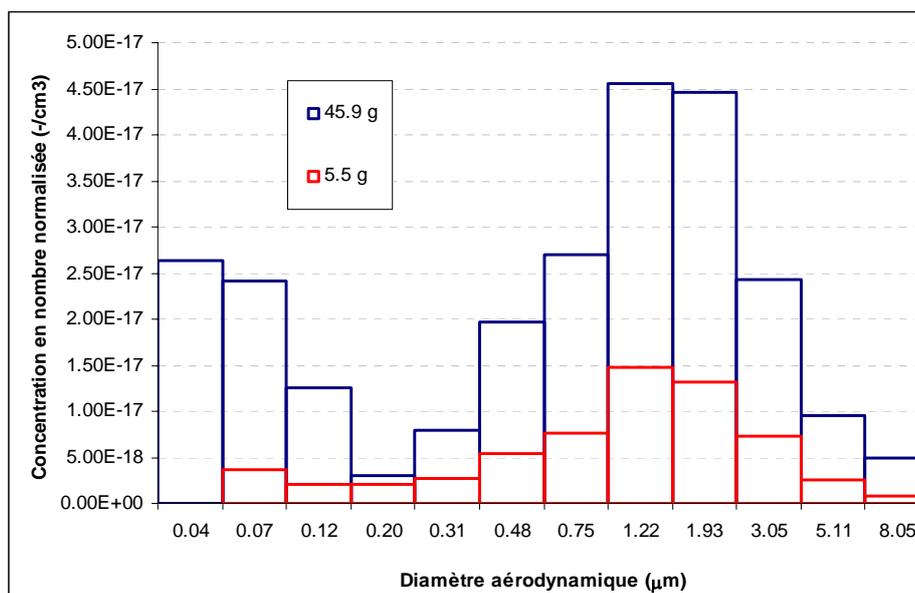


Figure 3.20 : Effet de la masse déversée de TiO_2 (prélèvement à 50 cm de la surface d'impact, 160 cm de hauteur de chute)

L'influence de la hauteur sur la distribution de taille de l'aérosol de TiO_2 pour des masses déversées faibles peut être observée sur la figure 3.21. Il est remarquable que l'effet de la hauteur sur l'intensité du pic des agglomérats micrométriques est moindre que dans le cas des grandes masses déversées (figure 3.19). Ceci indique une interaction entre les deux paramètres et probablement un mécanisme de mise en suspension différent selon la quantité de masse déversée.

La figure 3.22 montre la distribution de taille de l'aérosol généré lors du déversement de deux masses différentes de Al_2O_3 : 26.5 g et 5.5 g. Dans les deux cas, la hauteur du déversement est de 160

cm et le prélèvement est réalisé à 50 cm de la surface d'impact. L'effet de la masse déversée est différent sur les deux pics. Ainsi, comme c'était le cas pour l'oxyde de titane lorsque la masse déversée augmente, la concentration en agglomérats micrométriques augmente, mais d'une façon plus modérée que pour l'oxyde de titane. En revanche, des masses faibles d'alumine libèrent proportionnellement plus de particules ultrafines que des masses élevées.

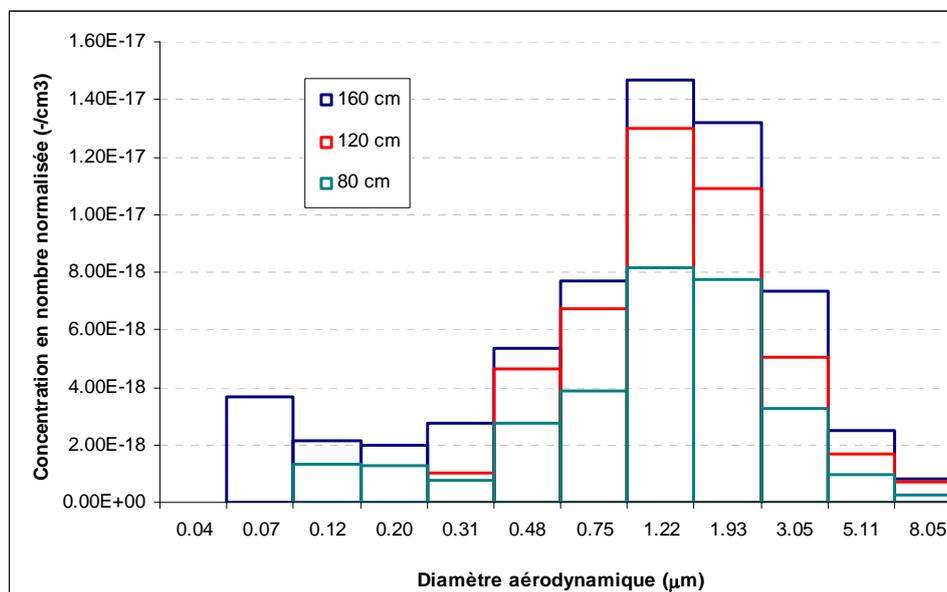


Figure 3.21 : Effet de la hauteur de la chute pour une masse déversée de 5.5 g de TiO₂ (prélèvement à 50 cm de la surface d'impact)

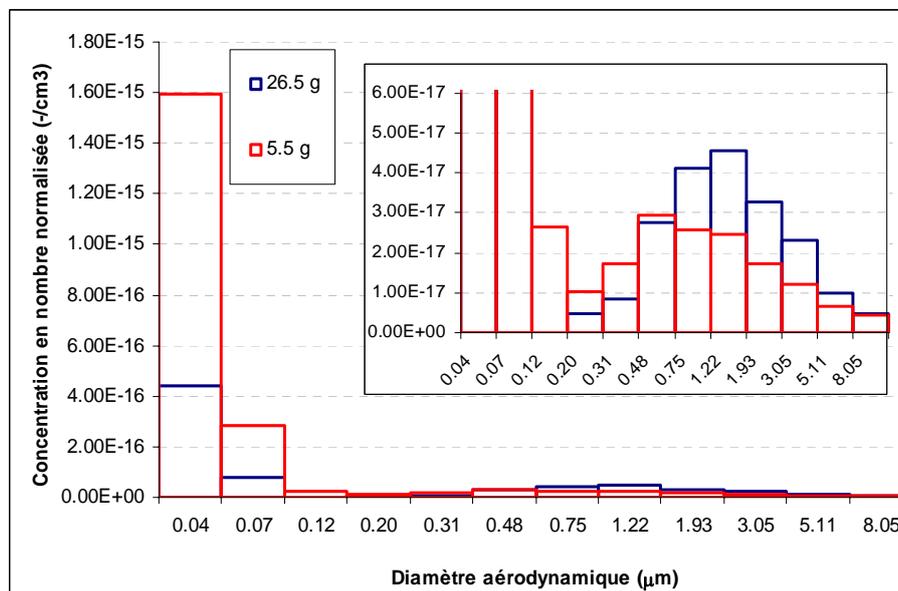


Figure 3.22 : Effet de la masse déversée de Al₂O₃ (prélèvement à 50 cm de la surface d'impact, 160 cm de hauteur de chute)

4. Interprétation des résultats

Dans tous les cas testés, les résultats montrent que les poudres nanostructurées émettent lors de leur chute un aérosol présentant une distribution bimodale. L'analyse respective des deux pics de

cette distribution et de leur évolution en fonction des paramètres opératoires permet d'avancer une interprétation sur le comportement des différentes nanopoudres.

Ainsi, dans la suite, le pic de la distribution de taille correspondant aux particules les plus grosses (agglomérats micrométriques) sera considéré comme représentatif de la concentration en masse de l'aérosol puisque les ultrafines sont négligeables par rapport aux particules les plus grosses si l'on considère leur masse.

Dans un second temps, le pic des ultrafines sera analysé pour évaluer la propension à émettre des aérosols pour les différentes poudres.

La figure 3.23 montre l'effet de la hauteur de la chute sur la concentration en masse normalisée de l'aérosol de TiO_2 , pour deux masses déversées différentes. Cette concentration augmente d'une façon considérable avec la hauteur du déversement dans les deux cas. La concentration semble suivre une loi puissance, avec des exposants 2.09 et 1.28. Dans le chapitre 2, paragraphe 3.3, nous avons vu que dans la littérature on retrouve une dépendance avec la hauteur de la chute qui obéit aussi à une loi puissance, avec des exposants allant de 0.58 à (Cheng, 1973) à 2.0460 (Sutter et coll., 1982). Nos résultats sont donc cohérents avec ceux que l'on retrouve dans la littérature. L'effet de la hauteur de chute n'est pas le même pour les deux masses déversées, ce qui indique l'existence d'une interaction entre ces deux paramètres opératoires. Cette interaction entre les paramètres masse déversée et hauteur de chute avait déjà été observé par Suller et coll. (1982) pour l'oxyde de titane.

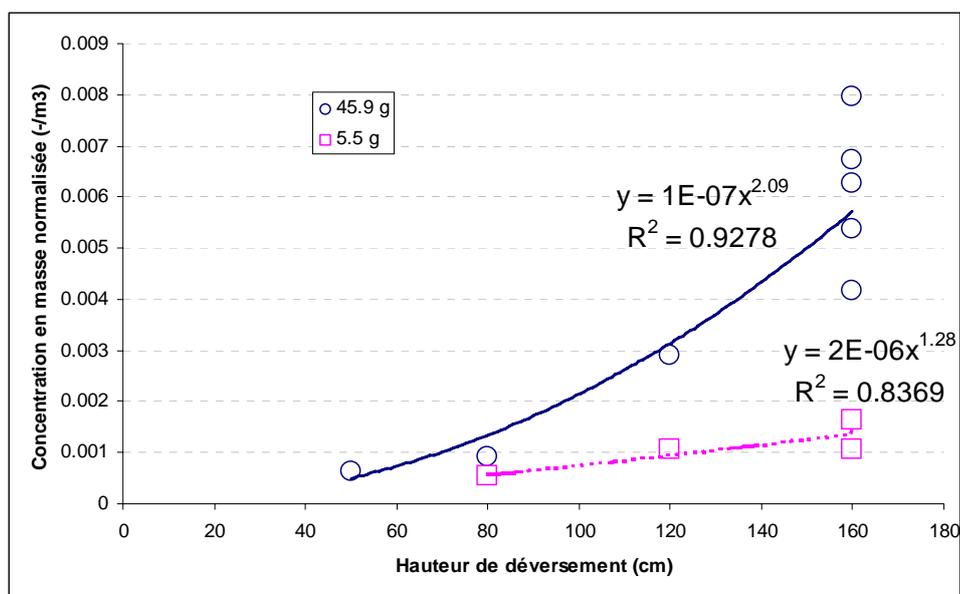


Figure 3.23 : Variation de la concentration en masse normalisée avec la hauteur de la chute pour deux masses déversées différentes d'oxyde de titane (prélèvement à 50 cm de la surface d'impact)

La figure 3.24 montre l'effet de la hauteur de la chute sur la concentration en masse normalisée de l'aérosol de SiO_2 . La concentration semble suivre une loi puissance, avec une dépendance de la hauteur à la puissance 1.57, dans la gamme des valeurs retrouvées dans la littérature.

Dans le cas de l'alumine (figure 3.24), la concentration en masse suit une loi puissance, avec un exposant 1.22. Contrairement au cas de l'oxyde de titane, il n'y a pas d'effet significatif de la masse déversée sur la concentration en masse normalisée de l'aérosol (si la masse déversée est 5 fois supérieures, l'aérosol généré est 5 fois plus concentré).

Il faut toutefois remarquer que les lois puissances obtenues doivent être prises avec précaution, car dans notre cas, il s'agit de corrélations obtenues avec un nombre modéré d'expériences. La valeur des exposants obtenus pourrait être modifiée lorsque le nombre d'expériences réalisées devient plus

important. Par ailleurs, ces lois ne permettent pas de tirer des conclusions sur le mécanisme de la mise en suspension des agglomérats micrométriques.

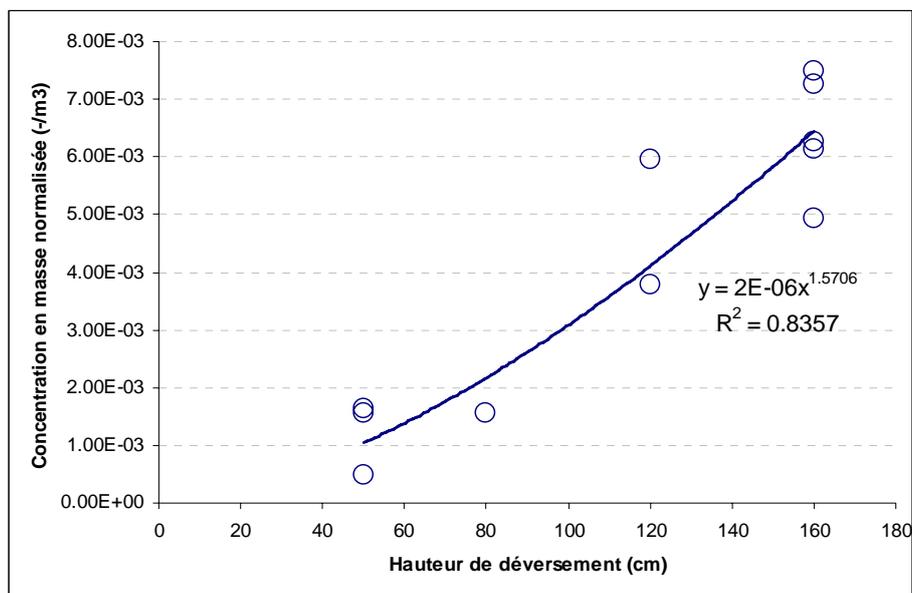


Figure 3.24 : Variation de la concentration en masse normalisée avec la hauteur de la chute pour la fumée de silice (prélèvement à 50 cm de la surface d'impact, masse déversée de 5.5 g)

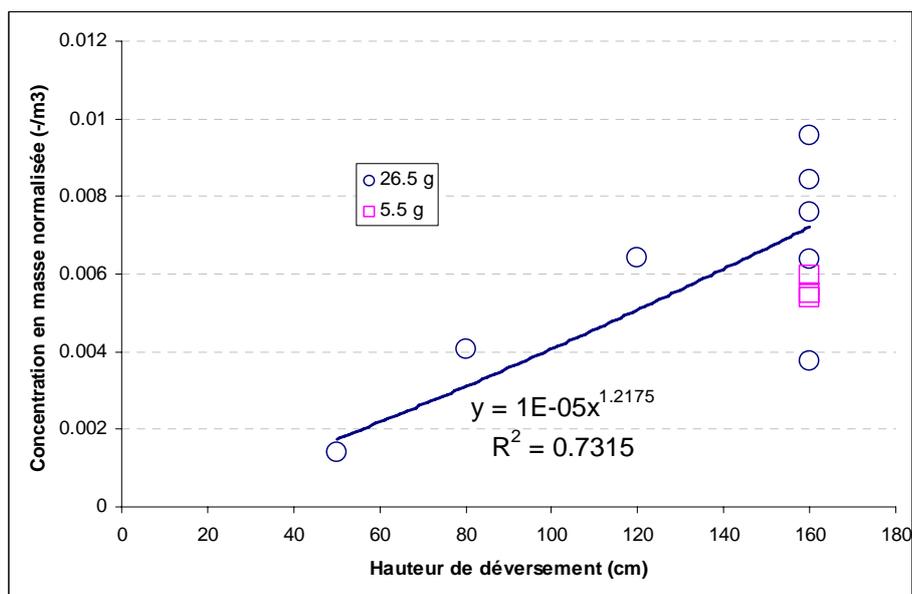


Figure 3.25 : Variation de la concentration en masse normalisée avec la hauteur de la chute pour une masse déversée de 26.5 g d'alumine (prélèvement à 50 cm de la surface d'impact) ; les résultats pour une masse déversée de 5.5 g et 160 cm de hauteur du déversement sont aussi représentés

Par contre, il est possible, et beaucoup plus intéressant, de comparer le comportement des différentes poudres. Ainsi, les figures 3.23 à 3.25 nous montrent que pour un volume de poudre constant et égal à 125 cm³, la poudre d'alumine est celle qui semble générer l'aérosol le plus concentré ($7.15 \cdot 10^{-3}$ mg/m³ par mg de poudre déversée), et l'oxyde de titane celle qui génère l'aérosol le moins concentré. ($6.11 \cdot 10^{-3}$ mg/m³ par mg de poudre déversée, contre $6.41 \cdot 10^{-3}$ mg/m³ par mg de poudre déversée pour la silice), pour des hauteur de chute de 160 cm et de prélèvement de 50 cm. D'autre

part, lorsque l'on compare les résultats à masse déversée constante (5.5 g), les concentrations pour le dioxyde de titane sont très inférieures à celles des autres poudres.

Dans cette échelle de comparaison, la nanopoudre de silice doit être considérée en tenant compte des données suivantes : des pertes se produisent pendant le prélèvement (chapitre 2, paragraphe 7.3), ce qui fait que la concentration en masse est sous-estimée ; la silice a une structure fractale, et l'hypothèse de masse volumique constante implique une surestimation de la concentration (chapitre 1, paragraphe 5.3.5.2.).

Considérons maintenant dans la distribution de taille des aérosols le pic des ultrafines. Les figures 3.26 à 3.28 montrent l'effet de la hauteur sur la concentration en particules ultrafines. Il est possible d'observer que la hauteur de la chute n'a pas d'effet significatif sur la concentration en particules ultrafines libérées. Autrement dit,

la proportion de particules ultrafines libérées est une caractéristique de la poudre, qui ne dépend pas de la hauteur du déversement.

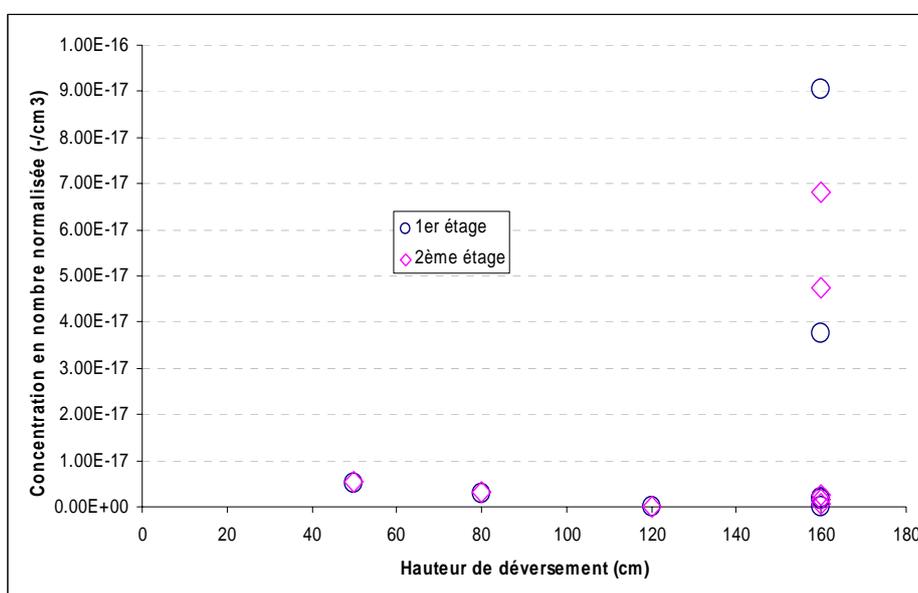


Figure 3.26 : Effet de la hauteur de déversement sur la concentration en nombre de particules ultrafines (1^{er} et 2^{ème} étage de l'ELPI), pour une masse déversée de 45.9 g de TiO₂

Parmi les trois poudres, l'alumine est celle qui émet le plus de fines, $4.40 \cdot 10^{-16}$ particules/cm³ par particule primaire déversée, contre $5.52 \cdot 10^{-17}$ pour SiO₂ et $2.63 \cdot 10^{-17}$ pour TiO₂. Cette concentration en fines augmente lorsque la masse déversée diminue (figure 3.28), contrairement à ce qui arrive avec l'oxyde de titane, où le pic des fines disparaît lorsque la masse déversée diminue (figure 3.26).

La question qu'on peut alors se poser est quelle est l'origine de ces particules ultrafines. Plusieurs hypothèses sont possibles : elles sont libérées lors de l'impact ; elles sont libérées lors de la chute ; elles sont déjà présentes dans la poudre initiale ; ou elles sont générées dans l'ELPI. Nous analyserons tour à tour chacune de ces quatre hypothèses.

La première hypothèse est que les particules ultrafines sont émises **lors de l'impact**. Pour que la hauteur de la chute n'ait pas d'effet sur le nombre d'ultrafines émises, il faudrait que la vitesse d'impact des agglomérats soit toujours la même, indépendamment de la hauteur de la chute (ce qui n'est pas le cas des paquets de poudre lorsqu'on regarde leur chute par caméra rapide). L'autre hypothèse serait que les agglomérats possèdent une vitesse de chute propre correspondant à sa vitesse limite de chute. Il faudrait alors que les agglomérats se détachent pendant la chute et atteignent leur vitesse limite de chute. Or, si les agglomérats se détachaient des paquets de poudre, la quantité

d'agglomérats détachés augmenterait avec la hauteur de la chute, et le nombre de particules ultrafines générées lorsque ces agglomérats atteindraient la surface d'impact serait plus important. Une autre possibilité serait que les gros paquets de poudre, lors de leur impact contre la couche de particules précédemment déposée, cassent et libèrent les ultrafines. Mais la visualisation par caméra rapide a montré une accélération constante de ces paquets : il devrait alors y avoir un effet de la hauteur de la chute.

