

DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE PARTICULES PRIMAIRES ET DE LA MASSE VOLUMIQUE EFFECTIVE DES AGREGATS DE SUIE

F.X. Ouf (1,2), C. Coursil (1,3), A. Coppalle (2), J. Vendel (1), M.E. Weill (2)

(1) *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire/ Service d'Etudes et de Recherches en Aérodispersion des polluants et en Confinement, B.P. 68, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

(2) *UMR 6614 CORIA, Université et INSA de Rouen, Avenue de l'université, B.P. 8, 76801 Saint-Etienne du Rouvray, France*

(3) *Centre d'Etudes et de Recherche en Thermique, Environnement et Système, Université Paris XII, 61 av. du Général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*

Coordonnées de l'auteur : téléphone : 33 (0)1 69 08 13 80, Fax : 33 (0)1 60 19 30 61

E-mail : francois-xavier.ouf@irsn.fr

TITLE

Determination of primary particles density and soot aggregates effective density.

ABSTRACT

The health impact of soot particles emitted by human activity justifies the large number of studies on this topic. By the way, the characterization of urban aerosol has underlined the major contribution of these particles to global urban pollution. However, the commercially available devices are not always well suited for the study of soot particles, especially when mass information is needed. The present study deals with the possibility to establish, from a number size distribution of soot particles, a mass size distribution. For this purpose, the knowledge of mass evolution versus diameter for soot aggregates is primordial. In this work, we have determined experimentally the relationship between soot effective density and aerodynamic/mobility diameters. In parallel to this study, a determination of bulk density of soot particles has been made, and comparison between this bulk density and the effective density of primary particles has underlined the reliability of our method. The results presented here deal with combustion aerosol emitted by three different fuels: acetylene, toluene and PMMA, and show promising results.

RESUME

L'impact sanitaire des particules de suie émises par l'activité anthropique justifie actuellement un très grand nombre d'études. Ainsi, la caractérisation de l'aérosol urbain a mis en évidence une contribution majeure de ces particules à la pollution urbaine globale. Les dispositifs granulométriques couramment employés ne sont, en revanche, pas toujours adaptés à l'étude de ces particules, surtout lorsque l'on souhaite une caractérisation en termes de masse des agrégats de suie. La présente étude s'intéresse à la possibilité d'établir, à partir d'une distribution en nombre, une distribution en masse des particules de suie. Pour cela, la connaissance de la fonction d'évolution de la masse des agrégats en fonction de leur diamètre est primordiale. Dans ce travail, nous avons déterminé expérimentalement la relation existant entre la masse volumique effective des agrégats et leurs diamètres, à la fois aérodynamique et de mobilité électrique. En parallèle à cette étude, l'établissement de la masse volumique des particules primaires composant les agrégats de suie a été mené, et la comparaison entre cette masse volumique et la masse volumique effective des particules primaires a souligné la fiabilité de notre dispositif expérimental. Les résultats présentés portent sur des aérosols issus de la combustion de trois combustibles différents: l'acétylène, le toluène et le PolyMethyl MethAcrylate (PMMA), et se sont avérés particulièrement prometteurs.

1. Morphologie des particules de suie

La morphologie particulière des agrégats de suie rend difficile leur analyse à l'aide de dispositifs métrologiques couramment employés. En effet on assimile généralement, dans ces dispositifs, les particules étudiées à des sphères. Or une simple observation d'un agrégat à l'aide d'un microscope électronique suffit à souligner toute la complexité inhérente à l'étude de ces particules. Depuis les travaux de Jullien et Botet (1987), la morphologie de ces particules est assimilée à celle d'un objet fractal, et on peut alors relier le nombre de particules primaires N_p au diamètre de giration D_g et au diamètre des particules primaires D_p :

$$N_p = k_f \cdot \left(\frac{D_g}{D_p} \right)^{D_f} \quad (1)$$

On introduit à travers cette relation les caractéristiques fractales d'un agrégat : le préfacteur k_f et la dimension fractale D_f qui rend compte de la compacité de la particule. Cette relation fractale liant le nombre de particules primaire au diamètre de l'agrégat souligne bien l'erreur commise lors de la détermination de la masse des agrégats lorsqu'on les assimile à des objets sphériques. Dans ce but, on introduit généralement la notion de masse volumique effective afin d'intégrer la nature fractale des agrégats, et tout particulièrement le fait que la masse volumique de tels agrégats diminue lorsque leur taille augmente. On définit cette masse volumique effective à partir du diamètre de mobilité électrique D_m , qui est lié au diamètre de giration D_g des agrégats (Ouf *et al.*, 2005) :

$$\rho_e \propto D_m^{D_f - 3} \quad (2)$$

Afin d'illustrer la nature singulière des particules de suie, nous représentons sur la Figure 1 l'évolution de cette masse volumique effective en fonction du diamètre de mobilité pour des agrégats de dimension fractale 1,8 et pour des particules sphériques.

