HAL
open science

Impact environnemental des aérosols formés dans les panaches d'avions : modélisation et application à l'utilisation de carburants alternatifs

Carolina Rojo Escude-Cofiner

To cite this version:

Carolina Rojo Escude-Cofiner. Impact environnemental des aérosols formés dans les panaches d'avions : modélisation et application à l'utilisation de carburants alternatifs. Autre. Université de Strasbourg, 2012. Français. NNT : 2012STRAF047 . tel-00829919

HAL Id: tel-00829919

https://theses.hal.science/tel-00829919v1

Submitted on 4 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse

THÈSE

présentée par

Carolina ROJO ESCUDE-COFINER

soutenue le : **04 décembre 2012**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : Physique – Chimie

Impact environnemental des aérosols formés dans les panaches d'avions : Modélisation et application à l'utilisation de carburants alternatifs

THÈSE dirigée par :

M. PONCHE Jean-Luc	MC, HDR, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. PAUWELS Jean-François	Professeur, Université de Lille
M. GARNIER François	Professeur, Université de Québec

MEMBRES DU JURY :

M. MIRABEL Philippe	Professeur, Université de Strasbourg
M. CLAPPIER Alain	Professeur, Université de Strasbourg
M. VANCASSEL Xavier	Ingénieur – Chercheur, Onera

A mis padres,

to my sis,

à François

Remerciements

Ces travaux de thèse se sont déroulés à l'Onera, Office National d'Etudes et Recherches Aérospatiales, dans le département de Mesures Physiques, unité Environnement. Je remercie tout d'abord les directeurs successifs du département, Pierre Touboul, Pierre Laroche et Michel Lefebvre, de m'y avoir accueillie et de m'avoir permis de mener mon projet à bien.

Je remercie Monsieur Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université de Lille et Directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère d'avoir accepté d'être rapporteur de mon travail et d'avoir présidé le jury avec sympathie et éloquence.

J'adresse mes remerciements également à Monsieur François Garnier, Professeur à l'Université de Québec, d'avoir été rapporteur de cette thèse depuis l'autre côté de l'Atlantique.

Je remercie Messieurs Philippe Mirabel et Alain Clappier, Professeurs à l'Université de Strasbourg, de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail avec minutie et intérêt.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Jean-Luc Ponche, Maître de Conférences à l'Université de Strasbourg, d'avoir accepté de diriger cette thèse. Son recul et sa sérénité m'ont permis de me sentir rassurée au cours de ces trois années.

Le plus grand des mercis à Monsieur Xavier Vancassel, Ingénieur-Chercheur à l'Onera, qui m'a encadrée et suivie tout au long de ma thèse. Il est parvenu à me

guider en s'investissant sans compter et en me transmettant de précieuses connaissances. Au-delà de ses conseils scientifiques, je le remercie également pour son soutien, ses encouragements et sa complicité sans faille. Il peut être assuré de toute ma gratitude et de mon amitié !

Le bon déroulement de ce travail n'aurait pas pu se faire non plus sans les conseils avisés et la bonne humeur de mes collègues du 8ème.

Je remercie les FPA : Philippe, Arnaud, Thomas, Patrice, Aurélie, Alain. Merci à Alvaro d'être venu étoffer l'équipe ibérique (merci pour les castagnettes). Merci à Laurent pour ses nombreux conseils et pour les tapettes amicales, et particulièrement merci à Bruno, doctorant (désormais docteur) me précédant d'une quinzaine de jours avec qui j'ai pu partager tous les hauts et les bas d'une thèse.

Je remercie mon équipe, les ENV : Eliane, David, Weeded, Delphine et Jean-Charles. Merci à WeeWee d'être toujours prête à donner un coup de main (dans tous les sens du terme) et pour ses encouragements constants. Merci à Delphine avec qui j'ai partagé le bureau pendant plus de deux ans, qui en aura bientôt terminé aussi avec sa thèse, courage ! Merci à Jay-C, dernière recrue (et de qualité) pour sa bonne humeur inaltérable !

Merci aussi à mes voisins de couloir, François Deyzac, toujours avec un mot agréable à la bouche, Sylvie pour ses conseils floraux, Michelle et ses « Yo » grognons matinaux, et Hélène, à qui je souhaite un bon et rapide rétablissement...

Un merci spécial à mes amis et à ma famille, qui m'ont toujours soutenue et cru en moi, même dans les moments les plus difficiles.

Merci enfin à François, d'avoir supporté tous mes états d'âme et de m'avoir encouragée tout au long de la thèse.

Table des matières

Introduction 1

Chapitre I 7

Etat de l'art 7

I.A L'aviation et son évolution 9
I.A.1 Le développement de l'aviation 9
I.A.2 L'aviation et l'environnement 11
I.B L'étude des aérosols et leur modélisation 16
I.B.1 Développement des modèles 16
I.B.2 L'introduction de carburants alternatifs 19

Chapitre II 23

Description de la physique du panache et du modèle numérique 23

II.A Les processus microphysiques dans le champ proche d'un avion 25
II.A.1 Généralités et contexte des simulations 25
II.A.2 La dilution 27
II.A.3 La nucléation 32
II.A.4 La coagulation brownienne 45
II.A.5 Les processus de condensation/évaporation 53
II.B Le Modèle Microphysique pour Effluents MoMiE 58
II.B.1 Description générale du modèle 58
II.B.2 Vérification du modèle 67
II.B.3 Limites du modèle 68

Chapitre III 71

Adaptation et développement du modèle MoMiE 71

III.A Adaptation du modèle aux conditions de sursaturation 73
III.B Amélioration de l'intégration des composés organiques dans le modèle 80
III.B.1 Familles de composés organiques 80
III.B.2 Identification d'espèces représentatives de la matière organique 82
III.B.3 Influences des composés organiques sur les propriétés des aérosols 88
III.C Modélisation des particules de suies 95
III.C.1 L'activation des suies 95
III.C.2 Etude du caractère fractal des suies dans le modèle 102

III.D Intégration de la nucléation homogène de glace 110
III.D.1 Intégration de la nucléation homogène 110
III.D.2 Compétition entre nucléation homogène et hétérogène 112
III.E Prise en compte des aérosols ambiants 117
III.E.1 Intégration des suies atmosphériques 118
III.E.2 Intégration des espèces sulfatées ambiantes 123
III.E.3 Prise en compte des cristaux de glace ambiants 128

Chapitre IV 135

Application aux carburants alternatifs pour l'aviation 135

IV.A Les carburants alternatifs dans l'aviation 137
IV.A.1 Qu'est-ce qu'un carburant alternatif ? 137
IV.A.2 Les émissions d'un carburant alternatif 150
IV.B Influence des émissions issues des nouveaux carburants 164
IV.B.1 En vol 166
IV.B.2 Au sol 175

Conclusions et perspectives 183

Références 187

Annexes 203

Influence des conditions atmosphériques sur les aérosols 203

A.1. Etude des paramètres atmosphériques 205
A.2. Influence sur le comportement des aérosols 215

Liste des figures

Figure I.1. Le Wright Flyer, premier « avion » de l'histoire de l'aviation 9
Figure I.2. Croissance du trafic aérien en RPK (« Revenu Passager Kilomètre », nombre de passagers multiplié par la distance parcourue en km), source ICAO. 10
Figure I.3. Routes aériennes en 2009, issues de « Airline Route Mapper » 11
Figure I.4. Aviation civile au sein de l'atmosphère 12
Figure I.5. Traînées de condensation fréquemment observables dans le ciel 13
Figure I.6. Forçage radiatif induit par les différents acteurs issus de l'aviation en 2005 (Lee *et al.*, 2009) 14
Figure I.7. Différents types d'aérosols modélisés par Kärcher (1998a), montrés à 250 m dans le sillage de l'aéronef 16
Figure I.8. Introduction de carburants alternatifs dans un grand nombre de compagnies aériennes telle qu'ici Iberia en 2011 20

Figure II.1. Produits de combustion issus de l'aviation 26
Figure II.2. Régimes caractérisant l'évolution d'un sillage d'avion (Guignery *et al.*, 2011) 27
Figure II.3. Dilution paramétrée en fonction du temps dans un panache d'avion avec une température de 581K en sortie moteur, et une température ambiante de 219K. 28
Figure II.4. Rapport de dilution en fonction des traceurs utilisés lors de la paramétrisation de la dilution par Schumann *et al.*, (1998) 29
Figure II.5. Panache d'avion simplifié au cours de la dilution considérée homogène.. 30
Figure II.6. Pression de vapeur saturante au-dessus de l'eau liquide en fonction de la température 31
Figure II.7. Barrières énergétiques à franchir lors de la nucléation homogène (trait plein) et de la nucléation hétérogène (trait pointillé) 33
Figure II.8. Schématisation du passage de l'état gazeux à l'état liquide lors de la nucléation homogène 33
Figure II.9. Energie libre nécessaire à la formation de clusters critiques en fonction du rapport de saturation 35
Figure II.10. Schématisation du passage de l'état gazeux à l'état liquide lors de la nucléation hétérogène 38
Figure II.11. Schématisation de la formation d'une gouttelette à l'aide d'un support solide plan 39

Figure II.12. Image de gouttelettes de mercure liquide sur une surface plane réfléchissante 39
Figure II.13. Schématisation de la formation d'une gouttelette à l'aide d'un support courbe, telle qu'une particule de suie 41
Figure II.14. Schématisation du passage de l'état gazeux à l'état liquide, puis à l'état solide lors de la nucléation hétérogène de glace 42
Figure II.15. Schématisation des phénomènes de coagulation 45
Figure II.16. Collision entre deux particules de rayon r (bleu), équivalent à des collisions ponctuelles à la surface d'une sphère absorbante de rayon 2r (jaune) . 47
Figure II.17. Schématisation des processus de condensation et d'évaporation 53
Figure II.18. Schématisation de l'effet Kelvin ou effet de courbure (Seinfeld and Pandis, 2006) 54
Figure II.19. Ecarts à la loi de Raoult : a) écart positif b) écart négatif 55
Figure II.20. Les courbes de Köhler avec la visualisation des contributions des lois de Kelvin et de Raoult 56
Figure II.21. Schématisation de la modélisation d'un panache d'avion 59
Figure II.22. Diagramme des processus de transformation des produits de combustion gazeux et particulaires (Vancassel *et al.*, 2010) 60
Figure II.23. Différents types de particules en sortie du modèle MoMiE. 61
Figure II.24. Modélisation des interactions entre les particules dites neutres. Les interactions entre les particules identiques ne sont pas mentionnées ici. 63
Figure II.25. Modélisation des interactions de recombinaison entre particules de signes opposés 63
Figure II.26. Modélisation des interactions d'attachement entre particules neutres et particules chargées 64
Figure II.27. Distribution en taille initiale des suies émises en sortie des réacteurs ... 66
Figure II.28. Confrontation des résultats issus de MoMiE et ceux de Yu *et al.*, (1999) 67

Figure III.1 Rapports de saturation par rapport à l'eau liquide (bleu foncé) et à la glace (bleu clair) dans un panache d'avion n'induisant pas la formation de traînées de condensation 74
Figure III.2 Rayon moyen des suies au cours du temps dans un panache d'avion sous saturé par rapport à l'eau 75
Figure III.3 Rapport de saturation par rapport à l'eau liquide (bleu foncé – axe de gauche) et rayon moyen des particules de suie (orange – axe de droite) dans un panache d'avion induisant la formation de traînées de condensation 76

Figure III.4 Rapport de saturation par rapport à l'eau liquide (bleu foncé – axe de gauche) et rayon moyen des particules de suie (orange – axe de droite) dans un panache d'avion induisant la formation de traînées de condensation 77
Figure III.5 Rapport de saturation par rapport à l'eau liquide (bleu foncé – axe de gauche) et rayon moyen des particules de suie (orange – axe de droite) dans un panache d'avion induisant la formation de traînées de condensation 78
Figure III.6 Distributions en taille des aérosols dans un panache d'avion, ayant passé par des conditions sur saturées, à 1 seconde derrière les turboréacteurs (250m). 79
Figure III.7 Pressions de vapeur saturantes de plusieurs composés organiques, solubles (formaldéhyde – rose, acétaldéhyde – orange) et non solubles (benzène – jaune, naphtalène – vert et pyrène – vert foncé), de l'eau (bleu) et de l'acide sulfurique (rouge) 87
Figure III.8 Les deux candidats sélectionnés pour représenter les deux groupes de composés organiques, l'acétaldéhyde pour les composés solubles dans l'eau (à gauche) et le pyrène pour les composés insolubles dans l'eau (à droite) 88
Figure III.9 Fraction de la surface de la suie sèche recouverte par adsorption des espèces solubles (courbe bleue pointillée) et par adsorption des composés organiques insolubles (courbe verte continue) au cours du temps 89
Figure III.10 Schéma de suies lors de l'adsorption (a) et condensation (b) des espèces solubles et insolubles. En noir, les suies ; en rouge l'acide sulfurique ; en vert kaki le composé organique soluble ; en vert le composé organique insoluble ; en bleu l'eau. 90
Figure III.11 Masses volumiques de composés organiques en fonction de la température (en jaune, l'acétaldéhyde et en vert le naphtalène) 91
Figure III.12 Activité de l'eau dans une gouttelette en fonction de l'acidité de la solution. En rouge, les composés organiques sont traités comme de l'acide sulfurique ; en bleu, les composés organiques sont traités comme de l'eau ; en vert, les composés organiques sont traités selon la méthode introduite 93
Figure III.13 Distributions en taille des aérosols dans un panache d'avion en considérant deux groupes de composés organiques solubles et très peu solubles dans l'eau et en comparant avec le prise en compte de la matière organique antérieure 94
Figure III.14 Fraction de la surface d'une suie de 40 nm de diamètre recouverte par de l'acide sulfurique au cours du temps après émission, en fonction de la teneur en soufre du carburant (FSC), dans des conditions de vol permettant de former des traînées de condensation (T_{amb}=218.8K, HR_{amb}=46.4%, à P=225hPa) 98
Figure III.15 Fraction de la surface d'une suie de 40 nm de diamètre recouverte par de l'acide sulfurique au cours du temps après émission, en fonction du nombre de suies émises 99
Figure III.16 Activation des suies au cours du temps en fonction des critères choisis. En rouge selon la masse de H_2SO_4 (en orange H_2SO_4 et H_2O), en bleu selon le

volume de H_2SO_4 (en bleu ciel H_2SO_4 et H_2O), en noir selon la surface adsorbée par H_2SO_4 101
Figure III.17 Géométrie quasi-fractale des agrégats de suie, a) d'une structure quasi-sphérique, b) à une structure linéaire, c) des suies issus de la combustion de kérosène mesuré au cours de SAMPLE 2, vues au microscope électronique à transmission 102
Figure III.18. Rapport des coefficients de coagulation entre particules volatiles et particules de suie, lorsque celles-ci sont considérées sphériques puis quasi-fractales 105
Figure III.19. Distributions en tailles des aérosols dans un panache d'avion en intégrant la géométrie quasi-fractale des suies (courbe pointillée) et en supposant les suies sphériques (courbe continue) à 125m derrière les réacteurs 106
Figure III.20. Schématisation des différents stades d'activation des particules de suies : la suie sèche, la suie partiellement recouverte, la suie totalement recouverte. 106
Figure III.21. Images de suies observées au microscope électronique en transmission a) suie récemment formée, b) suie exposée à de l'acide sulfurique ($1{,}4.10^{10}$ molécules/cm^3), (Zhang and Zhang, 2005) 107
Figure III.22. Influence de l'humidité relative sur la morphologie des particules de suie modélisées pour des panaches d'automobiles, en fonction de la distance par rapport à la sortie du pot d'échappement (Bessagnet and Rosset, 2001) 108
Figure III.23. Schématisation du passage de l'état gazeux à l'état liquide, puis à l'état solide lors de la nucléation homogène (gauche) et hétérogène (droite) de glace 110
Figure III.24 Distribution en taille des aérosols en prenant compte les deux voies de formation de glace dans un panache d'avion consommant du kérosène classique à 250m derrière les réacteurs 113
Figure III.25 Distribution en taille des aérosols en prenant compte les deux voies de formation de glace dans un panache d'avion émettant 10% des suies par rapport à un kérosène classique, à 250m derrière les réacteurs 114
Figure III.26 Distribution en taille des aérosols en prenant compte les deux voies de formation de glace dans un panache d'avion émettant 0,1% des suies par rapport à un kérosène classique, à 250m derrière les réacteurs 115
Figure III.27 Surface maximale de glace formée par nucléation homogène (vert) et hétérogène (bleu) en fonction de la concentration de suies émises 116
Figure III.28 Concentrations annuelles de suies provenant de sources en surface (graphique a) et issues de l'aviation (graphique b), aux altitudes de croisière (250 hPa), (Hendricks *et al.*, 2005) 118
Figure III.29 Concentrations de suies provenant de sources en surface en hiver (graphique a) et en été (graphique b), aux altitudes de croisière (250 hPa), (Hendricks *et al.*, 2004) 119

Figure III.30 Distributions en taille des particules de suie ambiantes a) distributions en taille des suies ambiantes selon Kärcher *et al.*, (2007) ; b) modélisées dans MoMiE..... 120
Figure III.31 Composition moyenne des particules de suies dans un panache sous saturé au cours du temps..... 121
Figure III.32 Distribution en taille des aérosols dans un panache d'avion à 1 seconde derrière les réacteurs (250 m) 122
Figure III.33 Distributions en taille des hydrates (orange), suies (gris) et glace (bleu) dans un panache d'avion à 1 seconde derrière les réacteurs (250 m) en prenant en compte les suies ambiantes (trait pointillés) ou non (trait continu) 123
Figure III.34 Distribution verticale moyenne des aérosols sulfatés atmosphériques (molécules/cm3), adaptée des travaux de Myhre *et al.*, (2004) 125
Figure III.35 Observations des concentrations et tailles des aérosols sulfatés à des latitudes moyennes au niveau de la tropopause et à des niveaux supérieurs (Mills, 1996)..... 125
Figure III.36 Distributions en taille des aérosols sulfatés ambiants a) simulées par Deshler *et al.*, (2003) b) modélisée dans MoMiE 126
Figure III.37 Distributions en taille des particules volatiles et hydrates en tenant compte des aérosols sulfatés et gazeux ambiants (trait orange pointillés) ou non (trait noir continu) dans un panache d'avion à 0.5 seconde derrière les réacteurs (125 m) 128
Figure III.38 Distribution en taille des particules de suie ambiantes modélisées dans le modèle MoMiE (Schröder *et al.*, 2000) 129
Figure III.39 Distribution en taille simulée des cristaux de glace ambiants caractéristiques des cirrus de la haute troposphère..... 130
Figure III.40 Distributions en taille des particules volatiles et hydrates (orange), suies (gris) et glace (bleu) en prenant en compte les cristaux de glace ambiants (traits pointillés) ou non (traits continus) dans un panache d'avion à 0.5 seconde derrière les réacteurs (125 m) 131
Figure III.41 Distributions en taille des particules ambiantes intégrées dans le modèle MoMiE. En noir, les suies ambiantes ; en rouge les aérosols sulfatés atmosphériques ; en bleu les cristaux de glace ambiants..... 132

Figure IV.1 Facteurs déterminants lors de l'élaboration de carburants alternatifs .. 139
Figure IV.2 Etapes de l'élaboration de carburants alternatifs par le procédé de Fischer-Tropsch à partir de charbon (CtL), biomasse (BtL) et gaz naturel (GtL) 140
Figure IV.3 Composition en hydrocarbures pour un kérosène standard (rouge) et un carburant alternatif Fischer-Tropsch GtL (vert), AAFEX 141

Figure IV.4 Biomasse variée servant de matière première dans la fabrication de biocarburants 142
Figure IV.5 Etapes de l'élaboration de carburants renouvelables hydrogénés, (ATAG) 143
Figure IV.6 Comparaison du coût de production des différents types de carburants (BtL, HRJ et kérosène) et projection à l'horizon de 2050 (IATA 2009) 144
Figure IV.7 Localisation potentielle des trois matières premières prépondérantes dans l'élaboration de biocarburants pour l'aviation (ATAG) 145
Figure IV.8 Cycles de vol (Rypdal, 2000) 151
Figure IV.9 Indices d'émissions des oxydes d'azote NO_x en g/kg de carburant consommé en fonction du régime moteur en % de puissance (Corporan *et al.*, 2011) 153
Figure IV.10 Indices d'émissions de monoxyde de carbone CO en g/kg de carburant consommé en fonction du régime moteur en % de puissance (Corporan *et al.*, 2011) 154
Figure IV.11 Indices d'émissions de dioxyde soufre SO_2 en g/kg de carburant consommé, en fonction du débit de carburant consommé, assimilable au régime moteur (Bulzan *et al.*, 2010) 155
Figure IV.12 Variation de la masse de particules primaires émises en fonction de la teneur relative en carburant alternatif dans un mélange FT - JP8, en % (Corporan *et al.*, 2007) 156
Figure IV.13 Indices d'émissions des suies en mg/kg carburant en fonction du débit de carburant consommé en livre par heure (environ 27 kg/s), soit de la puissance des réacteurs (Ziemba *et al.*, 2011) 156
Figure IV.14 Diamètre géométrique moyen des suies en nm en fonction du débit de carburant consommé en livre par heure (environ 27 kg/s), soit de la puissance des réacteurs (Ziemba *et al.*, 2011) 157
Figure IV.15 Réduction du nombre de particules primaires lors de la combustion d'un mélange 50%-50% de kérosène et de carburant FT, par rapport au JP8 standard, en fonction de la puissance moteur, en % (Hileman *et al.*, 2008) 158
Figure IV.16 Indices d'émissions d'hydrocarbures imbrûlés en g/kg de carburant consommé HC en fonction du régime moteur en % de puissance (Bulzan *et al.*, 2010) 159
Figure IV.17 Contribution des différentes familles de composés organiques dans les émissions des avions (méthane exclus) selon le régime moteur (Anderson *et al.*, 2006) 160
Figure IV.18 Contribution des espèces prépondérantes aux émissions de matière organique pour un kérosène standard JP8 (en haut), un FT1 à partir de gaz naturel (gauche) et un FT2 à partir de charbon (droite – Knighton *et al.*, 2011) 162

Figure IV.19 Indices d'émission de diverses espèces organiques, normalisés par rapport à l'éthène, pour plusieurs combustibles, (kérosène standard JP8 – rouge, carburants hydrotraité – bleu, FT1 à partir de gaz – jaune, FT2 à partir de charbon – bleu clair, mélange 50%-50% hydrotraité et JP8 – vert), dans le cadre de SPECIATE (Knighton, 2012) 163
Figure IV.20 Distribution en taille des suies émises lors de l'initialisation du modèle lors de la combustion de trois types de carburants distincts. En traits noirs, les cas pour le kérosène Jet A1 ; en traits rouges, les cas pour un mélange 50% - 50% ; en traits verts, les cas pour un carburant alternatif FT ; en traits épais, les phases de croisière, en traits fins, les phases de roulage 165
Figure IV.21 Distribution en taille des aérosols lors de la combustion de trois types de carburants distincts à 1 seconde derrière les réacteurs. En noir, le cas du kérosène Jet A1 ; en rouge, le cas d'un mélange 50% - 50% ; et en vert, le cas du carburant alternatif FT 167
Figure IV.22 Distributions en taille des aérosols lors de la combustion de carburant alternatif de type FT à 1 seconde derrière les réacteurs modélisées avec les développements détaillés en chapitre III. En noir, les suies sèches ; en orange, les particules volatiles; en bleu clair, la glace homogène ; en bleu foncé, la glace hétérogène. 169
Figure IV.23 Rapports de saturation de l'eau (bleu foncé) et de la glace (bleu clair) au cours du temps dans les trois panaches d'avion consommant trois types de carburants différents. En trait pointillé le kérosène Jet A1, en tirets le mélange 50% - 50% et en trait plein le carburant alternatif FT 170
Figure IV.24 Rayons moyens des cristaux de glace (bleu), les particules de suies (noir) et les particules volatiles (violet) au cours du temps pour trois types de carburants différents. En traits pointillés le kérosène Jet A1, en traits tiretés le mélange 50% - 50% et en traits pleins le carburant alternatif FT 171
Figure IV.25 Indices d'émission des particules classées par tailles au cours du temps après émission pour trois types de carburants différents. En trait pointillé le kérosène, en tirets le mélange 50% - 50% et en trait plein le carburant alternatif. En gris, l'ensemble des aérosols ; en orange les particules > 3 nm : en violet, les particules > 5 nm ; en vert les particules > 14 nm. 172
Figure IV.26 Composition moyenne en volume des suies dans les panaches d'avions à 250 m derrière les réacteurs pour différents carburants 173
Figure IV.27 Proportion des suies ambiantes entraînées dans les panaches d'avion lors de la combustion de trois carburants. En trait noir pointillé, le cas du kérosène Jet A1 ; en tirets rouges, le cas d'un mélange 50% - 50% ; et en trait vert continu, le cas du carburant alternatif FT 174
Figure IV.28 Distributions en taille des aérosols lors de la combustion de carburant alternatif type FT à 1 seconde derrière les réacteurs modélisées en intégrant les aérosols ambiants (traits pleins) et sans (tirets). En noir, les suies sèches ; en

orange, les particules volatiles; en bleu clair, la glace homogène ; en bleu foncé, la glace hétérogène 175
Figure IV.29 Distribution en taille des aérosols lors de la combustion de trois types de carburants distincts à 1 seconde derrière les réacteurs. En trait noir pointillé, le cas du kérosène Jet A1 ; en tirets rouge, le cas d'un mélange 50% - 50% ; et en trait vert continu, le cas du carburant alternatif FT 176
Figure IV.30 Distribution en taille des différents types de aérosols volatils à 1 seconde derrière les réacteurs lors de la combustion de kérosène Jet A1 (traits pointillés), d'un mélange 50% -50% (tirets) et d'un carburant alternatif FT (traits pleins)177
Figure IV.31 Rapports de saturation de l'eau (bleu foncé), de la glace (bleu clair), des composés organiques (vert) et de l'acide sulfurique (rouge) au cours du temps dans les trois panaches d'avion consommant trois types de carburants différents. En trait pointillé le kérosène Jet A1, en tirets le mélange 50% - 50% et en trait plein le carburant alternatif FT 178
Figure IV.32 Proportion de chacun des constituants des particules de suies mixtes au cours du temps depuis émission lors de la combustion de kérosène Jet A1 (traits pointillés) et de carburant alternatif FT (traits pleins) 179
Figure IV.33 Proportion de chacun des constituants des particules de suies mixtes au cours du temps depuis émission lors de la combustion de kérosène Jet A1 (traits pointillés) et de carburant alternatif FT (traits pleins) 180