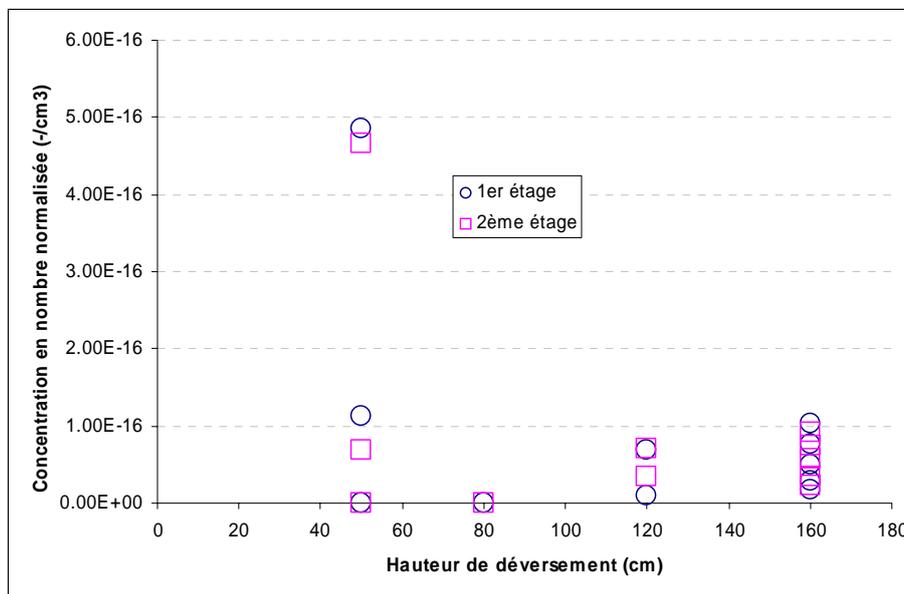


Figure 3.27 : Effet de la hauteur de déversement sur la concentration en nombre de particules ultrafines (1^{er} et 2^{ème} étage de l'ELPI), pour une masse déversée de 5.5 g de SiO₂

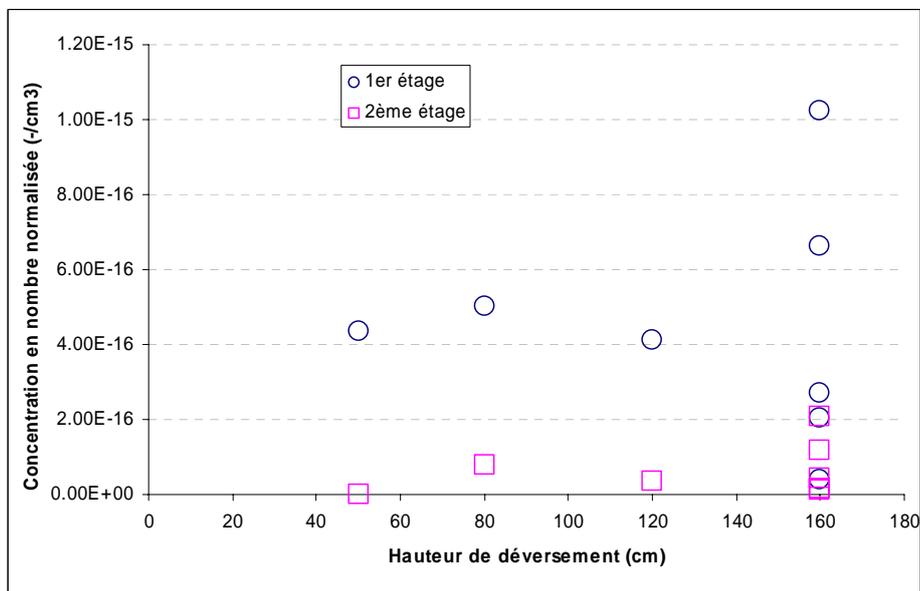


Figure 3.28 : Effet de la hauteur de déversement sur la concentration en nombre de particules ultrafines (1^{er} et 2^{ème} étage de l'ELPI), pour une masse déversée de 26.5 g de Al₂O₃

La deuxième hypothèse est que ces particules ultrafines soient libérées **pendant la chute**. Mais dans ce cas, la vitesse et la distance parcourue par les agglomérats étant plus importantes, la concentration en particules ultrafines devrait augmenter avec la hauteur de la chute. Cette hypothèse non plus n'est pas satisfaisante.

1, lorsque les agglomérats ont une structure fractale, leur masse volumique varie avec la taille de la particule (équation 1.39). L'observation des particules de fumée de silice déposées sur les plateaux de l'ELPI (figure 3.8) montre qu'elles pourraient avoir une structure fractale. Afin d'illustrer l'importance de ces paramètres, la figure 3.30 montre comment la distribution de taille et la concentration totale déterminées par l'ELPI sont influencées par la valeur de la dimension fractale à l'aide du modèle de van Gulijk et coll. (2004), équations 3.8 et 3.9.

$$\frac{d_a}{d_{pp}} \approx \sqrt{\frac{Q_{pp}}{Q_0}} \left(\frac{d_b}{d_{pp}} \right)^{(D_f-1)/2}, \quad Kn \ll 1, \quad 1 \leq D_f \leq 3$$

$$\frac{d_a}{d_{pp}} \propto \left(\frac{d_b}{d_{pp}} \right)^{(D_f-\alpha_1)/(3-\alpha_1)}, \quad Kn \approx 1, \quad 1 \leq D_f \leq 3 \quad (3.8)$$

$$\frac{d_a}{d_{pp}} \approx \sqrt{\frac{Q_{pp}}{Q_0}} \left(\frac{d_b}{d_{pp}} \right)^{D_f-2}, \quad Kn \gg 1, \quad 2 \leq D_f \leq 3$$

$$\frac{d_a}{d_{pp}} \approx \frac{Q_{pp}}{Q_0}, \quad Kn \gg 1, \quad 1 \leq D_f \leq 2$$

$$Kn = \frac{2\lambda_g}{d_p} \quad (3.9)$$

où d_a est le diamètre aérodynamique, d_b le diamètre de mobilité équivalente, d_{pp} le diamètre des particules primaires, D_f la dimension fractale, Q_{pp} la masse volumique des particules primaires, $Q_0=1000 \text{ kg/m}^3$, et λ_g est le libre parcours moyen du gaz. α_1 est un paramètre de valeurs comprises entre 1 (lorsque l'on s'approche du régime continu) et 2 (lorsque l'on tend vers le régime moléculaire).

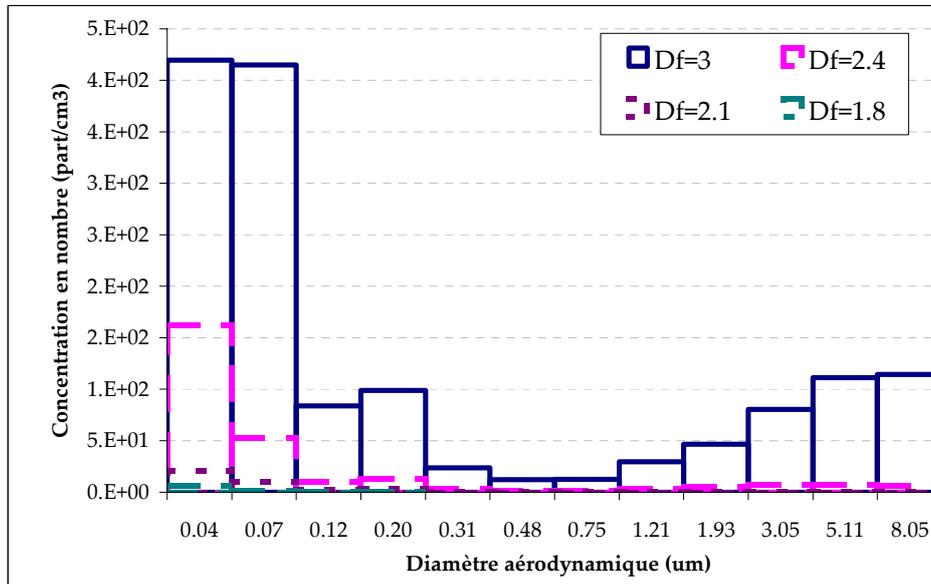


Figure 3.30 : Effet de la dimension fractale sur la distribution de taille de l'aérosol (E1.1)

Ainsi, lorsque l'on suppose que la dimension fractale est égale à 3 (agglomérats compacts), la distribution de taille est bimodale et la concentration totale est de 1450 part/cm^3 . Au fur et à mesure que l'on diminue la valeur de la dimension fractale qu'on l'introduit dans le modèle, le pic de grosses particules ($1.22 \mu\text{m}$ à $8.05 \mu\text{m}$) diminue et se déplace vers des diamètres aérodynamiques plus petits, alors que la concentration totale diminue. On observe alors une concentration totale de 9.87 part/cm^3 et un pic au 8^{ème} étage ($1.22 \mu\text{m}$) pour une dimension fractale égale à 1.8.

Ces différences sont dues à une variation du rapport diamètre aérodynamique/diamètre de mobilité équivalente. Le tableau 3.3 regroupe les valeurs des diamètres de mobilité équivalente calculés pour plusieurs valeurs de la dimension fractale. Les différences observées sont surtout remarquables dans les étages supérieurs de l'ELPI. Ainsi, le diamètre de mobilité équivalente peut varier entre 5.31 μm (si l'on suppose $D_f=3$) et 4.94 μm (pour $D_f=1.8$), c'est-à-dire, 1000 fois plus ! La connaissance précise de la dimension fractale des agglomérats devient donc essentielle pour exploiter les mesures de l'ELPI dans le cas de SiO_2 . Dans le cas du TiO_2 et du Al_2O_3 , cette analyse semble moins nécessaire, du fait que leur structure est plus compacte et ne semble pas être de type fractale. D'où que l'analyse de la dimension fractale n'ait pas été abordée pour ces deux poudres, étant donné le fort investissement de temps nécessaire pour une telle analyse.

Tableau 3.3: Diamètres de mobilité équivalent en supposant des dimensions fractales différentes

Étage	$D_f=3$	$D_f=2.4$	$D_f=2.1$	$D_f=1.8$
1	18 nm	29 nm	87 nm	196 nm
2	34 nm	103 nm	335 nm	1.72 μm
3	61 nm	233 nm	726 nm	4.11 μm
4	108 nm	465 nm	1.51 μm	10.2 μm
5	180 nm	832 nm	2.95 μm	24.6 μm
6	289 nm	1.46 μm	5.77 μm	60.2 μm
7	471 nm	2.69 μm	12.2 μm	167 μm
8	777 nm	5.18 μm	27.7 μm	508 μm
9	1.25 μm	9.82 μm	61.9 μm	1532 μm
10	2.01 μm	18.1 μm	133 μm	4375 μm
11	3.37 μm	37.7 μm	339 μm	1585 μm
12	5.31 μm	72.2 μm	775 μm	4936 μm

La première possibilité est de déterminer par diffusion statique de la lumière (SLS) une dimension fractale moyenne à partir de la poudre initiale à l'aide du Mastersizer 2000 (chapitre 1, paragraphe 5.4.7.) La figure 3.31 montre l'intensité normalisée de lumière détectée par chaque capteur, en fonction du vecteur d'onde de diffusion (q) correspondant au dit capteur.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.10)$$

λ étant la longueur d'onde du faisceau incident, et θ l'angle de diffusion (angle auquel est positionné le capteur).

Nous obtenons ainsi (équation 1.54) un rayon de giration de 11.0 μm et une dimension fractale $D_f=2.09$. Cette valeur de la dimension fractale est en très bon accord avec la dimension fractale déterminée par Legrand et coll. (1990) pour l'Aerosil 200 par diffusion des rayons X (SAXS) à des petits angles (tableau 3.4). Cette bonne concordance est logique car il s'agit en fait de la même méthode (le SLS utilisant des valeurs élevées de q grâce aux mesures aux grands angles, le SAXS grâce à des petites longueurs d'onde).

Pendant, on trouve dans la littérature d'autres valeurs de dimension fractale, différente de celles trouvées dans cette étude (tableau 3.4). Ces valeurs peuvent aller de 1.80 à 2.4. Ces différences peuvent provenir des différentes méthodes utilisées pour la déterminer. Plus que sa valeur exacte, ce qu'il faut étudier c'est l'existence d'une seule ou de plusieurs dimensions fractales au sein de la poudre. En effet, comme cela a été signalé précédemment (chapitre 1, paragraphe 5.4.7.), Kim et coll. (2006) ont constaté l'existence de plusieurs dimensions fractales pour des suies de combustion. Dans leur cas, les particules primaires forment des agrégats ouverts ($D_f=1.8$), qui s'associent entre eux pour former des agglomérats plus compacts ($D_f=2.6$) Une représentation de cette structure est donnée sur la figure

3.32). Les auteurs ont même constaté l'existence de structures d'ordre supérieur, et de 4 dimensions fractales différentes (différents niveaux d'agglomération). La fumée de silice est produite dans une flamme, tout comme les suies de combustion. Il est donc intéressant de savoir si pour des produits différents, mais ayant été fabriqués par des procédés identiques, l'organisation en plusieurs niveaux d'agglomération est retrouvée.

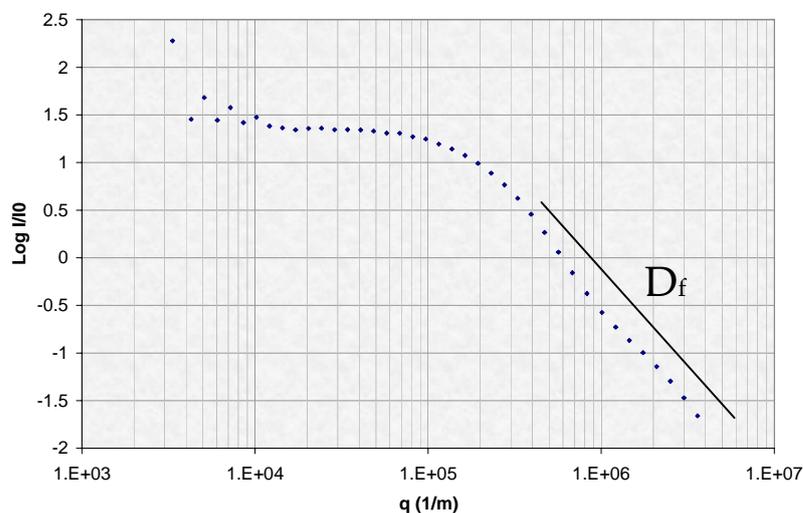


Figure 3.31 : Détermination de la dimension fractale de la fumée de silice à l'aide du Mastersizer 2000

Tableau 3.4: Dimension fractale de l'Aerosil 200 (d'après Ehrburger-Dolle, 1998)

Auteur	Méthode	Valeur
Legrand et coll. (1990)	Diffusion des rayons X à petits angles (SAXS)	2.1 ± 0.05
Legrand et coll. (1990)	Isothermes d'adsorption (BET)	2.4
Ehrburger-Dolle et coll. (1992)	Isothermes d'adsorption (FHH)	2.10
Ismael et Pfeifer (1994)	Isothermes d'adsorption (FHH, régime de van der Waals)	1.80
Ehrburger-Dolle (1998), pour Lefebvre et coll. (1992)	Isothermes d'adsorption (FHH, régime de van der Waals)	1.92
Lefebvre et coll. (1992)	Isothermes d'adsorption (FHH, régime de condensation capillaire)	2.15
Legendre et coll. (1990)	Adsorption de plusieurs adsorbats	2.2
Avnir et coll. (1993)	Adsorption pour plusieurs tailles d'agglomérats (différents types d'Aerosil)	1.95 ± 0.06

La détermination de dimensions fractales a été réalisée par une méthode d'analyse d'images. Pour cela, les visualisations des particules déposées sur les plateaux de l'ELPI obtenues au MEB-FEG ont été exploitées. Dans un premier temps, les images doivent être binarisées. La figure 3.33 montre la procédure de cette binarisation (réalisée à l'aide du logiciel libre ImageJ). On peut constater que les photographies obtenues au MEB présentent initialement des éléments tels que de petits agrégats ou

des pores du filtre, qui peuvent apparaître plus ou autant illuminés que l'agrégat ou l'agglomérat à étudier. D'autre part, l'agrégat possède souvent des régions d'ombres, qui risquent de ne pas être reconnues par le logiciel comme appartenant à l'agglomérat. Ainsi, la binarisation par application d'un seuil (comme cela a été réalisé pour la détermination des vitesses des particules à partir des images obtenues par la caméra rapide) n'est pas envisageable. Il est donc nécessaire de définir le contour de l'agglomérat afin d'assombrir la partie de l'image hors agglomérat. Eventuellement, l'agglomérat doit être encore éclairé afin d'éliminer autant que possible les zones d'ombre apparaissant en son sein. L'image ainsi obtenue peut être alors binarisée et utilisée pour déterminer le rayon de giration (chapitre 1, paragraphe 5.4.4.) et la dimension fractale (chapitre 1, paragraphes 5.4.2. ou 5.4.5. selon la dimension fractale de l'agglomérat). Ce protocole doit être réalisé pour un nombre important d'images, lesquelles doivent avoir une résolution et un grossissement convenables (taille en pixels de l'agglomérat importante, afin de réduire l'erreur). Il s'agit donc d'un travail lourd nécessitant beaucoup de temps.

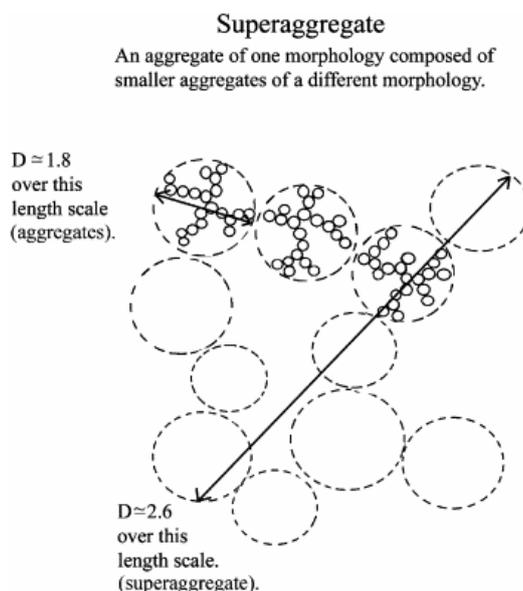


Figure 3.32: Schéma d'un agglomérat à deux dimensions fractales (Kim et coll., 2006)

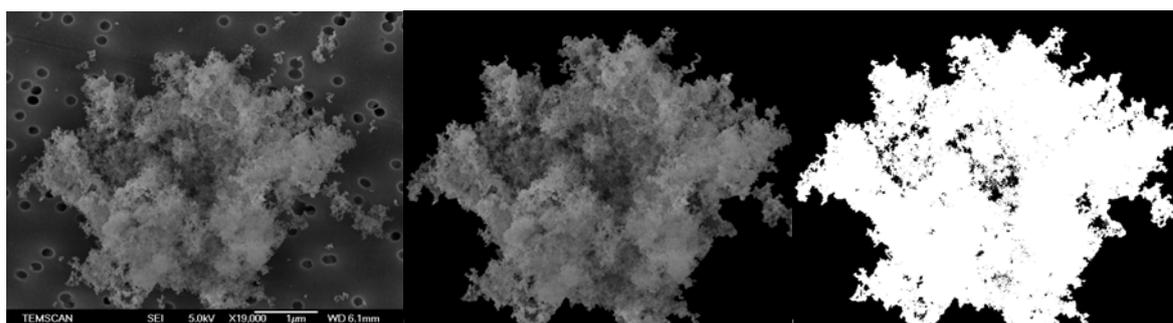


Figure3.33 : Traitement d'images obtenues au MEB pour la détermination de la dimension fractale. A gauche : image originale ; l'agglomérat à analyser est entouré d'autres agrégats et des pores du filtre. Au centre : image intermédiaire, obtenue après suppression des pores et agrégats qui empêchent la bonne binarisation. A droite : image binarisée finale

La figure 3.34 montre les résultats obtenus. Ces résultats permettent de supposer que les petits agrégats sont assez compacts ($D \approx 2.6$). Ces petits agrégats s'agglomèrent ensuite d'une façon plus ouverte ($D \approx 1.9$), et les agglomérats ainsi formés s'agglomèrent entre eux d'une façon plus compacte ($D \approx 2.5$) par manque d'espace disponible. Bien que le nombre de points ne soit pas suffisant pour en

tirer des conclusions définitives et qu'il nous semble pertinent pour la suite d'investir le temps nécessaire pour continuer ce travail, il semblerait que la structure de la fumée de silice présente bien plusieurs niveaux d'agglomération. La structure des agglomérats serait proche de celles des agglomérats de suie de combustion obtenue par Kim et coll. (2006), ce qui montrerait une relation entre le procédé de production des particules et la structure finale de la poudre.