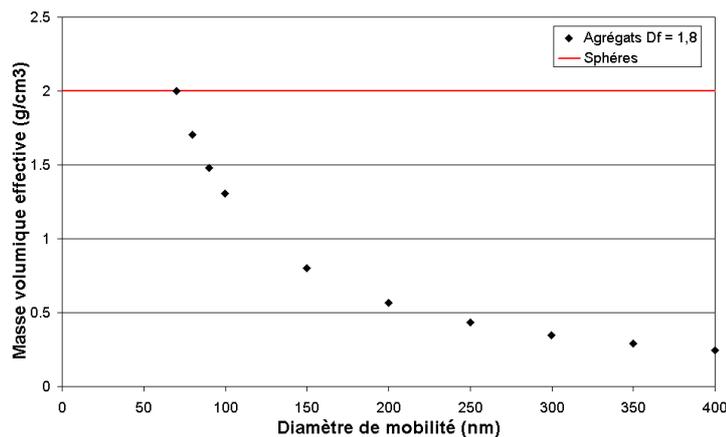


Figure 1 : Evolution de la masse volumique effective en fonction du diamètre de mobilité

Nous proposons dans ce document deux dispositifs expérimentaux permettant la détermination de la masse volumique réelle des particules primaires et de la masse volumique effective des agrégats en fonction de leur diamètre de mobilité.

2. Détermination expérimentale de la masse volumique des particules primaires

Le paramètre le plus aisément accessible n'est autre que la masse volumique des particules primaires composant les agrégats, masse volumique correspondant à la masse volumique réelle du matériau composant les particules de suie. Ces particules étant essentiellement composées de carbone amorphe on peut s'attendre à une masse volumique inférieure à celle du carbone sous forme graphite ($2,2 \text{ g/cm}^3$). Nous avons utilisé une méthode décrite en détail dans la norme ISO NF EN ISO 787-23, et nous présentons ici simplement les grandes lignes de cette approche. Cette dernière, basée sur le principe de la poussée d'Archimède, repose sur la détermination du volume d'un liquide déplacé par l'immersion d'une masse connue de particules. Le principe de cette mesure est présenté sur la Figure 2 et le protocole est constitué d'une pesée dans l'air ambiant du tube d'analyse (m_0), d'une pesée de ce tube dans le liquide (éthanol) de déplacement (m_1), puis d'une pesée d'un échantillon de particules dans l'air (m_2), échantillon qui est ensuite compacté par centrifugation et pesé dans le liquide de déplacement (m_3).