Figure A.1 Variation de l'altitude correspondant à 225 hPa en fonction de la longitude à une latitude de 48°N au 31/03/2007 206
Figure A.2 Variation de la température à un niveau de pression de 225 hPa en fonction de la longitude, à une latitude de 48°N au 31/03/2007 207
Figure A.3 Variation de l'humidité spécifique (kg eau/kg air humide) à un niveau de pression de 225 hPa en fonction de la longitude, à une latitude de 48°N au 31/03/2007 208
Figure A.4 Schéma des longitudes parcourues afin de déterminer les conditions atmosphériques extrêmes 209
Figure A.5 Profils de températures moyenne et moyennes des extrêmes pour l'année 2009 à la latitude 48°N 210
Figure A.6 Profils d'humidité relative moyenne et moyennes des extrêmes pour l'année 2009 à la latitude 48°N 211
Figure A.7 Profils de températures moyenne (bleu foncé), moyennes des extrêmes (vert : moyennes des minima ; bleu : moyennes des maxima) et températures associées aux HR maximales et minimales (respectivement, orange et rose) pour l'année 2009 à la latitude 48°N 212

Figure A.8 Profils de humidités relatives moyenne (bleu foncé), moyennes des extrêmes (orange : moyennes des minima ; rose : moyennes des maxima) et HR associées aux T maximales et minimales (respectivement, bleu et vert) pour l'année 2009 à la latitude 48°N 213
Figure A.9 Profils des températures moyenne annuelle (rouge-cercles), moyenne hivernale (orange-carrés) et moyenne estivale (marrons-triangles) pour l'année 2009 à la latitude 48°N 214
Figure A.10 Profils des humidités relatives moyenne annuelle (bleu-cercles), moyenne hivernale (vert-carrés) et moyenne estivale (orange-triangles) pour l'année 2009 à la latitude 48°N 215
Figure A.11 Profils verticaux des concentrations d'aérosols séparés par taille (rayon>5nm en vert; rayon>3nm en rouge; toutes les particules et molécules en bleu), en fonction de la pression en ordonnées et en fonction de l'humidité relative (RH faible en tirets; RH moyen trait continu; RH élevé en trait pointillé) 216
Figure A.12 Rayons moyens des particules volatiles (orange), des particules de suie (noir) et des cristaux de glace (bleu) en fonction de l'humidité relative, à 225 hPa, au cours de la dilution du panache d'avion 217
Figure A.13 Profils verticaux des concentrations d'aérosols séparés par taille (rayon>5nm en vert; rayon>3nm en rouge; toutes les particules et molécules en bleu), en fonction de la pression en ordonnées et en fonction de la température (T faible en tirets; T moyenne trait continu; T élevée en trait pointillé) 218
Figure A.14 Rayons moyens des particules volatiles (orange), des particules de suie (noir) et des cristaux de glace (bleu) en fonction de la température, à 225 hPa, au cours de la dilution du panache d'avion 219

Liste des tableaux

Tableau III.1 Récapitulatif des principales émissions de matière organique. En bleu, les composés solubles dans l'eau, en jaune les composés très peu à non solubles dans l'eau 84
Tableau III.2 Températures de vaporisation de divers composés organiques s'étendant sur une large gamme de températures typiques des panaches d'avions. En vert les composés organiques majoritairement en phase liquide, en orange les composés organiques majoritairement en phase gazeuse, en jaune les composés organiques répartis dans les deux phases dans des conditions de croisière 86
Tableau III.3 Récapitulation des références utilisées pour le calcul des pressions de vapeur saturantes 87
Tableau III.4 Tableau récapitulatif des particules et gaz ambiants entraînés dans le panache pris en compte par le modèle MoMiE 132

Tableau IV.1 Les différentes voies étudiées pour l'élaboration de carburants alternatifs «drop-in » 146
Tableau IV.2 Propriétés des carburants. JP-8 : un kérosène standard, Blend : un mélange à 50% et Synthétique : un carburant alternatif type Fischer Tropsch, (source des données : CAAF 2009) 147
Tableau IV.3 Essais incorporant du carburant alternatif au kérosène (Entreprise menant l'essai, type d'aéronef, collaborateurs, date de l'essai, apport de carburants alternatifs en % dans le mélange) (ATAG) 148
Tableau IV.4 Vols de passagers incorporant du carburant alternatif au kérosène (ATAG) 149
Tableau IV.5 Paramètres caractérisant les différents phases de vol (Penner *et al.*, 1999), basés sur l'annexe 16 de l'OACI 152
Tableau IV.6 Emissions moyennes au cours du cycle LTO et en fonction de la masse de carburant consommée pour la phase de croisière (Penner *et al.*, 1999) 152
Tableau IV.7 Indice d'émission des différentes familles de composés organiques en fonction de la puissance moteur pour un carburant type JP5 avec 810 ppm de soufre (Anderson *et al.*, 2006) 160
Tableau IV.8 Tableau récapitulatif des émissions de suies, de soufre et de composés organiques utilisées pour simuler les trois carburants différents dans deux phases différentes du cycle de l'aéronef 164

Introduction

L'impact environnemental des activités anthropiques sur la dégradation de la qualité de l'air et le changement climatique est actuellement au cœur des préoccupations de la communauté scientifique et du grand public.
C'est le cas en particulier de l'aviation, qui émet de grandes quantités de gaz et de particules dans l'atmosphère. Ces émissions peuvent potentiellement avoir un impact sur le bilan radiatif terrestre ainsi qu'avoir une influence sur la santé. A ces problématiques environnementales s'ajoutent également des aspects économiques liés à la raréfaction des énergies fossiles et à l'augmentation inéluctable de leur coût. Ainsi, depuis quelques décennies, le secteur aéronautique participe aux efforts de réduction des émissions polluantes, notamment en développant des technologies novatrices et en particulier sur l'élaboration de nouveaux combustibles. En effet, parmi les voies d'améliorations identifiées figure l'utilisation de carburants alternatifs, permettant d'une part de s'assurer une indépendance énergétique mais également d'envisager de meilleures performances environnementales. Des études et des essais sur de nouveaux carburants potentiels se sont donc multipliés tout en respectant des critères essentiels pour leur utilisation dans l'aviation (DeWitt *et al.* 2008; Hileman *et al.* 2009). Ces recherches ont abouti à l'actuelle incorporation de carburants de nouvelle génération dans le secteur aéronautique.

L'évaluation de l'impact atmosphérique de l'utilisation de nouveaux carburants, en particulier des effets dits « non-CO_2 » relève de l'analyse de nombreux processus physiques de transformation des effluents dans l'atmosphère, notamment dans les panaches d'avion. Bien que ces phénomènes aient déjà été traités de manière détaillée pour le cas de la combustion de carburants standards, peu d'études sont actuellement disponibles pour le cas de carburants alternatifs. Pourtant, les modifications des émissions peuvent avoir une influence sur les propriétés des aérosols, la formation et la croissance des particules et de la glace (Busen et Schumann 1995; Schumann *et al.* 2002; Mathis, Mohr, et Zenobi 2004; Kärcher *et al.* 2007; DeWitt *et al.* 2008; Stratton *et al.,* 2010). Il est donc important de pouvoir évaluer et prédire le comportement des aérosols émis et formés dans les panaches d'avions alimentés par ces carburants.

Des modèles lagrangiens couplant processus microphysiques et chimiques capables de simuler l'évolution des aérosols dans le cas de kérosène standard ont déjà été développés notamment par Miake-Lye *et al.* (1991), Yu et Turco (1997), Kärcher (1998b), Sorokin *et al.* (2001).

Au cours des années, les scientifiques y ont apporté des améliorations significatives :

- la théorie cinétique de nucléation a été intégrée, remplaçant la théorie classique (Kulmala et Laaksonen 1990; Yu et Turco 1998)

- Des particules chargées constituées par des sulfates et des composés organiques ont également été intégrées dans les modèles en raison de leur influence sur les interactions entre les particules, en particulier sur le processus de coagulation (Yu et Turco 1997; Arnold *et al.* 1998)

- la présence d'autres composés issus de la combustion du carburant, tels que les composés organiques, a aussi été discutée et a fait l'objet de campagnes de mesures (Spicer *et al.* 1994; Slemr *et al.* 1998)

- Les particules de suies ont également fait l'objet de nombreuses études notamment sur leur capacité à servir de noyaux de condensation (Andronache et Chameides 1997; Kärcher 1998a; Wong et Miake-Lye 2010)

Ces améliorations ont été cruciales pour la capacité de prédiction du comportement des aérosols. Cependant, même si la sensibilité des modèles aux émissions a pu être testée, ils n'ont jamais été adaptés au cas spécifique des carburants alternatifs. Une des raisons réside dans les connaissances limitées des produits de combustion et la variété des carburants.
C'est pourquoi des recherches expérimentales ont été menées récemment afin de mettre en évidence la modification des émissions de différents bio combustibles, tels que le projet PARTNER (Partnership for Air Transportation Noise and Emissions Reduction) ou AAFEX (Alternative Aviation Fuel Experiment). Ainsi Timko *et al.* (2010), Anderson *et al.* (2011, AAFEX) ont pu mettre en évidence une réduction en nombre de suies émises entraînée par la diminution de composés aromatiques intrinsèque à la composition du combustible. Ils ont également pu constater une réduction des particules volatiles induite par les teneurs en soufre plus faibles des combustibles.

En résumé, de nombreuses études de modélisation de l'évolution des aérosols dans des panaches d'avions alimentés par du kérosène standard ont été menées, mais n'ont pas

été adaptées pour les cas des carburants alternatifs. Les données expérimentales issues de mesures sur des bancs moteurs alimentés par de nouveaux carburants commencent à être disponibles, principalement au sol. Les tendances observées vont pouvoir être analysées à la lumière des connaissances sur la composition du carburant afin de comprendre les processus physico-chimiques mis en œuvre et de déterminer l'évolution de ces émissions en vol de croisière.

L'objet de la thèse a donc consisté à modéliser l'évolution des aérosols formés dans les panaches d'avions alimentés par du carburant alternatif en développant un modèle microphysique existant.

La démarche s'est articulée autour de quatre axes :

Tout d'abord, nous avons considéré utile de rédiger un état de l'art, afin de retracer brièvement l'historique du développement de l'aviation en y faisant apparaître la logique qui sous-tend le sujet de notre travail :

- La croissance du trafic aérien
- L'importance et la nécessité du développement de nouveaux carburants
- L'intérêt grandissant porté à l'influence des émissions, en particulier celles issues du secteur aéronautique

Ainsi, le contexte dans lequel s'inscrivent mes travaux de thèse a pu être établi (Chapitre I).

Ensuite, nous avons décrit les différents processus se déroulant au cours de la vie d'un panache d'avion afin d'analyser les mécanismes, les forces et faiblesses de notre compréhension actuelle. Par la suite, leur modélisation a été détaillée et le fonctionnement du Modèle Microphysique des Effluents MoMiE a été expliqué (Chapitre II).

Dans un troisième temps, nous avons exposé les différents développements de MoMiE entrepris au cours de la thèse, concernant cinq aspects distincts. Le chapitre III se divise donc en plusieurs parties indépendantes, décrivant les améliorations effectuées.
Premièrement, nous avons tout d'abord adapté le modèle microphysique aux conditions de sursaturation. Pour cela, un modèle simplifié a été mis en place, afin de localiser un dysfonctionnement constaté et déterminer la nature de celui-ci. Il a été nécessaire de procéder à une étape de révision des processus impliqués afin de pouvoir simuler l'évolution des aérosols dans la majorité des conditions atmosphériques.
Deuxièmement, nous nous sommes focalisés sur l'identification des composés organiques et sur leur prise en compte dans le modèle. Deux familles de composés

organiques ont été définies, caractérisées par des interactions différentes avec les aérosols dans le panache. De plus, l'influence de l'intégration de composés organiques sur les paramètres caractérisant les solutions a été révisée.
Le troisième point étudié au cours du développement de MoMiE a concerné les particules de suies. Les critères d'activation des suies, permettant la condensation des espèces volatiles, ont été révisés. La morphologie quasi-fractale des suies a été ensuite intégrée au modèle et son influence sur les interactions avec les aérosols mise en évidence, notamment lors des mécanismes de coagulation.
Quatrièmement, la nucléation de la glace par voie homogène a été réintroduite dans MoMiE. Jusque là, le modèle ne traitait que la nucléation hétérogène de glace, notamment en raison des anomalies décrites dans le premier point et des concentrations de suies élevées en sortie de moteur. Cependant, étant donné que la réduction des émissions de suies pourrait favoriser des voies alternatives de formation de la glace, il nous a paru intéressant d'intégrer la voie homogène et d'étudier les phénomènes de compétition entre les types de nucléation.
Le cinquième et dernier aspect développé dans MoMiE a été d'intégrer les aérosols ambiants entraînés dans les panaches d'avions au cours de la dilution. En prévision d'une réduction des émissions lors de l'utilisation de carburants alternatifs, il nous a paru pertinent de considérer une éventuelle contribution plus importante des aérosols atmosphériques. Nous avons alors étudié différents types d'aérosols ambiants, tels que les suies, les aérosols sulfatés et les cristaux de glace, que nous avons pris en compte dans le modèle.

Une fois ces diverses améliorations intégrées au modèle, celui-ci a été appliqué au cas de la combustion de carburants alternatifs. Pour cela, nous nous sommes concentrés d'abord à définir ce que l'on considère comme étant un carburant alternatif et à déterminer les émissions caractéristiques issues de leur combustion. Ceci est d'autant plus difficile que la variété des carburants est grande. L'objectif a ensuite été d'utiliser MoMiE afin de simuler l'évolution des aérosols dans le champ proche de l'avion et de prédire leurs comportements, modifiés par l'utilisation de nouveaux carburants. Ainsi, nous avons modélisé les effluents pour plusieurs types de combustibles. La nature des émissions nous a enfin poussés à simuler le cas du vol de croisière mais aussi le cas du ralenti, qui pose davantage la question de la qualité de l'air local (Chapitre IV) mais demeure intéressante en termes de formation de particules.

Chapitre I

Etat de l'art

I.A L'aviation et son évolution 9
I.A.1 Le développement de l'aviation 9
I.A.2 L'aviation et l'environnement 11
I.B L'étude des aérosols et leur modélisation 16
I.B.1 Développement des modèles 16
I.B.2 L'introduction de carburants alternatifs 19

Ce chapitre a pour objectif de décrire le contexte dans lequel s'inscrit le sujet de la thèse, soit l'impact environnemental des aérosols formés dans les panaches d'avions : modélisation et application aux carburants alternatifs.
Pour y parvenir, l'histoire de l'aviation est brièvement rappelée, en soulignant les différentes étapes de son développement. Ce dernier a également été accompagné de nombreux travaux scientifiques, visant à évaluer les conséquences des activités aériennes sur l'environnement. Une attention particulière est portée aux traînées de condensation, dont les premières observations datent du début du siècle dernier.
Afin de limiter l'impact de l'aviation et du fait de la raréfaction croissante des énergies fossiles, nous évoquons enfin les efforts des scientifiques et des industriels, aboutissant à l'introduction de carburants alternatifs. De récentes campagnes de mesures identifiant les nouvelles émissions des carburants ont ainsi été menées, nous permettant de disposer de résultats auxquels confronter et contraindre nos modèles.

I.A L'aviation et son évolution

I.A.1 Le développement de l'aviation

Depuis toujours, l'homme a rêvé de la conquête de l'air. Les légendes telles que celle du vol d'Icare ou encore les études menées sur le vol des oiseaux par Léonard De Vinci révèlent ce désir de comprendre le phénomène et de maîtriser le ciel.
A la fin du XVIIIe et au cours du XIXe, l'homme réussit à s'élever dans les airs notamment grâce à des ballons à air chaud (par exemple ceux des frères Montgolfier) ou encore grâce aux essais de planeurs qui se succèdent. S'en suivent les premiers vols motorisés effectués par les pionniers de l'aviation comme Clément Ader (1890) ou les frères Wright (1903). Ils utilisent alors des moteurs à hélices pour propulser leurs engins et leur permettre de quitter le sol, parfois de quelques centimètres, pendant quelques secondes (Figure I.1). Rapidement les premières grandes traversées ont lieu : la Manche par Louis Blériot dès 1909 et la Méditerranée par Roland Garros en 1913.

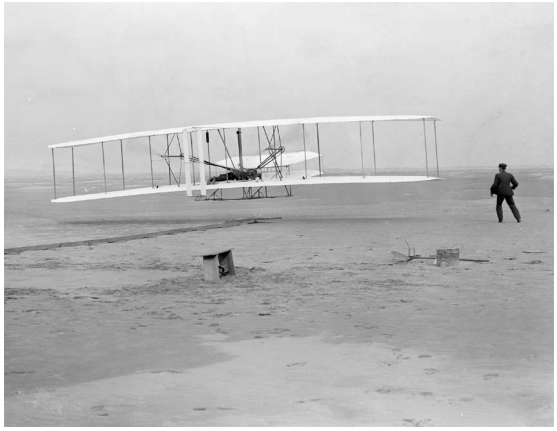


Figure I.1. Le Wright Flyer, premier « avion » de l'histoire de l'aviation

Les tensions en Europe conduisant à la première guerre mondiale, induisent l'utilisation de l'aviation à des fins militaires. Les constructeurs français, britanniques et allemands initient alors la production de l'avion en série. A la fin de la guerre, l'aviation trouve d'autres applications que l'utilisation militaire mais représente toujours un enjeu de rayonnement stratégique. Ainsi, les pilotes rivalisent d'audace, les plus grandes traversées ont lieu (Atlantique –Alcock et Brown 1919), et les compagnies aéropostales de transport de courrier sont fondées à cette époque. Le 19 septembre 1919, un service de transport de voyageurs est créé, reliant Paris et Londres, et utilisant d'anciens avions militaires. Cette année voit également naître la KLM, compagnie aérienne la plus ancienne encore existante, suivie l'année suivante par la création de Qantas.

A l'aube de la deuxième guerre mondiale, les recherches aéronautiques se multiplient, aboutissant à l'invention de la turbine et du moteur à réaction. Ainsi quelques rares modèles d'avions militaires sont équipés de turboréacteurs rendant les aéronefs beaucoup plus rapides, mais leur nombre restreint les empêche de jouer un rôle significatif durant ce conflit. Celui-ci marque également l'essor des nouveaux systèmes de propulsion avec par exemple les fusées allemandes de type V1 et V2.
Après la seconde guerre mondiale, l'aviation commerciale profite une nouvelle fois des considérables progrès de l'aviation militaire. Les constructeurs utilisent leurs chaînes de production afin de mettre en service des appareils commerciaux de plus grandes dimensions. De nouveau, la forte disponibilité d'aéronefs et de pilotes permet le développement de l'aviation civile et la création de nombreuses lignes aériennes.
Le premier vol d'avion commercial à réaction est effectué en 1952. Le coût du kilomètre par passager décroît fortement ce qui permet la démocratisation de l'aviation civile. A partir des années 1960, le transport de passagers augmente très fortement (de presque 9% par an) jusqu'à la moitié des années 1990 (Penner *et al.*, 1999). Progressivement, le transport aérien de passagers se développe (Figure I.2), tout comme la capacité des avions de ligne, jusqu'à la mise en service de l'A380, le plus gros avion de transport civil jamais construit, en 2007.

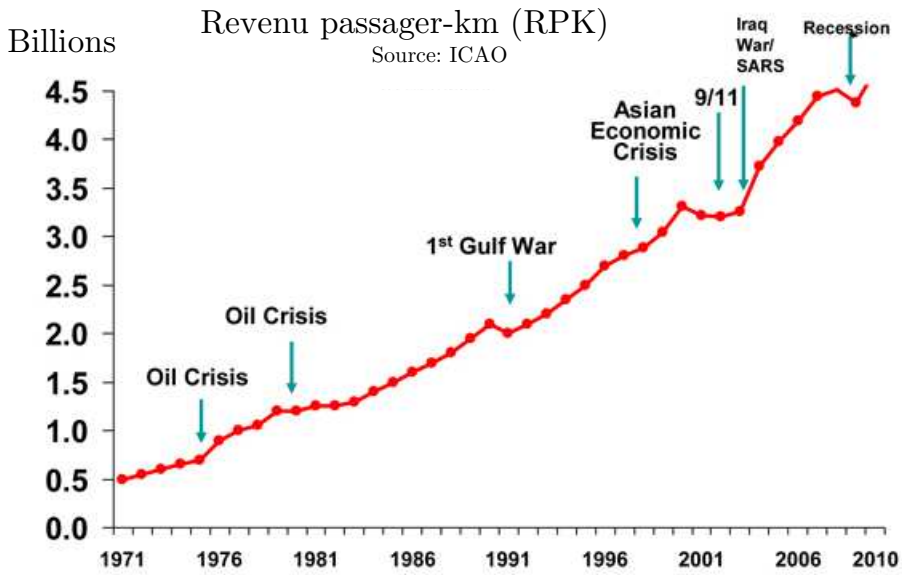


Figure I.2. Croissance du trafic aérien en RPK (« Revenu Passager Kilomètre », nombre de passagers multiplié par la distance parcourue en km), source ICAO

Au cours des années 2000, la croissance du nombre de passagers ralentit, se maintenant tout de même aux alentours de 5% par année, soit une augmentation de 38 % entre 2000 et 2007 (Lee *et al.*, 2009).
Actuellement, environ 80 000 vols commerciaux quotidiens ont lieu, dont environ 28 000 en Europe. Le nombre annuel de vols commerciaux s'élève environ à 29,2 millions, répartis sur un réseau aérien dense bien que relativement étendu.

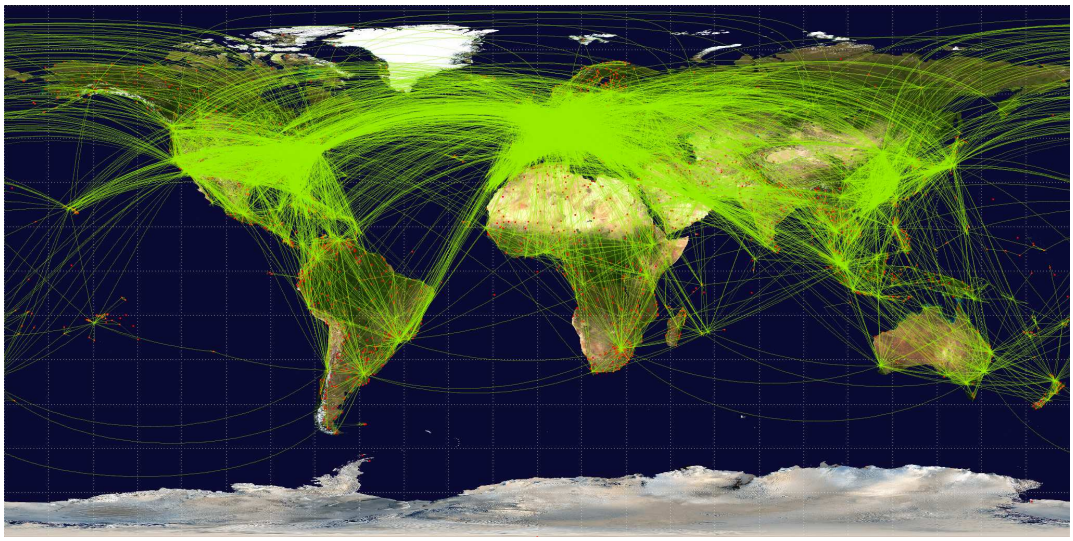


Figure I.3. Routes aériennes en 2009, issues de « Airline Route Mapper »

Nous pouvons observer sur la Figure I.3, les différentes routes aériennes et en distinguer les plus usitées. Nous pouvons également identifier le couloir aérien Nord-Atlantique et constater quelles régions du globe ont un trafic aérien plus dense, telles que l'Europe et l'Amérique du Nord. Nous observons globalement une concentration du trafic dans l'hémisphère Nord.
Les constructeurs d'avions comme Airbus, estiment que le nombre de passagers va continuer d'augmenter, de même que la flotte d'aéronefs civils, qui de 15 000 en 2009 devrait passer à 30 000 aéronefs en 2029 (Leahy, 2010).

I.A.2 L'aviation et l'environnement

Le trafic aérien, en s'intensifiant au cours de ces dernières décennies, voit ses émissions se multiplier et, depuis les années 1970, les premières questions relatives à l'impact de l'aviation sur l'environnement se posent.

Les altitudes de croisière moyennes des avions commerciaux actuels, subsoniques, se trouvent majoritairement dans la haute troposphère, soit à environ 10 km d'altitude (Figure I.4).