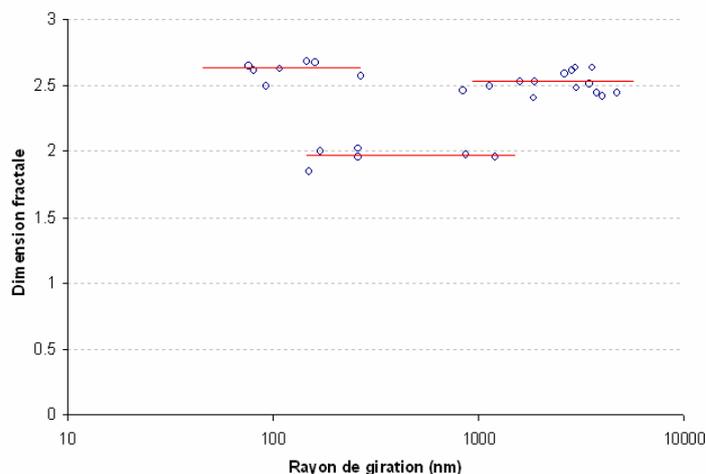


Figure 3.34 : Dimension fractale des agglomérats en fonction du rayon de giration

Comme nous avons indiqué précédemment, il aurait été intéressant de fournir les valeurs obtenues de la dimension fractale dans le traitement des données de l'ELPI. Or, le modèle de van Gulijk et coll. (2004) suppose une dimension fractale constante (équations 3.8 et 3.9). Il est donc nécessaire de développer un nouveau modèle qui prenne en compte cette structure par niveaux. Ce modèle devra utiliser comme une donnée la taille (et probablement la porosité ou la masse volumique) des agrégats de premier niveau qui s'agglomèrent ensuite pour générer des agglomérats de deuxième niveau.

6. Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats issus de nos expériences réalisées au test de *nanopoussierage*. Pour les trois poudres étudiées, les aérosols émis ont une distribution bimodale, avec un maximum correspondant aux agrégats ultrafins libérés, et un autre correspondant aux agglomérats nanostructurés mis en suspension. La mise en suspension des agglomérats micrométriques dépend fortement des paramètres opératoires (hauteur du déversement et masse de poudre déversée). Par contre, la quantité des nanoparticules libérées n'est pas influencée par la hauteur de la chute, bien qu'il y ait un effet de la masse déversée. A l'heure actuelle, nous ne pouvons pas expliquer d'un point de vue théorique ce comportement, mais on constate toutefois une libération des ultrafines qui dépend de la nature de la poudre, avec une quantité plus importante pour l'alumine, qui a la plus petite résistance à la traction, telle qu'on l'a calculée au chapitre 2. Des campagnes d'expériences complémentaires devraient être lancées avec les mêmes poudres, et d'autres différentes, afin de mieux comprendre les phénomènes intervenant sur la libération de particules ultrafines.

Dans une deuxième partie, nous avons procédé à l'obtention de la dimension fractale des agglomérats de silice. L'intérêt d'une telle étude est multiple. D'un côté, il s'agit d'un paramètre intervenant dans le traitement des données de l'ELPI, qui joue donc sur l'exactitude de nos mesures. D'autre part, il s'agit d'un paramètre qui intervient sur la résistance à la traction des agglomérats. Il est donc important de le connaître avec précision, afin de prédire la tendance à la rupture des agglomérats. Cette dimension fractale a été obtenue par traitement d'images obtenues par visualisation au MEB-FEG des particules déposées sur les étages de l'ELPI. Nous avons constaté une

dépendance de la dimension fractale avec la taille de l'agglomérat. Cette conclusion est intéressante car elle montre d'une part que la structuration des agglomérats dépend du procédé de fabrication des nanoparticules et d'autre part que cette structuration conditionne la libération de nanoparticules.

A l'issue des expériences, le mécanisme de rupture des agglomérats conduisant à la libération des ultrafines n'est pas totalement élucidé. Cependant, un résultat remarquable est que la libération de particules ultrafines est directement reliée à la structure des agglomérats. Afin de compléter ces données, la modélisation de la chute du paquet de particules est abordée dans cette étude. Idéalement, la réalisation d'un tel modèle permettrait de connaître les contraintes hydrodynamiques exercées par le fluide sur les particules, afin de les comparer avec la résistance des agglomérats. La mise en suspension des agglomérats micrométriques, l'écoulement d'air entraîné par la poudre lors de la chute et la génération de tourbillons d'air, capables de porter les particules mises en suspension vers des positions éloignées du point d'émission pourraient être prédites. Ainsi, l'approche numérique devrait permettre d'améliorer les connaissances actuelles sur les mécanismes de mise en suspension des particules ultrafines et des agglomérats nanostructurées. Nous avons donc décidé d'aborder cette type d'approche, qui est présentée au chapitre 4.

CHAPITRE 4

*Modélisation de la chute d'un paquet
de particules dans un fluide au repos*

L'objectif de ce chapitre est de modéliser la chute d'un paquet de particules dans un fluide au repos. L'intérêt de cette étude est multiple. D'abord, elle devrait permettre de déterminer l'ordre de grandeur des contraintes hydrodynamiques exercées par l'air sur les agglomérats nanostructurés qui constituent la nanopoudre. Il s'agit d'un enjeu majeur, car la connaissance de ces contraintes permettra de déterminer les conditions conduisant à la fracture et/ou l'érosion des agglomérats nanostructurés. Deuxièmement, ce travail contribuera à expliquer les tendances observées lors des expériences réalisées (effet des paramètres opératoires tels que la hauteur de chute ou la masse déversée). Finalement, il pourrait apporter de nouveaux éléments sur l'émission d'aérosols ultrafins, puisque la modélisation permet la modification de paramètres opératoires qu'il est difficile de modifier expérimentalement.

Il faut préciser qu'une modélisation complète de la chute d'un paquet de nanopoudres tenant compte des phénomènes interparticulaires au sein du tas de poudre, nécessiterait un travail complet de thèse. C'est pourquoi, dans cette étude, seuls les premiers éléments de cette modélisation ont été mis en oeuvre. En effet, nous avons développé un modèle physique qui ne tient pas compte de tous les phénomènes intervenant lors de la chute d'une poudre nanostructurée (polydispersité de la poudre, forces de cohésion, forte inertie du paquet de particules et probablement turbulence dans le sillage). Mais il constitue une base fondamentale sur laquelle on pourra s'appuyer pour y ajouter d'une façon progressive ces différents éléments.

Avant de présenter le modèle utilisé, nous allons fournir une liste de nombres adimensionnels caractérisant la chute d'un paquet de particules dans un fluide au repos, ainsi que les valeurs correspondant aux poudres nanostructurées utilisées dans la partie expérimentale. Ensuite, nous présenterons le modèle utilisé, après avoir justifié le choix de notre approche par comparaison avec les autres méthodes. Finalement, nous présenterons les résultats issus de la validation du code sur la base d'une configuration proche et déjà étudiée dans la littérature. Nous concluons sur les perspectives de ce travail.

1. Nombres adimensionnels caractérisant la chute d'un paquet de particules dans un fluide au repos

Si l'on suppose que la température est constante et uniforme, la chute d'un paquet de particules dans un fluide au repos peut être caractérisée à l'aide de 5 nombres adimensionnels : trois concernant les particules isolées et deux autres concernant le comportement d'ensemble du paquet.

Le premier de ces nombres adimensionnels est le nombre de **Reynolds particulaire** (Re_p). Il caractérise le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses exercées sur une particule isolée en mouvement. Ce nombre dépend de la vitesse limite de chute de la particule V_p , de son rayon, a , et de la viscosité cinématique du fluide, ν_g :

$$Re_p = \frac{V_p a}{\nu_g} \quad (4.1)$$

Dans le cas des petites particules, les forces visqueuses l'emportent sur les forces inertielles ($Re_p \ll 1$, régime de Stokes). Dans ce cas, la vitesse limite de chute de la particule est décrite par la loi de Stokes et dépend du rapport des masses volumiques ($q^* = \rho_p/\rho_f$), du rayon de la particule et de l'accélération de la pesanteur :

$$V_p = \frac{2}{9} \cdot \frac{(q^* - 1) \cdot g \cdot a^2 \cdot C_c(a)}{\nu_g}, \quad Re_p \ll 1 \quad (4.2)$$

où $C_c(a)$ est le coefficient de correction de Cunningham, qui prend en compte le glissement apparent qui se produit lorsque la taille de la particule est de l'ordre du libre parcours moyen du gaz (annexe 3).

Par analogie, il est aussi possible de définir un nombre de **Reynolds du paquet** de particules :

$$Re_d = \frac{V_d a}{v_g} \quad (4.3)$$

où la vitesse du paquet, V_d , dépend du rayon du paquet, R , de l'accélération de la pesanteur, du rapport des masses volumiques q^* entre les particules et le fluide, et du taux de vide du paquet, ε_b :

$$V_d = \sqrt{\frac{8}{3} \cdot \frac{(q^* - 1) \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot g \cdot R}{C_D}} \quad (4.4)$$

C_D est le coefficient de traînée, dont la valeur et l'expression dépendent du nombre de Reynolds du paquet. Lorsque le fluide au repos est un fluide dense ($q^* \approx 1$) ou visqueux, le paquet se trouve en général en régime de Stokes :

$$C_D = \frac{24}{Re_d}, \quad Re_d \ll 1 \quad (4.5)$$

et donc

$$V_d = \frac{2}{9} \cdot \frac{(q^* - 1) \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot g \cdot R^2}{v_g}, \quad Re_d \ll 1 \quad (4.6)$$

Pour des rapports des masses volumiques plus importants ou un fluide moins visqueux, ou un paquet de particules plus concentré, le nombre de Reynolds augmente et l'on sort du régime de Stokes. L'expression du coefficient de traînée évolue donc différemment avec le nombre de Reynolds (Crowe et coll., 1998, p. 67-77) :

$$C_D = \frac{24}{Re_d} (1 + 0.15 Re_d^{0.687}), \quad Re_d < 800 \quad (4.7)$$

$$C_D = 0.45, \quad 800 < Re_d < 3 \cdot 10^5 \quad (4.8)$$

Il faut néanmoins préciser que l'expression de la vitesse du paquet de particules ainsi obtenue n'est qu'indicative. Comme nous verrons dans la suite, le paquet se déforme lors de sa chute, même lorsque le nombre de Reynolds est petit. Le paquet n'atteint donc pas une vitesse constante au cours de sa chute.

Un troisième nombre adimensionnel caractéristique est le nombre de **Stokes**. Il donne le rapport entre le temps de relaxation des particules, τ_p , et un temps caractéristique du mouvement du fluide.

$$St = \tau_p \frac{V_d}{R} \quad (4.9)$$

$$\tau_p = \frac{2}{9} \cdot \frac{q^* \cdot a^2 \cdot C_c(a)}{v_g}, \quad Re_p \ll 1 \quad (4.10)$$

Lorsque le nombre de Stokes est grand ($St \gg 1$), les particules ont un comportement fortement inertiel (elles nécessitent beaucoup de temps pour s'adapter aux fluctuations de vitesse dans le fluide). Au contraire, un petit nombre de Stokes ($St \ll 1$), indique que le temps de relaxation des particules est faible et qu'en conséquence elles s'adaptent rapidement aux modifications du mouvement du fluide.

D'autre part, le nombre de **Froude** fournit le rapport entre les forces inertielles et les forces de gravité s'exerçant sur le paquet des particules :

$$Fr = \frac{V_d}{\sqrt{gR}} \quad (4.11)$$

Finalement, le nombre de **Peclet** compare les mouvements de sédimentation et de diffusion Brownienne des particules :

$$Pe = \frac{V_p a}{D} \quad (4.12)$$

où D est le coefficient de diffusion de la particule, donné par la loi de Stokes-Einstein (Hinds, 1999, p.152) par :

$$D = \frac{k_B T C_C(a)}{6\pi\mu_g a} \quad (4.13)$$

k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue du fluide.

Le tableau 4.1 rassemble les valeurs de ces nombres adimensionnels pour les poudres nanostructurées que nous avons utilisées dans la partie expérimentale. Ces nombres adimensionnels ont été calculés en considérant un paquet sphérique de particules ayant le même volume que le gobelet de notre dispositif expérimental (125 cm³). Nous avons considéré que les particules élémentaires qui constituent ce paquet sont nos agglomérats nanostructurés (que l'on suppose indivisibles pendant la chute). Il est ainsi possible d'observer que ces agglomérats ont un comportement faiblement inertiel lorsqu'ils se trouvent isolés ($Re_p \ll 1$). Par contre, le paquet a un comportement fortement inertiel ($Re_d \approx 10^{+4}$) engendrant sûrement un sillage turbulent. Par ailleurs, la diffusion Brownienne de ces agglomérats n'est pas un phénomène prépondérant et peut être négligée dans le cas de la fumée de silice ($Pe = 10^{+3}$). Ce n'est pas le cas des deux autres poudres, où le mouvement diffusif est aussi important que le mouvement de sédimentation des particules.

Tableau 4.1: Nombres adimensionnels correspondant aux poudres nanostructurées étudiées expérimentalement

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
Re _p	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁶
Re _d	2·10 ⁺⁴	5·10 ⁺⁴	4·10 ⁺⁴
St	5·10 ⁻²	7·10 ⁻³	7·10 ⁻³
Fr	1·10 ⁺¹	4·10 ⁺¹	3·10 ⁺¹
Pe	1·10 ⁺³	1	2

2. Etat de l'art pour la modélisation de la chute d'un paquet de particules dans un fluide au repos

Pour modéliser la chute d'un ensemble de particules au sein d'un fluide, il existe trois types d'approches différentes : les bilans de population, les simulations en eulérien/eulérien (modèle à deux fluides) ou en eulérien/lagrangien.

Les bilans de population (Friedlander, 2000, p. 306-329) se proposent de modéliser les différents phénomènes que les particules peuvent subir, tels que le transport par advection ou par diffusion, l'agglomération ou la rupture. Ces méthodes sont très pratiques lorsque l'on est intéressé par la description globale du système. Malheureusement, son application exige la connaissance *a priori* du mouvement du fluide porteur. Ceci est nécessaire pour la description du mouvement par advection

des particules, ainsi que pour le choix des noyaux d'agglomération et de rupture. Dans le cas de la chute d'un paquet de particules dans un fluide initialement au repos, on en connaît pas à priori le mouvement du fluide qui résulte du transfert de quantité de mouvement par effet collectif des particules. Cette approche n'a donc pas été retenue.

Dans la modélisation en eulérien/eulérien (Crowe et coll., 1998, p. 203-222) le paquet de particules est considéré comme un deuxième fluide (d'où le nom de modèle à deux fluides). On formule ainsi les équations de continuité et de bilan de quantité de mouvement pour la phase continue (l'air) et pour la phase dispersée (les particules). Celles-ci sont résolues en calculant pour chaque cellule du maillage la proportion du volume occupée par chacune des phases. La principale difficulté d'utilisation de ce type d'approche vient de la méconnaissance des termes de fermeture du transfert interfacial de quantité de mouvement. De plus, il s'agit d'une méthode difficile à adapter au cas des particules polydisperses.

Finalement, l'approche eulérienne/lagrangienne repose sur le suivi de la trajectoire de chaque particule, par établissement d'un bilan des forces qui s'exercent sur celle-ci. Le mouvement des particules est couplé au mouvement du fluide. La forme et la concentration locale du paquet de particules à chaque instant sont alors obtenues par addition des contributions de chaque particule. Cette méthode a l'avantage de représenter d'une façon plus fidèle le mouvement des particules (Crowe et coll., 1998, p.226). C'est pour cette raison que nous avons préféré ce type d'approche, malgré le temps de calcul considérable qu'elle implique.

3. Présentation du modèle

Nous avons donc utilisé un modèle de type eulérien/lagrangien, ce qui implique la résolution des équations de continuité et de conservation de quantité de mouvement (Navier-Stokes) pour décrire le mouvement du fluide, et le suivi de la trajectoire de chaque particule. Pour plus de clarté, nous allons donc présenter ces deux éléments (mouvement du fluide et mouvement des particules) séparément, en mettant en avant les termes de couplage qui permettent de restituer la complexité physique des phénomènes observés lors de la déformation du paquet de particules.

3.1. Détermination de la trajectoire des particules

La trajectoire des particules est résolue à l'aide d'un bilan des forces s'exerçant sur chacune d'elles :

$$\frac{4}{3}\pi a^3 \rho_p \frac{d\vec{V}_p}{dt} = \sum \vec{F} \quad (4.14)$$

$$\frac{d\vec{r}_p}{dt} = \vec{V}_p \quad (4.15)$$

où a est le rayon de particule, ρ_p sa masse volumique, V_p sa vitesse et r_p sa position.

Dans l'objectif de mettre en œuvre un modèle simple dans un premier temps, nous faisons les hypothèses suivantes concernant les forces s'exerçant sur les particules :

- 1) Les particules ne sont pas chargées : il n'y a pas de forces d'attraction ou de répulsion entre elles, ni de forces de champ dues à un champ électrique
- 2) La température et la composition du fluide sont constantes dans tout le domaine, et l'illumination est homogène : pas de forces de thermophorèse, diffusiophorèse ou photophorèse
- 3) La poudre n'est pas cohésive : pas de forces d'attraction (van der Waals) entre les particules
- 4) Dans le cas où l'on considère un domaine borné par des parois solides, il n'y a pas adhésion des particules aux parois : pas de forces de van der Waals de type particule-paroi

- 5) Le paquet de particules est suffisamment dilué pour qu'il n'y ait pas de collisions entre les particules ni d'interactions hydrodynamiques directes (forces de lubrification) entre elles
- 6) Il n'y a pas d'agglomération ni de rupture des particules
- 7) Les forces inertielles (portance, masse ajoutée, Tchen) sont négligeables car $Q_f \ll Q_p$ et l'on néglige la force d'Histoire (Basset)

Ces hypothèses peuvent être résumées en une seule :

Le mouvement des particules n'obéit qu'à l'action combinée de la flottabilité, de la traînée et de la diffusion Brownienne.

Parmi ces hypothèses, la troisième est sans doute celle qui nous éloigne le plus du cas réel des poudres nanostucturées. Nous reviendrons sur ces hypothèses à la fin du chapitre.

3.1.1. Flottabilité

Lorsqu'une particule est totalement ou partiellement immergée dans un fluide, elle subit une force verticale vers le haut qui est habituellement dénommée poussée d'Archimède. Cette poussée est due au gradient de pression hydrostatique existant dans le fluide, et son amplitude est égale au poids du volume de fluide déplacé par la particule. Si l'on suppose une particule sphérique complètement immergée dans le fluide, l'expression de la poussée d'Archimède est :

$$\vec{F}_{\text{Archimède}} = -\frac{4}{3}\pi Q_f a^3 \vec{g} \quad (4.16)$$

Il est courant de rassembler la poussée d'Archimède et le poids de la particule dans une même force, qui reçoit le nom de flottabilité :

$$\vec{F}_{\text{flottabilité}} = (Q_p - Q_f) \frac{4}{3}\pi a^3 \vec{g} \quad (4.17)$$

3.1.2. Traînée

La force de traînée est la résultante des effets stationnaires de la pression et des contraintes visqueuses à l'interface. Autrement dit, c'est la force qui s'oppose au mouvement relatif entre la particule et le fluide qui l'entoure, lorsque la particule n'est pas accélérée. Elle est proportionnelle au coefficient de traînée, au maître-couple offert au mouvement relatif (aire projetée de la particule), à la masse volumique du fluide et au carré de la vitesse relative :

$$\vec{F}_D = \frac{1}{2} C_D (\pi \cdot a^2) \cdot Q_f |\vec{U} - \vec{V}_p| \cdot (\vec{U} - \vec{V}_p) \quad (4.18)$$

La valeur du coefficient de traînée peut être calculée à l'aide des équations 4.5, 4.7 et 4.8, en fonction du nombre de Reynolds basé sur la vitesse de glissement. Par exemple, à très faibles nombres de Reynolds, $Re_p \ll 1$, la substitution du coefficient de traînée par sa valeur dans l'équation 4.5 mène à l'expression de Stokes, $\vec{F}_D = 6\pi\mu a(\vec{U} - \vec{V}_p)$.

3.1.3. Force de diffusion brownienne

Les particules fines sont soumises à un mouvement issu des collisions avec les molécules du fluide, qui bougent aléatoirement dans toutes les directions de l'espace, comme conséquence de leur agitation thermique. Ce mouvement des particules reçoit le nom de diffusion Brownienne et son intensité peut être caractérisée par le coefficient de diffusion de Stokes-Einstein (équation 4.13). Le déplacement quadratique moyen des particules après un temps t associé à la diffusion Brownienne est alors (Hinds, 1999, p.156-160) :

$$x_{\text{rms}} = \sqrt{2Dt} \quad (4.19)$$

3.1.4. Résolution

La combinaison des équations 4.14, 4.17 et 4.18 mène à :

$$\frac{4}{3}\pi\rho_p a^3 \frac{d\vec{V}_p}{dt} = \frac{4}{3}\pi a^3 (\rho_p - \rho_f) \vec{g} + \frac{1}{2} C_D (\pi \cdot a^2) \cdot \rho_f |\vec{U} - \vec{V}_p| \cdot (\vec{U} - \vec{V}_p) \quad (4.20)$$

Les équations 4.15 et 4.20 sont résolues par une méthode Runge-Kutta de 4^{ème} ordre, RK4 (Chapra et Canale, 2003, p.740-742). Le pas de temps est choisi de façon à être inférieur à 1/10 le temps de relaxation des particules ($\Delta t < \tau_p/10$).