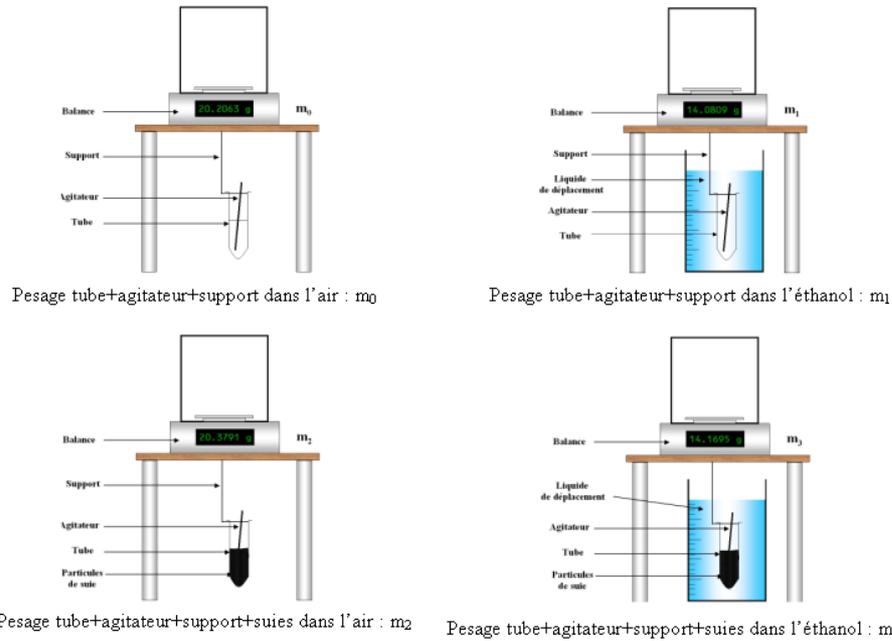


Figure 2 : Principe de détermination de la masse volumique des particules primaires

La masse volumique des particules analysées est alors de la forme :

$$\rho_{suies} = \frac{\rho_{\text{éthanol}} \cdot (m_2 - m_0)}{(m_2 - m_0) - (m_3 - m_1)}$$

Les résultats obtenus pour des particules de masse volumique connues (alumine Al_2O_3 , billes de verre) et pour des agrégats de suie sont synthétisés dans le Tableau 1. On retrouve des valeurs très cohérentes avec les données fournies par le fabricant des poudres de référence, et pour les agrégats on retrouve des valeurs de masse volumique proches des données rencontrées dans la littérature. Par ailleurs, cette masse volumique est inférieure à celle du graphite et cette différence s'explique par la structure interne des particules de suie qui apparaît peu ordonnée sur des clichés de microscopie électronique à haute résolution (Figure 3).

Tableau 1 : Résultats expérimentaux de masse volumique de particules

Nature	Masse volumique présente étude (g/cm^3) ($\pm 2\sigma$)	Masse volumique de référence / littérature (g/cm^3)
Poudre Al_2O_3	3,90 (0,05)	3,95
Billes de verre	2,37 (0,10)	2,5
Agrégats acétylène	1,72 (0,11)	1,3 – 1,9
Agrégats toluène	1,46 (0,18)	1,3 – 1,9
Agrégats PMMA	1,52 (0,10)	-

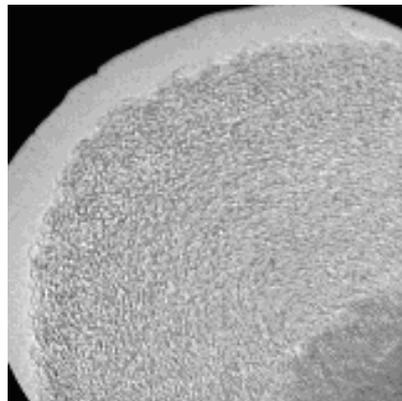


Figure 3 : Structure interne de particules primaires de PMMA

3. Détermination expérimentale de la masse volumique effective des agrégats

➤ Base théorique et dispositif expérimental employé au cours de l'étude

La masse volumique effective n'est pas une grandeur exclusivement associée aux agrégats de suie et, par définition, elle permet de lier le diamètre aérodynamique au diamètre de mobilité électrique. C'est ce lien théorique que nous avons utilisé afin de déterminer la masse volumique effective. En effet, la mesure directe de la masse des agrégats de diamètre de mobilité électrique sélectionné étant difficile à réaliser (Ehara *et al.*, 1996, McMurry *et al.*, 2002, Park *et al.*, 2004) nous avons mis en œuvre un dispositif expérimental permettant la mesure en série du diamètre de mobilité électrique D_m et du diamètre aérodynamique D_a associé à une classe d'agrégats. Pour cela, on introduit tout d'abord le diamètre de masse équivalente D_{mae} correspondant au diamètre d'une sphère de même masse que la particule non-sphérique de facteur de forme χ . On a alors une relation entre ce diamètre de masse équivalente et le diamètre de mobilité électrique :

$$D_m = \chi \cdot \frac{D_{mae} \cdot C_c(D_m)}{C_c(D_{mae})} \quad (3)$$

Le diamètre aérodynamique représentant le diamètre d'une sphère de masse volumique unitaire ($\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$) de même vitesse limite de chute que la particule réelle de masse volumique ρ_{pp} , on peut le définir aussi en fonction du diamètre équivalent en masse D_{mae} :

$$D_a^2 \cdot C_c(D_a) \cdot \rho_0 = \frac{D_{mae}^2 \cdot C_c(D_{mae}) \cdot \rho_{pp}}{\chi} \quad (4)$$