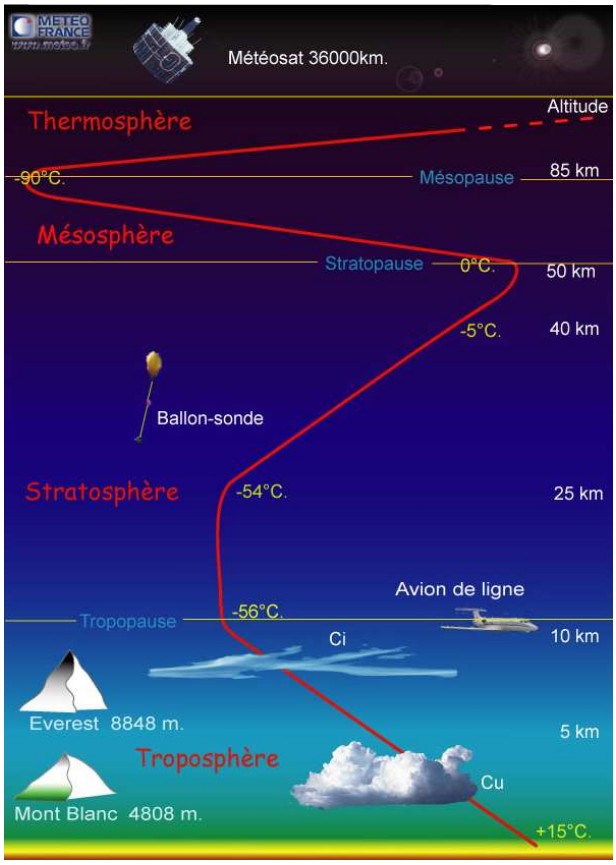


Figure I.4. Aviation civile au sein de l'atmosphère

L'aviation y émet donc d'importantes quantités de gaz et de particules, et leur impact peut être considérable non seulement sur la composition de l'atmosphère mais aussi sur le bilan radiatif terrestre. En effet, certaines espèces émises par la combustion de turboréacteurs interviennent dans des réactions chimiques atmosphériques et peuvent également induire la formation de traînées de condensation persistantes, susceptibles de former à leur tour des cirrus.

On estime aujourd'hui que les traînées de condensation couvrent entre 0,1% et 0,5% de la surface du globe (Penner *et al.*, 1999). Très fréquemment visibles dans le ciel (Figure I.5), elles font l'objet de premiers rapports dès le début du XXème siècle, lorsque les performances des avions leur permettent d'atteindre des altitudes élevées. Les traînées préoccupent dans un premier temps les militaires, leur présence permettant à l'ennemi de localiser les avions. Leurs conditions de formation sont établies dès 1940, puis révisées en 1953 et finalement en 1996 (Schmidt, 1941; Appleman, 1953; Schumann, 1996). A partir des années 1960, les scientifiques commencent à s'intéresser à leur influence sur l'environnement par le biais du bilan radiatif (Reinking, 1968; Kuhn, 1970).

Figure I.5. Traînées de condensation fréquemment observables dans le ciel

Mais les préoccupations des scientifiques portent essentiellement, dans les années 70 avec le début des vols supersoniques civils, sur le rôle des oxydes d'azote (NOx) sur la déplétion d'ozone stratosphérique, dès les années 70 qui marquent le début des vols supersoniques commerciaux (Crutzen, 1970; Johnston, 1971; Ramanathan et Dickinson, 1979). Dans la stratosphère, les NOx émis par les avions supersoniques comme le Concorde, induisent la destruction de l'ozone.

Aux altitudes de croisière des avions subsoniques (haute troposphère), l'élévation de la concentration locale des NOx entraîne en revanche une augmentation de la concentration d'ozone. Cet effet opposé des NOx sur la production d'ozone s'explique par l'absence de rayonnements UV nécessaires à la déplétion de l'ozone, du fait de leur absorption dans les couches supérieures de l'atmosphère. Cette production d'ozone troposphérique, augmentant l'effet de serre, est alors l'objet de nombre d'études, permettant de comprendre les mécanismes en jeu et de diminuer significativement les incertitudes associées (Schumann, 1997; Fuglestvedt *et al.*, 1999).

Dans la troposphère, la production d'ozone induite par les NOx s'accompagne également d'une réduction de la durée de vie du méthane. L'ozone et le méthane sont des gaz à effet de serre, ainsi, l'impact des NOx sur le bilan radiatif en haute troposphère se divise en deux effets antagonistes (Randeniya *et al.*, 2002). Le bilan est un forçage radiatif globalement positif, comme le résume le tableau de la Figure I.6.

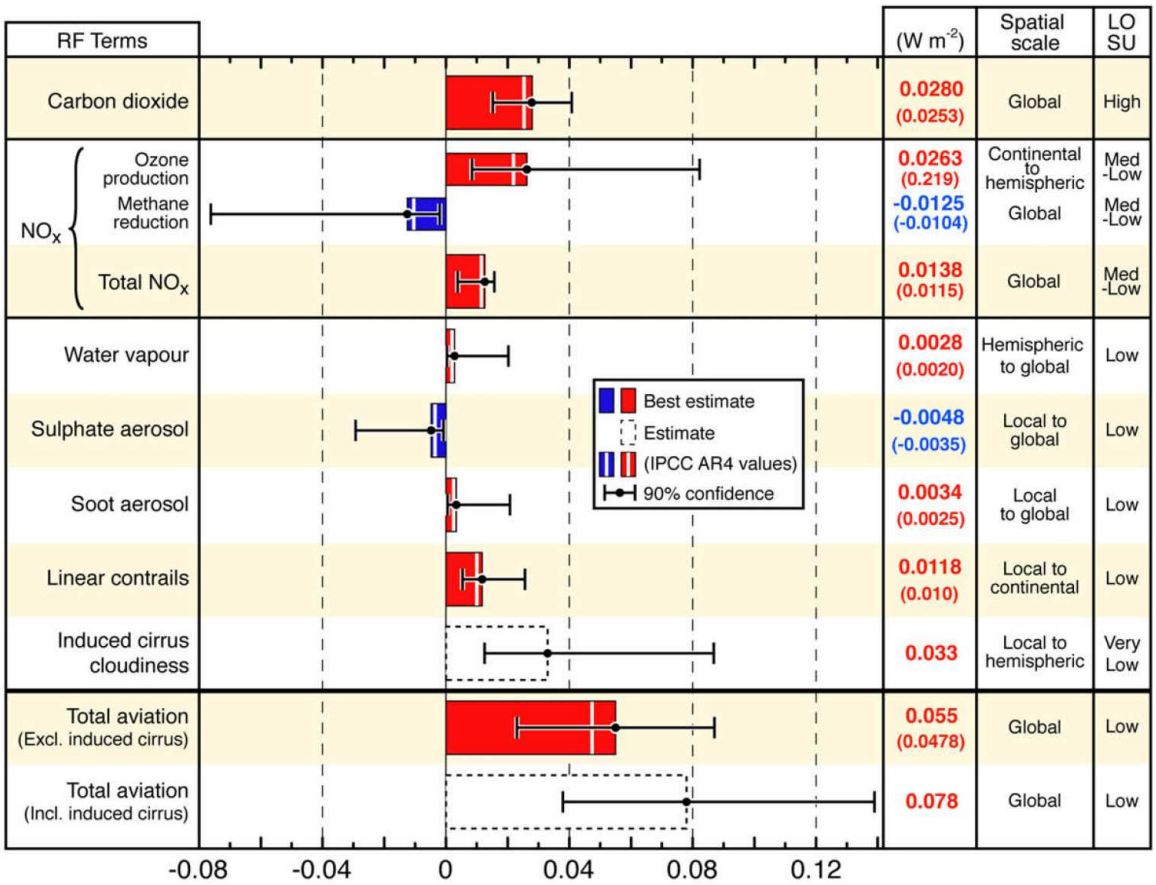


Figure I.6. Forçage radiatif induit par les différents acteurs issus de l'aviation en 2005 (Lee *et al.*, 2009)

A partir des années 90, les programmes d'études et de recherches sur les impacts des émissions de l'aviation sur le climat se multiplient au niveau international (par exemple, Brasseur *et al.*, 1998, l'IPCC -Penner *et al.*, 1999) et couvrent de nombreux aspects de ce domaine (aérodynamique, chimie, microphysique, instrumentation, etc.). De nombreuses campagnes de mesure ont lieu comme SULFUR (Schumann *et al.*, 2002), SUCCESS (« Subsonic assessment : Cloud and Contrail Effects Special Study » - Minnis *et al.*, 1998; Toon and Miake Lye, 1998) ou encore POLINAT (« Pollution from aircraft emissions in the North Atlantic flight corridor » - Schumann *et al.*, 2000). Ces campagnes de mesure sont menées conjointement aux non moins nombreux programmes de recherches comme AERONOX (Schumann, 1997), AEROCHEM (Furger, 2002), CHEMICON (Zellner, 2000), AEROCONTRAIL (Schröder *et al.*, 2000), destinés à mieux caractériser et évaluer l'impact des émissions d'avions et mettant en œuvre des moyens expérimentaux ou des modèles.

Depuis les années 2000, le concept de forçage radiatif, perturbation du bilan énergétique de l'atmosphère induite par les émissions, est au cœur des travaux de recherche (Prather *et al.*, 1999; Sausen *et al.*, 2005). L'IPCC ou GIEC estime alors que l'aviation contribue à 3,5% de l'ensemble du forçage radiatif anthropique en 1999, estimation corroborée par Sausen *et al.*, (2005).

Les effets dits « non-CO_2 » y sont particulièrement soulignés, notamment ceux liés aux émissions et à la formation de particules et de traînées de condensation dont les mécanismes de dégénérescence en cirrus demeurent méconnus. Les incertitudes entourant leur impact demeurent élevées et motivent par exemple le lancement du programme européen QUANTIFY en 2005 (Sausen et Dotzek, 2006; Hoor *et al.*, 2008).

Les traînées de condensation ont fait l'objet d'études plus détaillées notamment en ce qui concerne leur impact radiatif (Schumann, 2005). Les incertitudes les plus importantes sur le forçage radiatif induit par l'aviation sont constituées par la formation des cirrus, initiée par les traînées de condensation, et font toujours actuellement l'objet de nombreuses études (Stordal *et al.*, 2005; Eleftheratos *et al.*, 2007). Les scientifiques doivent faire face à la difficulté notamment de détection et de distinction des cirrus induits par l'aviation par rapport aux cirrus formés naturellement afin de réduire ces incertitudes (Lamquin, 2009).
De plus, l'accumulation des produits de combustion dans la haute troposphère tels que les particules de suies ou les sulfates, constitue une source de noyaux de condensation pouvant induire la formation de nuages supplémentaires (Kärcher *et al.*, 2000).
Certaines études récentes ont ainsi porté sur la réduction de la formation de traînées de condensation par la modification de la conception des réacteurs (Fredrik, 2008), par la diminution de l'altitude de vol (Sausen *et al.*, 1998) ou encore par l'ajout d'additifs aux carburants consommés (Gierens, 2007).

I.B L'étude des aérosols et leur modélisation

Les panaches d'avions contiennent de nombreux gaz et particules, soit émis par les réacteurs et issus de la combustion du kérosène, soit formés dans le sillage ou encore entraînés dans le panache au cours de la dilution (Kärcher *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2009). De plus, des particules métalliques peuvent être présentes mais en faible quantité, provenant de l'érosion des matériaux de l'aéronef (Petzold, 1998; Demirdjian *et al.*, 2007).

I.B.1 Développement des modèles

Les campagnes de mesures citées précédemment ont fourni de nombreuses données utilisables, permettant de développer des modèles exhaustifs. Les plus adaptés, qui sont utilisés pour prédire le comportement et l'évolution des aérosols dans les panaches d'avions, sont souvent des modèles microphysiques Lagrangiens, capables de suivre une section du panache ainsi que les gaz et particules compris dans celle-ci au cours du temps ; ainsi sont construits les modèles utilisés par Miake-Lye *et al.*, (1991, 1993), Kärcher, (1995), Yu et Turco, (1997), Gleitsmann et Zellner, (1998), Yu *et al.*, (1999), Sorokin *et al.*, (2001), Vancassel, (2003), Vancassel *et al.*, (2004).
Initialisés par les produits de la combustion des carburants en sortie des réacteurs sous forme gazeuse ou particulaire, ces modèles permettent de suivre l'évolution des espèces au cours du temps alors que le panache se mélange dans l'atmosphère. Ils autorisent également l'observation de l'évolution des aérosols à travers la distribution en taille par exemple, comme l'illustre la Figure I.7.

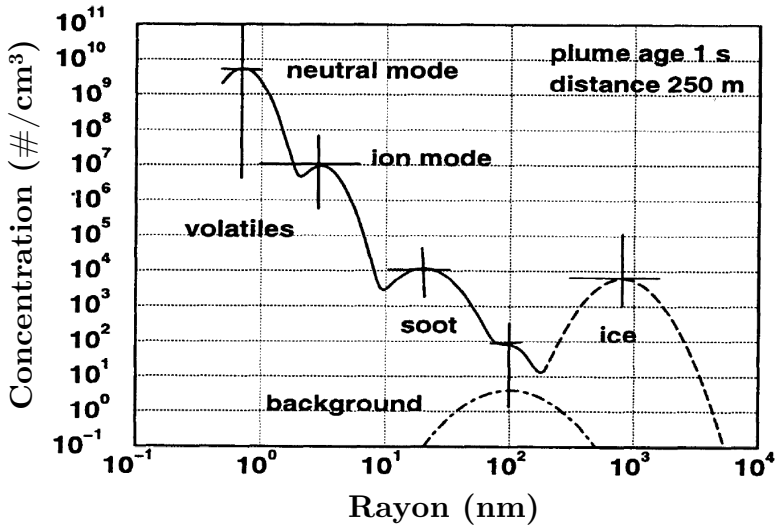


Figure I.7. Différents types d'aérosols modélisés par Kärcher, (1998a), montrés à 250 m dans le sillage de l'aéronef

A l'aide de ces modèles, les scientifiques se sont successivement intéressés :

- au rôle du soufre, et par conséquent de l'acide sulfurique, notamment en ce qui concerne les processus de nucléation ;
- puis au rôle des ions émis lors de la combustion dans les phénomènes de formation et croissance des particules ;
- à l'influence des émissions de suie, en particulier dans la formation de glace
- à la formation de traînées de condensation et des conditions induisant aussi leur persistance
- à la présence de composés organiques dans le panache et leur influence sur les phénomènes de nucléation et de condensation

Les processus de transition de phase jouent un rôle particulièrement important au sein du panache. Ils sont responsables de la formation de nouvelles particules et de la croissance des aérosols. L'acide sulfurique, produit notamment par dégradation d'émissions naturelles comme l'OCS (oxysulfure de carbone) ou anthropiques comme le SO_2, a fait l'objet de nombreuses études. Ses propriétés de mélange avec l'eau lui confèrent des dispositions à nucléer des particules, dites volatiles. La nucléation de celles-ci a ainsi été traitée de manière exhaustive soit par la théorie classique de la nucléation (Reiss, 1950; Doyle, 1961; Kiang *et al.*, 1973; Shugard *et al.*, 1974; Mirabel et Katz, 1974; Hamill *et al.*, 1977) ou soit par une méthode basée sur la cinétique de collision de clusters primaires (Kulmala et Laaksonen, 1990; Yu et Turco, 1998; Du et Yu, 2006, 2009).
La nucléation des vapeurs d'eau, d'acide sulfurique ou encore de composés organiques constitue donc un des éléments essentiels traités dans les modèles. Le composé majeur des particules volatiles dites ultrafines (de taille inférieure à 10nm, soit dans le mode de nucléation) a été identifié comme étant de l'acide sulfurique (Hofmann et Rosen, 1978; Schröder *et al.*, 1998; Schumann *et al.*, 2002) particulièrement étudié dans le cadre du programme SULFUR (Schumann *et al.*, 2002).

Malgré les énormes progrès effectués en termes de modélisation (Miake-Lye *et al.*, 1993; Kärcher, 1995) et les nombreuses campagnes de mesure, les résultats expérimentaux et les résultats de calcul peinaient à s'accorder, notamment concernant les tailles de particules volatiles observées. Les travaux de Yu et Turco, (1997) permettent d'effectuer une avancée significative en soulignant le rôle des ions sur la croissance des particules, notamment par coagulation. La présence d'ions (dits « chemi-ions »), formés dans la chambre de combustion, à très haute température, est

en effet confirmée par les mesures par spectrométrie de masse à de nombreuses occasions ou encore par simulations (Arnold *et al.*, 1998; Kiendler et Arnold, 2002a; Starik *et al.*, 2002; Sorokin *et al.*, 2003). Leur nature demeure incertaine même si la présence de sulfates, nitrates et composés organiques semble admise par Arnold *et al.*, (1998), Kiendler et Arnold (2002).
Les forces électrostatiques induites par la présence éventuelles de charges électriques de signe opposé tendent à augmenter les probabilités de collisions entre clusters, ce qui permet de favoriser la formation de particules et leur croissance.
Les charges négatives sont supposées être portées par des sulfates alors que les charges positives sont supposées portées par les composés organiques tel que décrit par Arnold *et al.*, (1998), Kiendler et Arnold (2002).

Selon les concentrations de gaz et particules émises et les conditions atmosphériques, les particules nouvellement formées grossissent ensuite au cours du refroidissement du panache, pouvant alors passer dans le mode dit d'accumulation, et devenir des noyaux de condensation susceptibles de se congeler pour former des cristaux de glace.

Malgré les améliorations substantielles apportées aux modèles, bien appuyés par les travaux expérimentaux, les résultats demeurent une source de questionnement. Les calculs peinent toujours à reproduire les observations, notamment en termes de taille de particules volatiles. Les corrélations effectuées entre simulations et mesures parviennent à un accord satisfaisant sur les distributions en taille lorsque les modèles supposent des quantités d'acide sulfurique émis très importantes. Ces dernières dépendant de la quantité de soufre présent dans le kérosène, les comparaisons modèles/mesures aboutissent rapidement à des taux de conversion de soufre en acide sulfurique variant souvent de 0.5% à parfois 90%. C'est le cas pour la campagne SULFUR-5, où le taux de conversion d'acide sulfurique expliquant le nombre de noyaux de condensation mesuré est beaucoup trop élevé par rapport aux estimations de Brown *et al.*, (1996). La cinétique chimique des réactions impliquées dans la formation de H_2SO_4 contredit également ces valeurs. Ceci suppose l'existence d'autres composés qui contribuent à la formation de noyaux de condensation tels que des composés organiques (Yu et Turco, 1998; Yu *et al.*, 1999; Kärcher *et al.*, 1998; Kärcher et Koop, 2005) qui sont forcément présents dans le panache avec les autres produits de combustion. Plusieurs études ont déjà été menées afin de tenter d'identifier les espèces organiques émises (Spicer *et al.*, 1994; Spicer, 2009; Slemr *et al.*, 2001; Anderson *et al.*, 2006).
Par ailleurs il existe également certains composés organiques capables de se condenser et de participer à la croissance des particules volatiles (Schneider *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2010). Cependant leurs indices d'émissions demeurent encore incertains car leur spéciation est complexe.

La modélisation de ces composés organiques repose cependant encore sur un certain nombre d'hypothèses, du fait de l'absence de connaissances approfondies sur les composés émis et leurs réactivités spécifiques. Par exemple, leurs interactions avec l'eau sont supposées être similaires à celle de l'acide sulfurique, avec une affinité moindre (Yu *et al.*, 1999).

Des espèces gazeuses peuvent également se condenser sur les particules solides présentes, constituées majoritairement des particules de suies formées lors de la combustion. Les suies ont fait l'objet de nombreuses études, notamment sur leur caractère hydrophobe. Elles sont supposées devenir rapidement hydrophiles par l'adsorption en particulier d'acide sulfurique à leur surface (Andronache et Chameides, 1997; Kärcher, 1998b; Wong et Miake-Lye, 2010). Ainsi, ces particules peuvent servir de noyaux de condensation, croître et former des cristaux de glace par voie hétérogène.
La formation de glace a été étudiée et modélisée par de nombreux scientifiques (Busen et Schumann, 1995; Kärcher *et al.*, 1995; Schumann, 2005; Gierens *et al.*, 2009). Ils ont pu ainsi mettre en évidence la dépendance de la formation des traînées de condensation aux conditions atmosphériques comme la température et la pression, ou encore à la quantité de vapeur d'eau émise lors de la combustion. Les questionnements actuels les plus importants concernent l'influence relative des mécanismes homogènes ou hétérogènes, suivant qu'ils fassent intervenir un noyau de condensation ou non ainsi que le nombre de cristaux formés, critique pour déterminer l'impact radiatif.

I.B.2 L'introduction de carburants alternatifs

Les préoccupations concernant les impacts de l'aviation sur le climat, conjointes à la raréfaction des énergies fossiles et au prix croissant du kérosène ont abouti à la volonté d'introduire des carburants alternatifs dans le secteur aéronautique. Ces carburants, issus notamment de la biomasse, permettent notamment de réduire le cycle de vie de certains gaz à effet de serre et ainsi contribuer à limiter le réchauffement de la planète. Différentes études ont été engagées depuis quelques années pour déterminer quels carburants peuvent potentiellement se substituer aux combustibles classiques (Hileman *et al.*, 2009).
Des vols d'essais ont été effectués depuis 2008, menés conjointement par les constructeurs aéronautiques, les motoristes, les compagnies aériennes et les fabricants de carburants (ATAG). Suite au succès des vols d'essais, les compagnies aériennes ont décidé d'utiliser ces nouveaux combustibles, mélangés aux carburants classiques, dans leurs aéronefs. Cependant les émissions issues de la combustion de carburants alternatifs et leur influence sur l'environnement demeurent encore mal connues.

Figure I.8. Introduction de carburants alternatifs dans un grand nombre de compagnies aériennes telle qu'ici Iberia en 2011

Pour remédier à cela, au cours des dernières années, les campagnes de mesure des effluents issus des moteurs consommant des biocarburants se sont multipliées (Wey *et al.*, 2006; Anderson, 2009). L'impact de l'aviation sur l'environnement a motivé au moins en partie l'utilisation de biocarburants de substitution. Il apparaît donc indispensable de connaître les émissions qui en résultent et de prédire le comportement des nouveaux aérosols émis et formés dans les panaches d'avions. C'est cette problématique qui a guidé les travaux qui ont permis d'aboutir à cette thèse.

Ce chapitre nous a permis de décrire le contexte dans lequel s'inscrivent les travaux effectués au cours de la thèse. Afin de poser clairement la problématique, il nous est apparu utile de retracer brièvement l'histoire de l'aviation, depuis son invention jusqu'à ses développements actuels.
Dans un contexte où les questions environnementales deviennent primordiales, nous avons résumé les recherches qui ont été menées sur les différents domaines concernés par les impacts environnementaux de l'aviation.
L'introduction de l'utilisation de carburants alternatifs, mélangés aux carburants classiques dans les turboréacteurs, apparaît comme une voie permettant de réduire l'impact du trafic aérien croissant. Ses effets sur la formation des aérosols doivent être précisés.

Chapitre II

Description de la physique du panache et du modèle numérique

II.A Les processus microphysiques dans le champ proche d'un avion 25
II.A.1 Généralités et contexte des simulations 25
II.A.2 La dilution 27
II.A.3 La nucléation 32
II.A.4 La coagulation brownienne 45
II.A.5 Les processus de condensation/évaporation 53
II.B Le Modèle Microphysique pour Effluents MoMiE 58
II.B.1 Description générale du modèle 58
II.B.2 Vérification du modèle 67
II.B.3 Limites du modèle 68

Ce chapitre a pour objectif de décrire les phénomènes physiques qui interviennent dans le sillage d'un avion et de présenter les outils grâce auxquels mes travaux ont été effectués.
La première partie du chapitre est consacrée à décrire les processus microphysiques intervenant dans les panaches d'avions et à expliciter leur prise en compte dans le modèle.
Dans la deuxième partie, la structure du modèle permettant de simuler l'évolution des aérosols dans le champ proche de l'avion et son fonctionnement sont détaillés. Ses limites ainsi que sa validation y sont également exposées.

II.A Les processus microphysiques dans le champ proche d'un avion

Les modèles atmosphériques déterministes ont pour objectif principal de reproduire tout ou partie des processus physiques et/ou chimiques, avec les dynamiques associées, qui caractérisent l'atmosphère. Le but final étant à partir de cette compréhension, de pouvoir prévoir l'évolution de l'environnement atmosphérique en fonction de paramètres connus.
Il existe de nombreux modèles de ce type, qui se distinguent en fonction des objectifs recherchés, et chacun d'eux est optimisé pour une problématique particulière. Tous ces modèles font intervenir de très nombreuses variables, certaines spécifiques pour atteindre leurs objectifs propres, et d'autres plus générales, communes à l'ensemble de ce type de modèle.
Leur capacité à refléter une partie de la réalité nécessaire pour remplir leurs objectifs dépend de la connaissance des processus qui interviennent, de leur paramétrisation, des échelles de temps et d'espace utilisées. Ils sont aussi contraints par les possibilités et les temps de calculs, qui doivent être compatibles avec leur usage.