Le calcul de la force de traînée exercée sur la particule implique la connaissance de la vitesse du fluide à la position de la particule. Cette vitesse est obtenue par interpolation à partir des composantes de vitesse des mailles les plus proches (figure 4.1). Cette interpolation peut être linéaire ou de type spline bi-cubique (Chapra et Canale, 2003, p. 520-531).

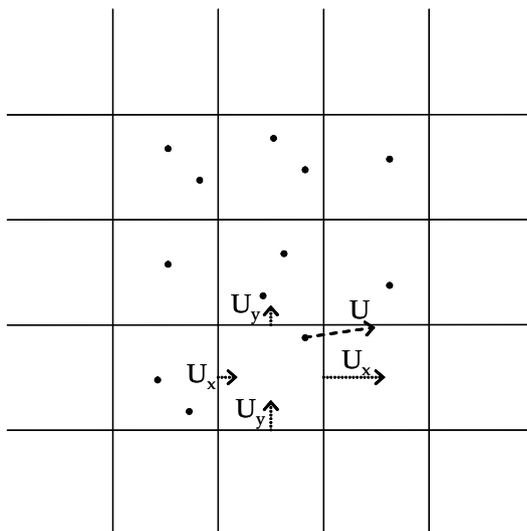


Figure 4.1 : Obtention par interpolation de la vitesse de la particule pour le calcul de la traînée

A la fin de chaque pas de temps, la contribution Brownienne est ajoutée au déplacement de la particule :

$$(\Delta \vec{r})_{\text{brownien}} = \vec{\zeta} \cdot \sqrt{2Dt} \quad (4.21)$$

où ζ est issu d'un tirage aléatoire d'une distribution Gaussienne d'écart type unité et de moyenne nulle, $N(0,1)$ pour chacune des trois directions de l'espace. L'introduction de ζ est faite afin de prendre en compte le caractère aléatoire de la direction (marche au hasard) et l'intensité du mouvement Brownien.

3.2. Equations eulérienne du mouvement du fluide

Le mouvement du fluide est calculé par résolution directe des équations de continuité et de Navier-Stokes pour un écoulement incompressible :

$$\vec{\nabla} \cdot \langle \vec{U} \rangle = 0 \quad (4.22)$$

$$\rho_f \cdot \left[\frac{\partial \langle \vec{U} \rangle}{\partial t} + \langle \vec{U} \rangle \vec{\nabla} \langle \vec{U} \rangle \right] = -\vec{\nabla} p + \rho_f \vec{g} + \vec{\nabla} \cdot \left[\mu_{\text{eff}} \left(\vec{\nabla} \langle \vec{U} \rangle + \vec{\nabla}^T \langle \vec{U} \rangle \right) \right] + \vec{\Phi}_s(\vec{r}, t) \quad (4.23)$$

L'hypothèse de fluide incompressible implique que la masse volumique de la phase continue est constante dans tout le domaine. C'est en général le cas des liquides, et dans le cas des gaz cette hypothèse est valide si le nombre de Mach, défini comme le rapport entre la vitesse locale du fluide sur la vitesse du son dans ce même fluide, est faible ($Ma < 0.3$). Dans le cas de l'air, on peut alors accepter que l'écoulement vérifie la condition d'incompressibilité si la vitesse de l'air est inférieure à 100 m/s (Çengel et Cimbala, 2006), comme c'est le cas dans notre étude.

Le terme Φ_s dans l'équation de Navier-Stokes (4.23) est un terme source qui prend en compte les interactions entre le fluide et les particules (Climent et Magnaudet, 2006). Sa valeur au point r à l'instant t est donné par :

$$\bar{\Phi}_s(\bar{r}, t) = \lim_{v_f \rightarrow 0} \frac{v_p}{v_f} \sum_{i=1}^{n_p} \left[Q_p \left(\bar{g} - \frac{d\bar{v}_p}{dt} \right) + Q_f \left(\frac{D\bar{U}}{Dt} - \bar{g} \right) \right] \quad (4.24)$$

où v_p est le volume des particules, v_f le volume du fluide considéré (volume de la maille), et n_p le nombre de particules présentes dans le volume v_f . Le premier terme représente les forces exercées par les particules sur le fluide (forces de réaction à la traînée exercée par le fluide sur les particules). Le deuxième prend en compte la réduction du poids et de l'inertie induite par la présence des particules.

La résolution des équations de continuité et Navier-Stokes implique la discrétisation du domaine fluide sur un maillage. La taille des mailles utilisée, Δx , détermine l'échelle minimale des structures d'écoulement que l'on est capable de déterminer avec précision, λ_t .

Les crochets $\langle \rangle$ dans les équations 4.22 et 4.23 signalent le fait que seules les grandes échelles de l'écoulement sont résolues. Les petites échelles de l'écoulement sont alors modélisées. Le terme μ_{eff} remplace μ_f dans 4.23 justement pour prendre en compte les phénomènes de petite échelle : dissipation d'énergie des petites échelles dans le sillage et la couche limite des particules et contribution de la turbulence de petite échelle au terme $\langle \bar{U}\bar{U} \rangle - \langle \bar{U} \rangle \langle \bar{U} \rangle$ (Climent et Magnaudet, 2006).

Le mouvement du fluide est obtenu par une méthode de Runge-Kutta de 3^{ème} ordre, dans laquelle les termes visqueux sont déterminés par une méthode de Crank-Nicolson (Chapra et Canale, 2003, p. 888-891). A chaque pas de temps, la vitesse du fluide est déterminée (équations 4.22 et 4.23) après avoir évalué le terme source (équation 4.24). La vitesse du fluide est ensuite introduite dans l'équation 4.20 pour déterminer le mouvement des particules. Cette vitesse des particules est alors introduite dans l'équation 4.24, et la valeur du terme source obtenue est utilisée pour déterminer la vitesse du fluide lors du calcul au pas de temps suivant.

4. Validation du code

Pour valider notre modèle, nous avons utilisé les résultats des quelques études existantes à propos de la chute d'un paquet de particules dans un fluide (Nitsche et Batchelor, 1997 ; Machu et coll., 2001 ; Walther et Koumoutsakos, 2001 ; Bosse et coll., 2005). Tous ces travaux antérieurs proposent une étude numérique ou expérimentale de la déformation des paquets de particules à faible nombre de Reynolds ($Re_a < 100$, typiques lorsque le fluide est un liquide) et Peclet infini (absence de diffusion Brownienne). Nous avons donc décidé de simuler d'abord ce type d'écoulement afin de valider notre code, avant d'entamer la simulation de la chute d'une poudre nanostructurée dans de l'air. Nous avons choisi notamment de reproduire quelques cas d'étude de Bosse et coll. (2005), qui avaient utilisé un modèle semblable.

4.1. $Re_d=2\cdot 10^{-3}$

Le premier cas d'étude correspond à un très faible nombre de Reynolds : $Re_d=2\cdot 10^{-3}$, $Re_p=1\cdot 10^{-6}$, $Fr=0.0995$, $St=2\cdot 10^{-4}$. Ce cas correspond à la figure 2 de Bosse et coll. (2005), qui avaient défini autrement les nombres adimensionnels (facteur 9/2 par rapport à nos valeurs). Les propriétés physiques équivalentes sont répertoriées dans le tableau 4.2 (où n_p est le nombre de particules du paquet).

Tableau 4.2: Propriétés physiques des cas simulés

		$Re_d=2\cdot 10^{-3}$	$Re_d=2\cdot 10^{-2}$	$Re_d=2\cdot 10^{-1}$
Rayon de particule	a	7.86 μm	7.86 μm	10.1 μm
Masse volumique des particules	ρ_p	1 000 kg/m^3	1 000 kg/m^3	1 000 kg/m^3
Rayon du paquet	R	0.37 mm	0.37 mm	1.72 mm
Viscosité cinématique du fluide	ν_g	$10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$	$10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$	$10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$
Masse volumique du fluide	ρ_f	1 kg/m^3	1 kg/m^3	1 kg/m^3
Nombre de particules du paquet	n_p	2 095	20 950	100 096
Nombre de particules simulées	\tilde{n}_p	2 095	2 950	1 564

Il est important de préciser qu'il n'est pas toujours possible de suivre la trajectoire de toutes les particules, car cela pose des problèmes de temps de calcul et de mémoire de stockage. En multipliant l'effet des particules sur le fluide par une constante représentant un ensemble de particules dont les trajectoires sont proches, on obtient la réponse du fluide au mouvement de l'ensemble des particules réelles.

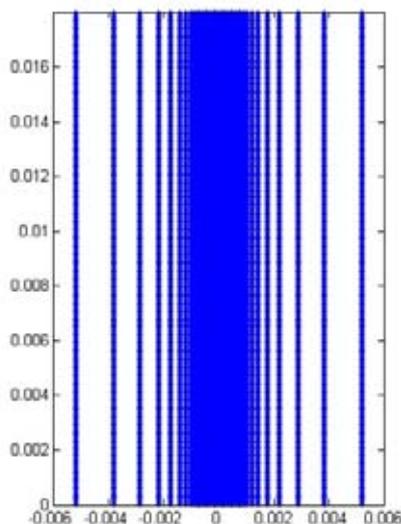


Figure 4.2 : Maillage utilisé dans les simulations

Dans notre cas, les simulations ont été réalisées sur un maillage 2D. En réalité c'est comme si l'on faisait tomber un cylindre de particules ayant la même concentration volumique en particules. Même si la trajectoire de toutes les particules est simulée, il faut se servir de la constante multiplicative *dir3e* qui assure que la concentration dans la simulation est la même que dans la réalité.

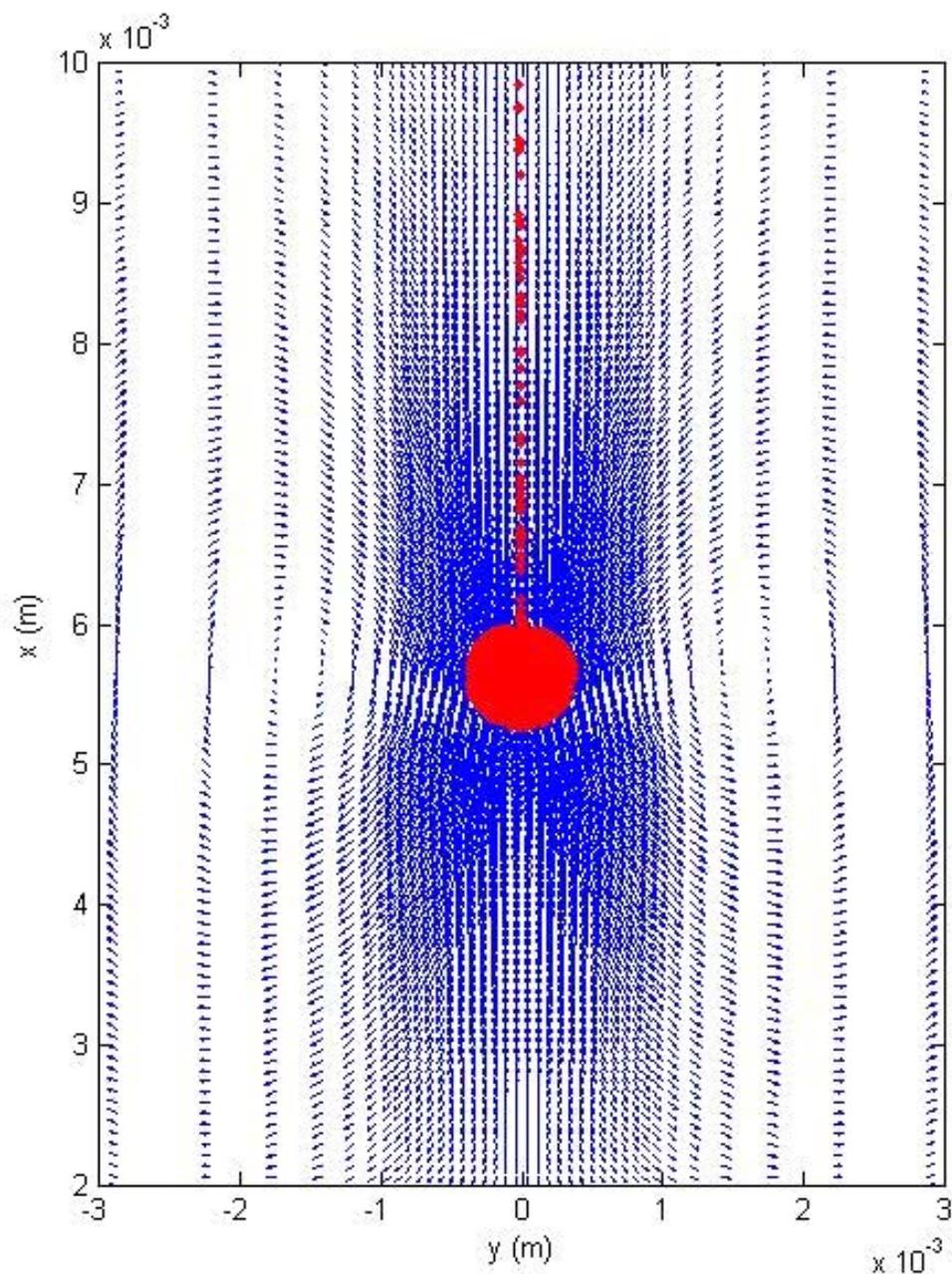


Figure 4.3 : Paquet de particules et champ de vitesse ($Re_d=2 \cdot 10^{-3}$, $t=0.72$ s)

$$\left(\begin{array}{l} \text{Concentration dans le} \\ \text{cylindre simulé de} \\ \text{rayon R et longueur L} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Concentration dans} \\ \text{la sphère réelle} \\ \text{de rayon R} \end{array} \right) \quad (4.25)$$

$$\frac{dir3e \cdot \tilde{n}_p}{\pi \cdot R^2 \cdot L} = \frac{n_p}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3} \Rightarrow dir3e = \frac{3}{4} \cdot \frac{L}{R} \quad (4.26)$$

Le maillage 2D utilisé a été choisi de façon à avoir dans chaque direction 10 mailles minimum pour discrétiser une distance équivalente au diamètre du paquet. Loin du paquet de particules, ce maillage est de moins en moins fin, car la précision requise est moindre (ceci permet de simuler un large domaine en concentrant la précision du calcul aux endroits importants). Le maillage utilisé est

représenté sur la figure 4.2. Il a 240 mailles dans la direction verticale et 40 mailles dans la direction horizontale. Des vitesses nulles ont été imposées aux frontières du domaine (non glissement sur les parois solides).

La figure 4.3 montre le champ de vitesse et le paquet de particules 0.6 s après le début de la chute. Il est possible d'observer de quelle manière le paquet de particules met en mouvement l'air environnant. Il y a deux boucles de circulation d'air qui se génèrent, une de chaque côté du paquet. La figure 4.4 montre les lignes de courant de l'air au même instant, ces résultats peuvent être comparés à ceux de Bosse et coll. (2005), figure 4.5. Lorsque l'on trace ces lignes de courant par rapport à un repère fixe, il est possible d'observer ce mouvement descendant de l'air et l'existence de ces boucles de recirculation. Lorsqu'on trace ces lignes de courant par rapport à un repère qui bouge avec le centre de gravité du paquet, on observe que les lignes de courant de l'air entourent le paquet sans y pénétrer. L'air existant au centre du paquet est en constante recirculation, et seule une partie de cet air arrive à sortir du paquet, entraînant avec lui quelques particules qui se détachent. Il est important de remarquer que même pour des nombres de Reynolds très faibles, une mise en suspension des particules se produit dans le sillage du paquet.

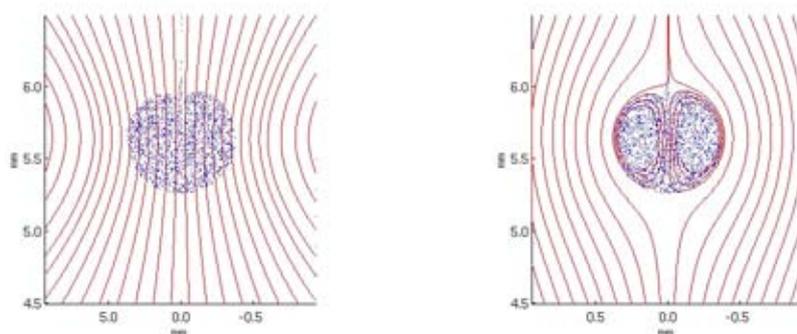


Figure 4.4 : Lignes de courant de l'écoulement par rapport à un repère fixe (à gauche) et à un repère en mouvement avec le centre de gravité du paquet (à droite). ($Re_d=2\cdot 10^{-3}$, $t=0.72$ s)

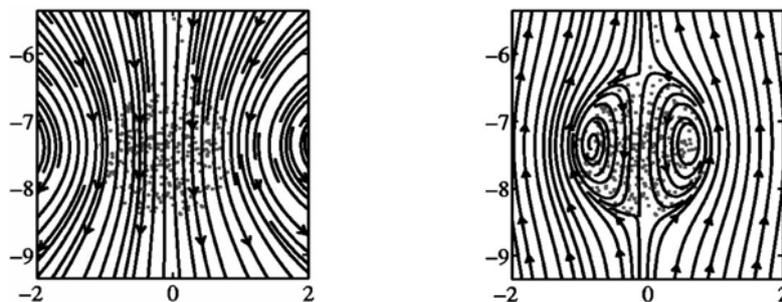


Figure 4.5 : Lignes de courant de l'écoulement par rapport à un repère fixe (à gauche) et à un repère en mouvement avec le centre de gravité du paquet (à droite) d'après Bosse et coll. (2005). ($Re_d=2\cdot 10^{-3}$, $t=0.67$ s)

4.2. $Re_d=2\cdot 10^{-2}$

En augmentant la valeur de $dir3e$, ce qui équivaut à augmenter la concentration en particules du paquet, on peut augmenter la vitesse de chute du paquet et donc le nombre de Reynolds. La figure 4.6 montre les lignes de courant de l'air ($Re_d=2\cdot 10^{-2}$, $Re_p=1\cdot 10^{-6}$, $Fr=0.995$, $St=2\cdot 10^{-3}$). On retrouve le même type de comportement que dans le cas précédent, avec des boucles de recirculation d'air et un arrachement des particules dans le sillage du paquet. On observe que le paquet perd progressivement sa forme sphérique initiale.

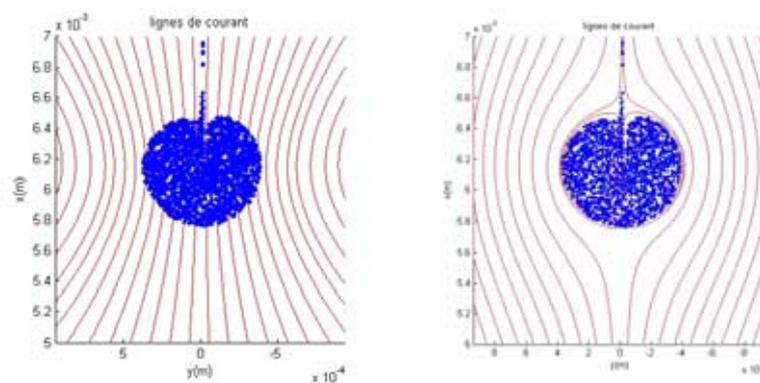


Figure 4.6 : Lignes de courant de l'écoulement par rapport à un repère fixe (à gauche) et à un repère en mouvement avec le centre de gravité du paquet (à droite). ($Re_d=2\cdot 10^{-2}$, $t=0.084$ s)

4.3. $Re_d=2\cdot 10^{-1}$

Le tableau 4.2 rassemble les données que nous avons utilisées pour étudier le comportement d'un paquet à $Re_d=2\cdot 10^{-1}$ ($Re_d=2\cdot 10^{-1}$, $Re_p=2\cdot 10^{-6}$, $Fr=0.996$, $St=2\cdot 10^{-3}$). Au fur et à mesure que l'on augmente le nombre de Reynolds du paquet, une difficulté apparaît. En effet, les échelles de temps conduisant à la déstabilisation du paquet sont grandes. Néanmoins, il n'est pas possible d'augmenter le pas de temps, car le forçage exercé par les particules devient très fort et la résolution des équations de Navier-Stokes demande alors un pas de temps très faible, inférieur au temps de relaxation des particules. En conséquence, le temps de calcul augmente rapidement lorsque l'on augmente le nombre de Reynolds.

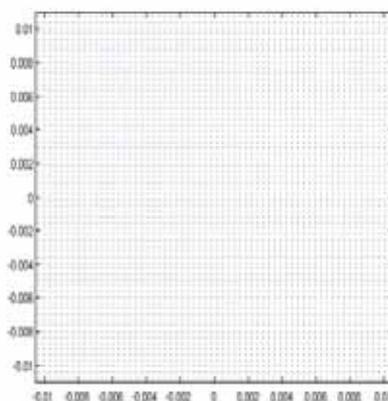


Figure 4.7 : Maillage régulier utilisé dans la simulation pour $Re_d=2\cdot 10^{-1}$

Pour contourner ce problème, nous avons modifié le maillage initial (figure 4.7). Ainsi, au lieu de faire tomber le paquet de particules dans une boîte rectangulaire de grande dimension, on a choisi un maillage de forme carré. De plus, on oblige artificiellement le paquet à rester dans le centre du domaine en modifiant les conditions aux limites afin de travailler dans le repère relatif en mouvement avec le paquet. Pour ceci, à chaque pas de temps on impose une vitesse ascendante du fluide équivalente à la vitesse de chute du paquet (ce n'est pas le paquet qui tombe, mais le fluide qui monte). Cette nouvelle modélisation nous permet de réduire le nombre de mailles de $240\cdot 40$ à $64\cdot 64$, et de diminuer le temps de calcul de façon significative.