A l'aide de ces deux définitions on peut alors relier le diamètre de mobilité électrique D_m au diamètre aérodynamique D_a par la relation suivante :

$$D_a^2 \cdot C_c(D_a) \cdot \rho_0 = D_m^2 \cdot C_c(D_m) \cdot \frac{[C_c(D_{mae})]^3 \cdot \rho_{pp}}{[C_c(D_m)]^3 \cdot \chi^3} = \rho_e \cdot C_c(D_m) \cdot D_m^2 \quad (5)$$

La masse volumique effective ρ_e est donc définie telle que :

$$\rho_e = \frac{[C_c(D_{mae})]^3 \cdot \rho_{pp}}{[C_c(D_m)]^3 \cdot \chi^3} \quad (6)$$

On peut alors, connaissant le couple (D_a , D_m) pour une classe sélectionnée d'agrégat, déterminer la masse volumique effective de ces particules. Le dispositif expérimental associé à la détermination de la masse volumique effective des particules de suies est présenté sur la Figure 4 : il permet, de plus, de déterminer la dimension fractale des agrégats (Ouf *et al.*, 2005).

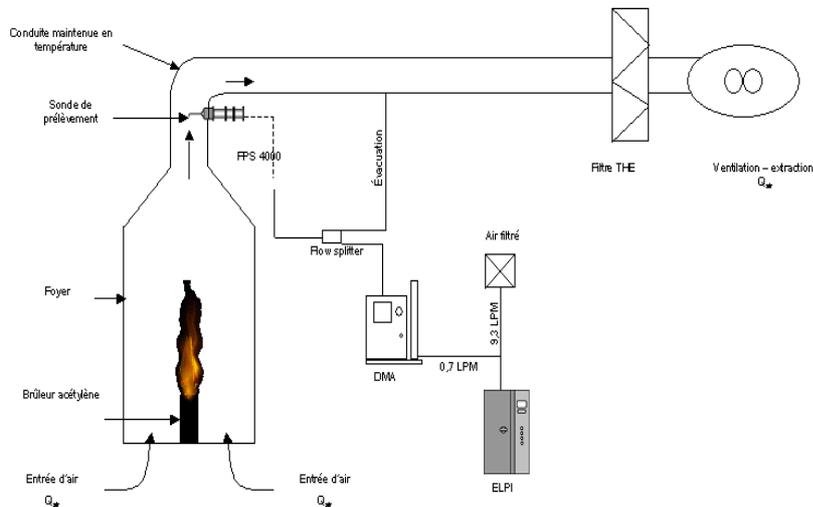


Figure 4 : Dispositif expérimental de détermination de la masse volumique effective

Il se compose d'un foyer d'environ 1 m³ dans lequel les particules de suies sont produites à partir de différents combustibles. L'alimentation en air du foyer est imposée par un système de ventilation et le débit correspondant est compris entre 50 et 500 m³/h. Les agrégats de suie sont prélevés à l'aide d'une sonde isocinétique et d'un système de dilution à deux étages (DEKATI FPS 4000). On sélectionne un diamètre de mobilité électrique à l'aide d'un analyseur de mobilité (TSI DMA 3080L) et on mesure en sortie le diamètre aérodynamique médian correspondant, à l'aide d'un impacteur électrique basse pression ELPI (DEKATI).

➤ Résultats expérimentaux de masse volumique effective de particules de suie

Au cours de cette étude, quatre types de particules ont été étudiés, en premier lieu des particules sphériques de DOS (DiOctyl Sébacate) de masse volumique connue, afin de valider notre protocole et ensuite des particules de suie produites lors de la combustion d'acétylène, de toluène et de PolyMethyl MethAcrylate (PMMA). Les fonctions d'évolution de la masse volumique effective en fonction du diamètre de mobilité électrique et du diamètre aérodynamique sont présentées sur la Figure 5.