II.A.1 Généralités et contexte des simulations

La majorité de la flotte aéronautique vole en croisière à des altitudes comprises entre 30 000 et 40 000 pieds soit 9 à 13 000 m (300 à 150 hectopascals), entre la haute troposphère et la basse stratosphère. A ces altitudes et aux latitudes moyennes qui correspondent aux couloirs aériens usuels, la température atmosphérique varie en général entre 210K et 240K. Les latitudes caractéristiques d'un vol Paris - New York par exemple, sont aux alentours de 40°N à 50°N. Par contre, à des latitudes plus basses, au niveau des tropiques par exemple, la température à 10km d'altitude est plus élevée de l'ordre d'une quinzaine de degrés (Haurwitz et Austin, 1944). La tropopause y est aussi plus élevée.
De par les températures et les pressions qui règnent à ces altitudes, ces avions sont exclusivement équipés de réacteurs / turbo-réacteurs qui, seuls à l'heure actuelle, permettent leur propulsion dans ces conditions de vol.
Le kérosène utilisé pour ces moteurs est un mélange d'hydrocarbures légers (C8–C16) et contient du soufre. Les carburants règlementés communément utilisés dans l'aviation commerciale sont le Jet A1 et Jet A, et dans une moindre mesure le Jet 8 plus performant par temps très froid. Leur combustion est assurée par l'apport d'air, aspiré par la soufflante et constitué principalement d'oxygène et d'azote.

La combustion du carburant assure la poussée nécessaire et entraîne l'émission de grandes quantités de gaz (dioxyde de carbone, vapeur d'eau, oxydes de soufre et d'azote, hydrocarbures imbrûlés, oxygène, azote, monoxyde de carbone) mais aussi de particules (suies, traces de carburant) dans l'atmosphère (Figure II.1).
Compte tenu du trafic aérien actuel, des estimations ont montré que ces émissions sont responsables de près de 3% du forçage radiatif, ce qui constitue une contribution non négligeable au changement climatique par rapport à l'ensemble des activités humaines (Penner *et al.*, 1999, Lee *et al.*, 2009).

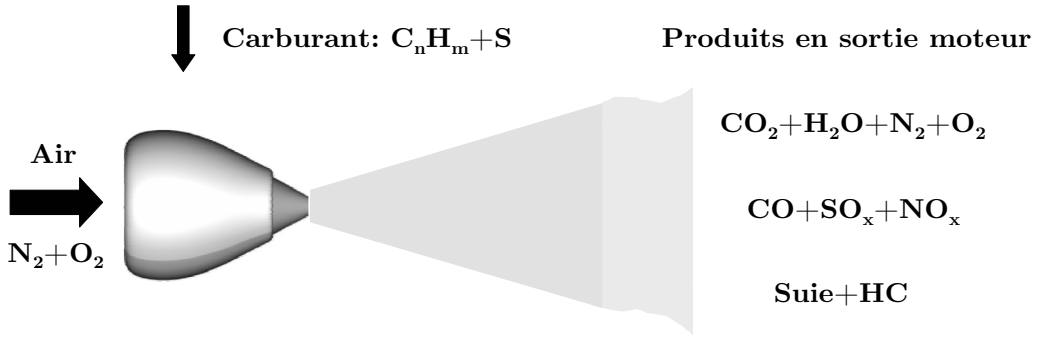


Figure II.1. Produits de combustion issus de l'aviation

Aussi performants soient-ils, les turbo-réacteurs ne permettent pas une combustion complète. Ainsi les produits issus de la combustion incomplète du kérosène sont éjectés des moteurs à des températures et des vitesses élevées. Les effluents subissent ensuite des processus dynamiques de transformation physique et chimique, tout particulièrement dans le champ proche de l'aéronef.
D'un point de vue de l'aérodynamique du sillage, différents régimes dans un panache d'avion peuvent être successivement différenciés : le régime jet, le régime tourbillonnaire, le régime dispersif et le régime de diffusion, détaillés dans la Figure II.2.

Dans nos travaux, nous nous sommes intéressés aux phénomènes qui se produisent dans les premières secondes immédiatement après l'éjection depuis les réacteurs jusqu'à quelques kilomètres en aval, soit dans le régime jet. Dans ce régime, il y a expansion et dilution du panache initialement chaud, avec entraînement d'air ambiant, ce qui induit un refroidissement rapide des effluents. Parallèlement, le flux tend vers un mouvement rotationnel jusqu'à l'apparition de phénomènes de cisaillement. La couche cisaillée se réfère à une modification de la vitesse et de la direction du vent sur une zone relativement réduite, notamment due à la différence de température des deux masses d'air en interaction.

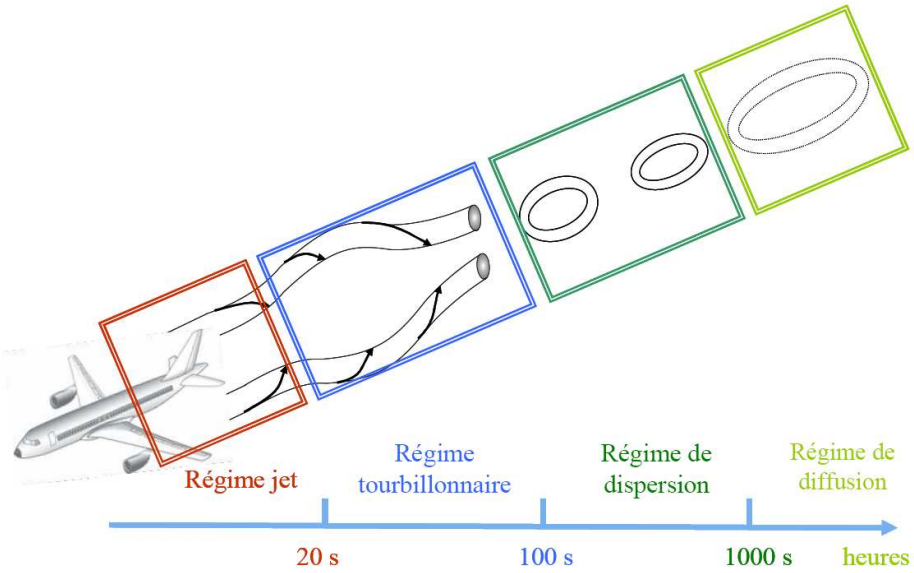


Figure II.2. Régimes caractérisant l'évolution d'un sillage d'avion (Guignery *et al.*, 2011)

C'est au cours du régime jet durant lequel les effluents sont mélangés et dilués, que nous étudions les mécanismes de formation et de croissance des particules, car c'est dans cette partie du panache que la majorité des interactions qui nous intéressent se produisent.
Les différents processus microphysiques qui interviennent dans les transformations des particules et gaz émis sont la dilution, la nucléation, les processus de croissance tels que la coagulation et la condensation. Tous ces processus sont successivement détaillés au cours de ce chapitre.

II.A.2 La dilution

A la sortie des réacteurs, la température du panache est généralement comprise entre 580 et 600K (Tremmel et Schumann, 1999; Starik *et al.*, 2002). Très rapidement, le panache se détend et se refroidit. En effet, l'entraînement d'air ambiant froid induit une décroissance de la température dans le panache qui passe de 580K à 240K (suivant la température ambiante) en un dixième de seconde environ, et la température ambiante est quasiment atteinte au bout d'une seconde (Figure II.3). Le mélange turbulent provoque donc une chute de température et une augmentation du volume du panache.

L'apport d'air atmosphérique, beaucoup moins concentré en aérosols et en vapeurs que le panache de l'avion, y induit également une réduction de la concentration locale des effluents. Malgré tout, l'air entraîné contient des éléments comme la vapeur d'eau, qui peuvent influer sur les propriétés des particules, notamment sur la formation éventuelle ou la persistance des traînées de condensation.

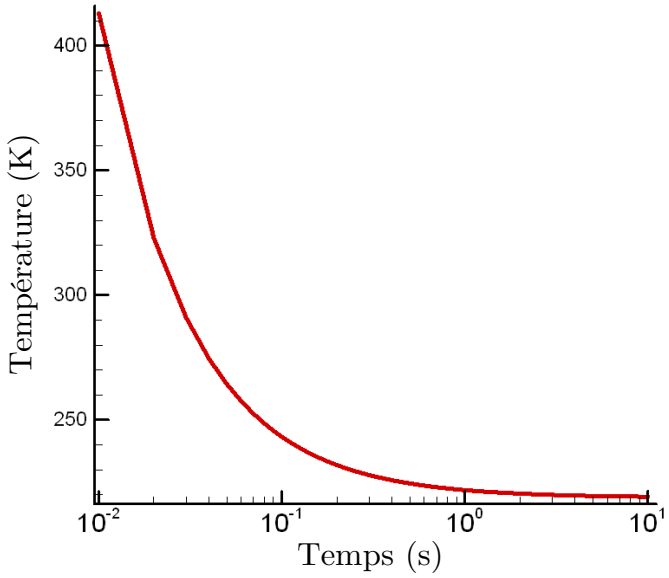


Figure II.3. Dilution paramétrée en fonction du temps dans un panache d'avion avec une température de 581K en sortie moteur, et une température ambiante de 219K.

La dilution d'un panache d'avion dans le champ proche peut être reproduite expérimentalement ou simulée par des calculs issus de modèles de mécanique des fluides. Etant donné que pour chaque vol, les calculs de dilution aboutiraient à des solutions spécifiques à chaque panache, nous avons choisi d'utiliser une dilution déterminée par Schumann *et al.*, (1998), qui est une moyenne effectuée sur un grand nombre de panaches d'avion. La dilution est calculée à partir de la mesure de composés traceurs chimiquement passifs (c'est-à-dire non réactifs), tels que la concentration de dioxyde de carbone, ou encore à partir de l'évolution du diamètre apparent de traînées de condensation

Des mesures effectuées sur des panaches lors de nombreux vols et des équations semi-empiriques ont permis de paramétrer la dilution (Figure II.4), en utilisant le rapport entre la masse d'air à la sortie du moteur et la masse du panache au temps t L'évolution de la dilution en fonction du temps se calcule à partir de l'équation suivante (Schumann *et al.*, 2002) :

$$D(t) = \frac{AFR}{N} \qquad \text{Eq. II.1}$$

$$\text{avec } N = 7000 \times \left(\frac{t}{t_0}\right)^{0.8} \qquad \text{Eq. II.2}$$

où N est le rapport de dilution qui dépend du temps t (pour $0.006\text{s}<t<10^4\text{s}$) et t_0 est égal à 1s, et AFR le rapport air/carburant, de l'ordre de 50 à 75.

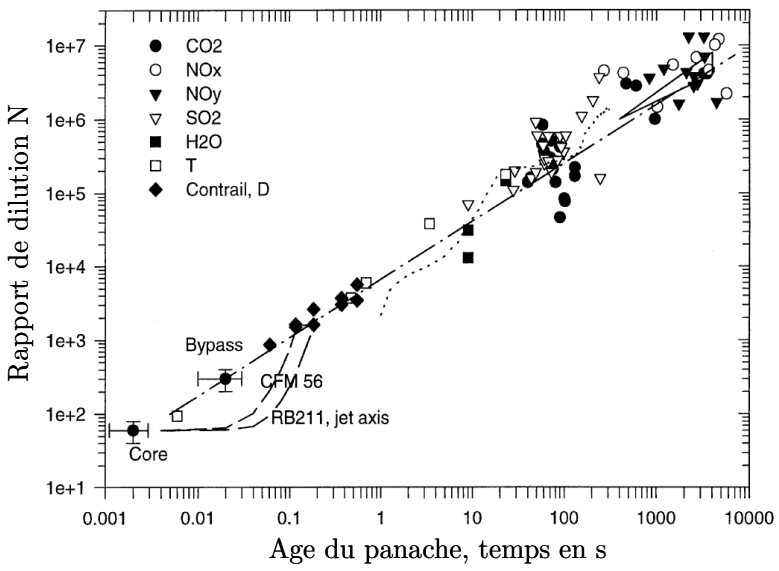


Figure II.4. Rapport de dilution en fonction des traceurs utilisés lors de la paramétrisation de la dilution par Schumann *et al.*, (1998)

La variation de la concentration d'une espèce donnée en fonction du temps, par dilution uniquement, peut aussi être calculée en fonction de l'entraînement de l'air ambiant suivant l'expression :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{mélange} = -\omega_n(t)\,(n - n_{amb}) \qquad \text{Eq. II.3}$$

où $\omega_n(t)$ est le taux d'entraînement de l'air ambiant au temps t et n et n_{amb} représentent respectivement la concentration d'une espèce gazeuse ou particulaire présente dans le panache au temps t et la concentration ambiante de cette espèce entraînée dans le panache.

Le facteur de dilution, déterminé à partir de traceurs passifs, peut donc s'exprimer en fonction de la variation de la concentration des particules et des gaz dans le panache au cours du temps :

$$D(t) = \frac{n(t) - n_{amb}}{n_{sortie} - n_{amb}} \qquad \text{Eq. II.4}$$

où $n(t)$ est la concentration d'un traceur passif, dans le panache au temps t, n_{sortie} est la concentration initiale en particules ou du gaz émis en sortie de réacteurs.

La dilution au temps t peut aussi s'écrire en fonction de la concentration de particules ou de gaz à un temps $(t-1)$ précédent :

$$D(t) = \frac{n(t) - n_{amb}}{n(t-1) - n_{amb}} \times D(t-1) \qquad \text{Eq. II.5}$$

Ainsi, lorsque l'évolution temporelle du paramètre de dilution est connue, il devient possible de déterminer la concentration d'une espèce au temps t à partir de sa concentration au temps précédent.

La dilution moyenne au cours du temps dans un panache d'avion peut également s'exprimer en fonction de la température dans certaines situations. En effet, pour le cas d'un vol subsonique, on peut assimiler la température à un traceur passif, ainsi la dilution peut être déterminée de la manière suivante (Kärcher, 1995) :

$$D(t) = \frac{T(t) - T_{amb}}{T_{sortie} - T_{amb}} \qquad \text{Eq. II.6}$$

où $T(t)$ est la température du panache au temps t, T_{sortie} est la température du panache en sortie des réacteurs et T_{amb} la température de l'air ambiant entraîné dans le panache.

Les équations Eq. II.1 à Eq. II.6 permettent donc de déterminer l'évolution moyenne de la température, des gaz et des particules dans le panache, sous l'effet de la dilution.

Le mélange turbulent de l'air entraîné dans le panache permet le mélange des composants. Mais en réalité, cette dilution est loin d'être homogène au sein du panache. En effet, dans la partie externe du panache, le mélange avec l'air extérieur est plus efficace qu'au centre du panache situé « dans l'alignement » du réacteur. Cependant, on utilise le plus souvent un schéma simplifié de dilution homogène dans un panache d'avion (Figure II.5). On néglige alors le mélange turbulent aux extrémités du panache qui induit une dilution plus rapide.

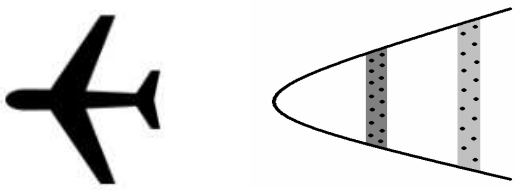


Figure II.5. Panache d'avion simplifié au cours de la dilution considérée homogène

La présence de vapeur d'eau à la fois dans le panache initial (produit de combustion en sortie de réacteur) et dans l'air ambiant, joue un rôle important qui influe sur l'humidité relative caractérisant le panache et ainsi sur ses propriétés microphysiques. Un autre paramètre important est le rapport de saturation. Du fait de la diminution de la température du panache au cours du temps, le rapport de saturation local tend à augmenter. En effet, le rapport de saturation $S_{H2O/liq}$ par rapport à l'eau liquide s'écrit :

$$S_{H_2O/liq} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O\,sat,liq}(T)} \qquad \text{Eq. II.7}$$

où P_{H2O} est la pression de vapeur de H_2O dans le panache et $P_{H2O\ sat/liq}$ la pression de vapeur saturante au dessus de l'eau liquide.

Cette pression de vapeur saturante représente la pression à laquelle la phase gazeuse est à l'équilibre avec la phase liquide. Au dessus de cette pression, l'air étant saturé en vapeur d'eau, les molécules d'eau en excès dans la phase gazeuse se condensent.

La pression de vapeur saturante est étroitement liée à la température (Figure II.6). $P_{H2Osat/liq}$ est en effet une fonction croissante de la température, et le rapport de saturation au sein du panache augmente au cours du temps du fait de la diminution de la température lors du mélange avec l'air ambiant, malgré la dilution.

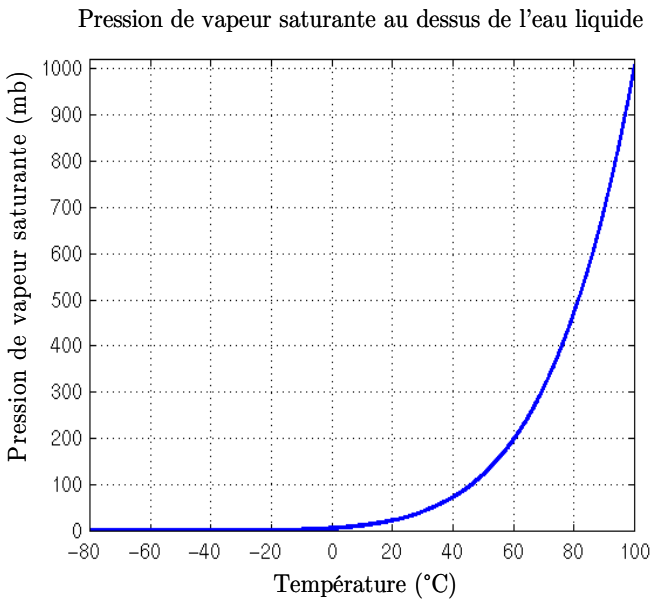


Figure II.6. Pression de vapeur saturante au-dessus de l'eau liquide en fonction de la température

Cette croissance de la pression de vapeur saturante en fonction de la température est déterminée par la relation de Clausius Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \qquad \text{Eq. II.8}$$

où L est la chaleur latente de vaporisation qui représente la variation d'enthalpie de changement d'état.

Si l'on suppose la vapeur comme un gaz parfait, et que lors de la transition de phase gaz/liquide on néglige le volume liquide, l'équation Eq. II.8 peut se ré-écrire comme :

$$\frac{dP}{P} = \frac{L}{R}\frac{dT}{T^2} \qquad \text{Eq. II.9}$$

Ainsi, après intégration des variables P et T, la pression de vapeur saturante (qui représente la pression d'équilibre entre les phases gazeuse et liquide) s'exprime de manière simple comme :

$$P_{eq} = P_0 \exp\left[\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{eq}}\right)\right] \qquad \text{Eq. II.10}$$

où P_0 et T_0 sont respectivement la pression et la température de référence fixées, et P_{eq} et T_{eq} la pression et la température quand l'équilibre entre les phases est atteint, c'est-à-dire la pression de vapeur saturante à la température correspondante.

Ceci indique que lorsque la température T_{eq} diminue, la pression de vapeur saturante décroît également, ce qui induit une augmentation du rapport de saturation. Dans un panache d'avion, le refroidissement rapide est donc accompagné d'un pic du rapport de saturation, ce qui a pour effet d'impacter fortement les processus de changement de phase. Au cours de la majorité des vols, la sursaturation de certains gaz est ainsi rapidement atteinte, favorisant donc la condensation et le déclenchement des mécanismes de nucléation.

II.A.3 La nucléation

La nucléation est le processus à l'origine de la formation de nouvelles particules. Il s'agit d'un phénomène de transition entre deux états thermodynamiques distincts pour lequel les molécules requièrent une certaine énergie afin de passer d'un état à l'autre. Des molécules s'agglomèrent pour former des noyaux ou pré-particules capables de surmonter cette barrière énergétique. La transition de phase peut se faire à partir de molécules dans une substance homogène de façon spontanée et aléatoire – on parle alors de nucléation homogène, ou à partir des sites préférentiels appelés sites de nucléation, constitués des particules solides ou liquides –il s'agit dans ce cas de nucléation hétérogène. Le phénomène se produit à partir du moment où la saturation de la phase gazeuse est atteinte, à condition que la cinétique ne constitue pas une limitation à la formation de ces nouvelles particules.

Il s'avère que la nucléation homogène requiert des quantités d'énergie beaucoup plus élevées que la nucléation hétérogène lors de la germination de particules (Figure II.7). Elle est par conséquent moins fréquente, et ce d'autant plus que dans l'atmosphère, les poussières et aérosols atmosphériques présents peuvent servir de sites de nucléation hétérogène.

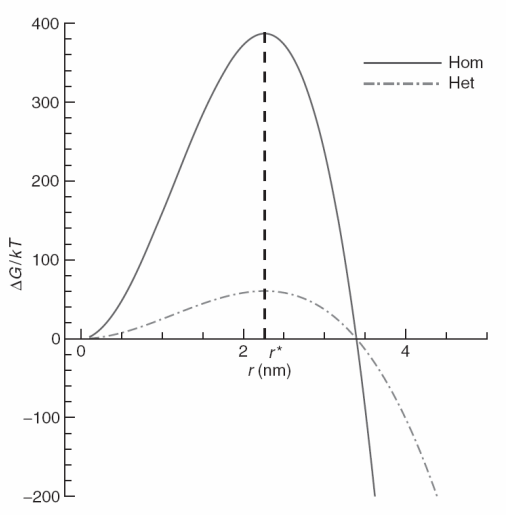


Figure II.7. Barrières énergétiques à franchir lors de la nucléation homogène (trait plein) et de la nucléation hétérogène (trait pointillé)

Dans un panache d'avion alimenté par des carburants standards, les suies peuvent servir de noyaux favorisant la nucléation hétérogène, notamment pour la formation de cristaux de glace.

II.A.3.1 La nucléation homogène

Dans le panache d'un avion, les molécules gazeuses émises par les turboréacteurs subissent un rapide refroidissement et certaines parmi lesquelles la vapeur d'eau et l'acide sulfurique formé, se retrouvent très rapidement sursaturées. C'est alors que la nucléation homogène peut se produire (Figure II.8). Nous ne nous intéresserons par la suite qu'aux aspects thermodynamiques.

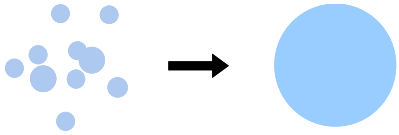


Figure II.8. Schématisation du passage de l'état gazeux à l'état liquide lors de la nucléation homogène

La nucléation homogène peut être homomoléculaire, lorsque les molécules d'un même gaz interviennent dans la formation de pré-particules (germes ou clusters), ou hétéromoléculaire (binaire, ternaire, etc) lorsque différentes espèces interagissent pour créer un noyau. Dans l'atmosphère et particulièrement dans un panache d'avion, la présence de vapeur d'eau en grande quantité et surtout d'acide sulfurique formé à partir des émissions du soufre contenu dans le combustible, permet de considérer la nucléation dominante comme étant hétéromoléculaire.

Afin de décrire les mécanismes de nucléation, nous allons d'abord décrire le processus le plus simple, la **nucléation homogène homomoléculaire**, qui servira de base à l'expression des autres mécanismes, plus complexes.
L'énergie nécessaire aux molécules intervenant pour nucléer équivaut à la différence entre l'enthalpie libre de la particule liquide formée et la somme des enthalpies libres de chacune des molécules constituant la particule. Ainsi pour passer de l'état gazeux à l'état liquide, les molécules doivent franchir une barrière énergétique égale à :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{k_B T}{v}\ln(S) + 4\pi r^2 \sigma \qquad \text{Eq. II.11}$$

où ΔG correspond à la variation d'enthalpie libre, k_B est la constante de Boltzmann, T la température, v le volume moléculaire, S le rapport de saturation, σ la tension superficielle de la gouttelette et r le rayon de la particule formée.
Le premier terme $-\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{k_B T}{v}\ln(S)$ correspond à la diminution de l'enthalpie libre liée à la formation du volume de la particule, soit au changement de potentiel chimique lors du passage de la phase gazeuse à la phase liquide. Le deuxième terme $4\pi r^2\sigma$ correspond à l'énergie à fournir lors de la création d'une surface pour un aérosol de rayon r. Les deux termes évoluent de manière différente avec la taille de la particule en formation. Lorsque le rayon est petit, le terme surfacique domine le terme volumique, alors qu'au cours de la croissance du noyau, cette prépondérance s'inverse.

En dérivant l'expression de ΔG par rapport à r dans l'équation Eq. II.11, on peut définir un rayon particulier appelé le rayon critique r* pour lequel ΔG est maximal. En dessous de cette taille, le noyau va s'évaporer, alors qu'au dessus il va rapidement grossir pour former une particule stable.

$$r^* = \frac{2\sigma v}{k_B T \ln(S)} \qquad \text{Eq. II.12}$$

Ceci permet d'exprimer l'énergie de nucléation critique ΔG^*, qui correspond à la barrière d'énergie minimale à franchir pour qu'une particule stable se forme :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(k_B T \ln(S))^2} \qquad \text{Eq. II.13}$$

Notons que le rayon critique est influencé par le rapport de saturation : plus le rapport de saturation S est élevé, plus la barrière énergétique est basse, plus le rayon critique est petit, ce qui se traduit par une nucléation facilitée (Figure II.9).
Dans le cas de la nucléation homogène homomoléculaire le taux de nucléation J s'écrit (par exemple, Vehkamäki, 2006) :

$$J = 4\pi r^2 n\beta Z \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \qquad \text{Eq. II.14}$$

où ΔG^* est la variation d'enthalpie libre pour former un noyau de taille critique, n la concentration de molécules dans l'air, β est le flux de collisions arrivant sur la surface du cluster dont l'expression est :

$$\beta = n\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \qquad \text{Eq. II.15}$$

Le taux de nucléation étant calculé dans des conditions de sursaturation, le système n'est donc pas à l'équilibre. Le facteur de Zeldovich, tient compte de la réévaporation des noyaux, et s'écrit (par exemple, Vehkamäki, 2006).

$$Z = \frac{v}{2\pi r^2}\sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \qquad \text{Eq. II.16}$$

avec v le volume moléculaire et σ la tension superficielle.