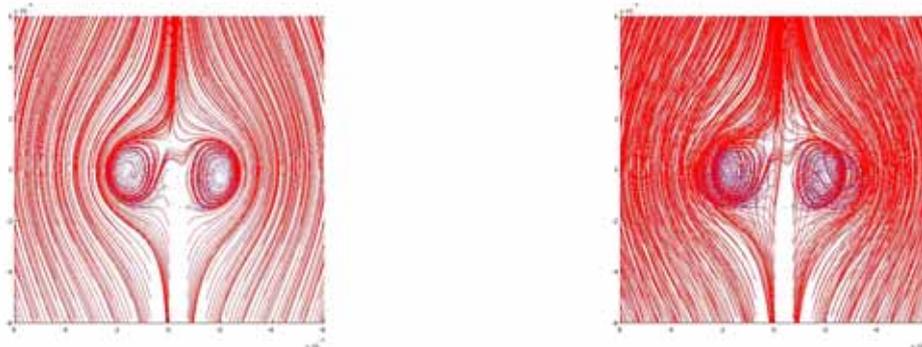


Figure 4.8 : Lignes de courant par rapport à un repère qui se déplace avec le centre de gravité du paquet ($Re_d=2 \cdot 10^{-1}$). A gauche ($t=0.4$ s), les lignes de courant ne traversent pas l'intérieur du paquet. A droite ($t=0.5$ s), les lignes de courant traversent l'intérieur du paquet.

La figure 4.10 représente l'évolution instationnaire du paquet de particules. Au début de la chute, le paquet commence à s'ouvrir avec comme conséquence la perte de particules dans son sillage. Lorsque la perte de particules devient trop importante, le fluide arrive à traverser le centre du paquet, qui commence à se scinder en deux morceaux distincts. Il est possible d'observer sur la figure 4.8 cette transition entre une situation où le fluide ne peut traverser le paquet, et le moment où il commence à le traverser et à le casser.

La figure 4.9 montre l'évolution de la vitesse du paquet. Initialement, le paquet subit une forte accélération et atteint rapidement sa vitesse maximale. Simultanément, il perd des particules (en se diluant et donc en perdant du poids), et se déforme. Il voit donc sa vitesse diminuer progressivement. Ce même comportement avait été observé par Bosse et coll. (2005).

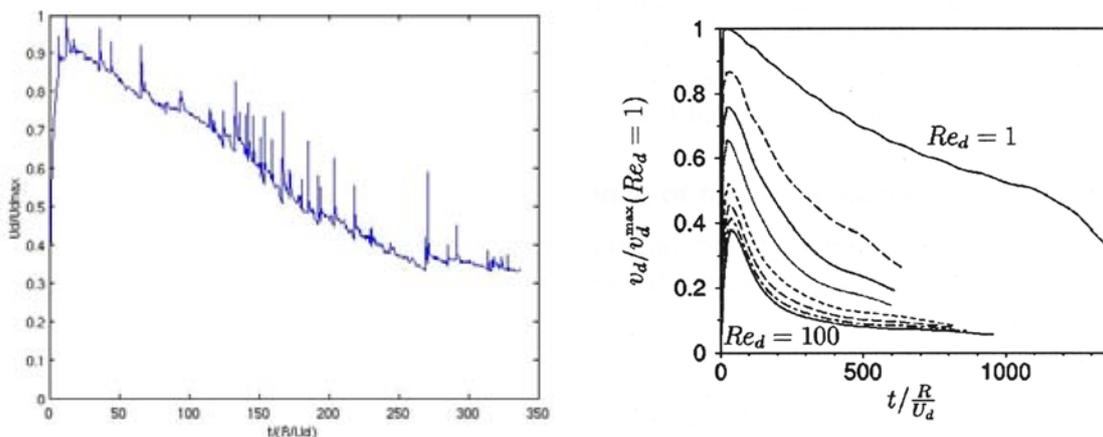


Figure 4.9 : Evolution temporelle de la vitesse du paquet. En ordonnées, vitesse du paquet normalisée par sa vitesse maximale. En abscisses, temps de chute normalisé par R/V_d . A gauche : résultats pour nos simulations. A droite : résultats de Bosse et coll. (2005), pour plusieurs valeurs du nombre de Reynolds ; leur $Re_d=1$ équivaut à notre $Re_d=0.2$ (définitions différentes du Reynolds)

5. Modèle pour de forts effets inertiels

Nous avons confirmé la validité de notre modèle pour des petits nombres de Reynolds. Pour des nombres de Reynolds plus importants, il faut prendre en compte les fortes variations de masse

volumique entre la masse volumique équivalente du paquet et l'air environnant. Soit α_p la fraction volumique en particules dans la cellule de calcul de taille V_f :

$$\alpha_p = \frac{1}{V_f} \sum_{p \in V_f} v_p \quad (4.26)$$

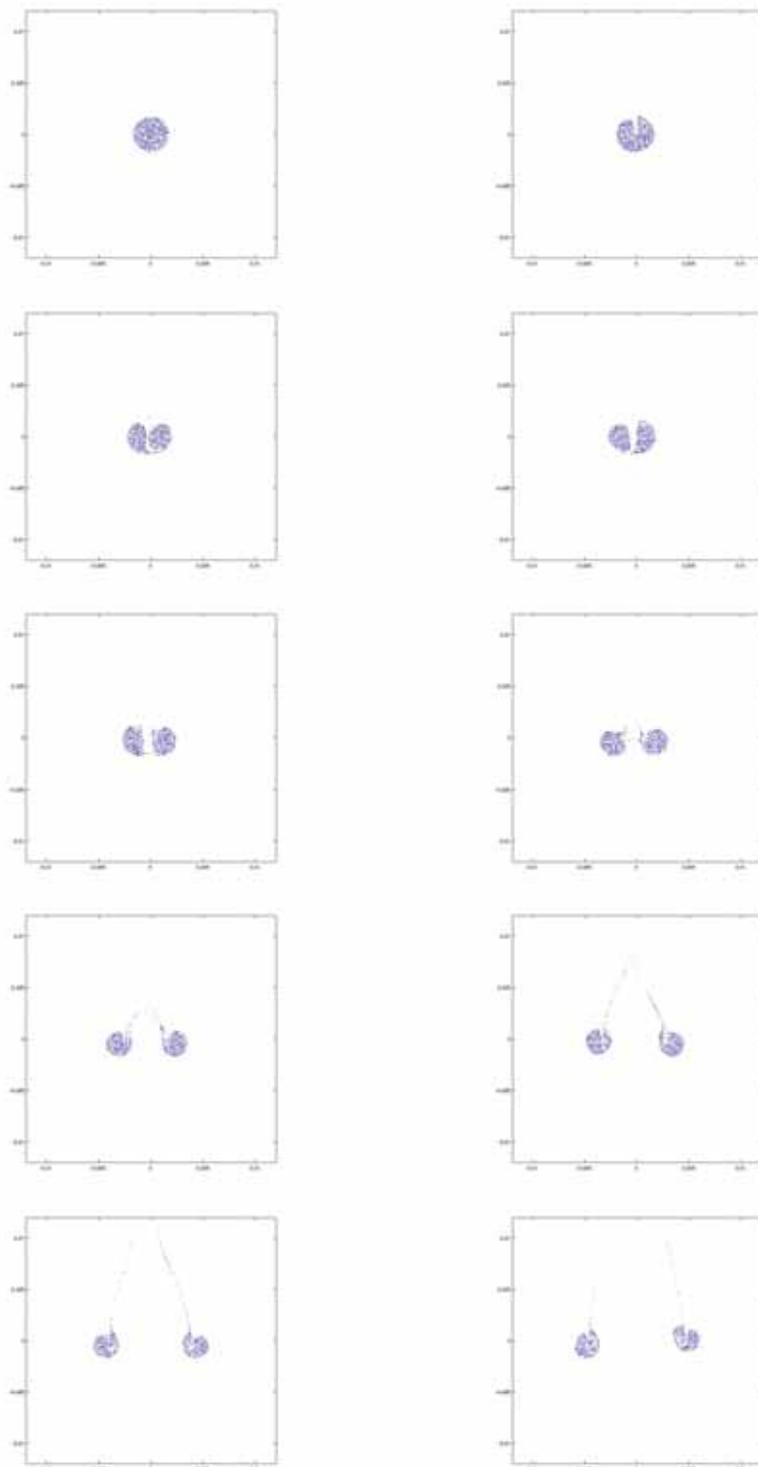


Figure 4.10 : Evolution d'un paquet de particules lors de sa chute. $Re_a=2 \cdot 10^{-1}$. L'intervalle de temps entre chaque figure est de 0.1 s. Chaque boîte est de $2 \cdot 2$ cm.

La masse volumique du fluide équivalent est donc donnée par:

$$\rho_m = (1 - \alpha_p) \rho_f + \alpha_p \rho_p = \rho_f + \alpha_p (\rho_p - \rho_f) \quad (4.27)$$

D'après la définition de α_p , le terme de couplage devient:

$$\bar{\Phi}_s(\vec{r}, t) = \alpha_p (\rho_p - \rho_f) \vec{g} + \alpha_p \rho_f \frac{D\langle \vec{U} \rangle}{Dt} - \frac{1}{v_f} \sum_{p \in v_f} v_p \rho_p \frac{d\vec{V}_p}{dt} \quad (4.28)$$

En remplaçant 4.28 dans 4.23, puis se servant de 4.26 et 4.27, on aboutit aux systèmes d'équations suivant pour le mouvement du fluide (Climent, 2007):

$$\bar{\nabla} \langle \vec{U} \rangle = 0 \quad (4.29)$$

$$\left[\frac{\partial \langle \vec{U} \rangle}{\partial t} + \langle \vec{U} \rangle \bar{\nabla} \langle \vec{U} \rangle \right] = \frac{1}{\rho_m} \cdot \left\{ \bar{\Phi}_m(\vec{r}, t) - \bar{\nabla} p + \rho_m \vec{g} + \bar{\nabla} \left[\mu_{\text{eff}} \left(\bar{\nabla} \langle \vec{U} \rangle + \bar{\nabla}^T \langle \vec{U} \rangle \right) \right] \right\} \quad (4.30)$$

$$\bar{\Phi}_m(\vec{r}, t) = \frac{1}{v_f} \sum_{p \in v_f} \left[\rho_p v_p \left(\frac{D\vec{U}}{Dt} - \frac{d\vec{V}_p}{dt} \right) \right] \quad (4.31)$$

Il est intéressant de noter que l'équation de continuité est la même que celle pour un fluide à masse volumique constante. Ceci peut paraître surprenant au premier abord mais c'est juste pleinement dans le cas que nous étudions. En effet, chacune des particules constituant le paquet est caractérisée par un nombre de Stokes très petit $St_p \ll 1$. Elles suivent donc l'écoulement assurant la relation $D\rho_m/Dt=0$. Il faut noter que le terme du gradient de pression peut également s'exprimer :

$$-\frac{1}{\rho_m} \bar{\nabla} p = -\bar{\nabla} \frac{p}{\rho_m} + \frac{p}{\rho_m^2} \bar{\nabla} \rho_m \quad (4.32)$$

Lorsqu'il y a un fort gradient de concentration en particules, le terme du gradient de masse volumique du mélange ne peut plus être négligé. Il a donc été nécessaire de modifier certaines sous-routines du code existant pour l'adapter aux équations 4.29 à 4.31 (méthode VOF, de l'anglais *Volume Of Fluid*). Ce travail nécessitant une durée importante, il a été confié à un post-doctorant (Vincent SARROT) au Laboratoire de Génie Chimique.

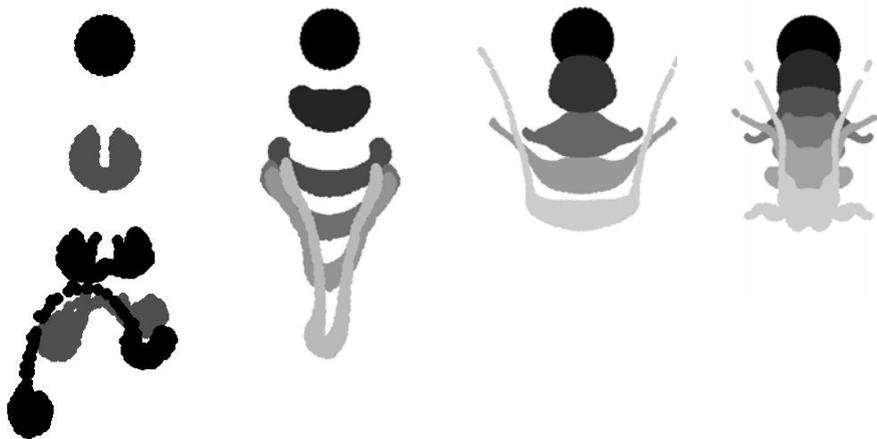


Figure 4.11 : Evolution temporelle du paquet de particules pour des concentrations en particule croissantes correspondant à $Re_d=1.5$, $Re_d=2.7$, $Re_d=5.7$, $Re_d=8.4$ de gauche à droite.

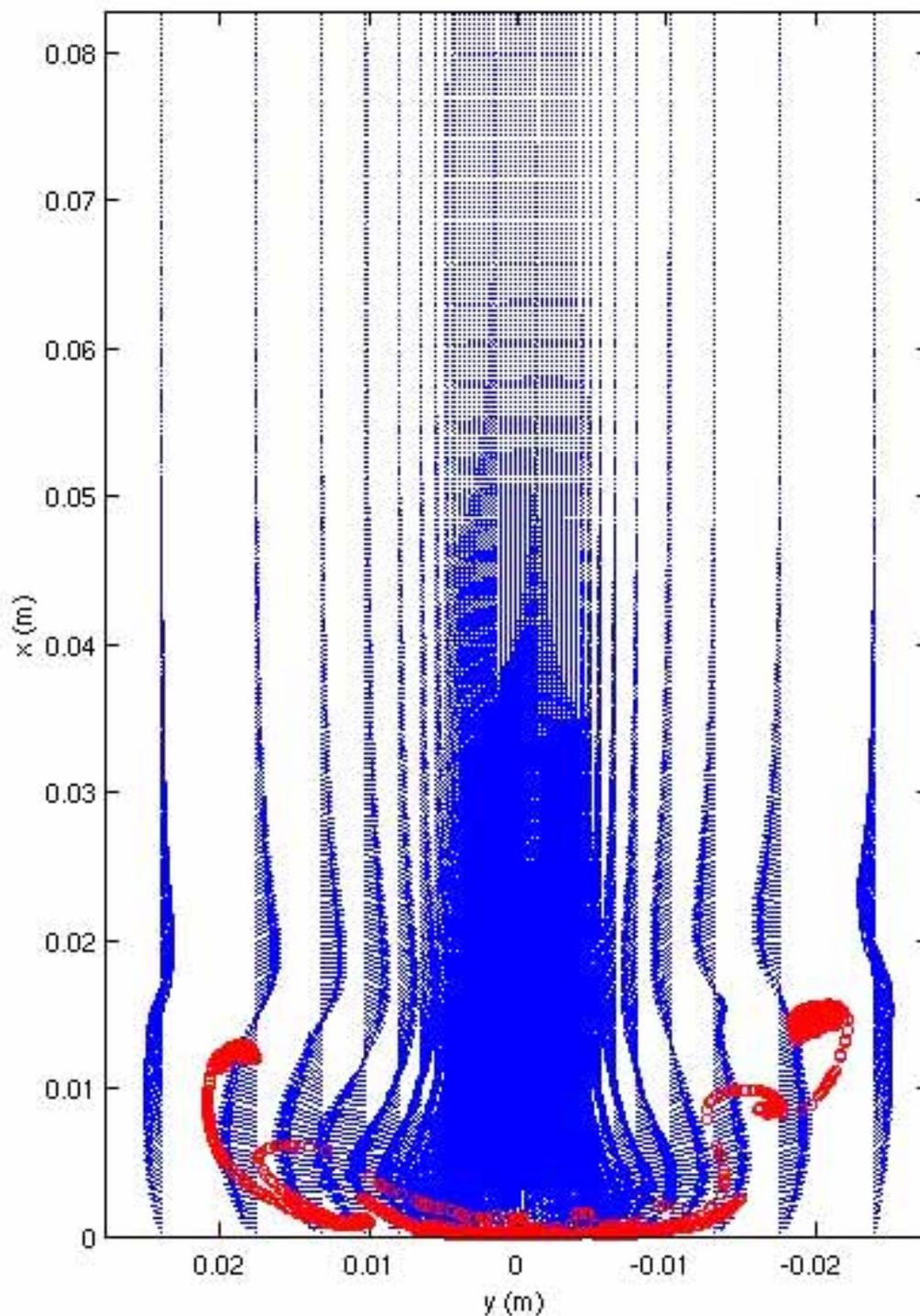


Figure 4.12 : Impact d'un paquet de particules contre une surface solide ($Re_d=2\cdot 10^4$, $Re_p=2\cdot 10^4$, $Fr=9.76$, $St=2\cdot 10^{-1}$)

A l'heure actuelle, le nouveau modèle a été de nouveau validé en simulant en 3D la chute d'un paquet de particules pour un nombre de Reynolds faible ou modéré. La figure 4.11 montre un exemple de l'évolution du paquet de particules pour des taux de présence (concentrations en particules) différents.

Bien que la méthode soit encore en cours de développement, nous tenons à insister vivement sur l'intérêt de cette approche. La possibilité d'avoir des informations difficilement mesurables, telles que la contrainte appliquée par le fluide sur les particules, et la possibilité de faire varier aisément un grand nombre de paramètres, fait de la simulation numérique une méthodologie très attractive pour l'étude de la mise en suspension de particules ultrafines.

L'intérêt d'une telle approche peut être apprécié en observant la figure 4.12, qui montre l'impact d'un paquet de particules contre une surface solide (maillage de la figure 4.2). Bien que les résultats doivent être pris avec précaution (ces résultats ont été obtenus par la méthode utilisée initialement, c'est-à-dire sans la méthode VOF, elle ne prend donc pas en compte les forts gradients de masse volumique), ils permettent d'avoir une illustration des résultats que l'on envisage d'obtenir. Ainsi, il est possible d'observer les jets d'air qui se génèrent en proche paroi lors de l'impact du paquet contre une surface plane. Ces jets d'air contribuent à la mise en suspension des agglomérats, voire à leur rupture. Une fois les particules isolées, elles peuvent rester longtemps en suspension, car les vitesses limites de chutes des particules isolées micrométriques sont très faibles ($3.5 \cdot 10^{-5}$ m/s pour une particule de $1 \mu\text{m}$ et $\rho_p = 1\,000 \text{ kg/m}^3$). Par ailleurs, les boucles de recirculation d'air qui sont générés lors de la chute contribuent à la diffusion hydrodynamique de celles-ci. La prédiction numérique des gradients de vitesses proche de la surface d'impact (ou lors de la chute) permettrait d'estimer la contrainte hydrodynamique subie par les particules et donc la possibilité ou non d'une rupture des agglomérats nanostructurés.

6. Conclusion

Nous avons adapté le code JADIM, développé à l'Institut de Mécanique de Fluides de Toulouse, pour modéliser la chute d'un paquet de particules dans un fluide au repos. Ce code utilise une approche Euléro-Lagrangienne, dans laquelle la trajectoire de chaque particule est suivie grâce à un bilan des forces. Le mouvement du fluide est obtenu par résolution directe des équations de continuité et de Navier-Stokes, auxquelles un terme source prenant en compte les interactions particule-fluide a été ajouté. Ce code a été validé pour le cas des petits nombres de Reynolds, correspondant à la chute des particules dans un fluide visqueux, puis modifié pour l'adapter au cas l'inertie du paquet devient importante.

En ce qui concerne le comportement du paquet de particules à petit nombre de Reynolds, nous avons constaté le détachement de particules dans son sillage. Ce détachement conduit à terme à la déstabilisation, puis le paquet finit par se scinder.

Comme perspectives, nous pouvons proposer l'extension et la modification du code en vue de s'approcher progressivement du comportement des poudres nanostructurées :

- Extension du code vers des nombres de Reynolds plus élevés.
- Considération des interactions interparticulaires. Ces termes ne sont pas négligeables car les poudres nanostructurées sont très cohésives et que la concentration volumique en particules dans un paquet est élevée.
- Prise en compte de la polydispersité de la poudre. Il s'agit sans doute de la modification la moins contraignante. En effet, le grand avantage de considérer individuellement chaque particule consiste en la possibilité de spécifier des propriétés physiques différentes pour chaque particule. L'étude des poudres polydispersées ou d'un mélange de deux populations différentes (mélange de poudres de nature distincte) n'implique donc aucun développement numérique supplémentaire.