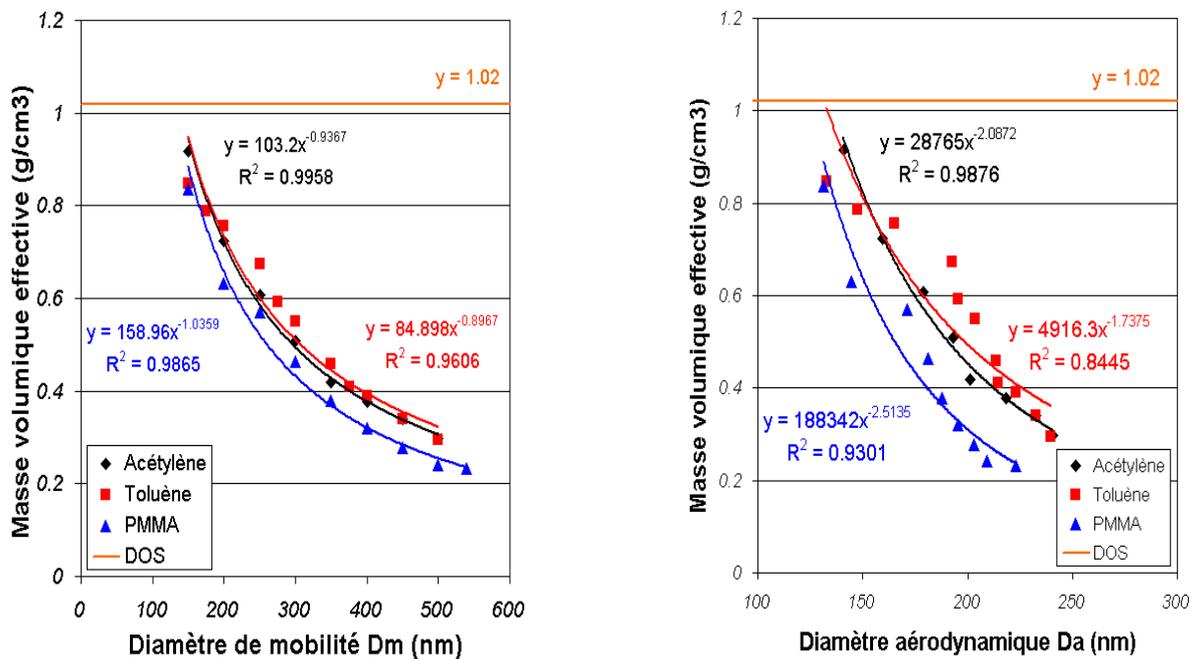


Figure 5 : Fonctions expérimentales d'évolution de la masse volumique effective en fonction du diamètre de mobilité électrique D_m (gauche) et du diamètre aérodynamique D_a (droite).

Pour les particules sphériques de DOS, on retrouve une masse volumique effective constante de 1,02 g/cm³ légèrement supérieure à la valeur attendue de 0,92 g/cm³. Pour les agrégats de suie, on retrouve bien la fonction d'évolution théorique attendue entre la masse volumique effective et le diamètre de mobilité. Par ailleurs on constate une évolution équivalente pour le diamètre aérodynamique des agrégats. On peut de plus, à partir de cette fonction d'évolution, déterminer la dimension fractale des agrégats : une discussion sur ce point est menée dans les travaux de Ouf *et al.* (2005).

4. Discussions des résultats expérimentaux de masse volumique

Nous venons de présenter deux méthodes de détermination de masse volumique, la première pour les particules primaires et la seconde pour la masse volumique effective des agrégats. Afin de souligner la fiabilité de notre méthode, nous allons comparer la masse volumique des particules primaires déterminée à partir de la fonction d'évolution de la masse volumique effective avec la masse volumique des particules primaires établie à l'aide de la méthode de déplacement de liquide. Dans la partie 3, nous avons montré qu'il existait une relation puissance entre la masse volumique effective et le diamètre de mobilité des particules. Après avoir appliqué une régression de type puissance, nous avons alors les relations suivantes :

$$- \text{ Particules de suie issues de la combustion d'acétylène : } \rho_e = 103,2 \cdot D_m^{-0,9367} \quad (7)$$

$$- \text{ Particules de suie issues de la combustion de toluène : } \rho_e = 84,898 \cdot D_m^{-0,8967} \quad (8)$$

$$- \text{ Particules de suie issues de la combustion de PMMA : } \rho_e = 158,96 \cdot D_m^{-1,0359} \quad (9)$$