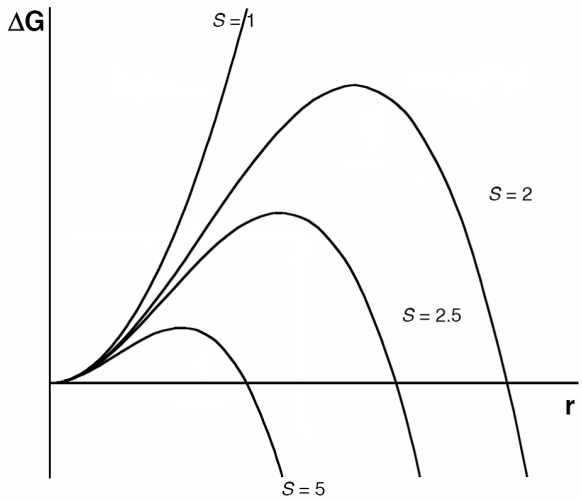


Figure II.9. Energie libre nécessaire à la formation de clusters critiques en fonction du rapport de saturation

Dans le champ proche de l'avion, l'acide sulfurique se retrouve très rapidement en sursaturation dans le panache car sa pression de vapeur saturante est excessivement faible (de l'ordre de 10^{-6} Pascals à 300K). La pression saturante de vapeur d'eau est quant à elle plus élevée, mais en revanche la quantité d'eau générée est beaucoup plus importante ce qui conduit également à une sursaturation. Les propriétés de mélange de l'eau et de l'acide sulfurique induisent d'importants phénomènes de **nucléation homogène hétéromoléculaire.**

Le rapport de saturation S doit tenir compte de la pression partielle de ces deux composants, suivant la formulation de Mirabel et Katz, (1974):

$$S = S_{H_2O}^{(1-x^*_{H_2SO_4})} \times S_{H_2SO_4}^{(x^*_{H_2O})} \qquad \text{Eq. II.17}$$

avec :

$$S_{H_2SO_4/liq} = \frac{P_{H_2SO_4}}{P_{H_2SO_4\,sat,liq}(T)} \qquad \text{Eq. II.18}$$

où x^*_{H2O} et x^*_{H2SO4} sont les fractions molaires de l'eau et de l'acide sulfurique, P_{H2O} et P_{H2SO4} les pressions partielles d'eau et d'acide sulfurique en phase gazeuse, et $P_{H2O,\ sol}$ et $P_{H2SO4,\ sol}$, leur pression de vapeur saturante au dessus d'une solution plane constituée des mêmes proportions d'eau et d'acide sulfurique.

Ainsi, la variation d'enthalpie libre lors de la formation d'une particule pour la nucléation homogène hétéromoléculaire s'écrit comme dans le cas homomoléculaire (Eq. II.13) mais tient compte des rapports de saturation des deux composants.

Lors du mélange de vapeurs de deux gaz différents, comme dans notre cas l'eau et l'acide sulfurique, le taux de nucléation devient (Mirabel et Katz, 1974) :

$$J = 4\pi r^2 (n_{H_2O} + n_{H_2SO_4}) \frac{\beta_{H_2O}\beta_{H_2SO_4}}{\beta_{H_2O}\sin^2\varphi + \beta_{H_2SO_4}\cos^2\varphi} Z \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \qquad \text{Eq. II.19}$$

où la concentration de molécules d'eau est très supérieure à celle de l'acide sulfurique. et φ l'angle de la direction de croissance.

Etant donné qu'une espèce est en concentration moindre par rapport à l'autre, il est possible de simplifier cette expression. On met ainsi en évidence que le taux de nucléation est principalement influencé par le flux de collisions de l'espèce la moins concentrée ; dans le cas de notre étude, l'acide sulfurique.

Dans un panache d'avion, les molécules d'acide sulfurique et de vapeur d'eau sont présentes en assez grande quantité. Due à la forte solubilité de l'acide sulfurique, ces deux espèces interagissent ; les molécules de H_2O hydratent les molécules de H_2SO_4 et forment ainsi le système H_2SO_4-$(H_2SO_4)_n$. Les hydrates ont un rôle stabilisateur de la vapeur, et de fait tendent à limiter la sursaturation.

En présence d'**hydrates d'acide sulfurique**, les équations de la thermodynamique de la nucléation sont modifiées.

L'enthalpie libre de formation d'une particule peut alors s'écrire :

$$\Delta G^{*\prime} = \Delta G^* \times k_B T \ln(C) \qquad \text{Eq. II.20}$$

où C est un terme correctif qui prend en compte l'hydratation des molécules d'acide sulfurique (Jaecker-Voirol et Mirabel, 1988).

La distribution des hydrates peut se formuler selon Wilemski et Wyslouzil, (1995) :

$$n(i,j) = (n_{H_2O}^{eq})^{x_{H_2O}} (n_{H_2SO_4}^{eq})^{x_{H_2SO_4}} \exp\left(x_{H_2O} \frac{4\pi r_{H_2O}^2 \sigma_{H_2O}}{k_B T} + x_{H_2SO_4} \frac{4\pi r_{H_2SO_4}^2 \sigma_{H_2SO}}{k_B T} \right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T} \right) \quad \text{Eq. II.21}$$

où i et j sont les nombres de molécules d'acide sulfurique et d'eau formant l'hydrate, *n(i,j)* la concentration d'hydrates constitués de i molécules de H_2SO_4 et j molécules de H_2O, n^{eq} les concentrations des espèces à l'équilibre, x les fractions molaires, r les rayons des molécules intervenant et σ la tension superficielle de chacune des solutions pures.

Une troisième catégorie d'espèces issue de la combustion incomplète du carburant modifie sans doute les propriétés des particules présentes dans les panaches d'avions. Il s'agit des composés organiques, qui sont susceptibles de jouer un rôle lors de la formation et la croissance des particules, en particulier lorsque la teneur en soufre du carburant utilisé est faible (Kärcher *et al.*, 1998). De nombreux composés organiques, tels que les alcènes ou le formaldéhyde sont facilement solubles dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique (Iraci et Tolbert, 1997). Ils peuvent alors contribuer à la croissance des particules volatiles et modifier la réactivité de ces dernières, ainsi que leurs propriétés physicochimiques.
En première approche et pour simplifier, nous traitons l'ensemble des composés organiques comme étant du formaldéhyde, dont les émissions sont parmi les plus importantes. Pour cela nous nous référons aux travaux menés par Yu *et al.*, (1999). Ainsi nous initialisons une distribution **de composés organiques hydratés**, sous forme de formaldéhyde dont la concentration en sortie de moteur est déterminée par les mesures (Slemr *et al.*, 1998; Spicer *et al.*, 1994), en utilisant une forme de l'équation Eq. II.21.
La théorie classique de la nucléation ternaire n'a ainsi pas été utilisée ici. En revanche une distribution de clusters formés de composés d'organiques et d'eau a été calquée sur celle de l'acide sulfurique afin de simuler les phénomènes de formation de particules d'après Yu *et al.*, (1999). Les vapeurs de composés organiques peuvent ensuite se condenser et s'adsorber sur les clusters et les particules pour former des aérosols mixtes, composés d'acide sulfurique, de matière organique et d'eau. Le nombre de molécules de H_2O composant le cluster est ajusté après chaque collision de telle sorte que celui-ci soit en équilibre. L'apport d'eau dépend de l'affinité entre l'eau et ce composé organique, d'une façon similaire au cas de l'acide sulfurique. Pour rétablir l'équilibre de la particule, nous avons suivi les travaux de Kärcher et Yu, (2009) qui suppose que le composé organique est moins hydrophile que l'acide sulfurique. En présence de composés organiques, la moitié du nombre de molécules d'eau nécessaires à ajuster le cluster à l'équilibre lorsqu'il contient de l'acide sulfurique est requis. Cette remise à l'équilibre est détaillée dans la partie qui traite de l'hydratation (II.A.5.3).

Des données issues de vols mesurées dans le sillage des avions indiquent que les émissions d'hydrocarbures sont principalement constituées d'alcènes (majoritairement de l'éthylène), de composés aromatiques et de composés carbonylés (parmi lesquels les aldéhydes et principalement le formaldéhyde) - (Spicer *et al.*, 1994, 2009; Slemr *et al.*, 2001). Cependant, de grandes incertitudes demeurent encore sur la composition et l'identification d'autres composés organiques présents dans le panache et sur leur réactivité chimique associée. Ces incertitudes ont fait l'objet d'une étude qui est développée dans le chapitre III, dans le but d'identifier les espèces organiques jouant un rôle dans les interactions avec les aérosols dans le champ proche d'un avion.

Il convient de noter que les émissions de matière organique augmentent à mesure que la puissance du moteur diminue, ce qui est le cas notamment dans les zones aéroportuaires, pendant les phases de roulage au sol lorsque les moteurs tournent au ralenti. Cet aspect constitue un facteur à prendre en compte en termes d'impact sur la qualité de l'air et donc d'impact sur la santé.

II.A.3.2 Nucléation hétérogène

Dans les panaches d'avions, en plus des gaz de combustion, les moteurs libèrent également de nombreuses particules de suies (Rosen et Greegor, 1974; Kärcher, 1998; Petzold *et al.*, 1999). Ces particules solides initient un autre type de nucléation, dite hétérogène. Elles servent de sites préférentiels pour des transitions de phases des vapeurs environnantes, de gaz à liquide (Figure II.10).

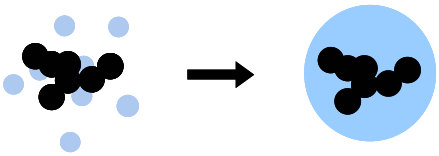


Figure II.10. Schématisation du passage de l'état gazeux à l'état liquide lors de la nucléation hétérogène

La barrière énergétique que les molécules doivent franchir pour former des particules liquides est significativement abaissée en présence d'un support solide. En effet, l'énergie nécessaire à la nucléation hétérogène correspond à l'énergie à fournir lors de la nucléation homogène, multipliée par un facteur correctif dépendant du coefficient de mouillage, et inférieur à 1 dans les cas rencontrés dans les panaches d'avions (Kärcher, 1998). Afin de décrire le plus simplement possible ce processus, nous allons dans un premier temps considérer le support solide comme une surface plane (Figure II.11).

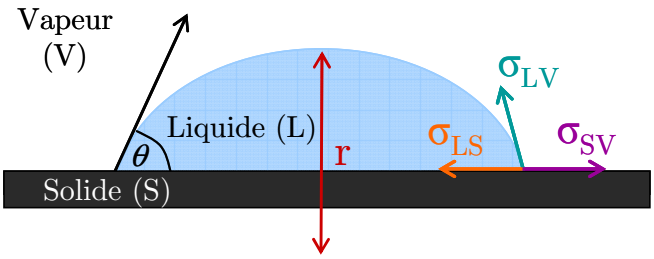


Figure II.11. Schématisation de la formation d'une gouttelette à l'aide d'un support solide plan

Dans le processus de nucléation hétérogène, des énergies additionnelles par rapport au cas homogène interviennent, associées aux tensions de surface entre les phases supplémentaires présentes. En plus des tensions superficielles considérées dans la nucléation homogène liquide – vapeur, il faut tenir compte des tensions de surface entre solide et liquide, et entre solide et vapeur.
Les interfaces entre les différentes phases dépendent de l'angle de contact θ entre la gouttelette et la surface plane.

$$\sigma_{SV} = \sigma_{LS} + \sigma_{LV} \cos\theta \qquad \text{Eq. II.22}$$

où σ_{SV} est la tension superficielle entre solide et vapeur, σ_{LS} la tension superficielle entre solide et liquide, σ_{LV} la tension superficielle entre liquide et vapeur, et $\cos\theta$ le coefficient de mouillage.

Ce dernier définit le degré d'étalement du liquide sur le solide. Si celui-ci est complètement étalé, l'angle de contact est proche de 0 et le coefficient de mouillage tend vers 1 : la surface est totalement mouillée. A l'opposé, lorsque le coefficient de mouillage tend vers 0, le liquide au-dessus du support solide conserve une forme quasi-sphérique comme par exemple dans le cas du mercure liquide (Figure II.12).

Figure II.12. Image de gouttelettes de mercure liquide sur une surface plane réfléchissante

Le coefficient de mouillage m peut s'exprimer par conséquent :

$$m = \cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{LS}}{\sigma_{LV}} \qquad \text{Eq. II.23}$$

Dans le cas d'un mélange d'eau et d'acide sulfurique au contact d'une surface de suie, on peut également assimiler localement comme précédemment (Figure II.11) la particule de suie à une surface plane en première approche, la taille moyenne de la suie étant très supérieure à celle des molécules de H_2SO_4 hydratées (respectivement 35nm en moyenne contre 0,6 nm). Dans ce cas, l'angle de contact est estimé entre 60° et 70°, ce qui est caractéristique d'un mouillage partiel, comme l'ont montré les travaux de Kärcher *et al.*, (1996). Leurs travaux précisent également que si l'on prend en compte les interactions avec les radicaux $OH^{\cdot}$ ou d'autres espèces oxydantes présentes dans le panache, l'angle de contact a tendance à diminuer (jusqu'autour de 55°), rendant la surface de la suie plus hydrophile.

L'enthalpie libre de nucléation hétérogène facilitée par la présence de tels supports s'écrit alors :

$$\Delta G_{hét} = \Delta G_{\text{hom}} \times f(m) \qquad \text{Eq. II.24}$$

avec :

$$f(m) = \frac{1}{4}(2+m)(1-m)^2 \qquad \text{Eq. II.25}$$

Dans l'atmosphère, diverses particules peuvent servir de support pour la nucléation hétérogène. Ces particules peuvent avoir des origines naturelles issues du volcanisme, de feux de biomasse, ou encore être terrigènes ou marines (sables, poussières minérales, etc.) Les aérosols de sources anthropiques peuvent être générés par exemple par les processus de combustion dans l'industrie, les transports, les secteurs résidentiels et tertiaire ou par la remise en suspension de particules sédimentées. Dans les panaches d'avions, les particules servant de noyaux de nucléation sont majoritairement des suies (Figure II.13).

Bien que les aérosols liquides soient réellement sphériques, les particules solides ne le sont pas forcément. Toutefois, pour des questions de simplification de paramétrage physique, il peut s'avérer nécessaire de supposer tous les aérosols atmosphériques sphériques d'un point de vue théorique.

Les aérosols solides peuvent prendre des formes caractéristiques propres à leurs constituants ou à leur mode de formation, et comme les particules de suie, peuvent présenter une forme quasi-fractale. En effet, les chaînes carbonées peuvent être disposées de façon à former un agrégat plus ou moins ramifié. Nous traiterons la géométrie particulière des suies dans le chapitre suivant.

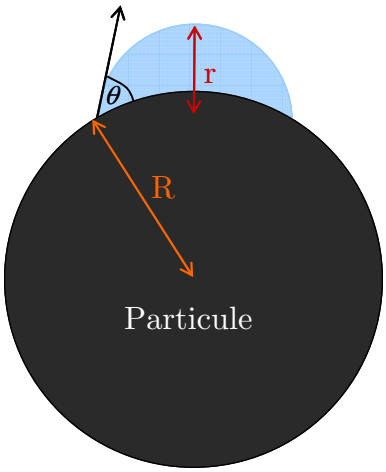


Figure II.13. Schématisation de la formation d'une gouttelette à l'aide d'un support courbe, telle qu'une particule de suie

En réalité, la variation d'enthalpie lors de la nucléation hétérogène, est non seulement fonction du coefficient de mouillage, mais également du rapport entre les rayons de la particule R et du germe r, comme l'a décrit Fletcher, (1958) :

$$\Delta G_{hét} = \Delta G_{\text{hom}} \times f(m,x) \qquad \text{Eq. II.26}$$

où x=R/r, et l'expression initiale du facteur de correction (Eq. II.26) est modifiée pour prendre en compte la courbure du support. Ce facteur peut alors s'écrire sous la forme :

$$f(m,x) = 1 + \left(\frac{1-mx}{g}\right)^3 + x^3\left[2 - 3\left(\frac{x-m}{g}\right) + \left(\frac{x-m}{g}\right)^3\right] + 3mx^2\left(\frac{x-m}{g} - 1\right) \qquad \text{Eq. II.27}$$

avec g une fonction telle que:

$$g = \sqrt{1 + x^2 - 2mx} \qquad \text{Eq. II.28}$$

Le taux de collisions associé à la nucléation hétérogène peut se formuler de la façon suivante (Pruppacher et Klett, 1997) :

$$J_{hét} = 4\pi r^2 \beta_{H_2O} \beta_{H_2SO_4} \tau \exp\left(-\frac{\Delta G_{hét}}{k_B T}\right) \qquad \text{Eq. II.29}$$

où:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \qquad \text{Eq. II.30}$$

avec τ le temps caractéristique de séjour d'une molécule de gaz à la surface de la gouttelette, τ_0 le temps caractéristique d'adsorption (égal à l'inverse de la fréquence caractéristique de vibration des molécules) qui dépend de la nature de la surface disponible et des gaz qui se condensent. E est le terme d'enthalpie d'adsorption.

β_{H2O} et β_{H2SO4} sont les flux de collisions des molécules d'eau et d'acide sulfurique arrivant sur la surface de l'aérosol.

II.A.3.3 Nucléation de glace

Dans la haute troposphère et la basse stratosphère aux latitudes moyennes, la température ambiante fluctue grossièrement autour de 220K soit environ -50°C. Ainsi, certaines particules sont capables de passer à l'état solide et donc de geler. Cette formation de glace peut en théorie se faire de façon homogène (sans support solide) ou de façon hétérogène (avec support solide). Cependant, le processus dominant est considéré être la congélation hétérogène par immersion, qui est résumée sur le schéma Figure II.14 (Kärcher et Lohmann, 2003).

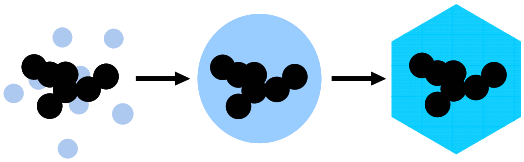


Figure II.14. Schématisation du passage de l'état gazeux à l'état liquide, puis à l'état solide lors de la nucléation hétérogène de glace

Nous allons détailler tout d'abord les variables thermodynamiques intervenant lors de la nucléation hétérogène de glace. En utilisant la loi de Clausius Clapeyron décrite par l'équation Eq. II.10 et appliquée à la transition liquide/solide, on peut calculer la barrière énergétique à franchir dans le cas de la théorie classique de nucléation hétérogène de glace :

$$\Delta G^*_{glace_hét} = \frac{4}{3}\pi\sigma_{glace} r^{*2}_{glace_hét} f'(m,x) \qquad \text{Eq. II.31}$$

où σ_{glace} est la tension superficielle de la glace et $r^*_{glace_hét}$ le rayon critique du germe de glace. Le facteur *f'(m,x)* est un facteur correctif en fonction de coefficient de mouillage et du rapport entre les rayons du noyau de nucléation et de la gouttelette qui va geler, comme cela est décrit dans l'équation Eq. II.27.
Le rayon de l'embryon critique peut alors être calculé à partir de l'expression suivante :

$$r^*_{glace_hét} = \frac{2M_{eau}\sigma_{glace}}{L_f \rho_{glace} \ln\left(\frac{T_f}{T_{éq}}\right)} \qquad \text{Eq. II.32}$$

où σ_{glace} est la tension superficielle de la glace, M_{eau} sa masse molaire (identique à celle de l'eau liquide), L_f la chaleur latente de fusion, ρ_{glace} la masse volumique de la glace, T_f la température de fusion et T la température ambiante.

Le phénomène de congélation est considéré ici lorsque les particules constituées d'un noyau de suie sont déjà immergées dans un mélange liquide (Kärcher et Lohmann, 2003). Ainsi, le flux de collisions entre clusters et molécules n'intervient plus. Cependant, la gouttelette doit acquérir une énergie minimale dite d'activation pour parvenir à geler, associée aux flux de molécules diffusant à travers l'interface entre

l'état liquide et l'état solide. Cette énergie correspond à la réorientation des molécules d'eau, liée à la rupture des liaisons eau liquide – eau liquide, remplacées par des liaisons eau liquide – glace.
Cette énergie intervient lors du calcul de taux de nucléation hétérogène de glace qui se formule alors de la façon suivante (Pruppacher et Klett, 1997) :

$$J_{glace_hét} = Ns\frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G^*_{glace_hét} + \Delta F_{act}}{k_B T}\right) \qquad \text{Eq. II.33}$$

où $\Delta G^*_{glace_hét}$ est l'énergie de formation d'un embryon à partir de molécules gazeuses à l'aide d'un support solide, ΔF_{act} l'énergie d'activation, et h la constante de Planck.

Cette énergie d'activation est paramétrée par Jensen *et al.*, (1994) :

$$\Delta F_{act} = 1.29\times10^{-12}\exp\left(0.05\left(T + 36 - 273.15\right)\right) \qquad \text{Eq. II.34}$$

où T est la température en Kelvin.

La présence de noyaux de suies réduit significativement l'énergie libre de formation de germes de glace. Cette approche suppose que l'eau liquide recouvre tout d'abord la particule de suie puis gèle ensuite. En effet, une étape de transition entre la phase gazeuse et solide est thermodynamiquement plus probable. De plus, des mesures effectuées dans de jeunes panaches d'avion et qui montrent la sphéricité des cristaux de glace corroborent l'hypothèse du passage à l'état liquide des molécules d'eau avant congélation (Kärcher, 1998; Schröder *et al.*, 2000).
Étant donné le nombre de particules de suie émises dans un panache d'avion, les mécanismes de congélation hétérogènes sont considérés comme dominants par rapport aux homogènes qui ont été dans un premier temps négligés dans notre étude (Gierens, 2003, Kärcher et Yu, 2009).

II.A.3.4 Théorie cinétique de nucléation et influence des ions

La théorie classique de nucléation présente certaines limites. De nombreuses hypothèses sont faites qui ne sont pas forcément adaptées aux conditions rencontrées et dont les plus importantes sont mentionnées ci-dessous.
D'une part, les propriétés macroscopiques des agrégats sont supposées valides à l'échelle microscopique lorsque les clusters ne sont formés que de quelques molécules. Cependant cette hypothèse atteint ses limites notamment en ce qui concerne la tension superficielle des germes ou la pression de vapeur saturante au dessus des clusters, qui fait intervenir la loi de Kelvin. En effet, pour des embryons constitués de quelques monomères, l'approximation « de capillarité » n'est plus applicable.

De plus, la théorie classique est inadaptée aux conditions de nos simulations car les taux de nucléation calculés sont fortement liés aux paramètres thermodynamiques considérés et dont la variabilité est très élevée dans un panache.
D'autre part, un grand nombre de particules volatiles sont formées dans le panache par la nucléation homogène d'acide sulfurique et d'eau émis par les moteurs. Cependant, le système eau – acide sulfurique n'est pas bien traité par la théorie classique de nucléation, dont les résultats ne sont pas capables de prédire l'évolution de la taille des particules volatiles formées, le taux de nucléation étant trop petit (Kulmala et Laaksonen, 1990).
Egalement, de nombreux facteurs correctifs doivent intervenir afin d'éviter certaines aberrations (comme par exemple la correction de l'approximation de capillarité).

De nombreuses modifications et alternatives à la théorie classique de nucléation ont été élaborées, afin de rapprocher les résultats de calculs aux valeurs issues des mesures. Aucune théorie n'est valable dans toutes les conditions mais certaines peuvent être plus réalistes selon les applications.

Nous allons nous intéresser tout particulièrement à une version de la théorie cinétique de nucléation, celle de « nucléation par collisions ». Les incohérences rencontrées avec la théorie classique lors de la nucléation de clusters de quelques molécules seulement peuvent alors être évitées en considérant la nucléation comme une succession de collisions entre germes et molécules jusqu'à formation de particules (Yu et Turco, 1998). Ainsi, la nucléation d'aérosols est contrôlée par la fréquence de collisions entre molécules et clusters et leurs coefficients d'accommodation qui varient suivant la taille du cluster (qui représente l'efficacité de collision pour s'agglomérer ou à l'inverse pour rebondir l'une sur l'autre). Elle décrit l'historique de la formation de la particule depuis l'échelle moléculaire, sans notion de cluster critique. Elle s'appuie sur les interactions entre les clusters d'acide hydratés et les composés organiques, dont la distribution est déterminée par l'équation Eq. II.21.

Le mécanisme de nucléation basé sur les cinétiques de collision permet en outre de traiter facilement l'influence des charges électriques. En effet, les ions sulfatés vont favoriser et accélérer la formation et la croissance des particules. Leur influence sur la coagulation et sur la condensation est traitée en ajustant les coefficients d'accommodation et de coagulation de façon adéquate. Elle sera décrite plus précisément dans la partie II.A.4.3 suivante : « Effets de la charge électrique des particules ».

II.A.4 La coagulation brownienne

Une fois les germes de particules formés, ceux-ci sont vont subir des processus de croissance majeurs que sont la coagulation et la condensation. Nous allons nous intéresser d'abord au phénomène de coagulation.
Les aérosols dans le panache d'avion sont caractérisés par un mouvement aléatoire appelé mouvement brownien, dû à l'agitation thermique. Les particules, lors de leur mouvement, vont s'entrechoquer. Lors de ces collisions, certains aérosols vont pouvoir s'agglomérer. On parle alors de coagulation brownienne. Ce phénomène induit une réduction du nombre de particules et une croissance de la taille moyenne des aérosols (Figure II.15).