La poursuite du travail dans cette direction devrait aboutir à la connaissance des contraintes hydrodynamiques exercées par l'air sur les agglomérats nanostructurés qui constituent la poudre, et donc à la prédiction de la rupture de ces agglomérats. Par ailleurs, la formation d'écoulements à grande échelle, porteurs des agglomérats nanostructurés et des nanoparticules libérées vers des endroits éloignés du point de mise en suspension, pourrait être aussi prédite par cette même technique.

Conclusion générale

Les nanoparticules (ou particules ultrafines) ont une taille inférieure à 100 nm dans les trois directions de l'espace. Cette petite taille leur confère un grand rapport surface-volume, qui est à l'origine de nouvelles propriétés mécaniques, électriques, optiques, magnétiques, thermodynamiques et chimiques des nanoparticules. Elles trouvent donc des nombreuses applications dans les domaines de l'électronique, la catalyse, les matériaux, la pharmacie, et bien d'autres.

Ce vaste domaine d'applications, a conduit à une croissance considérable des procédés de production de nanoparticules. Des questions se posent alors à propos des risques pour l'homme et pour l'environnement associés à la production, à la manipulation et à l'usage des nanoparticules. A l'heure actuelle, il existe peu d'études analysant les effets des nanoparticules sur l'homme. Cependant, les études *in vivo* (chez l'animal) et *in vitro* existant montrent une toxicité des nanoparticules plus élevée que celle des particules de taille supérieure. Il est donc nécessaire d'évaluer l'exposition potentielle aux nanoparticules dans les milieux professionnels. Pour cette évaluation, il est nécessaire de disposer d'outils métrologiques capables de caractériser en termes de concentration, distribution de taille et structure cette exposition. Parmi ces appareils, l'Impacteur Electrique à Basse Pression (ELPI) se révèle comme extrêmement utile, puisqu'il permet de déterminer en continu et en temps réel la distribution de taille et la concentration des aérosols (suspensions de particules dans l'air) ultrafins.

L'exposition aux nanoparticules peut être évaluée par mesure directe sur les sites industriels. Ce type d'approche, nécessaire car vraiment représentative des niveaux d'exposition professionnels, ne permet pas de comprendre les mécanismes menant à une mise en suspension des particules ultrafines ou des agglomérats nanostructurés formés par ces dernières. Il est donc préférable d'utiliser un test avec des conditions calibrées, où la variation des paramètres opératoires permet de tirer des informations sur l'influence du paramètre modifié sur la mise en suspension. Le choix du test est réalisé en fonction du type de contrainte que l'on veut reproduire. Nous avons décidé d'utiliser un test de *nanopoussièrage* utilisant comme contrainte la chute d'une poudre nanostructurée. Cette chute est représentative des procédés de vidange de silos et des sachets et des déversements, volontaires ou accidentels, que l'on peut trouver dans les procédés de production et d'utilisation de nanopoudres.

A l'heure actuelle, il n'existe aucun test de chute adapté au cas des poudres nanostructurées. D'une part car ils n'utilisent pas des outils métrologiques adaptés. D'autre part, car ils ont en général des dimensions faibles, ce qui peut être une source d'erreur à cause des effets de paroi. Par ailleurs, le besoin de réduire l'exposition du manipulateur aux nanoparticules en suspension implique la nécessité d'utiliser une installation avec une méthode de nettoyage adaptée. Nous avons donc procédé à la conception d'un test de *nanopoussièrage*, en nous inspirant des tests de *dustiness* existant, et en réalisant les modifications nécessaires pour l'adapter à l'étude des poudres nanostructurées. Dans un deuxième temps, les sources possibles d'erreur ont été évaluées. Il s'agit des pertes en particules lors du prélèvement et de la rupture des agglomérats nanostructurés à l'intérieur du tuyau de prélèvement et de l'appareil de mesure. Cette analyse nous indique qu'il existe une perte d'environ 30 % des particules les plus grosses mesurées par l'ELPI lors du prélèvement. La détection de nanoparticules libérées par fracture des agglomérats nanostructurés au sein même de l'ELPI est également possible, lorsque l'aérosol original a une concentration considérable en particules de $d_a \sim 480$ nm (6^{ème} étage de l'ELPI). Ces deux sources d'erreur ont été prises en compte lors des analyses des résultats expérimentaux.

Le test de *nanopoussièrage* a été utilisé pour étudier le comportement de trois poudres nanostructurées différentes : SiO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 . Ces poudres ont été choisies en raison de leur production élevée à l'échelle industrielle, de leur différence de structure de leurs agglomérats et de leur faible toxicité, ainsi que pour être des poudres non explosives et non inflammables. La caractérisation de leurs principales propriétés a été réalisée avant de les tester dans notre installation expérimentale.

Le test de *nanopoussièrage* a été utilisé pour mener trois types d'expériences différentes. Dans un premier temps, la visualisation de la chute des poudres nanostructurées a été réalisée à l'aide d'une

caméra rapide. Cette visualisation nous a permis de constater des différences entre les trois poudres. Dans un deuxième temps, nous avons procédé à la caractérisation des aérosols émis par les trois poudres à l'aide de l'ELPI. Dans tous les cas, on retrouve des aérosols avec une distribution de taille bimodal. Un des pics de cette distribution de taille correspond aux agglomérats micrométriques nanostructurés déjà présents dans la poudre et qui sont mis en suspension. L'intensité de cette mise en suspension est fortement influencée par les paramètres opératoires (hauteur de chute et masse déversée). L'autre pic de la distribution de taille correspond à la libération d'agrégats nanométriques, dont l'existence a été confirmée par des observations au Microscope Electronique à Balayage des particules déposées sur les plateaux de collecte de l'ELPI. La libération d'agrégats nanométriques n'est pas influencée par la hauteur de la chute, bien qu'il y ait un effet de la masse déversée. La structure de la poudre reste néanmoins un paramètre prépondérant, l'alumine étant la particule qui a une moindre résistance à la traction et une propension beaucoup plus importante à émettre des particules ultrafines.

Dans un troisième temps, nous avons procédé à la description de la structure des agglomérats de SiO_2 , par traitement d'images obtenues au Microscope Electronique à Balayage. Les agglomérats de silice ont une structure fractale à deux niveaux, avec des agrégats de 100 nm à 1 μm assez ouverts ($D_f \approx 1.9$), qui sont eux-mêmes agglomérés d'une façon plus compacte ($D_f \approx 2.5$). Ce type de structure a été précédemment trouvé par Kim et coll. (2006) pour les suies de combustion, produites comme le SiO_2 dans une flamme. Il semble alors qu'il existe une relation entre le procédé de production des nanoparticules et la structure de la poudre, laquelle détermine la libération des particules ultrafines lors du déversement de la poudre.

Procédé \Rightarrow Structure \Rightarrow Libération d'ultrafines

Le mécanisme causant la rupture des agglomérats et la mise en suspension des agrégats ultrafins reste toutefois inconnu. Deux types d'approche peuvent être entamées. La première consiste à élargir l'étude expérimentale vers d'autres poudres, avec un nombre élevé de conditions opératoires différentes. Une deuxième approche est de proposer un modèle physique capable de décrire avec précision la chute des poudres nanostructurées. Ce type d'approche permettrait de connaître la contrainte hydrodynamique exercée par l'air sur les agglomérats et l'énergie cinétique des agglomérats au moment de l'impact. Il serait possible alors de déterminer le mécanisme de rupture des agglomérats, en comparant ces deux paramètres avec la résistance à la traction des agglomérats. De plus, une telle approche permettrait de connaître l'écoulement d'air généré par la chute de la poudre, ainsi que le nombre et l'intensité des tourbillons d'air générés, tourbillons qui peuvent ensuite être porteurs des particules mises en suspension vers des endroits éloignés du point d'émission des aérosols.

Cette approche numérique a été abordée à l'aide du code JADIM, développé à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse. Ce code utilise un modèle Euléro-Lagrangien, dans lequel le mouvement du fluide est déterminé par résolution directe des équations de Navier-Stokes, tandis que le mouvement des particules est déterminé par suivi de la trajectoire de chacune d'elles, à partir d'un bilan des forces exercées. Le modèle utilisé permet de reproduire la chute d'un paquet dilué de particules dans un fluide visqueux initialement au repos. Même dans ce cas, il existe une perte en particules, qui se détachent du sillage du paquet. Cette perte en particules conduit à terme à la déstabilisation du paquet.

L'ensemble du travail réalisé fournit donc des premiers éléments de base pour la suite de l'étude de l'émission d'aérosols ultrafins lors de la manipulation de poudres nanostructurées. Il permet, par son caractère pionnier et multidisciplinaire -relevant en même temps des aspects du Génie des Procédés (et plus concrètement de la technologie des poudres), de la physique et la caractérisation d'aérosols et de la mécanique des fluides- d'établir des nouvelles voies de recherche, à plusieurs niveaux.

Sur le plan fondamental, il est nécessaire de comprendre le mécanisme de libération des ultrafines. Une possibilité serait de concevoir des tests permettant d'isoler les mécanismes de mise en

suspensions : chute dans l'air, impact contre la surface. Ce découplage des phénomènes devrait conduire à une meilleure compréhension de l'influence des paramètres opératoires.

L'utilisation de ces tests implique l'utilisation d'outils métrologiques adaptés. Parmi les appareils existant, l'ELPI reste un outil à privilégier. Il est néanmoins intéressant de se poser des questions sur son application dans le cas des particules *non-idéales*. Dans le cas des fractales, il serait intéressant de trouver un modèle pour traiter les données brutes de l'ELPI dans le cas des fractals à plusieurs niveaux, comme le SiO₂. Dans le cas des particules fibreuses ou allongées et des nanotubes, on peut se poser aussi la question sur la signification des résultats fournis par l'ELPI. Il devient donc nécessaire d'établir des nouveaux modèles applicables pour ce type de particules. Finalement, l'interprétation du croisement des données fournis par différents appareils de mesure (ELPI+SMPS, ELPI+CNC) mérite d'être abordée.

Une deuxième possibilité pour améliorer la compréhension du mécanisme de libération des ultrafines est de continuer dans le développement du modèle numérique. L'extension de ce modèle doit être réalisée en faisant les modifications nécessaires pour augmenter progressivement l'inertie du paquet des particules, afin de s'approcher du cas réel de la poudre nanostructurée. La prise en compte des forces d'interaction entre les particules, actuellement négligées, doit être effectuée.

D'autre part, le lien procédé-structure mérite d'être abordé avec attention. La maîtrise de l'influence des paramètres opératoires du procédé sur la structure finale des agglomérats, pourrait conduire à terme à la conception et optimisation des procédés visant à réduire l'exposition des employés et des manipulateurs. Le concept « libération d'ultrafines » pourrait être donc un critère d'optimisation du procédé, au même niveau que le coût de production ou les effets environnementaux.

Finalement, sur le plan pratique nous disposons d'un outil simple prêt à tester un grand nombre et variété de poudres nanostructurées. Ceci permettrait d'établir une échelle de *nanopoussierage*.

Nomenclature

A	constante de Hamaker	J
A ₀	section transversale	m ²
AR	angle de repos	-
a	rayon de particule	m
B	mobilité	s/kg
b	largeur	m
C _C	coefficient de correction de Cunningham	-
C _D	coefficient de traînée	-
c	concentration en masse	kg/m ³
c _i	concentration molaire de l'espèce i	mol/m ³
c _w	hauteur du tas	m
D	coefficient de diffusion	m ² /s
D _f	dimension fractale	-
d	dimension	m
d _a	diamètre aérodynamique	m
d _b	diamètre de mobilité équivalente	m
d _d	diamètre du paquet de particules	m
d _e	diamètre de masse équivalente	m
d _j	diamètre de l'orifice	m
d _{molec}	diamètre moléculaire	m
d _o	diamètre d'orifice	m
d _p	diamètre de particule	m
d _{pp}	diamètre des particules primaires	m
d _t	diamètre du tuyau	m
d _s	diamètre de Stokes	m
d _v	diamètre de volume équivalent	m
d _w	diamètre des fibres	m
d ₅₀	diamètre de coupure, diamètre médian	m
E	champ électrique	N/C
E ^D	efficacité de collecte par diffusion	-
E ^{IM}	efficacité de collecte par charge image	-
E ^P	efficacité de collecte primaire	-
E ^{SC}	efficacité de collecte par charge d'espace	-
E ^T	efficacité de collecte globale	-
E _{ch}	efficacité de charge	-
Ē _k	énergie cinétique par unité de volume	J
E _i	efficacité de collecte de l'étage i	-
e	charge de l'électron	1.60·10 ⁻¹⁹ C
F	constante de Faraday	96.5 C/mol
\dot{F}	flux massique	kg/(m ² s)
F _{agg-agg}	forces d'interaction entre les agglomérats	N
F _{pp}	force interparticulaire	N
F _a	nombre de Fracture	-
F _r	nombre de Froude	-
G	énergie libre de Gibbs	J
g	pesanteur	9.80 m/s ²
g(r)	fonction de corrélation spatiale de la densité	-
H	hauteur de l'enceinte	m
h	hauteur de la chute	m
%H ₂ O	humidité de l'air	-
I	courant électrique	A

Nomenclature

I'	courant électrique corrigé	A
J	vitesse de nucléation	part/m ³ s
K_{MES}	fraction mise en suspension	-
Kn	nombre de Knudsen	-
k_B	constante de Boltzmann	$1.38 \cdot 10^{-23}$ J/atom·K
k_i	noyau (<i>kernel</i>) de l'étage i	-
L	longueur, épaisseur	m
M	concentration en masse	kg/m ³
m	masse	kg
\dot{m}	débit massique	kg/s
N	concentration en nombre, concentration molaire	part/m ³ , mol/m ³
N_{PP}	nombre de particules primaires dans le milieu	-
n	nombre de charges électriques élémentaires	-
n^*	nombre d'unités de croissance dans l'agrégat cinétique	-
n_o	nombre d'orifices	-
n_p	nombre de particules	-
\tilde{n}_p	nombre de particules simulées	-
n_{pp}	nombre des particules primaires	-
P	pénétration	-
Pe	nombre de Peclet	-
p	pression, pression partielle	Pa
p_{in}	pression d'entrée	Pa
p_0	pression de saturation	Pa
p_s	pression de vapeur, pression de sursaturation	Pa
Q	débit	m ³ /s
Q_{in}	débit d'entrée	m ³ /s
q	vecteur d'onde de diffusion	m ⁻¹
R	rayon	m
R_G	constante des gaz parfaits	8.31 J/mol·K
R_g	rayon de giration	m
Re_d	nombre de Reynolds d'un paquet de particules	-
Re_p	nombre de Reynolds d'une particule	-
r	distance	m
r_{cm}	position du centre de gravité	m
r_p	position de la particule	m
r_{Stern+}	épaisseur de la couche de Stern	m
S	sursaturation	-
$S(q)$	facteur de structure	-
S_{BET}	surface spécifique	m ² /kg
S_{molec}	surface occupée par une molécule de gaz	m ²
Sh	nombre de Sherwood	-
St	nombre de Stokes	-
T	température	K
T_m	température de fusion	K
t	temps	s
U	vitesse du gaz	m/s
u_b	vitesse du tapis	m
V	potentiel électrique	V
V_{agg}	vitesse de l'agglomérat	m/s
V_d	vitesse de chute d'un paquet de particules	m/s
V_{lim}	vitesse limite de chute	m/s

V_m	volume molaire	m^3/mol
V_p	vitesse des particules	m/s
V_0	vitesse initiale des particules	m/s
v	volume	m^3
v_f	volume du fluide	m^3
v_m	volume de gaz adsorbé à la monocouche	m^3
v_p	volume de la particule	m^3
\hat{v}_{pores}	volume spécifique des pores	m^3/kg
x	fraction massique	-
\bar{x}_i	valeur moyenne de la concentration en nombre sur l'étage i	$part/m^3$
x_{rms}	déplacement quadratique moyen	m
Z	mobilité électrique	$m^2/V \cdot s$

Simboles grecques

α	solidité	-
α_p	fraction volumique de la phase dispersée	-
γ	tension superficielle	N/m
ϵ_{agg}	porosité de l'agglomérat	-
ϵ_b	porosité du lit, taux de vide d'un paquet de particules	-
ϵ_r	constante diélectrique relative du milieu	$C^2/N \cdot m^2$
ϵ_s	taux de solide	-
ϵ_T	porosité totale	-
ϵ_t	taux de dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente	m^2/s^3
ϵ_0	constante diélectrique du vide	$8.85 \cdot 10^{-12} C^2/N \cdot m^2$
ζ	issu aléatoire	-
η_{aspi}	efficacité d'aspiration	-
η_{coude}	efficacité de transport (terme de pertes par déposition inertielle dans des coudes)	-
η_{diff}	efficacité de transport (terme de pertes par diffusion)	-
η_{sample}	efficacité de prélèvement	-
$\eta_{séd}$	efficacité de transport (terme de pertes par sédimentation)	-
η_{trans}	efficacité de transport	-
θ	angle	-
λ	longueur d'onde du faisceau lumineux	m
λ_g	libre parcours moyen des molécules de gaz	m
λ_t	échelle minimale de turbulence déterminée par simulation	m
μ_{eff}	viscosité effective	$Pa \cdot s$
μ_g	viscosité du gaz	$Pa \cdot s$
ν_g	viscosité cinématique du gaz	m^2/s
ξ	distance caractéristique	m
Q_{agg}	masse volumique de l'agglomérat	kg/m^3
Q_b	densité de la poudre	kg/m^3
Q_{eff}	masse volumique apparente	kg/m^3
Q_f	masse volumique du fluide	kg/m^3
Q_m	masse volumique du mélange	kg/m^3
Q_p	masse volumique de la particule	kg/m^3
Q_{pp}	masse volumique des particules primaires	kg/m^3
$Q(r)$	densité de l'agglomérat à la distance r de son centre de gravité	-
Q_0	masse volumique standard	$1\ 000\ kg/m^3$
σ_g	écart type de la distribution de taille	m
σ_i	écart type de la concentration en nombre dans l'étage i	$part/m^3$

Nomenclature

σ_t	résistance à la traction des agglomérats	N/m ²
τ_p	temps de relaxation de la particule	s
Φ_s	terme source	N/m ³
ϕ_A	énergie d'attraction	J
ϕ_R	énergie de répulsion	J
ϕ_T	énergie totale d'interaction	J
χ	facteur de forme dynamique	-
ψ	potentiel électrique	V
ψ_0	potentiel électrique de surface	V
Ω	vorticité	s ⁻¹

Références bibliographiques

- AFSSET. *Les nanomatériaux. Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (2006)
- Aitken, R.J., Creely, K.S., Tran, C.L. *Nanoparticles : An occupational hygiene review*. Research Report 274. Health & Safety Executive (2004)
- Baltensperger, U., Weingartner, E., Burtscher, H., Keskinen, J. *Dynamic Mass and Surface Area Measurements*. Dans Baron, P.A., et Willeke, K. (editors), *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications (2nd Ed.)* John-Wiley & Sons (2001)
- Baron, P.A., Willeke, K. *Aerosol Fundamentals*. Dans Baron, P.A., et Willeke, K. (editors), *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications (2nd Ed.)* John-Wiley & Sons (2001)
- Baron, P.A., Sorensen, C.M., Brockmann, J.E. *Nonspherical Particle Measurements : Shape Factors, Fractals, and Fibers*. Dans Baron, P.A., et Willeke, K. (editors), *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications (2nd Ed.)* John-Wiley & Sons (2001)
- Baron, P.A., Maynard, A.D., Foley, M. *Evaluation of Aerosol Release During the Handling of Unrefined Single Walled Carbon Nanotube Material*. NIOSH DART-02-191 (2003)
- Bergström, L. *Hamaker constants of inorganic materials*. *Advances in Colloid and Interface Science* 70, 125-169 (1997)
- Bermudez, E., Mangum, J.B., Wong, B.A., Asgharian, B., Hext, P.M., Warheit, D.B., Everitt, J.I. *Pulmonary Responses of Mice, Rats, and Hamsters to Subchronic Inhalation of Ultrafine Titanium Dioxide Particles*. *Toxicological Sciences* 77, 347-357 (2004)
- Bosse, T., Kleiser, L., Härtel, C., Meiburg, E. *Numerical simulation of finite Reynolds number suspension drops settling under gravity*. *Physics of Fluids* 17, 037101 (2005)
- Borckmann, J.E. *Sampling and Transport of Aerosols*. Dans Baron, P.A., et Willeke, K. (editors), *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications (2nd Ed.)* John-Wiley & Sons (2001)
- Brower, D.H., Gijbbers, J.H.J., Lurvink, M.W.M. *Personal Exposure to Ultrafine Particles in the Workplac : Exploring Sampling Techniques and Strategies*. *Annals of Occupational Hygiene* 48, 439-453 (2004)
- Burtscher, H. *Novel Instrumentation for the Characterization of Ultrafine Particles*. *Journal of Aerosol Medicine* 15, 149-160 (2002)
- Burtscher, H. *Physical characterization of particulate emissions from diesel engines : a review*. *Journal of Aerosol Science* 36, 896-932 (2005)
- Cao, G. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, properties & Applications*. Imperial College Press (2004)
- Çengel, Y.A., Cimbala, J.M. *Mecánica de Fluidos. Fundamentos y Aplicaciones*. Mc Graw-Hill (2006). [Traduction de *Fluid Mechanics. Fundamentals and Applications*. McGraw-Hill (2004)]
- Charpin, J., Rasneur, B. *Mesure des surfaces spécifiques [PE 1 045]*. Dans *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques* (1982)
- Chapra, S.C., Canale, R.P. *Métodos numéricos para ingenieros. 4^a ed.* Mc Graw-Hill (2003). [Traduction de *Numerical Methods for Engineers : With Software and Programming Applications. 3rd Ed.* McGraw-Hill (2002)]