La limite inférieure de cette fonction étant représentée par la masse volumique des particules primaires nous pouvons alors estimer à l'aide de cette fonction la taille de ces particules. Le diamètre des particules primaires est tout d'abord déterminé directement sur les clichés de microscopie électronique. Pour le cas d'une particule primaire isolée, le diamètre de giration est lié au diamètre des particules primaires :

$$D_g = \sqrt{\frac{3}{5}} \cdot D_p \quad (10)$$

Les récents travaux de Ouf *et al.* (2005) permettent de lier ce diamètre de giration au diamètre de mobilité :

$$D_m = \beta \cdot D_g = \sqrt{\frac{3}{5}} \cdot \frac{D_p}{\beta} \text{ avec, pour l'acétylène, le toluène et le PMMA : } \beta = 0,8 ; 0,73 ; 0,6 \quad (11)$$

La masse volumique effective des particules primaires est alors déterminée à l'aide des relations (7-9) et en intégrant le diamètre de mobilité ainsi déterminé. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 2 et sont comparés aux valeurs issues de la mesure par déplacement de liquide de la partie 2. On remarque une sur-estimation systématique de la masse volumique effective par rapport à la masse volumique des particules primaires. Cet écart peut s'expliquer par le fait que l'on souhaite utiliser la fonction d'évolution de masse volumique effective déterminée pour des agrégats de nature fractale afin d'estimer la masse volumique des particules primaires qui ne peuvent être considérées fractales.

Tableau 2 : Comparaison des résultats expérimentaux de masse volumique de particules

Combustible	D _p (nm)	β	D _m (nm)	ρ _e (g/cm ³)	ρ _{pp} (g/cm ³)
Acétylène	64	0,8	62	2,16	1,72
Toluène	70	0,73	74	1,78	1,46
PMMA	53	0,6	68	2,00	1,52

Conclusions et perspectives

Au cours de cette étude, une méthode de détermination de la masse volumique des particules primaires a été mise en œuvre. La présente étude a, de plus, permis l'établissement de la fonction d'évolution de la masse volumique effective des agrégats de suie en fonction de leurs diamètres de mobilité et aérodynamique. Ces fonctions d'évolution se sont révélées comparables à celles attendues par la théorie fractale. Nous avons, de plus, étendu cette fonction d'évolution au cas des particules primaires, et la masse volumique effective ainsi déterminée s'est révélée systématiquement supérieure à la masse volumique réelle déterminée par déplacement de liquide. Cet écart vient essentiellement du fait que la fonction d'évolution de la masse volumique effective déterminée pour des agrégats de morphologie fractale est difficilement applicable aux particules primaires. Cette approche, menée sur un aérosol de référence sphérique et sur des particules de suie issues de la combustion d'hydrocarbures, apparaît très prometteuse, et les perspectives envisageables sont nombreuses. Il serait ainsi intéressant de comparer la distribution granulométrique en masse déterminée à l'aide de cette fonction de masse volumique effective avec la granulométrie en masse réellement établie par un impacteur ANDERSEN. Sur ce point, des travaux permettant d'étendre la fonction d'évolution de la masse volumique à des agrégats de diamètres supérieurs à la limite du DMA sont à envisager (SMEC : Gensdarmes, 2000).

Références bibliographiques

- Ehara, K., Hagwood, C. and Coakley, K.J. (1996). Novel method to classify aerosol particles according to their mass-to-charge ratio – aerosol particle mass analyzer, *J. Aerosol Sci.*, 27, 217-234
- Gensdarmes, F. (2000). Le processus de charge électrique : des aérosols non radioactifs en milieu fortement ionisé, des aérosols radioactifs artificiels émetteurs bêta, *Thèse de doctorat, Université Paris XII*
- Jullien, R. and Botet, R. (1987). *Aggregation and fractal aggregates*, ISBN 9971-50-248-8
- McMurry, P.H., Wang, X., Park, K. and Ehara, K. (2002). The relationship between mass and mobility for atmospheric particles: a new technique for measuring particle density, *Aerosol Sci. Technol.*, 36, 227-238
- Ouf, F.X., Coursil, C., Coppalle, A., Vendel, J. et Weill, M.E. (2005). Comparaison de différentes méthodes de détermination des caractéristiques fractales d'agrégats de suie, *21^{ème} Congrès Français sur les Aérosols*
- Park, K., Kittelson, D.B. and McMurry, P.H. (2004). Structural properties of diesel exhaust particles measured by transmission electron microscopy (TEM): relationships to particle mass and mobility, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 881-889