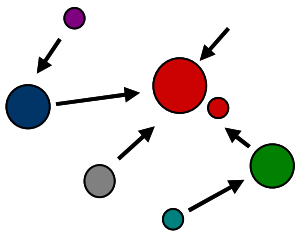


Figure II.15. Schématisation des phénomènes de coagulation

En plus de l'agitation brownienne, il existe d'autres processus microphysiques qui peuvent mener à l'agglomération de particules. En effet, la coagulation peut également être induite par la turbulence ou par les forces gravitationnelles lorsque les particules atteignent des tailles supérieures au micromètre. Ce dernier processus est alors appelé sédimentation. Or, aux échelles de temps et d'espace considérées dans nos simulations (quelques secondes derrière l'avion, correspondant à quelques kilomètres), les aérosols formés ont des tailles maximales qui restent proches du micron et donc ces phénomènes sont négligés (cf. Jacobson, 2002). Par conséquent, nous ne nous sommes focalisés que sur la coagulation Brownienne.

II.A.4.1 Les régimes de transport

Tout d'abord, trois régimes de transport sont différenciés en fonction du rapport entre la taille des particules étudiées et celle des molécules constituant le fluide dans lequel elles se déplacent. Il est nécessaire d'introduire le nombre de Knudsen :

$$Kn = \frac{\lambda}{r} \qquad \text{Eq. II.35}$$

où λ est le libre parcours moyen, soit la distance moyenne entre deux collisions, et r le rayon de la particule.
Ce nombre permet de définir les trois régimes suivants:

- Kn tend vers 0 : le **régime est dit continu**. Le rayon de la particule est très supérieur au libre parcours moyen, les collisions sont pratiquement

permanentes et la particule se déplace dans un milieu considéré comme continu.

- Kn tend vers l'infini : on parle de régime **moléculaire libre**. Dans ce cas, le libre parcours moyen est très supérieur à la taille de la particule. Celle-ci se déplace dans le milieu discontinu où les collisions sont occasionnelles.
- Kn tend vers 1 : le régime correspondant est un **régime de transition**. Dans cette situation, la taille des particules est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen.

Ces régimes sont tous trois rencontrés dans un panache d'avion en fonction de la température et de la taille des molécules ou des particules étudiées. Nous détaillons ci-après les différentes équations qui décrivent la coagulation pour ces trois régimes.

Considérons tout d'abord une population d'aérosol monodispersé de rayon r et de concentration N_0 dans le **régime continu**. Prenons comme référentiel une particule qui collecte d'autres particules par collision. Nous considérons que la distribution des aérosols autour de notre particule de référence peut être décrite par l'équation de diffusion (voir par exemple, Seinfeld et Pandis, 2006) :

$$\frac{\partial n(l,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n(l,t)}{\partial l^2} + \frac{2}{l}\frac{\partial n(l,t)}{\partial l}\right) \qquad \text{Eq. II.36}$$

où l est la distance entre les particules et le centre de la particule de référence, n la concentration et D le coefficient de diffusion brownienne des particules, avec les conditions initiale et aux limites qui sont :

$$n(l,0) = n_0 \qquad \text{Eq. II.37}$$

$$n(\infty,t) = n_0 \qquad \text{Eq. II.38}$$

$$n(2r,t) = 0 \qquad \text{Eq. II.39}$$

- La condition initiale Eq. II.37 indique que les particules sont distribuées initialement de façon homogène avec une concentration égale à n_0.

- La condition limite Eq. II.38 suppose que les particules situées à une distance infinie de notre particule de référence ne sont pas perturbées par celle-ci.

- Enfin la condition limite Eq. II.39 repose sur l'hypothèse que notre particule fixe est tout à fait absorbante, c'est-à-dire que toutes les particules qui entrent en collision avec la particule fixe (qui se trouvent alors à une distance égale à la somme des deux rayons soit 2r) y adhèrent.

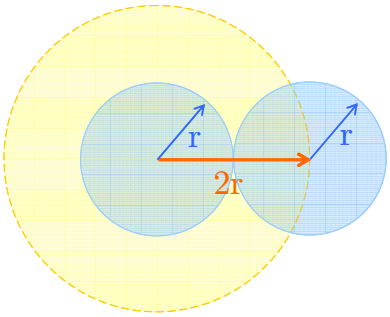


Figure II.16. Collision entre deux particules de rayon r (bleu), équivalent à des collisions ponctuelles à la surface d'une sphère absorbante de rayon 2r (jaune)

Sur la Figure II.16 est représentée la sphère virtuelle de rayon égal à 2r qui constitue la « sphère absorbante » et qui correspond géométriquement aux collisions des particules de rayon r.

En résolvant l'équation Eq. II.36, le flux de collisions se produisant sur la sphère absorbante (particules/seconde) est exprimé tel que :

$$J_{col} = A_{sphère\,abs} D \left(\frac{\partial N}{\partial l} \right)_{l=2r} \qquad \text{Eq. II.40}$$

$$J_{col} = 8\pi r D n_0 \left(1 + \frac{2r}{\sqrt{\pi D t}} \right) \qquad \text{Eq. II.41}$$

Ce flux de collisions est initialement très grand, mais atteint vite un palier pour $t >> 4r^2/\pi D$ et est à ce moment égal à :

$$J_{col} = 8\pi r D n_0 \qquad \text{Eq. II.42}$$

On a supposé jusqu'ici que notre particule de référence avait une taille fixe égale à r, ce qui n'est pas le cas en réalité. Par la suite nous considérons que cette particule peut grossir, en faisant intervenir des coefficients de coagulation différents selon les régimes rencontrés dans les calculs de taux de collision des particules.

II.A.4.2 Les coefficients de coagulation

Les coefficients de coagulation décrivent la capacité qu'ont deux particules de tailles différentes soit à coaguler, c'est-à-dire soit à adhérer l'une à l'autre, soit à rebondir l'une contre l'autre si ces coefficients de coagulation sont faibles.

En **régime continu**, le coefficient de coagulation K entre une particule 1 et une particule 2 s'exprime de la manière suivante (cm^3 particule^{-1} s^{-1}) :

$$K_{12} = 4\pi (r_1 + r_2)(D_1 + D_2) \qquad \text{Eq. II.43}$$

où r_1 et r_2 sont les rayons respectifs des particules 1 et 2, et D_1 et D_2 leur coefficient de diffusion respectif dans l'air.

Notons que lorsque r1 égale r2 et que D1 égale D2, cette forme d'expression de K se retrouve dans l'équation Eq. II.42.

Le coefficient de diffusion dans l'air de ces particules est défini par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\mu_{air} r_i} \qquad \text{Eq. II.44}$$

où μ_{air} est la viscosité dynamique du fluide, en l'occurrence dans notre étude, l'air.

Ainsi, on peut réécrire l'expression de K_{12} de l'équation Eq. II.43 :

$$K_{12} = \frac{2k_B T}{3\mu_{air}}(r_1 + r_2)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \qquad \text{Eq. II.45}$$

Et d'après cette Eq. II.45, il apparaît qu'en régime continu et pour des molécules de même taille, le coefficient de coagulation ne dépend que de la température et de la viscosité de l'air.

En **régime moléculaire libre**, le coefficient de coagulation entre deux particules 1 et 2 s'écrit :

$$K_{12} = \frac{\pi}{2}(r_1 + r_2)^2\sqrt{(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)} \qquad \text{Eq. II.46}$$

où

$$\bar{c}_i = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_i}} \qquad \text{Eq. II.47}$$

où m_i est la masse de l'aérosol et c, la vitesse quadratique moyenne des aérosols.

En **régime de transition**, le coefficient de coagulation s'exprime de la même manière qu'en régime continu (Eq. II.43), mais avec un facteur de correction γ (Fuchs, 1964) :

$$\gamma = 1\Bigg/\left(\frac{r_1 + r_2}{r_1 + r_2 + 2\sqrt{g_1^2 + g_2^2}} + 4\frac{(D_1 + D_2)}{(r_1 + r_2)\sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}}\right) \qquad \text{Eq. II.48}$$

où r_i sont les rayons des particules lors de la collision, D_i leur coefficient de diffusion et g_i est la distance moyenne entre le centre d'une sphère et des particules partant de sa surface et ayant parcourue une distance égale au libre parcours moyen telle que :

$$g_i = \frac{1}{6r_i\lambda_i}\left[(r_i + \lambda_i)^3 - \left(r_i^2 + \lambda_i^2\right)^{3/2}\right] - 2r_i \qquad \text{Eq. II.49}$$

où le libre parcours moyen λ_i a par ailleurs pour expression :

$$\lambda_i = \frac{8D_i}{\pi \bar{c}_i} \qquad \text{Eq. II.50}$$

Les plus petits coefficients de coagulation sont rencontrés lors des collisions de particules de tailles semblables. Puis, les coefficients de coagulation augmentent à mesure que le rapport entre les tailles des aérosols intervenants est grand. En effet, lorsque les deux particules sont grandes, elles deviennent moins mobiles et de ce fait, la probabilité de se rencontrer diminue. A l'opposé, les petits aérosols, malgré leurs vitesses ont tendance à ne pas se rencontrer du fait de leur taille réduite. Cependant, une grosse particule, ayant une large surface de collision, peut coaguler plus facilement avec un grand nombre de petites particules mobiles.
Ainsi, étant donné leur très faible coefficient de coagulation et leur concentration, il est raisonnable de négliger la coagulation entre particules de suies dans le modèle utilisé dans le champ proche de l'avion, pour une échelle de temps de quelques secondes. Il en va de même pour les cristaux de glace (Kärcher, 1998).

II.A.4.3 Effets de la charge électrique des particules

Les charges électriques portées par les aérosols peuvent influencer les processus de coagulation. En effet, deux particules portant des charges de signes opposés auront davantage tendance à coaguler alors que deux particules chargées de même signe pourront beaucoup plus difficilement coaguler.

D'une part, il s'avère que lors de la combustion d'hydrocarbures, des réactions d'ionisation ont lieu entraînant la formation de composés organiques portant des charges positives (e.g. CHO^+). Ces ions positifs peuvent rapidement interagir avec les molécules de H_2O formant ainsi des ions hydronium H_3O^+ (Arnold *et al.*, 1998, 2000; Kiendler et Arnold, 2002). Ceux-ci peuvent ensuite réagir avec d'autres composés organiques présents comme par exemple le formaldéhyde CH_2O. Leur affinité envers les protons étant plus grande que celle de l'eau, des réactions du type suivant se produisent :

$$H_3O^+ + CH_2O \rightarrow CH_2OH^+ + H_2O \qquad \text{R. II.1}$$

D'autre part, lors de l'éjection des réacteurs des produits de combustion, de grandes concentrations de composés portant des charges négatives ont pu être mesurées (Arnold *et al.*, 1998). En effet, la combustion de carburant entraîne la production d'oxydes de soufre SO_2 et SO_3, qui par oxydation et conversion du SO_3 génère de l'acide sulfurique H_2SO_4. Il s'agit majoritairement de molécules d'acide sulfurique, après hydratation et combinaison avec leur forme sulfatée qui constituent les anions dans le panache (Sorokin et Arnold, 2009) :

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+ \qquad \text{R. II.2}$$
$$H_2SO_4 + HSO_4^- \rightarrow HSO_4^- (H_2SO_4) \qquad \text{R. II.3}$$

Lors de la coagulation faisant intervenir des charges électriques, il s'avère nécessaire de distinguer deux situations : (1) le cas où une seule des particules lors de la collision est chargée, et (2) celui où les deux particules portent des charges. Notons néanmoins, qu'en réalité certaines particules de tailles plus importantes que celles considérées dans le modèle peuvent porter plus d'une charge électrique.

On appelle « **attachement** » la coagulation entre une particule neutre et une particule chargée (négativement ou positivement). L'incidence de ces charges est loin d'être négligeable car des études ont montré que la présence de ces charges peut multiplier le coefficient de coagulation jusqu'à 8 fois par rapport aux collisions entre particules neutres (Yu et Turco, 1997).

Lorsque deux particules chargées interviennent dans la coagulation, deux situations différentes peuvent se produire : le cas où les particules ont une charge de même signe et le cas où ces charges sont de signes opposés.
Dans le premier cas, on peut négliger la coagulation, estimant qu'aux tailles considérées, l'agglomération de particules de même signe ne se fait pas (Yu et Turco, 1997), car en plus de la valeur relativement faible du coefficient de coagulation, il y a **répulsion** entre les deux aérosols.

Dans le deuxième cas, l'intervention de charges opposées influence les coefficients de coagulation par effet de **recombinaison**. Ce cas favorise la coagulation d'un facteur allant jusqu'à 800, par rapport aux collisions entre particules neutres. Ainsi, les deux aérosols s'agglomèrent et se recombinent de façon à former un aérosol électriquement neutre de taille supérieure et dont la composition est modifiée, intégrant celle des deux particules qui l'ont généré.

La prise en compte d'ions lors de la coagulation accélère globalement les processus de croissance des particules. Le cas qui favorise le plus les mécanismes de coagulation est le cas de la recombinaison des ions lorsque des particules portant des charges de signes opposés interviennent. Notons enfin que la distribution des suies a été considérée, par simplicité, comme demeurant électriquement neutre, bien que ce ne soit probablement pas le cas (Sorokin *et al.*, 2003).

II.A.4.4 Modélisation du processus de coagulation

Lors de la modélisation du processus de coagulation, l'équation de coagulation doit prendre en compte toutes les classes de particules rencontrées et on ne peut se limiter au seul cas de deux tailles différentes comme cela a été montré précédemment.
L'équation de coagulation ne présentant que des solutions particulières sous sa forme continue, elle doit faire l'objet d'une résolution numérique. Elle doit ainsi être discrétisée. L'expression de la variation du nombre de particules en fonction du temps pour des particules d'une classe de taille k possédant la même composition (Seinfeld et Pandis, 2006) s'écrit:

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{k-1} K_{k-j,j} n_{k-j} n_j - n_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} n_j \qquad \text{Eq. II.51}$$

où n est la concentration des particules, K le coefficient de coagulation, avec j, k, et k-j, les différentes classes entrant en jeu.

En effet, l'évolution de la population des particules dans la classe k est due au bilan du gain provenant de la coagulation des particules de classes k-j et j, et de la perte de particules de classe k, dès lors qu'elles entrent en collision avec une autre particule quelle qu'elle soit. Le facteur 1/2 est justifié par le fait que, sans lui, la somme serait comptée deux fois pour chaque couple (j, k-j). Avec des aérosols différents constitués de nombreux composants, l'équation devient plus complexe puisqu'elle doit non seulement déterminer la répartition des particules en concentration, mais aussi en composition. Le nombre de particules présentant des caractéristiques différentes augmente donc. On utilise une résolution de l'équation de coagulation semi-implicite non itérative qui traite les différentes distributions simultanément et qui assure la conservation du volume total des aérosols durant ce processus (Jacobson, 2002). Ainsi, la concentration n d'aérosols de la distribution N dans un bin ou « section » k, qui représente une taille de particule, est déterminée à un temps t par :

$$n_{Nk,t} = \frac{n_{Nk,(t-h)} + h(T_1 + T_2)}{1 + hT_3} \qquad \text{Eq. II.52}$$

où h est le pas de temps et T_1, T_2, T_3 sont des termes de production ou de perte d'aérosols de la distribution N tels que :

$$T_1 = \frac{1}{v_{Nk,(t-h)}} \sum_{M=1}^{Ntot} \left[P_{N,M} \sum_{j=1}^{k} \left(n_{Mj,(t-h)} \sum_{j=1}^{k} f_{Ni,Mj,Nk,(t-h)} K_{Ni,Mj,(t-h)} v_{Ni,(t-h)} n_{Ni,t} \right) \right] \qquad \text{Eq. II.53}$$

où N_{tot} est le nombre total de distributions, v le volume de la particule et $f_{Ni,Mj,Nk,t}$ la fraction de la somme des volumes des particules Ni et Mj intervenant lors de la collision dans le bin k lors de la répartition de l'aérosol dans les classes de taille. P est un terme représentant la production dans une distribution donnée, pouvant être égale à 1 ou 0, selon s'il y a production de particules de type N lors de la collision entre des particules N et M ou non.

T_1 prend en compte la production de N lors de la coagulation entre aérosols au sein de la distribution N ainsi que la coagulation avec des particules d'une distribution M. Par exemple, ce terme prend en compte la production de particules volatiles mixtes lorsqu'elles interagissent entre elles (self coagulation), ainsi que lorsqu'elles entrent en collision avec des particules sulfatées, formant ainsi plus de particules mixtes.
Le terme T_2 considère la production d'aérosols de la distribution N lors de collisions entre deux aérosols indépendants I et M ($I \neq M$ et $I \neq N$). Par exemple, lors de la coagulation entre un cluster d'acide sulfurique et un composé organique, il y a alors formation d'un troisième aérosol (dans ce cas d'une particule volatile mixte), soit un transfert vers une troisième distribution. Ce terme T_2 a pour expression :

$$T_2 = \frac{1}{v_{Nk,(t-h)}} \sum_{M=1}^{Ntot} \sum_{I=1}^{Ntot} \left[Q_{I,M,N} \sum_{j=1}^{k} \left(n_{Mj,(t-h)} \sum_{j=1}^{k} f_{Ii,Mj,Nk,(t-h)} K_{Ii,Mj,(t-h)} v_{Ii,(t-h)} n_{Ii,t} \right) \right] \qquad \text{Eq. II.54}$$

Q est un terme de transfert pouvant valoir 1 ou 0. Il vaut 1 lorsque la coagulation de I avec M produit N. Sinon, il vaut 0.

Le terme T_3 prend en compte les termes de perte des aérosols dans la distribution N. D'une part, l'équation Eq. II.55 tient compte des pertes dues à la coagulation des particules de N entre elles ainsi qu'avec des particules d'une distribution M, formant des aérosols plus gros de type N. D'autre part, l'équation Eq. II.55 intègre les pertes d'aérosols dans N, après toute collision avec une autre particule aboutissant au transfert de N vers une autre distribution. L'expression du terme T_3 est la suivante :

$$T_3 = \sum_{j=1}^{itot} \left[\sum_{M=1}^{Ntot} \left[(1 - L_{N,M})(1 - f_{Nk,Mj,Nk,(t-h)}) + L_{N,M} \right] K_{Nk,Mj,(t-h)} n_{Mj,(t-h)} \right] \qquad \text{Eq. II.55}$$

où i_{tot} est le nombre total de classes de tailles dans chaque distribution. L est un terme de perte, qui peut prendre les valeurs 0 ou 1 selon s'il y a perte ou non de N lors de collisions entre M et N de la même manière que P dans l'équation Eq. II.53.

Dans nos simulations, des simplifications ont également été faites en ce qui concerne les particules chargées. Lors des collisions entre une particule chargée et une suie, la charge électrique est perdue. En effet, l'influence de la charge électrique diminuant fortement avec la taille des particules, elle est négligée lorsque celle-ci est portée par des suies. Ainsi les suies sont supposées toujours rester électriquement neutres, comme précisé précédemment.

II.A.5 Les processus de condensation/évaporation

Le processus de condensation accompagne généralement la coagulation et influe également sur la taille et la composition des particules, mais contrairement à la coagulation, il n'affecte pas le nombre de particules par unité de volume (Figure II.17).

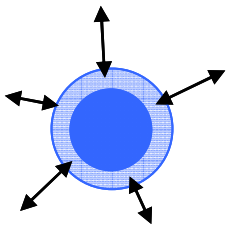


Figure II.17. Schématisation des processus de condensation et d'évaporation

Les espèces condensables présentes dans le panache sont la vapeur d'eau, l'acide sulfurique et les composés organiques. Le processus de condensation est une transition de phase entre la phase gazeuse et la phase liquide. Il est déclenché lorsque la phase gazeuse d'un composé donné est sursaturée (voir Eq. II.7), c'est-à-dire lorsque qu'elle a atteint sa concentration maximale admissible (aucune addition de molécule gazeuse ne peut se faire sans induire la condensation).
Cependant, pour le cas de la vapeur d'eau, il faut bien distinguer les différents processus d'apport de matière à la surface de la particule. En effet, il existe deux situations possibles selon la valeur du rapport de saturation de l'eau dans l'atmosphère.
Lorsque l'on se trouve dans un panache en sous saturation par rapport à l'eau liquide, les molécules d'eau vont hydrater les aérosols, alors qu'en situation de sursaturation, c'est le processus de condensation qui va mener la croissance de la particule.
Tout d'abord, avant de détailler les équations décrivant ces phénomènes de condensation et d'hydratation, il est nécessaire de rappeler les principaux mécanismes qui gouvernent les processus de croissance avec les lois de Kelvin, de Raoult et de Köhler.

II.A.5.1 Les lois régissant les mécanismes de croissance des particules

Intervenant dès la nucléation, la loi de Kelvin joue un rôle important lors de la formation et de la croissance des particules. En effet, cette loi décrit la surpression existant au-dessus de gouttelettes de petites tailles dont la courbure est grande.
A partir de l'équation Eq. II.11 qui décrit la variation de l'énergie libre de Gibbs lors de la transition de phase gaz –liquide et de l'équation Eq. II.12 explicitant la valeur

du rayon critique r^* lors de la nucléation, on en déduit la pression au-dessus de la particule de rayon r :

$$P_{H_2O\,sat\,goutte} = P_{H_2O\,sat\,plan} \exp\left(\frac{2\sigma v}{r k_B T}\right) \qquad \text{Eq. II.56}$$

où la pression de vapeur saturante au-dessus d'une gouttelette est exprimée en fonction de la pression de vapeur saturante au-dessus d'une surface plane, avec σ la tension superficielle de la particule, et v le volume moléculaire de l'eau contenue dans la gouttelette et r le rayon de celle-ci.

La loi de Kelvin indique que la pression de vapeur saturante est toujours supérieure au-dessus d'une surface courbe à celle existant au-dessus d'une surface plane. Ainsi, la croissance des plus grosses particules au détriment des plus petites est favorisée.

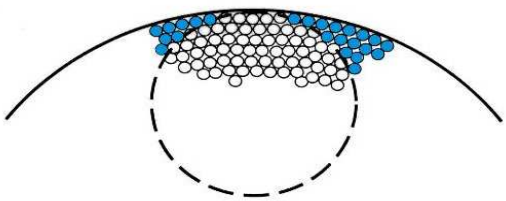


Figure II.18. Schématisation de l'effet Kelvin ou effet de courbure (Seinfeld et Pandis, 2006)

Il est alors plus facile d'évaporer une molécule de la surface d'une gouttelette dont le rayon est petit, étant liée à un nombre plus petit d'autres molécules que dans une gouttelette plus grosse (Figure II.18).

Une autre loi intervient également lors de la croissance de particules : la loi de Raoult, ou la loi du soluté. Elle intervient lorsque la gouttelette est constituée d'une solution de plusieurs composants.

Dans une solution idéale, la pression partielle de chacun des éléments est proportionnelle à sa fraction molaire :

$$P_i = P_{i\,sat} x_i \qquad \text{Eq. II.57}$$

où x_i est la fraction molaire du composé i.

L'apport de soluté dans la solution réduit la pression de vapeur d'eau saturante au-dessus de la particule, étant donné qu'il y a une réduction du nombre de molécules de H_2O à la surface de la particule. L'effet de soluté est plus important pour les plus petites particules vu que les molécules dissoutes dans la solution sont plus

nombreuses. Ainsi, l'effet de soluté rend plus difficile l'évaporation de l'eau des particules, d'autant plus que la taille de ces particules est petite.
Or, les solutions réelles des gouttelettes qui se forment dans les panaches d'avions ne peuvent pas nécessairement être considérées comme des mélanges idéaux. Selon les espèces qui interviennent, différents cas de figure peuvent se présenter.

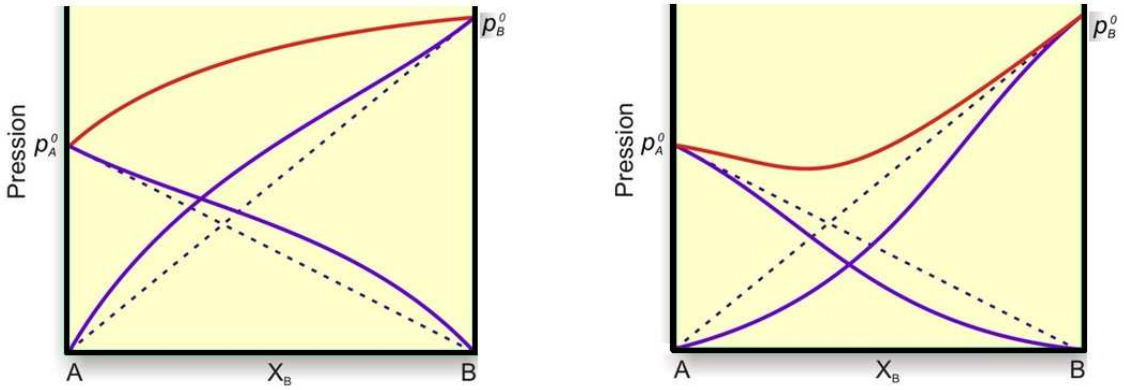


Figure II.19. Ecarts à la loi de Raoult : a) écart positif b) écart négatif

Lorsque l'espèce A possède une affinité avec l'espèce B, plus faible que l'attraction entre les molécules de la même espèce, leur volatilité est augmentée ; il y a un écart positif à la loi de Raoult. C'est le cas par exemple du mélange d'eau et d'éthanol.
A l'opposé, lorsque l'attraction entre A et B est plus forte que les interactions entre molécules de même nature, cela induit une réduction de la volatilité des espèces ; par conséquent, il y a un écart négatif à la loi Raoult, comme c'est le cas pour une solution aqueuse d'acide nitrique.