Références bibliographiques

- Cheng, L. *Formation of Airborne – Respirable Dust at Belt Conveyor Transfer Points*. American Industrial Hygiene Association Journal 34, 540-546 (1973)
- Cheng, Y-S. *Condensation Detection and Diffusion Size Separation Techniques*. Dans Baron, P.A., et Willeke, K. (editors), *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications (2nd Ed.)* John-Wiley & Sons (2001)
- Cheng, Y.S., Yeh, H.C. *Theory of a screen-type diffusion battery*. Journal of Aerosol Science, 11, 313-320 (1980)
- Climent, E. *Interactions dans les écoulements à phase dispersée : des méthodes de simulation à l'analyse physique*. Mémoire HDR, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007)
- Climent, E., Magnaudet, J. *Dynamics of a two-dimensional upflowing mixing layer seeded with bubbles : Bubble dispersion and effect on two-way coupling*. Physics of Fluids. 18, 103304 (2006)
- Cooper, P., Arnold, P.C. *Air Entrainment and Dust Generation from a Falling Stream of Bulk Material*. KONA 13, 125-134 (1995)
- Costa, P. *Nanomatériaux. Structure et élaboration*. [M 4 026]. Dans *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques* (2001a)
- Costa, P. *Nanomatériaux. Propriétés et applications*. [M 4 027]. Dans *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques* (2001b)
- Cowherd, C.,jr., Grelinger, M.A., Englehart, P.J., Kent, R.F., Wong, K.F. *An Apparatus and Methodology for Predicting the Dustiness of Materials*. American Industrial Hygiene Association Journal 50, 123-130 (1989)
- Crowe, C., Sommerfeld, M., Tsuji, Y. *Multiphase Flows with Droplets and Particles*. CRC Press (1998)
- Date, A.A., Patravale, V.B. *Current strategies for engineering drug nanoparticles*. Current Opinion in Colloid & Interface Science 9, 222-235 (2004)
- Davies, C.N. *The entry of aerosols into sampling tubes and heads*. Journal of Physics D 1, 921-932 (1968)
- DEFRA. *A scoping study to identify gaps in environmental regulation for the products and applications of nanotechnologies*. Department for Environmental Food and Rural Affaires (2006)
- Degussa. *Basic Characteristics of AEROSIL*. Technical Bulletin Pigments, 11 (1997)
- Dekati Ltd. *ELPI User Manual. Version 3.20* (2003)
- Developpement & Conseil. *Etude prospective sur les nanomatériaux*. (2004)
- Dhaubhadel, R., Pierce, F., Chakrabarti, A., Sorensen, C.M. *Hybrid superaggregate morphology as a result of aggregation in a cluster-dense aerosol*. Physical Review E 73, 011404 (2006)
- Donaldson, K., Beswick, P.H., Gilmour, P.S. *Free radical activity associated with the surface of particles : A unifying factor n determining biological activity ?* Toxicological Letters 88, 293-298 (1996)
- Donaldson, K., Tran, C.L. *Inflammation Caused By Particles And Fibers*. Inhalation Toxicology 14, 5 – 27 (2002)
- Ehrburger-Dolle, F. *Fractal Characteristics of Silica Surfaces and Aggregates*. Dans Legrand, A.P. *The Surface Properties of Silicas*. John Wiley & Sons (1998)

- Ferin, J., Oberdörster, G., Penney, D.P., Soderholm, S.C. Gelein, R., Piper, H.C. *Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles ? I. Particle clearance, translocation, morphology.* Journal of Aerosol Science 21, 381-384 (1990)
- Fierz, M., Scherrer, L., Burtscher, H. *Real-time measurement of aerosol size distributions with an electrical diffusion battery.* Journal of Aerosol Science 33, 1049-1060 (2002)
- Fisher, J., Egerton, T.A. *Titanium compounds, inorganic.* Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical (4th Ed.) John-Wiley & Sons (2001)
- Flagan, R.C. *Electrical Techniques.* Dans Baron, P.A., et Willeke, K. (editors), *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications (2nd Ed.)* John-Wiley & Sons (2001)
- Flörke, O.W., Graetsch, H.A., Benda, F.B.L., Paschen, S., Bergna, H.E., Roberts, W.O., Welsh, W.A., Chapman, D.M., Ettliger, M., Kerner, D., Maier, M., Meon, W., Schmoll, R., Gies, H., Schiffmann, D. *Silica.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH (2007)
- Friedlander, S.K. *Smoke, Dust, and Haze. Fundamentals of Aerosol Dynamics (2nd Ed.)*. Oxford University Press (2000)
- Gebhart, J. *Optical Direct-Reading Techniques : Light Intensity Systems.* Dans Baron, P.A., et Willeke, K. (editors), *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications (2nd Ed.)* John-Wiley & Sons (2001)
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. *Chemistry of the elements (2nd Ed.)*. Butterworth-Heinemann (1997)
- Grishpun, S., Willeke, K., Kalatoors, S. *A general equation for aerosol aspiration by thin-walled sampling probes in calm and moving air.* Atmospheric Environment. Part A. General Topics 27, 1459-1470 (1993)
- Hahn, H. *Gas phase synthesis of nanocrystalline materials.* NanoStructured Materials 9, 3-12 (1997)
- Hamaker, H.C. *The London-van der Waals attraction between spherical particles.* Physica IV 10, 1058-1072 (1937)
- Hamelmann, F., Schmidt, E. *Methods for Estimating the Dustiness of Industrial Powders– A review.* Kona 21, 7-18 (2003)
- Hamelmann, F., Schmidt, E. *Methods for Characterizing the Dustiness Estimation of Powders.* Chemical Engineering and Technology 27, 844-847 (2004)
- Hansen, S., Khakar, D.V., Ottino, J.M. *Dispersion of solids in nonhomogeneous viscous flows.* Chemical Engineering Science 53, 1803-1817 (1998)
- Heberlein, J.V.R., Vorshall, R.E. *Thermal Plasma Devices.* Encyclopedia of Applied Physics, Wiley-VCH (2003)
- Heitbrink, W.A. *Factors Affecting the Heubach and MRI Dustiness Tests.* American Industrial Hygiene Association Journal 51, 210-216 (1990)
- Heitbrink, W.A., Baron, P.A., Willeke, K. *An Investigation of Dust Generation by Free Falling Powders.* American Industrial Hygiene Association Journal 53, 617-624 (1992)
- Hinds, W.C. *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles.* John Wiley & Sons (1999)
- Hudson, L.K., Misra, C., Perrotta, A.J., Wefers, K., Williams, F.S. *Aluminum Oxide.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH (2002)

Références bibliographiques

- ISO. *Atmosphères des lieux de travail – Contrôle et caractérisation des erreurs de pesée des aérosols collectées*. ISO 15767 :2003(F) (2003)
- Israelachvili, J. *Intermolecular & Surface Forces (2nd Edition)*. Academic Press (1992)
- Keskinen, J., Pietarinen, K., Lehtimäki, M. *Electrical Low Pressure Impactor*. Journal of Aerosol Science 23, 353-360 (1992)
- Kim, W., Sorensen, C.M., Fry, D., Chakrabarty, A. *Soot aggregates, superaggregates and gel-like networks in laminar diffusion flames*. Journal of Aerosol Science 37, 386-401 (2006)
- Kinbara, A. *Sputtering*. Encyclopedia of Applied Physics, Wiley-VCH (2003)
- Kleitz, A., Boulaud, D. *Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols [R 2 360]*. Dans *Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et contrôle* (1995)
- Konrad, H., Haubold, T., Birringer, R., Gleiter, H. *Nanostructured Cu-Bi alloys prepared by co-evaporation in a continuous gas flow*. NanoStructured Materials 7, 605-610 (1996)
- Lee, K.W., Mukund, R. *Filter Collection*. Dans Baron, P.A., et Willeke, K. (editors), *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications (2nd Ed.)* John-Wiley & Sons (2001)
- Levine, I. *Fisicoquímica. 4^a ed. Vol.2*. Mc Graw-Hill (1994). [Traduction de *Physical Chemistry. 4th Ed.* McGraw-Hill (1995)]
- Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schmiz, D., Misra, C., Sempf, J., Wang, M., Oberley, T., Froines, J.R., Nel, A. *Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage*. Environmental Health Perspectives 111, 455-460 (2003)
- Li, Q., Rudolph, V., Peukert, W. *London-van der Waals adhesiveness of rough particles*. Powder technology 161, 248-255 (2006)
- Liao, Y.-C., Lin, S.-Y., Lee, S.-C., Chia, C.T. *Spherical SiGe quantum dots prepared by thermal evaporation*. Applied Physics Letters 77, 4328-4329 (2000)
- Liu, Z., Wypich, P., Cooper, P. *Dust Generation and Air Entrainment in Bulk Materials Handling – A Review*. Powder Handling & Processing 11, 421-425 (1999)
- Lundgren, D.A., Rangaraj, C.N. *A Method for the Estimation of Fugitive Dust Emission Potentials*. Powder Technology 47, 61-69 (1986)
- Luther, W. (éditeur). *Industrial application of nanomaterials - chances and risks. Technological analysis*. Futures Technologies, 54 (2004)
- Machu, G., Meile, W., Nitsche, L., Schaflinger, U. *Coalescence, torus formation and breakup of sedimenting drops : experiments and computer simulations*. Journal of Fluid Mechanics 447, 299-336 (2001)
- MacZura, G. *Aluminum Oxide (Alumina), Calcined, Tabular, and Aluminate Cements*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical (4th Ed.) John-Wiley & Sons (2003)
- Malvern Instruments. *Scirocco 2000. User manual*. (2007a)
- Malvern Instruments. *Mastersizer 2000. User manual*. (2007b)
- Marine, W., Patrone, L., Luk'yanchuk, B., Sentis, M. *Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation*. Applied Surface Science 154-155, 345-352 (2000)

- Marinelli, J., Carson, J.W. *Powders, Handling, Bulk Powders*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical (4th Ed.) John-Wiley & Sons (1996)
- Marjamäki, M., Keskinen, J. *Effect of impaction plate roughness and porosity on collection efficiency*. Journal of Aerosol Science 35, 301-308 (2004a)
- Marjamäki, M., Keskinen, J. *Estimation of the cutpoint of an impactor with porous substrates*. Journal of Aerosol Science 35, 657-663 (2004b)
- Marjamäki, M., Keskinen, J., Chen, D.R., Pui, D.Y.H. *Performance Evaluation of the Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)*. Journal of Aerosol Science 31, 249-261 (2000)
- Marjamäki, M., Lemmety, M., Keskinen, J. *ELPI Response and Data Reduction I: Response Functions*. Journal of Aerosol Science 39, 575-582 (2005)
- Marple, V.A., Olson, B.A., Rubow, K.L. *Inertial, Gravitational, Centrifugal, and Thermal Collection Techniques*. Dans Baron, P.A., et Willeke, K. (editors), *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications (2nd Ed.)* John-Wiley & Sons (2001)
- Maynard, A.D. *Nanotechnology : assessing the risks*. Nanotoday 1, 22-33 (2006)
- Maynard, A.D., Aitken, R.J. *Assessing exposure to airborne nanomaterials : Current abilities and future requirements*. Nanotoxicology 1, 26-41 (2007)
- Maynard, A., Kuempel, E.D. *Airborne nanostructured particles and occupational health*. Journal of Nanoparticle Research 7, 587-614 (2005)
- Maynard, A.D., Baron, P.A., Foley, M., Shvedova, A.A., Kisin, E.R., Castranova, V. *Exposure to carbon nanotube material : aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material*. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A 67, 87-107 (2004)
- Moisio, M. *Real Time Size Distribution Measurement of Combustion Aerosols*. Thèse de doctorat, Tampereen Teknillinen Korkeakoulu (1999)
- Müller, R.H., Keck, C.M. *Drug delivery to the brain – realization by novel drug carriers*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 4, 471-483 (2004)
- Navidi, W. *Estadística para ingenieros*. McGraw-Hill (2006). [Traduction de *Statistics for engineers and scientists*. McGraw-Hill (2004)]
- Nemmar, A., Hoylaerts, M.F., Hoet, P.H., Nemery, B. *Possible mechanisms of the cardiovascular effects of inhaled particles : Systemic translocation and prothrombic effects*. Toxicological Letters 149, 243-253 (2004)
- Nielsen, A.E. *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press Oxford (1964)
- Nitsche, J.M., Batchelor, G.K. *Break-up of a falling drop containing dispersed particles*. Journal of Fluid Mechanics 340, 161-175 (1997)
- Oberdörster, G., Ferin, J., Finkelstein, J., Wade, P., Corson, N. *Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles ? II. Lung lavage studies*. Journal of Aerosol Science 21, 384-387 (1990)
- Oberdörster, G., Ferin, J., Gelein, R., Soderholm, S.C., Finkelstein, J. *Role of the alveolar macrophage in lung injury : Studies with ultrafine particles*. Environmental Health Perspectives 97, 193-197 (1992)
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J. *Nanotoxicology : An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles*. Environmental Health Perspectives 113, 823-839 (2005)

Références bibliographiques

- Oberdörster, G., Stone, V., Donaldson, K. *Toxicology of nanoparticles : A historical perspective*. *Nanotoxicology* 1, 2-25 (2007)
- Ogata, K., Funatsu, K., Tomita, Y. *Experimental investigation of a free falling powder jet and the air entrainment*. *Powder Technology* 115, 90-95 (2001)
- Okuyama, K., Lenggoro, I.W. *Preparation of nanoparticles via spray route*. *Chemical Engineering Science* 58, 537-547 (2003)
- Panté, N., Kann, M. *Nuclear pore complex is able to transport macromolecules with diameters of ~39 nm*. *Molecular Biology of the Cell* 13, 425-434 (2002)
- Paqueton, H., Ruste, J. *Microscopie lélectronique à balayage. Principe et équipement*. [P 865v2]. Dans *Techniques de l'Ingénieur, traité Techniques d'analyse* (2001b)
- Plinke, M.A.E., Leith, D., Holstein, D.B., Boundy, M.G. *Experimental Examination of Factors that Affect Dust Generation*. *American Industrial Hygiene Association Journal* 52, 521-528 (1991)
- Plinke, M.A.E., Mau, R., Leith, D. *Experimental Examination of Factors That Affect Dust Generation by Using Heubach and MRI Testers*. *American Industrial Hygiene Association Journal* 53, 325-330 (1992)
- Plinke, M.A.E., Leith, D., Hathaway, R., Löffler, F. *Cohesion in Granular Materials*. *Bulk Solids Handling* 14, 101-106 (1994a)
- Plinke, M.A.E., Leith, D., Goodman, R.G., Löffler, F. *Particle Separation Mechanisms in Flow of Granular Material*. *Particulate Science and Technology* 12, 71-87 (1994b)
- Plinke, M.A.E., Leith, D., Boundy, M.G., Löffler, F. *Dust Generation from Handling Powders in Industry*. *American Industrial Hygiene Association* 56, 251-257 (1995)
- Pratsinis, S.E. *Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders*. *Progress in Energy and Combustion Science* 24, 197-219 (1998)
- Pratsinis, S.E., Vemury, S. *Particle formation in gases : a review*. *Powder Technology* 88, 267-273 (1996)
- Rader, D.J., O'Hern, T.J. *Optical Direct-Reading Techniques : In Situ Sensing*. Dans Baron, P.A., et Willeke, K. (editors), *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications (2nd Ed.)* John-Wiley & Sons (2001)
- Roblin, G. *Microscopie* [R 6 710]. Dans *Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle* (1998)
- Rouse, J.G., Yang, J., Ryman-Rasmussen, J.P., Barrow, A.R., Monteiro-Riviere, N.A. *Effects of mechanical flexion on the penetration of fullerene amino acid-derivatized peptide nanoparticles through skin*. *NanoLetters* 7, 155-160 (2007)
- Rumpf, H. *The strength of granules and agglomerates*. Dans Knepper, W. (Editor). *Agglomeration*. AIME Interscience (1962)
- Ryman-Rasmussen, J.P., Riviere, J.E., Monteiro-Riviere, N.A. *Penetration of intact skin by quantum dots with diverse physiochemical properties*. *Toxicological Science* 91, 159-165 (2006)
- Saenz, I., Papazoglou, E., Lee, R. *Quantitative Evaluation of Feeding Different Physical Forms of Stabilizers*. ANTEC proceedings (2001)
- Sakurai, M., Harano, Y.
- Sarigiannis, D., Peck, J.D., Kioseoglou, G., Petrou, A., Mountziaris, T.J. *Characterization of vapor-phase-grown ZnSe nanoparticles*. *Applied Physics Letters* 80, 4024-4028 (2002)

- Schmid, O., Karg, E., Hagen, D.E., Whitefield, P.D., Ferron, G.A. *On the effective density of non-spherical particles as derived from combined measurements of aerodynamic and mobility equivalent size.* Journal of Aerosol Science 38, 431-443 (2007)
- Sorensen, C.M. *Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review.* Aerosol Science and Technology 35, 648-687 (2001)
- Su, W.-C. Vincent, J.H. *Towards a general semi-empirical model for the aspiration efficiencies of aerosol samplers in perfectly calm air.* Journal of Aerosol Science 35, 1119-1134 (2004)
- Sutter, S.L., Johnston, J.W., Mishima, J. *Investigation of accident-generated aerosols: releases from free fall spills.* American Industrial Hygiene Association Journal 43, 540-543 (1982)
- Swihart, M.T. *Vapor-phase synthesis of nanoparticles.* Current Opinion in Colloid and Interface Science 8, 127-133 (2003)
- Swiler, D.R. *Pigments, Inorganic.* Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical (4th Ed.) John-Wiley & Sons (2005)
- Tooker, G.E. *Controlling Fugitive Dust Emissions in Material Handling Operations.* Bulk Solids Handling 12, 227-232 (1992)
- Trindade, T., O'Brien, P., Pickett, N.L. *Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives.* Chemistry of Materials. 13, 3843-3858 (2001)
- Tsoli, M., Kuhn, H., Brandau, W., Esche, H., Schmid, G. *Cellular uptake and toxicity of Au₅₅ clusters.* Small 1, 841-844 (2005)
- Uchiyama, T., Naruse, M. *Three-dimensional vortex simulation for particulate jet generated by free falling particles.* Chemical Engineering Science 61, 1913-1921 (2006)
- Van Gulijk, C., Schouten, J.M., Marijnissen, J.C.M., Makke, M., Moulijn, J.A. *Restriction for the ELPI in diesel particulate measurements.* Journal of Aerosol Science 32, 1117-1130 (2001)
- Van Gulijk, C., Marijnissen, J.C.M., Makke, M., Moulijn, J.A. *Oil-soaked sintered impactors for the ELPI in diesel particulate measurements.* Journal of Aerosol Science 34, 635-640 (2003)
- Van Gulijk, C., Marijnissen, J.C.M., Makke, M., Moulijn, J.A., Schmidt-Ott, A. *Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low pressure impactor: performance assessment with a model for fractal-like agglomerates.* Journal of Aerosol Science 35, 633-655 (2004)
- Virtanen, A., Marjamäki, M., Ristimäki, J., Keskinen, J. *Fine particle losses in electrical low-pressure impactor.* Journal of Aerosol Science 32, 389-401 (2001)
- Völz, H.G., Kischkewitz, J., Woditsch, P., Westerhaus, A., Griebler, W.-D., de Liedekerke, M., Buxbaum, G., Printzen, H., Mansmann, M., Råde, D., Trenczek, G., Schwarz, S., Wienand, H., Adel, J., Adrian, G., Brandt, K., Cork, W.B., Winkeler, H., Mayer, W., Schneider, K., Leitner, L., Kathrein, H., Schwab, E., Jakusch, H., Ohlinger, M., Veitech, R., Etzrodt, G., Pfaff, G., Franz, K.-D., Emmert, R., Nitta, K., Besold, R., Gaedcke, H. *Pigments, Inorganic.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH (2006)
- Waddel, W.H. *Silica, amorphous.* Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical (4th Ed.) John-Wiley & Sons (2006)
- Walter, J.H., Koumoutsakos, P. *Three-Dimensional Vortex Methods for Particle-Laden Flows with Two-Way Coupling.* Journal of Computational Physics 167, 39-71 (2001)

Références bibliographiques

- Walton, A.G. *Nucleation in liquids and solutions*. Dans Zettlemoyer, A.C. (editor), *Nucleation*. Marcel Dekker Inc. (1969)
- Watanabe, M., Okada, M., Kudo, Y., Tonori, Y., Niitsuya, M., Sato, T., Aizawa, Y., Kotani, M. *Differences in the effects of fibrous and particulate titanium dioxide on alveolar macrophages of Fischer 344 rats*. *Journal of Toxicology and Environmental Health A* 65, 1047-1060 (2002)
- Wegner, K., Walker, B., Tsantilis, S., Pratsinis, S.E. *Design of metal nanoparticle synthesis by vapor flow condensation*. *Chemical Engineering Science* 57, 1753-1762 (2002)
- Wengeler, R., Nirschl, H. *Turbulent hydrodynamic stress induced dispersion and fragmentation of nanoscale agglomerates*. *Journal of Colloid and Interface Science* 306, 262-273 (2007)
- White, H.J. *Industrial Electrostatic Precipitation*. Addison-Wesley (1963)
- Wooldridge, M.S. *Gas-phase combustion synthesis of particles*. *Progress in Energy and Combustion Science* 24, 63-87 (1998)
- Zhang, D.L. *Processing of advanced material using high-energy mechanical milling*. *Progress in Materials Science* 49, 537-560 (2004)

Annexes

Annexe 1 : Calcul de la cinétique de nucléation homogène

L'incrément d'énergie Gibbs associée au développement d'une phase solide au sein du fluide peut être décomposée dans deux termes. Le premier prend en compte l'incrément d'énergie de Gibbs associé à la diminution de la sursaturation du système, tandis que le deuxième considère celui associé à la création d'une nouvelle interface (Cao, 2004, p. 53-58).