En combinant les lois de Kelvin et Raoult, on aboutit à l'équation de Köhler, qui a pour expression :

$$\ln\left(\frac{P_{H_2O}(r)}{P_{H_2O\,sat}}\right) = \frac{2M_{H_2O}\sigma_{H_2O}}{RT\rho_{H_2O}r} - \frac{3n_{H_2SO_4}M_{H_2O}}{4\pi\rho_{H_2O}r^3} \qquad \text{Eq. II.58}$$

où ϱ_{H2O} est la masse volumique de l'eau, n_{H2SO4} est le nombre de moles de soluté (ici il s'agit d'acide sulfurique), σ_{H2O} la tension superficielle de l'eau, et r le rayon de la particule.
Le premier terme de l'équation Eq. II.58 se rapporte à la loi de Kelvin, et le second à celle de Raoult.

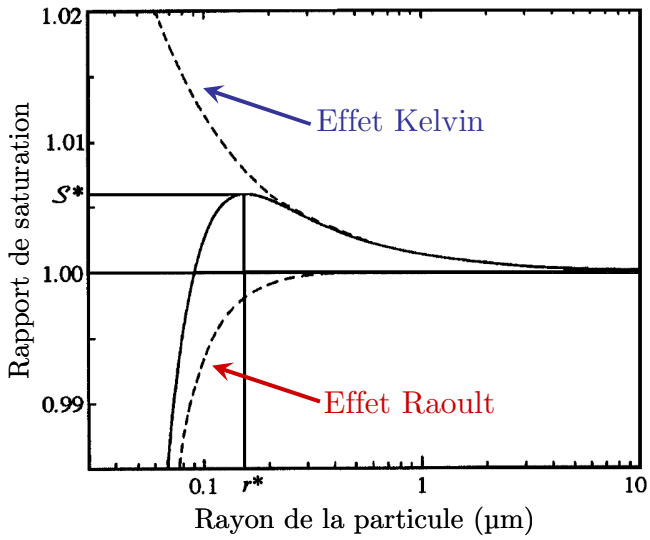


Figure II.20. Les courbes de Köhler avec la visualisation des contributions des lois de Kelvin et de Raoult

Ainsi, le rapport de saturation dans le panache, la taille des particules et leur composition pilotent les quantités de matière qui se condensent. Une compétition se produit également entre les différentes particules, selon leurs caractéristiques, pour l'acquisition de matière condensable.

II.A.5.2 La condensation

La condensation a lieu lorsque les molécules passent de la phase gazeuse à la phase liquide à la surface d'une particule existante.
La détermination du nombre de molécules qui se condensent (ou s'évaporent) sur (d') une particule donnée, passe par la résolution de l'équation de transfert de masse. Pour des gouttelettes homogènes et sphériques, et de même rayon, le transport de matière s'écrit :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi r D_i M_i}{RT} f(Kn,\alpha)(P_i - P_{eq,i}) \qquad \text{Eq. II.59}$$

où M_i est la masse moléculaire du composé, D_i est le coefficient de diffusion du gaz (par exemple la vapeur d'eau dans l'air), défini par l'équation Eq. II.44, P_i est la pression de vapeur saturante du composé i dans la phase gazeuse et $P_{eq,i}$ la pression de vapeur saturante de i au dessus de la gouttelette et $f(Kn,\alpha)$ un facteur de correction. Ce facteur de correction prend en compte des discontinuités lors de la transition du régime continu au régime moléculaire ainsi que des erreurs d'accommodation des molécules lors d'une collision.

II.A.5.3 Hydratation

Dans un panache d'avion, même lorsque la sursaturation en eau n'est pas atteinte, des molécules d'eau peuvent être adsorbées à la surface des aérosols. Ce phénomène est dû à la loi du soluté ou de Raoult (Eq. II.50), et dépend de l'attraction entre le soluté et l'eau, (plus ou moins d'eau est adsorbée) : c'est le phénomène d'hydratation. Ce mécanisme tend à maintenir une particule à l'équilibre en fonction de sa composition et de sa taille en ajustant la quantité d'eau condensée à sa surface. Ainsi, lors de l'incorporation d'une molécule d'acide sulfurique à la surface d'un aérosol, un certain nombre de molécules d'eau sont adsorbées afin d'établir un pseudo-équilibre thermodynamique.
Lors de l'adsorption de molécules de H_2SO_4 sur une particule, la valeur de la pression de vapeur saturante d'eau au-dessus de la particule diminue fortement induisant une sursaturation immédiate et la condensation instantanée de molécules de H_2O. L'acide sulfurique est donc dissout dans l'eau et cette solvatation de H_2SO_4 par l'eau formant la solution aqueuse de H_2SO_4 est appelée hydratation. Selon la molalité du soluté, (soit ici celle de H_2SO_4) et l'humidité relative, une plus ou moins grande quantité d'eau hydrate l'aérosol. En cas de sous saturation (humidité relative inférieure à 100%), l'équilibre entre l'acide sulfurique et l'eau est quasi-instantané, ce qui est caractéristique des aérosols atmosphériques (Steele et Hamill, 1981).
Ainsi, le phénomène d'hydratation permet aux aérosols d'adsorber de l'eau dans des conditions sous saturantes. Dans les conditions sursaturantes, ce phénomène est tout à fait négligeable face aux mécanismes de condensation, qui permettent à des volumes d'eau beaucoup plus importants de se condenser. Cette question est l'objet de la section III.A.

II.B Le Modèle Microphysique pour Effluents MoMiE

L'objectif principal de notre étude est de simuler l'évolution des effluents dans un panache d'avion au cours du temps. Afin de décrire tous les processus microphysiques de la partie précédente, nous avons pu disposer d'un outil existant : un MOdèle MIcrophysique pour Effluents (MoMiE) à une dimension. Ce modèle développé successivement par Taleb *et al.*, (1997), Sorokin *et al.*, (2001), Vancassel *et al.*, (2004, 2010) a été conçu pour résoudre les équations caractérisant les différents phénomènes de formation et de croissance des particules pris en compte afin de pouvoir étudier le comportement de ces dernières. Ce modèle a notamment été validé dans des simulations d'effluents de réacteurs utilisant des carburants standards type Jet A1.
Nous décrivons dans cette partie le modèle MoMiE tel qu'il était lors de sa prise en main dans sa version de 2009, ayant fait l'objet au cours des années précédentes d'une réécriture de C en FORTRAN et d'un changement complet de structure. Certains processus désactivés par souci de simplicité et de validation ont dû être réintégrés. Les améliorations apportées au modèle au cours de la thèse seront détaillées dans le chapitre suivant.

II.B.1 Description générale du modèle

II.B.1.1 Structure du modèle

Le modèle microphysique est un modèle lagrangien qui permet de suivre les particules et leur évolution temporelle depuis la sortie du moteur. Ainsi, l'équation de continuité concernant le rapport de mélange χ pour toute espèce gazeuse ou particulaire dans le panache peut se séparer en trois termes distincts (Kärcher, 1998) :

$$\left(\frac{d\chi}{dt}\right) = \left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{mélange} + \left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{chimie} + \left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{micro\varphi} \qquad \text{Eq. II.60}$$

où l'évolution de χ peut être déterminée par la dilution (*mélange*), des réactions chimiques (*chimie*), et les processus microphysiques (*microφ*).

La dilution traduit le mélange des effluents avec l'air environnant, comme détaillé précédemment. Le deuxième terme de l'équation Eq. II.60, prend en compte la production et les pertes des espèces lors des réactions chimiques :

$$\left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{chimie} = P - L_{\chi} \qquad \text{Eq. II.61}$$

Enfin, le terme caractérisant l'évolution des rapports de mélanges lors des processus microphysiques peut être fractionné suivant quatre contributions distinctes (Kärcher, 1995) :

$$\left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{micro\varphi} = \left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{nuc} + \left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{cond} + \left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{coag} + \left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{cong} \qquad \text{Eq. II.62}$$

Les différents termes microphysiques sont la nucléation, la condensation des espèces gazeuses, la coagulation brownienne et la formation de glace, processus décrits dans la partie précédente. La modélisation de ces mécanismes thermodynamiques permet de simuler le comportement des particules dans le champ proche d'un avion.

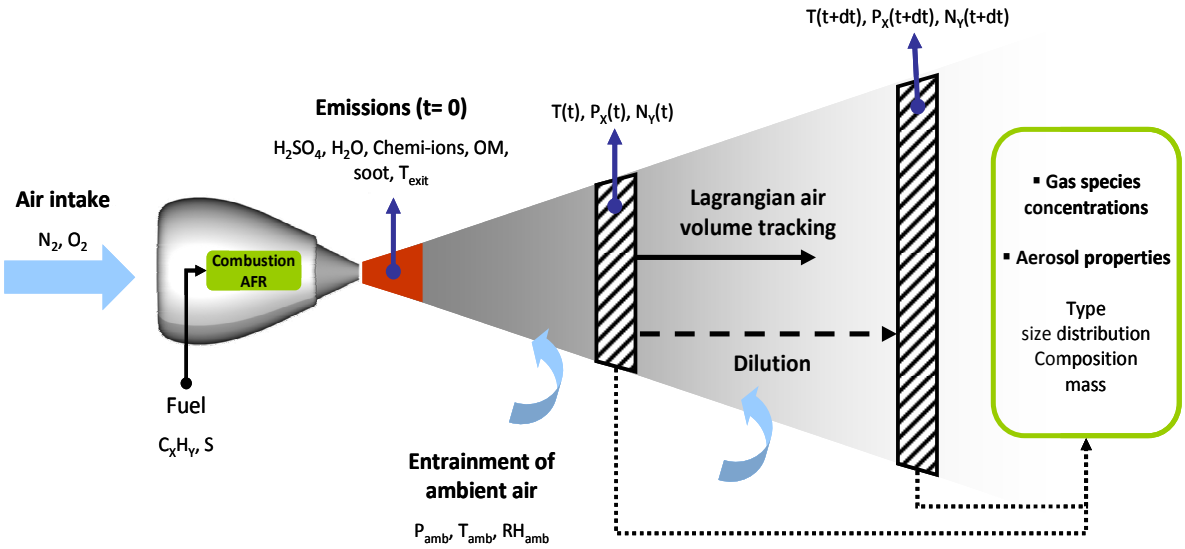


Figure II.21. Schématisation de la modélisation d'un panache d'avion

Les processus sont simulés en utilisant le modèle microphysique basé par exemple sur les travaux de Kärcher, (1995), Yu et Turco, (1997), Sorokin *et al.*, (2001), Vancassel *et al.*, (2004), qui caractérisent les propriétés des aérosols dans un panache paramétré, où la dilution est isobare et homogène. Ainsi à une distance donnée derrière le réacteur, on considère les propriétés du panache comme uniformes (température, concentration des particules, humidité relative, etc.). Nous supposons que le régime est établi et que les conditions sont stables au sein du panache.

Le modèle effectue un suivi lagrangien d'une section du panache afin d'observer l'évolution des effluents. Les principaux mécanismes de transformation des gaz et particules peuvent ainsi être traités de manière détaillée (Figure II.22).

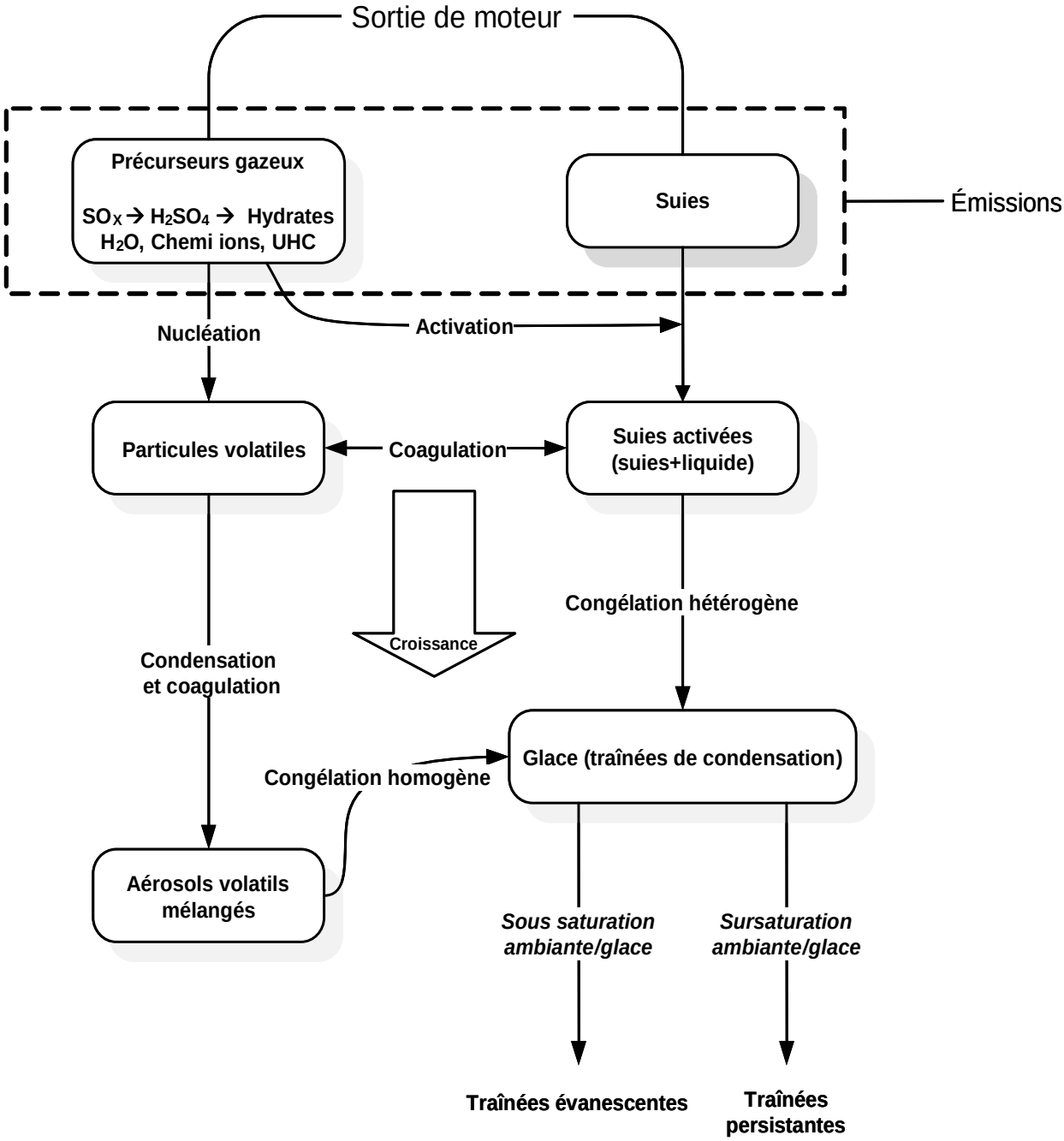


Figure II.22. Diagramme des processus de transformation des produits de combustion gazeux et particulaires (Vancassel *et al.*, 2010)

II.B.1.2 Types de particules considérées et discrétisation

Le modèle génère dix types d'aérosols différents (cf. Figure II.23) :

- des particules volatiles formées d'acide sulfurique et d'eau, électriquement neutres et chargées négativement (deux distributions)

- des particules volatiles formées de composés organiques et d'eau, électriquement neutres et chargées positivement (deux distributions)

- des particules volatiles composées de tous les éléments condensables : eau, acide sulfurique, organiques, électriquement neutres et chargées positivement ou négativement (trois distributions)

- des particules de suies dites « sèches »

- des particules de suies « activées » ou « mixtes », composées de suies et de matière condensée

- des particules de glace formées de manière hétérogène à partir des suies activées

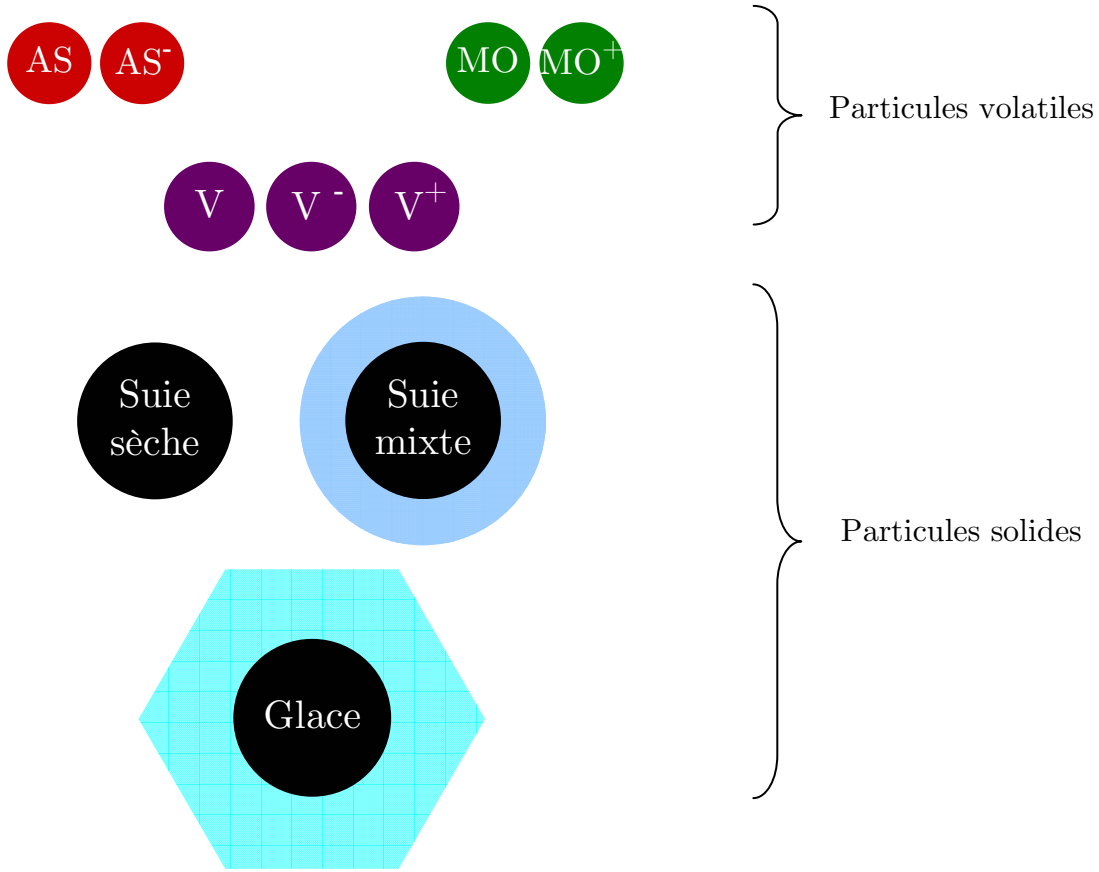


Figure II.23. Différents types de particules en sortie du modèle MoMiE. AS et AS^-, particules d'acide sulfurique et eau, et son anion ; MO et MO^+, particules de matière organique et eau, et son cation ; V, V^+ et V^- les particules volatiles mixtes et leurs formes électriquement chargées

Au cours des simulations, la composition des différents types d'aérosols varie. Il est également indispensable de classer tous les types d'aérosols suivant leur taille afin

d'étudier leur évolution au cours du temps, sur un critère commun. Afin de conserver toutes les propriétés des aérosols et de résoudre les équations des différents processus microphysiques qu'ils subissent, il est nécessaire de discrétiser leur distribution en taille.
Les aérosols ont donc été répartis sur une grille de taille, divisée en un certain nombre de classes (ou size-bins) correspondant à un volume ou un rayon de particule donnée.
La première classe est définie comme étant le diamètre d'une molécule d'acide sulfurique hydratée soit environ 0,6 nm.
Afin de conserver une précision importante aux plus petites tailles tout en limitant les temps de calcul, deux zones ont été distinguées. Pour les dix premières classes de particules (bin i_{max}=10), accueillant typiquement les hydrates, la taille est calculée de façon à correspondre au volume occupé par les molécules de H_2SO_4 hydratées formant le cluster (soit $H_2SO_4(H_2O)_n$). La taille limite du bin i_{max} est choisie de façon à représenter la frontière entre ce que l'on considère comme des hydrates et ce qui est défini comme particules. Des études montrent que les molécules d'acide sulfurique sont généralement hydratées par un nombre n de molécules d'eau compris entre 1 et 3 ; par conséquent i_{max} ne dépasse pas le dixième bin.

Pour les bins de taille supérieure à la classe i_{max}, la taille du bin suivant $i+1$, est égale au rayon correspondant au volume occupé par une particule du bin i multiplié par ce rapport de volume selon l'expression :

$$r(i+1) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} Volume(i) \times V\ rapport} \qquad \text{Eq. II.63}$$

Le rapport de volume influence les résultats : plus celui-ci est proche de 1 plus les résultats sont précis et le temps de calcul long pour une gamme de taille de particules donnée. Plus $V\ rapport$ est supérieur à 1, plus la diffusion numérique est grande, et plus l'écart entre les résultats analytiques et les résultats numériques augmente à mesure que le rang i du bin est grand (Sorokin *et al.*, 2001). Il s'avère donc nécessaire d'adopter un compromis entre la résolution de la population des particules et le temps de calcul. Dans nos simulations, le rapport de volume généralement choisi se situe entre 1,1 et 1,5.

II.B.1.3 Modélisation des interactions

Les interactions entre les particules se réfèrent principalement à la partie II.A.4.3 sur les Effets de la charge électrique des particules dans la coagulation, de manière analogue à celles indiquées dans les travaux de Yu *et al.*, (1999). Ainsi, nous différencions les interactions selon la charge électrique portée par l'aérosol.

Nous considérons trois types d'interactions : 1) neutre - neutre, 2) recombinaison des particules de signes opposés, 3) attachement entre particules neutre et chargée.

La première catégorie concerne les interactions (neutre – neutre). Les molécules d'acide sulfurique ont tendance à ne pas condenser sur des cations, à moins que ceux-ci ne soient de taille assez importante pour que la charge n'influence pas l'interaction avec H_2SO_4. Ainsi, les interactions entre H_2SO_4 et les cations sont modélisées comme étant des interactions neutres (R. II.9 et R. II.10 - Figure II.24). C'est le cas également pour les composés organiques et les anions (R. II.7 et R. II.8 - Figure II.24). Ces interactions sont schématisées sur la Figure II.24. Cependant la coagulation entre particules neutres de même type n'est pas illustrée mais bien prise en compte lors des simulations.

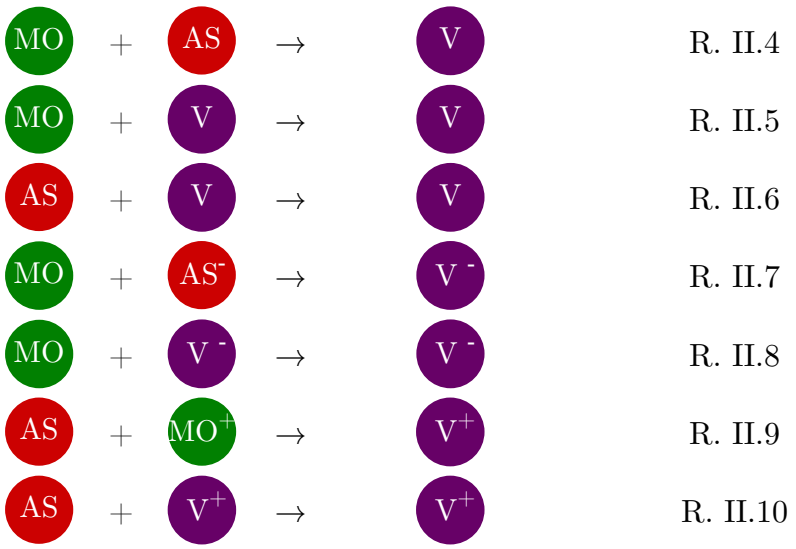


Figure II.24. Modélisation des interactions entre les particules dites neutres. Les interactions entre les particules identiques ne sont pas mentionnées ici.

Dans la catégorie des interactions de recombinaison entre aérosols de signes opposés, on peut alors classer les particules comme sur la Figure II.25 :

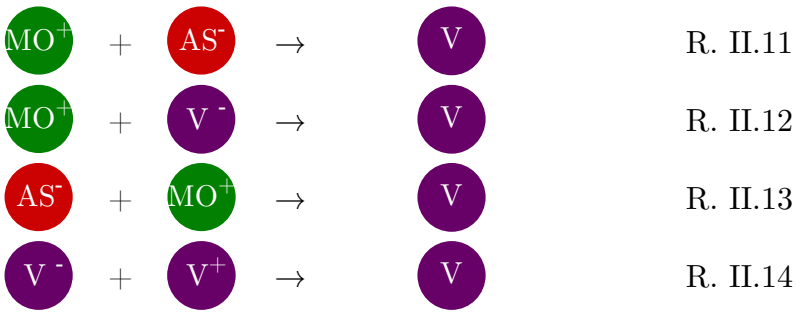


Figure II.25. Modélisation des interactions de recombinaison entre particules de signes opposés

Dans la catégorie des interactions d'attachement entre un aérosol neutre et un aérosol portant une charge électrique, les particules qui coagulent sont indiquées sur la Figure II.26 ci-dessous :

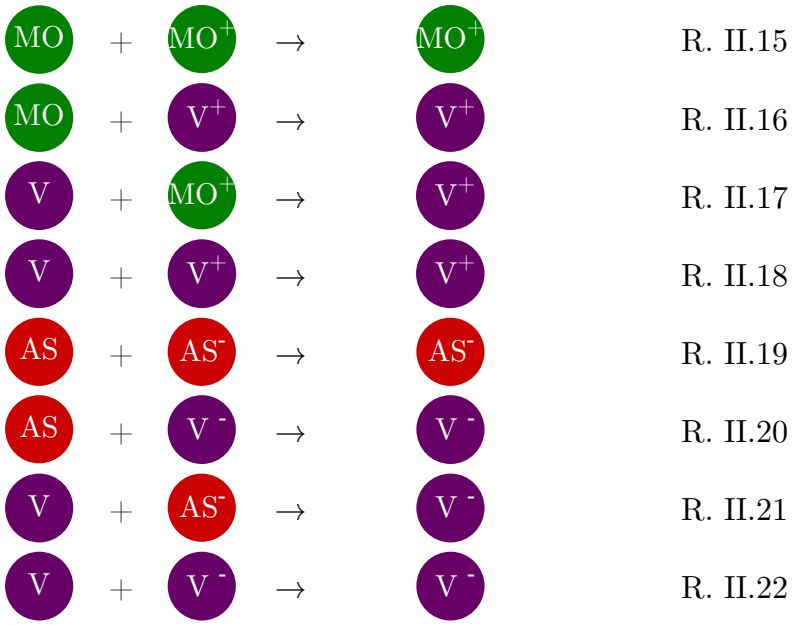


Figure II.26. Modélisation des interactions d'attachement entre particules neutres et particules chargées

Notons que les interactions entre aérosols de même charge sont négligées, étant donné qu'elles sont considérées comme très peu probables (Yu et Turco, 1997).