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (\text{A1.1})$$

$$\Delta G_v = -\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)\left(\frac{k_B T}{V_m} \ln S\right) \quad (\text{A1.2})$$

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{A1.3})$$

r étant le rayon de l'agrégat moléculaire (c'est-à-dire, de la nouvelle surface créée), k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, V_m le volume molaire, S la sursaturation, et γ la tension superficielle.

La figure A1.1 montre la variation des deux termes (de volume et de surface), ainsi que de l'énergie de Gibbs globale du système, en fonction du rayon des agrégats moléculaires. Lorsque ces agrégats sont très petits ($r < r^*$), l'agrégat est instable car une diminution du rayon (c'est-à-dire, une redissolution du soluté) fait diminuer l'énergie globale. Au contraire, lorsque la taille de l'agrégat dépasse cette taille minimale ($r > r^*$) la croissance de l'agrégat est thermodynamiquement favorable.

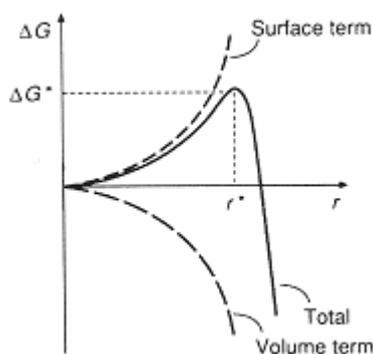


Figure A1.1: Energie libre de Gibbs en fonction du rayon de l'agrégat moléculaire

La taille critique r^* et son énergie de Gibbs associée sont facilement obtenues sachant que pour $r=r^*$, $d\Delta G/dr=0$. L'on obtient :

$$r_{\text{crit}} = \frac{2\gamma V_m}{k_B T \ln S} \quad (\text{A1.4})$$

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^2 T^2 (\ln S)^2} \quad (\text{A1.5})$$

En remplaçant ΔG_{crit} dans l'équation 1.1 par sa valeur dans A1.5, on obtient la vitesse de nucléation, J :

$$J = B' \exp\left[\frac{-16 \cdot \pi \gamma^3 V_m^3}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (\text{1.3})$$

où B' est une constante donnée par l'équation 1.2.

Annexe 2 : Théorie DLVO¹

Lorsqu'une particule est en suspension dans un solvant polaire ou dans un électrolyte, sa surface se charge par des phénomènes d'adsorption ou d'échange d'ions et de dissociation d'espèces chargées présentes à la surface. Une couche d'ions de signe contraire à la charge de la particule (contre-ions), attirés par celle-ci, s'organise alors autour d'elle. La combinaison des forces électrostatiques, browniennes et entropiques a pour résultat une diminution de la concentration en contre-ions et une augmentation de la concentration en co-ions à fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface de la particule. Cette distribution donne lieu à la formation de deux couches, séparées par un plan dit de Helmholtz (figure A2.1). La première reçoit le nom de couche de Stern, et elle est caractérisée par une diminution linéaire du potentiel électrique. La deuxième reçoit le nom de couche de Gouy ou double couche diffuse. Elle vérifie une diminution exponentielle du potentiel électrique :

$$\psi \propto \exp[-\kappa(r - r_{\text{Stern}})] \quad (\text{A2.1})$$

ψ est le potentiel électrique, r est la distance à la surface de la particule et r_{Stern} l'épaisseur de la couche de Stern. κ est donné par :

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i c_i n_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 R_G T}} \quad (\text{A2.2})$$

F est la constante de Faraday, c_i la concentration molaire des contre-ions de l'espèce i , n_i sa valence, $\epsilon_r \epsilon_0$ la constante diélectrique du milieu, R_G la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

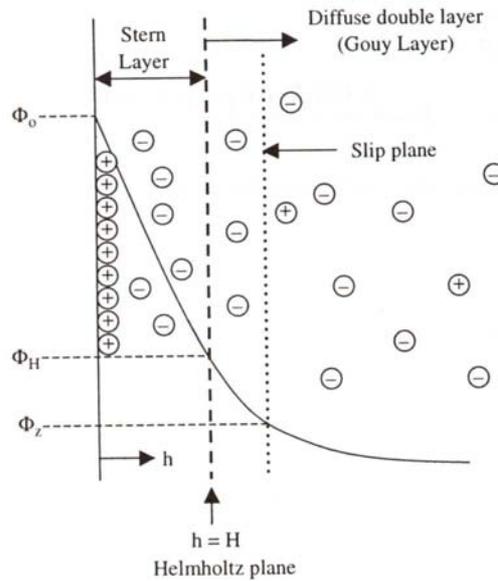


Figure A2.1: Schéma de la structure en deux couches et de l'évolution du potentiel électrique autour de la surface de la particule. La particule est chargée positivement (co-ions +, contre-ions -) (Cao, 2004)

Lorsque deux particules s'approchent, il peut y avoir une répulsion entre elles si elles sont tellement proches qu'il existe une superposition de leurs doubles couches. Dans le cas de deux particules sphériques de rayon R , séparées par une distance r , cette répulsion est donnée par :

$$\phi_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 R\psi_0^2 \exp(-\kappa r) \quad (\text{A2.3})$$

¹ Le présent annexe est un résumé de Cao (2004, p. 42-52). Pour plus d'information, se référer à Israelachvili (1992, p. 213-256)

où ψ_0 est le potentiel de surface et ϕ_R est l'énergie de répulsion.

Au même temps, les particules se sentent attirées par des forces de van der Waals. Dans le cas des particules sphériques de rayon R très supérieur à la distance entre les particules ($R \gg r$) l'énergie de cette attraction est donnée par :

$$\phi_A = \frac{-AR}{12 \cdot r} \quad (\text{A2.4})$$

A étant la constante de Hamaker, qui dépend des propriétés de polarisation des molécules présentes dans le milieu et constituant les particules (Israelachvili, 1992, p. 176-207).

L'énergie d'interaction globale entre les deux particules est donc la somme de ces deux termes.

$$\phi_T = \phi_A + \phi_R \quad (\text{A2.5})$$

La figure A2.2 représente l'évolution de ϕ_A , ϕ_R et ϕ_T . Lorsque des particules très éloignées s'approchent, l'énergie globale du système diminue initialement : le rapprochement des particules est thermodynamiquement favorable. L'on arrive à atteindre un minimum local. Lorsque les particules continuent à s'approcher, l'énergie globale du système commence à augmenter, en passant par un maximum, avant de diminuer à nouveau et atteindre un minimum global.

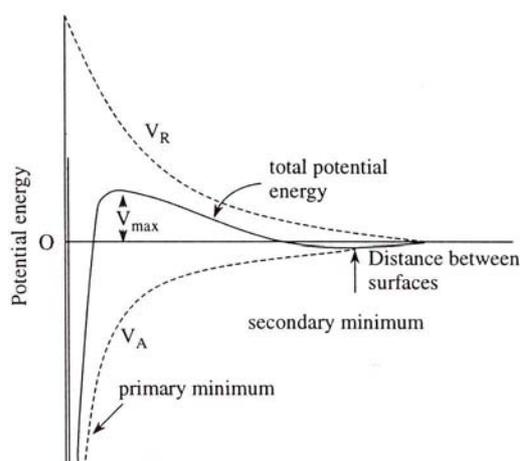


Figure A2.2: Schéma de l'évolution du potentiel DLVO (Cao, 2004)

La barrière énergétique à franchir pour passer du minimum local au minimum global dépend du potentiel électrique de surface, qui peut être diminué en augmentant la concentration en sel dans le solvant (figure A2.3). Ainsi, pour des faibles teneurs en sels (a dans la figure A2.3), la répulsion entre les particules est grande (équations A2.2 et A2.3), ce qui évite le rapprochement des particules et en conséquence l'agglomération de celles-ci.

Lorsque la concentration en sel augmente, le profil commence à se rassembler à celui de la figure A2.2. Initialement, la barrière énergétique est très importante (b dans la figure A2.3). Il se produit donc une stabilisation dans le minimum secondaire, cette barrière énergétique étant trop importante pour être dépassée même après un temps considérable.

Si la concentration en sel continue à augmenter la barrière énergétique diminue, ce qui permet une agglomération lente des particules (c dans la figure A2.3), jusqu'à ce qu'on atteigne la concentration critique de coagulation (d dans la figure A2.3), pour laquelle la barrière énergétique tend à se placer en dessous de l'axe $\phi_T=0$. Au-delà (e dans la figure A2.3), la répulsion entre les particules devient négligeable et l'agglomération des particules devient très rapide.

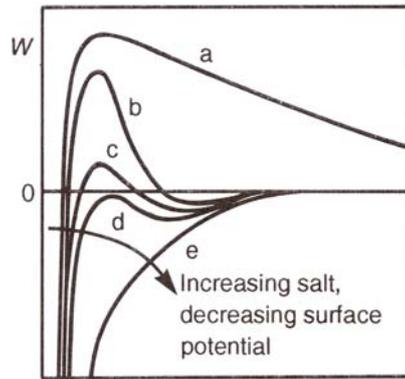


Figure A2.3: Energie d'interaction entre deux particules qui s'approchent en fonction de la distance qui les sépare. a) forte répulsion des surfaces (pas d'agglomération) ; b) forte barrière énergétique (stabilisation des surfaces dans le minimum secondaire) ; c) barrière énergétique faible (agglomération lente) ; d) concentration critique de coagulation ; e) pas de répulsion (agglomération rapide) (Israelachvili, 1992)

Annexe 3 : Facteur de correction de Cunningham

La vitesse de chute dans l'air d'une particule sphérique de diamètre supérieur à 1 μm dans le régime de Stokes est :

$$V_{lim} = \frac{\rho_p d_p^2 g}{18 \cdot \mu_g} \quad \text{si } Re_p = \frac{\rho_g V_{lim} d_p}{\mu_g} \ll 1, \quad d_p > 1 \mu\text{m} \quad (\text{A3.1})$$

Lorsque la taille des particules devient de l'ordre du libre parcours moyen du gaz, λ_g , (qui vaut 66 nm pour l'air à 293 K et 101 kPa), il se produit une espèce de glissement et les particules tombent à une vitesse supérieure à celle prédite par la loi de Stokes. Il est donc nécessaire d'introduire un terme de correction dit de Cunningham, C_c (Hinds, 1999, p. 48-51):

$$V_{lim} = \frac{\rho_p d_p^2 g C_c}{18 \cdot \mu_g} \quad \text{si } Re_p = \frac{\rho_g V_{lim} d_p}{\mu_g} \ll 1 \quad (\text{A3.2})$$

$$C_c = 1 + \frac{\lambda_g}{d_p} \left[2.34 + 1.05 \exp\left(-0.39 \frac{d_p}{\lambda_g}\right) \right] \quad (\text{A3.3})$$

Le libre parcours moyen est donné par (Hinds, 1999, p.21-23):

$$\lambda_g = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot N_g \pi d_{molec}^2} \quad (\text{A3.4})$$

où N_g est la concentration en nombre de molécules de gaz et d_{molec} le diamètre des molécules de gaz.

Le tableau A3.1 montre quelques valeurs du facteur de correction de Cunningham, d'après Hinds (1999, p. 458). Il est possible d'observer que pour $d_p > 1 \mu\text{m}$, C_c devient proche de 1.

Tableau A3.1: Valeurs du coefficient de correction de Cunningham pour différents diamètres de particule, à 293K (20 °C) et 101 kPa (1 atm)

d_p	C_c
1 nm	224.332
2 nm	112.463
5 nm	45.344
10 nm	22.976
20 nm	11.801
50 nm	5.120
100 nm	2.928
200 nm	1.878
500 nm	1.316
1 μm	1.155
2 μm	1.077
5 μm	1.031
10 μm	1.015

Annexe 4 : Mesure de la surface spécifique

Dans cette mesure, des quantités connues de gaz (N_2) sont introduites dans un petit récipient de volume étalonné contenant une masse connue d'échantillon. Une partie du gaz est adsorbé sur la surface des particules. Le volume du gaz adsorbé peut être obtenu à partir de la différence de pression entre l'enceinte contenant l'échantillon (p) et celle sans échantillon (p') grâce à la loi de Boyle : à température constante et basse pression (gaz parfait), le volume et la pression d'un gaz sont inversement proportionnels :

$$pv = p'v' \Rightarrow v - v' = 1 - p/p' \quad (A4.1)$$

Ce processus est répété en ajoutant une quantité supplémentaire de gaz, mais en restant toujours dans le domaine des pressions entre 0.05 et 0.35 fois la pression de vapeur du gaz (p_0), afin d'éviter la condensation capillaire de celui-ci. Ce domaine de pressions correspond à la formation de la première couche d'adsorption et à la formation plus ou moins partielle des couches suivantes. Il est alors possible d'appliquer la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.), qui suppose une chaleur intégrale d'adsorption de la première couche et des couches successives égale à la chaleur de liquéfaction du gaz. Dans ces conditions, ils ont trouvé la relation suivante :

$$\frac{p/p_0}{1 - (p/p_0)} \frac{1}{v - v'} = \frac{c - 1}{v_m c} (p/p_0) + \frac{1}{v_m c} \quad (A4.2)$$

où p est la pression dans le récipient une fois que l'équilibre est atteint, p_0 est la pression de saturation du gaz, $v - v'$ est le volume de gaz adsorbé normalisé par masse d'échantillon, v_m est la quantité de gaz adsorbé à la monocouche (normalisé aussi par masse d'échantillon) et c est une constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de la température.

L'équation 2.2 est linéaire avec la particularité supplémentaire que la somme de la pente et l'ordonnée à l'origine est égale à l'inverse de v_m , qui peut en conséquence être facilement calculé. Pour obtenir la surface spécifique de la poudre, il suffit ensuite de multiplier par le nombre de molécules de gaz présentes dans l'enceinte et la surface occupée par chacune d'elles :

$$S_{BET} = S_{molec} \frac{N_A}{\tilde{v}} v_m \quad (A4.3)$$

où S_{molec} est la surface occupée par une molécule de gaz ($1.6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ pour le N_2), N_A est le nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ molec/mol}$) et \tilde{v} est le volume molaire du gaz.

Annexe 5 : Mesure de la masse volumique des particules

Pour déterminer la masse volumique des particules, l'échantillon de poudre est pesé et placé dans une chambre dans laquelle l'on introduit un gaz (He), qui va occuper l'ensemble du volume disponible dans la chambre, y compris les pores ouverts des particules. La pression dans la chambre p_1 est alors :

$$p_1(v_{\text{cell}} - v_{\text{éch}}) = N_1 R_G T_{\text{amb}} \quad (\text{A5.1})$$

où v_{cell} est le volume de la chambre, $v_{\text{éch}}$ le volume vrai occupé par la poudre (sans compter le volume des pores ouverts, mais en comptant le volume des pores fermés), N_1 le nombre de moles de gaz, R_G la constante des gaz parfaits et T_{amb} la température ambiante.

Cet appareil dispose aussi d'une deuxième chambre (dite d'expansion), qui se trouve initialement à pression ambiante, p_{amb} :

$$p_{\text{amb}} v_{\text{exp}} = N_{\text{exp}} R_G T_{\text{amb}} \quad (\text{A5.2})$$

où v_{exp} est le volume de la chambre d'expansion et N_{exp} le nombre de moles de gaz.

Quand la vanne qui sépare les deux chambres est ouverte, il se produit un transfert de gaz entre la chambre contenant l'échantillon et la chambre d'expansion. La pression devient homogène dans l'ensemble des deux chambres et égale à p_2 :

$$p_2(v_{\text{exp}} + v_{\text{cell}} - v_{\text{éch}}) = (N_{\text{exp}} + N_1) R_G T_{\text{amb}} \quad (\text{A5.3})$$

Par combinaison des équations 2.4, 2.5 et 2.6 l'on obtient le volume de l'échantillon :

$$v_{\text{éch}} = v_{\text{cell}} - \frac{v_{\text{exp}}}{\left(\frac{p_{1,\text{mano}}}{p_{2,\text{mano}}}\right) - 1} \quad (\text{A5.4})$$

où $p_{1,\text{mano}}$ et $p_{2,\text{mano}}$ sont les pressions manométriques. En divisant par la masse de l'échantillon, la masse volumique des particules est obtenue.

Résumé

Lors de ces dernières années, on constate une croissance considérable des procédés de production de nanoparticules, dont la taille est inférieure à 100 nm. Des questions se posent alors à propos des risques pour l'homme et pour l'environnement associés à la production, à la manipulation et à l'usage des nanoparticules. L'objectif de ce travail est de proposer des nouvelles approches et méthodologies adaptées à l'étude de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructurées, afin de comprendre les mécanismes qui mènent à la mise en suspension des nanoparticules.

Un test de *nanopoussiérage* a été conçu afin d'étudier les aérosols émis par le déversement de trois poudres nanostructurées : TiO_2 , SiO_2 et Al_2O_3 . Les aérosols émis ont été caractérisés en termes de concentration et distribution de taille, à l'aide d'un Impacteur Electrique à Basse Pression (ELPI). Dans tous les cas, on retrouve des aérosols bimodaux, avec deux populations correspondant aux agglomérats micrométriques nanostructurés présents dans la poudre, et aux agrégats nanométriques libérés par fracture des précédents. Les paramètres opératoires (hauteur de chute et masse déversée) ont une grande influence sur la quantité d'agglomérats micrométriques mis en suspension. En revanche, la quantité d'agrégats ultrafins émis n'est pas influencée significativement par les paramètres opératoires, mais plutôt par la structure des agglomérats qui constituent la poudre.

L'existence d'agrégats ultrafins dans l'air a été vérifiée par observation au Microscope Electronique de Balayage des particules déposées sur les plateaux de collecte de l'ELPI. Une analyse d'images a été réalisée sur les photographies des agglomérats de fumée de silice, SiO_2 . Les résultats montrent une structuration des agglomérats à deux niveaux, avec des agrégats assez ouverts ($D_f=1.9$) qui sont ensuite agglomérés d'une façon beaucoup plus compacte ($D_f=2.5$). Il existe donc une relation entre le procédé de production et la structure de la poudre, laquelle détermine la libération des ultrafines.

Une approche Euléro-Lagrangienne a été proposée pour modéliser la chute d'un paquet de particules faiblement concentré dans un fluide visqueux au repos. Les résultats montrent que, même dans le régime visqueux ($Re_a \leq 1$), il existe une perte en particules qui conduit à terme à la déstabilisation du paquet.

Mots clés : aérosol ultrafin, caractérisation de nanoparticules, génie des procédés, modèle Euléro-Lagrangien, nanoparticules, nanopoudres et santé, nanopoussiérage, solides divisés

Abstract

The production of nanoparticles (<100 nm) has been evolving largely since the last decade. New questions arise about the risks for human health and for the environment when producing, handling and using nanoparticles. The aim of this work is to propose new approaches and methodologies for the study of ultrafine aerosol emission by free falling nanostructured powders.

A nanodustiness test has been built up for the aerosols generated by three free falling nanopowders: TiO_2 , SiO_2 and Al_2O_3 . Aerosol concentration and size distribution have been measured by an Electric Low-Pressure Impactor (ELPI). In all cases, a bimodal aerosol is observed. One of the aerosol populations corresponds to the nanostructured micrometric agglomerates that constitute the powder. The other one corresponds to ultrafine aggregates, coming from micrometric agglomerates breakage. The height of fall and the dropped mass have a significant influence on the resuspension of micrometric agglomerates, but not a noticeable significant effect on the ultrafine concentration, which is much more affected by the agglomerate structure.

Ultrafine aggregates have been observed by Scanning Electron Microscope and an image treatment has been carried out for SiO_2 agglomerates. The results show that agglomerates have a two-level structure, with quite open aggregates ($D_f=1.9$), which are agglomerated in a much more compact way ($D_f=2.6$). There is hence a relation between the production process and the powder structure which is itself correlated to the quantity of nanoparticles generated by free falling.

An Euler-Lagrange approach has been used to model the free fall of a dilute particle cluster in a viscous fluid initially at rest. Results show that, even in the viscous regime ($Re_a \leq 1$), there is a particle leakage leading to cluster destabilization.

Keywords: chemical engineering, Euler-Lagrange model, nanoparticle, nanoparticle characterization, nanopowder, nanopowders and health risks, particle technology, ultrafine aerosols