II.B.1.4 Détermination du pas de temps

Dans la majorité des modèles, le choix du pas de temps est déterminant dans la résolution des résultats. Plus ce pas de temps est petit, plus la précision des résultats est grande. Cependant, un pas de temps plus petit induit des temps de calculs beaucoup plus longs. Il faut ici encore une fois arriver à un compromis entre précision et temps de calcul. Dans MoMiE, certains processus microphysiques sont plus influencés que d'autres par ce pas de temps. En effet, certains mécanismes sont résolus de façon instantanée et d'autres dépendent du pas de temps.
La coagulation par exemple a un aspect cinétique lié au pas de temps, celui-ci correspondant à l'intervalle de temps entre deux collisions. Ainsi le pas de temps a été choisi afin de s'adapter aux phénomènes de collisions. De plus, pour ce phénomène particulièrement affecté par le temps de calcul, un sous pas de temps a été introduit, améliorant ainsi la précision de ces résultats sans rallonger excessivement le temps de calcul. C'est le cas pour la condensation.

II.B.1.5 Initialisation et sorties du modèle

Au cours du vol d'un avion commercial typique, les réacteurs émettent de grandes quantités de gaz et de particules. Nous avons initialisé notre modèle par un mélange des espèces émises que nous avons considérées comme jouant un rôle important. Ainsi, le dioxyde de carbone par exemple, chimiquement inerte dans le champ proche de l'avion et qui n'entre pas dans notre problématique, n'est pas pris en compte dans le modèle.
En effet, les données d'entrée du modèle sont constituées par le mélange d'eau, d'acide sulfurique, de suies, de composés organiques et d'ions, ainsi que par les paramètres de température et de pression, caractérisant les conditions ambiantes et les conditions en sortie du moteur. Les valeurs des concentrations émises sont déterminées notamment grâce aux mesures réalisées dans les sillages des avions ou sur des bancs moteurs équipés spécialement de lignes de prélèvement.

Pour déterminer les concentrations initiales des gaz et particules émis par l'avion, certains paramètres concernant le moteur et le carburant doivent être fournis au modèle. C'est le cas par exemple de l'AFR, qui représente le rapport de masse entre l'air utilisé et le carburant consommé. Celui-ci peut varier d'un avion à l'autre, entre 50 et 75, suivant les technologies de combustion et le type de moteur. Ce paramètre intervient dans les calculs des pressions de vapeur d'eau et d'acide sulfurique formés dans le panache. La pression d'acide sulfurique P_{H2SO4} est calculée à l'aide de la teneur en soufre du kérosène, qui est un autre paramètre indispensable à connaître. Elle s'exprime suivant :

$$P_{H_2SO_4} = \frac{EI_{SO_2}}{(AFR+1)} \frac{M_{air}}{M_{SO_2}} P_{amb}\, \eta \qquad \text{Eq. II.64}$$

où EI_{SO2} est l'indice d'émission du soufre, qui représente le rapport entre la masse de dioxyde de soufre émise et le nombre de kilogrammes de carburant brûlé. η est le taux de conversion entre le soufre (IV) et le soufre (VI), compris entre 1 et 5% (Curtius *et al.*, 2002; Schumann *et al.*, 2002; Katragkou *et al.*, 2004; Vancassel *et al.*, 2004).

En supposant que l'intégralité du soufre contenu dans le kérosène est convertie en SO_2, on peut relier la teneur en soufre du carburant (FSC) à l'indice d'émission du dioxyde de soufre :

$$EI_{SO_2} = FSC \frac{M_{SO_2}}{M_S} \qquad \text{Eq. II.65}$$

Ainsi, l'expression de l'équation Eq. II.64 peut se reformuler comme :

$$P_{H_2SO_4} = \frac{FSC}{(AFR+1)} \frac{M_{air}}{M_S} P_{amb} \eta \qquad \text{Eq. II.66}$$

où FSC la teneur en soufre du carburant.

La pression de vapeur d'eau en sortie de moteur s'exprime d'une manière semblable à l'Eq. II.64, mais ne fait pas intervenir de paramètres de conversion. Ainsi :

$$P_{H_2O} = \frac{EI_{H_2O}}{(AFR+1)} \frac{M_{air}}{M_{H_2O}} P_{amb} \qquad \text{Eq. II.67}$$

avec EI_{H2O} de l'ordre de 1,24.

Ces mélanges émis à de très hautes températures subissent alors tous les processus microphysiques décrits précédemment. Ainsi, de nouveaux types de particules sont créés dans le panache d'avion et modélisés par le modèle MoMiE, et constituant les sorties du modèle.

Les composés organiques sont initialisés dans le modèle de manière similaire à l'acide sulfurique. Dans un premier temps, leurs émissions au cours de la phase de croisière d'un vol sont initialisées d'après les travaux de Yu *et al.*, (1999) et basées sur les mesures de Spicer *et al.*, (1994).
Les émissions de suies sont initialisées selon une distribution lognormale comme celle de Yu et Turco, (1998), Petzold *et al.*, (1999) et illustrée sur la Figure II.27.

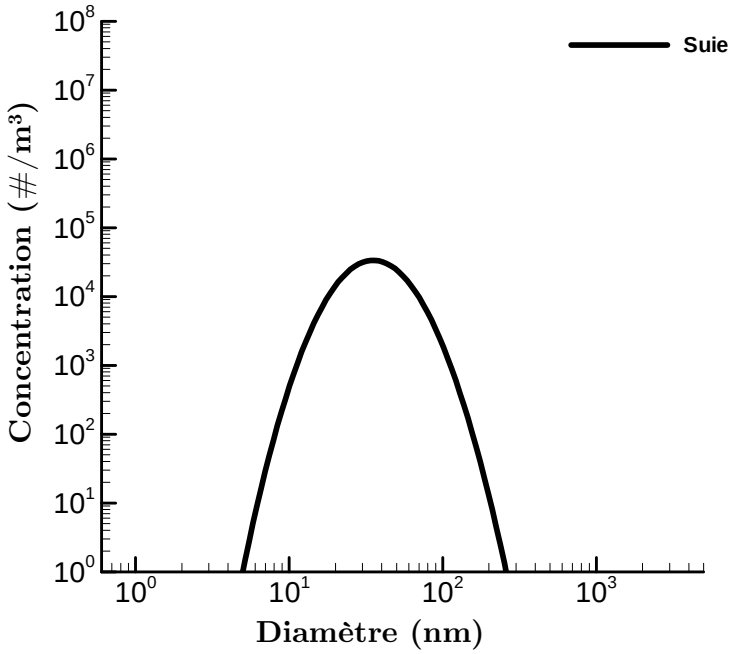


Figure II.27. Distribution en taille initiale des suies émises en sortie des réacteurs

L'indice d'émission des ions est initialisé d'après Yu et Turco, (1997). La génération d'ions et d'électrons est produite dans la chambre de combustion lors de la combustion d'hydrocarbures et décrite par Calcote, (1957) :

$$CH + O \rightarrow CHO^{+} + e \qquad \text{R. II.23}$$

Les électrons produits peuvent s'associer au dioxygène pour former du O_2^-, qui à son tour peut réagir avec notamment les espèces soufrées pour produire l'anion HSO_4^-.
La quantité de charges initialisées dans le modèle se répartissent ainsi en proportion égale entre les sulfates chargés négativement et les composés organiques électriquement positifs. Les quantités d'ions disponibles en sortie de moteur sont en général de l'ordre de 10^{16} à 10^{17} charges par m^3 d'air (Yu et Turco, 1997; Arnold *et al.*, 2000; Sorokin *et al.*, 2003).

II.B.2 Vérification du modèle

Le modèle microphysique a été validé pour l'utilisation de carburants standards. Les résultats ont été comparés non seulement à ceux d'autres simulations, mais également à des résultats issus de mesures. En effet, le modèle a été confronté aux résultats provenant d'expériences de laboratoire et de mesures in situ effectuées dans des panaches d'avions, notamment la campagne SULFUR5. Par ailleurs, les équations modélisant certains processus et dont les solutions analytiques sont connues, ont pu être vérifiées. Ainsi, la capacité du modèle à prévoir et simuler l'évolution des aérosols a pu être testée.

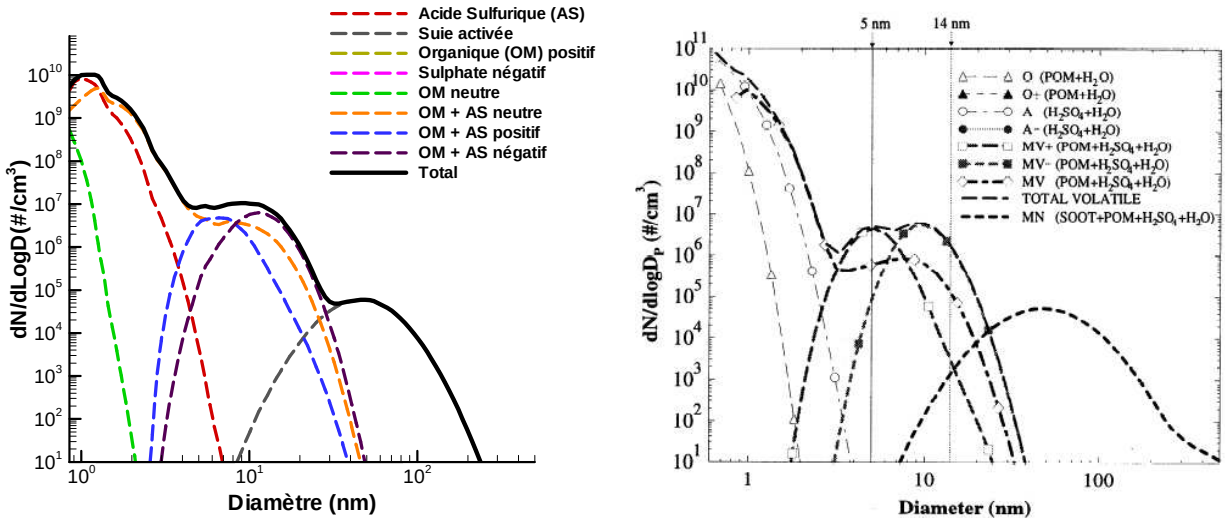


Figure II.28. Confrontation des résultats issus de MoMiE et ceux de Yu *et al.*, (1999)

Nous avons aussi simulé le même cas d'étude que Yu *et al.*, (1999) à savoir l'évolution des émissions dans des conditions sous saturantes. Nous avons pu observer

une grande similitude de prédiction entre les deux modèles notamment en ce qui concerne le type de distributions en taille pour les différents aérosols et leur répartition, illustrées sur la Figure II.28.

II.B.3 Limites du modèle

D'une part, lors de la prise en main du modèle, celui-ci n'était pas capable de prédire le comportement des aérosols dans des panaches d'avions dont le rapport de saturation par rapport à l'eau dépassait les 100%. En effet, le modèle présentait quelques difficultés sur le passage du processus d'hydratation à celui de la condensation. Une première étude a alors consisté à identifier les problèmes physiques en cause, puis à les résoudre.

D'autre part, certaines propriétés ou espèces avaient été jusqu'ici négligées. La suite de nos travaux a traité des améliorations apportées aux modèles, afin que les simulations puissent prendre plus finement en compte certains mécanismes. Ainsi, plusieurs améliorations significatives sur différents aspects ont été apportées et sont décrites par la suite en détail.
Premièrement, l'identification d'espèces organiques impliquées dans les interactions entre les aérosols a été menée, suivie de l'amélioration de leur prise en compte.
Deuxièmement, l'hypothèse de la sphéricité des particules de suies a été remise en question. En effet, les chaînes composées de particules primaires pouvant se présenter sous forme de ramifications imposent une géométrie quasi-fractale aux suies. De plus, le déclenchement de la croissance des particules de suies a également été révisé.
Troisièmement, nous avons supposé la nucléation hétérogène de la glace comme dominante au détriment de la congélation homogène. Cependant, dans certaines conditions, ce dernier processus de congélation homogène peut ne pas être négligeable, d'où la nécessité de le prendre en compte dans le modèle.
Enfin, la contribution des particules ambiantes était ignorée. Toutefois, lors de réductions des émissions par les moteurs, leur contribution relative s'en trouve augmentée et il devient indispensable d'en tenir compte au cours de l'évolution des aérosols dans le panache.

Ce chapitre nous a permis d'exposer et d'expliquer les processus microphysiques qui se déroulent dans le champ proche de l'avion. Nous avons ensuite montré comment ceux-ci sont traités dans le modèle utilisé.
Cependant, nous avons également vu les difficultés qui se sont posées concernant certains aspects.
Tout d'abord d'un point de vue physique, la modélisation de la transition entre les processus d'hydratation et condensation ne sont pas encore maîtrisés avec la version initiale du modèle.
Ensuite, il est apparu nécessaire d'apporter des améliorations sur des aspects jusqu'ici négligés lors des simulations. Elles concernent notamment la géométrie des suies, la nucléation homogène de la glace ou encore la prise en compte des particules ambiantes entraînées dans le panache. Tous ces points ont été étudiés et sont abordés dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Adaptation et développement du modèle MoMiE

III.A Adaptation du modèle aux conditions de sursaturation 73
III.B Amélioration de l'intégration des composés organiques dans le modèle 80
III.B.1 Familles de composés organiques 80
III.B.2 Identification d'espèces représentatives de la matière organique .. 82
III.B.3 Influences des composés organiques sur les propriétés des aérosols 88
III.C Modélisation des particules de suies 95
III.C.1 L'activation des suies 95
III.C.2 Etude du caractère fractal des suies dans le modèle 102
III.D Intégration de la nucléation homogène de glace 110
III.D.1 Intégration de la nucléation homogène 110
III.D.2 Compétition entre nucléation homogène et hétérogène 112
III.E Prise en compte des aérosols ambiants 117
III.E.1 Intégration des suies atmosphériques 118
III.E.2 Intégration des espèces sulfatées ambiantes 123
III.E.3 Prise en compte des cristaux de glace ambiants 128

Ce chapitre a pour objectif d'exposer les diverses améliorations apportées au modèle microphysique MoMiE. Le chapitre se divise en plusieurs parties indépendantes et complémentaires concernant les développements spécifiques réalisés au cours de la thèse.

Dans la première partie, sont exposées les difficultés rencontrées lors de l'application du modèle initial sous certaines conditions atmosphériques. Les solutions sélectionnées afin de minimiser ou résoudre ces difficultés sont ensuite présentées.

La deuxième partie concerne l'intégration des composés organiques dans le modèle, et leur influence sur les mécanismes microphysiques.

L'activation des suies a également été révisée et les critères « d'activation » permettant la croissance des particules de suie par condensation étudiés et intégrés dans le modèle. Ensuite, la possibilité de prendre en compte la morphologie des suies a fait l'objet d'investigations, afin de rendre compte de leur nature quasi-fractale.

Dans la quatrième partie, les différents mécanismes de formation de cristaux de glace ont été étudiés, ce qui nous a conduit à intégrer dans le modèle la nucléation homogène de la glace. Cela nous a permis de nous focaliser ensuite sur la compétition entre les différents processus simulés.

Enfin, dans la dernière partie, différents types d'aérosols ambiants ont été étudiés, afin de les intégrer au modèle au cours de la dilution des panaches d'avions.

III.A Adaptation du modèle aux conditions de sursaturation

L'objectif d'un modèle microphysique pour effluents est de pouvoir prédire et simuler le comportement et l'évolution des aérosols et des gaz, en particulier pour notre étude dans le champ proche d'un avion. Il est donc nécessaire de pouvoir utiliser le modèle pour un large éventail de situations afin de pouvoir présenter les résultats et les conclusions les plus réalistes et exhaustives possibles. Or, lors de la prise en main du modèle MoMiE, nous avons été confrontés à des difficultés concernant les processus de condensation d'eau sous certaines conditions ambiantes.
Afin d'identifier la cause d'un nombre d'incohérences détaillées plus loin dans ce chapitre, nous avons procédé à une simplification du modèle pour mieux comprendre le fonctionnement des processus physiques impliqués dans d'incorporation d'eau sur les particules et leur modélisation. La révision des processus d'hydratation, de condensation et d'évaporation a ainsi été entreprise.
Dans un deuxième temps, les modifications ont été reportées dans le modèle MoMiE afin de pouvoir prédire l'évolution des effluents dans des conditions sursaturées. Nous avons alors comparé les résultats du modèle aux mesures expérimentales et également aux résultats d'autres modèles microphysiques capables de simuler le comportement des aérosols dans l'atmosphère.

Deux processus physiques interviennent dans l'apport d'eau sur les aérosols présents dans un panache d'avion, **l'hydratation** des particules et **la condensation** de l'eau sur les aérosols. Une étude sur une configuration simplifiée du modèle a été entreprise. Nous avons ainsi supprimé tous les autres processus susceptibles d'intervenir et n'avons conservé uniquement que les deux processus cités. De plus, un seul type d'aérosol a été considéré, les particules de suies, mises en présence d'acide sulfurique gazeux et de vapeur d'eau.

Les deux processus distincts incorporant l'eau sur les aérosols sont impliqués alternativement en fonction des conditions de température et d'humidité dans le panache. Lorsque **le rapport de saturation par rapport à l'eau dans le panache demeure en dessous de 1** (Figure III.1), le réajustement de l'eau autour des aérosols présents est effectué à travers **le processus d'hydratation** (II.A.5.3), qui est par ailleurs bien décrit par Jacobson, (2005).

Ce processus d'hydratation des particules permet un apport d'eau sur des aérosols même en conditions sous saturantes. Une particule constituée d'un mélange liquide comprenant des solutés tels que l'acide sulfurique ou encore des composés organiques est amenée, par ajustement de son contenu en eau, à un pseudo équilibre thermodynamique comme cela est décrit dans le chapitre II.

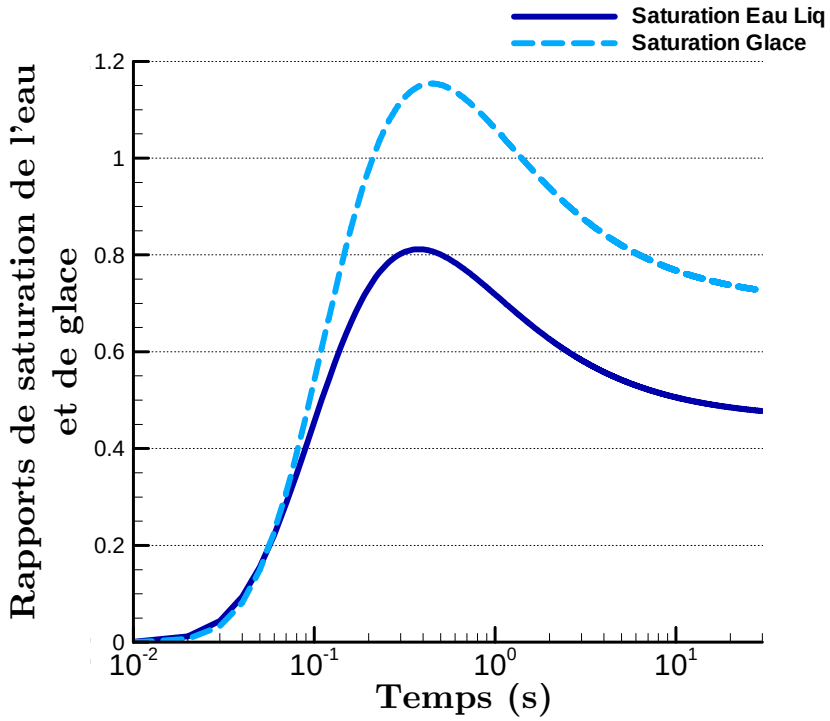


Figure III.1 Rapports de saturation par rapport à l'eau liquide (bleu foncé) et à la glace (bleu clair) dans un panache d'avion n'induisant pas la formation de traînées de condensation

La quantité d'eau qui est absorbée par la particule lors de l'hydratation dépend de l'affinité entre le soluté et l'eau, de la concentration du soluté dans le mélange liquide et de l'humidité relative au sein du panache. On peut constater sur la Figure III.2, la très légère augmentation au cours du temps du rayon moyen des suies, initialement « sèches », du fait de leur hydratation dans un panache sous saturé.

Dans le cas où le soluté est l'acide sulfurique, un apport d'eau peut s'effectuer même à des humidités relatives très basses, approchant les quelques pourcents. Nous observons bien sur la Figure III.2, que le rayon moyen augmente dès la sortie du moteur, bien que le rapport de saturation de l'eau soit très faible.

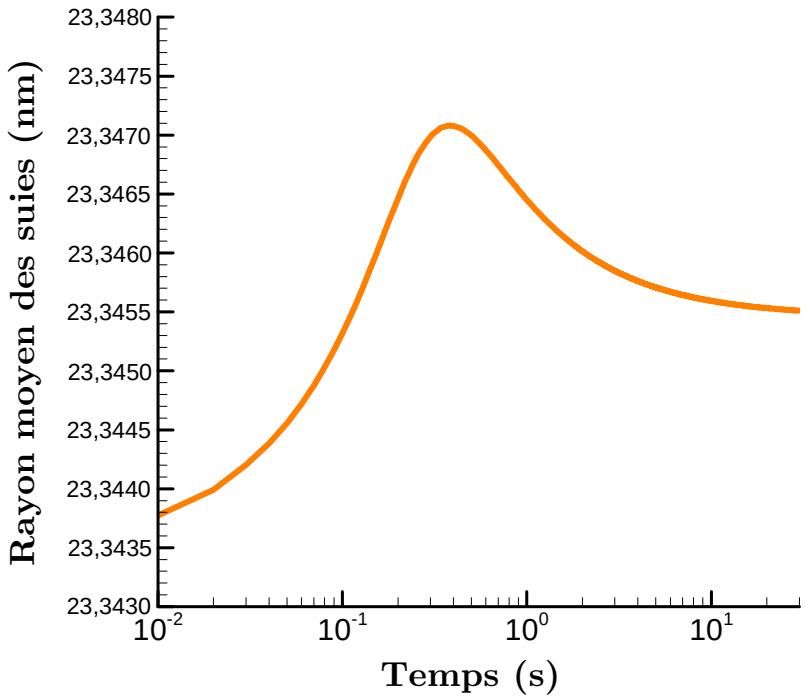


Figure III.2 Rayon moyen des suies au cours du temps dans un panache d'avion sous saturé par rapport à l'eau

En effet, la pression de vapeur saturante de l'acide sulfurique étant très basse, elle permet la condensation de celui-ci à la surface des particules. Par conséquent, la pression de vapeur saturante de l'eau au-dessus de ces dernières s'en trouve abaissée, ce qui facilite un apport d'eau.

La modélisation de ce processus consiste à résoudre l'équation suivante, combinant l'effet Kelvin et l'effet Raoult dans la solution :

$$P_{H_2O\,panache} = P_{H_2O\,sat\,goutte} = P_{H_2O\,sat\,plan} \exp\left(\frac{2\sigma v}{r k_B T}\right) \exp\left(\frac{\Delta\mu_{eau}}{k_B T}\right) \qquad \text{Eq. III.1}$$

où la pression de vapeur saturante au-dessus d'une gouttelette est exprimée en fonction de la pression de vapeur saturante au dessus d'une surface plane, avec σ la tension superficielle de la particule, v le volume moléculaire de l'eau, r le rayon, k_B la constante de Boltzmann et $\Delta\mu_{eau}$ la différence de potentiel chimique de l'eau par rapport à l'état standard. Notons que la deuxième exponentielle (terme de droite) équivaut à l'activité de l'eau dans la solution composant la gouttelette.

Nous pouvons ainsi confirmer que le domaine d'application du processus d'hydratation s'étend sur les humidités relatives inférieures à 100%. En effet, lorsque les conditions sont sursaturées, la pression de vapeur d'eau dans le panache est supérieure à la pression de vapeur saturante au dessus d'une surface plane d'eau pure, qui constitue le cas limite pour une gouttelette.

Dans un panache d'avion dont **le rapport de saturation dépasse l'unité**, le processus qui gouverne l'apport d'eau aux aérosols est **la condensation**. Dans ces conditions sursaturantes, le phénomène d'hydratation est négligeable par rapport aux quantités d'eau beaucoup plus importantes formées par condensation. Nous pouvons ainsi observer sur la Figure III.3, que dès que la sursaturation est atteinte, soit lorsque le rapport de saturation par rapport à l'eau dépasse 1, le rayon moyen des suies augmente considérablement. La croissance induite par condensation est effectivement beaucoup plus importante (la taille moyenne évoluant d'environ 40 nm à presque 1 micron) que la croissance due à l'hydratation (de l'ordre de quelques fractions de nm seulement).

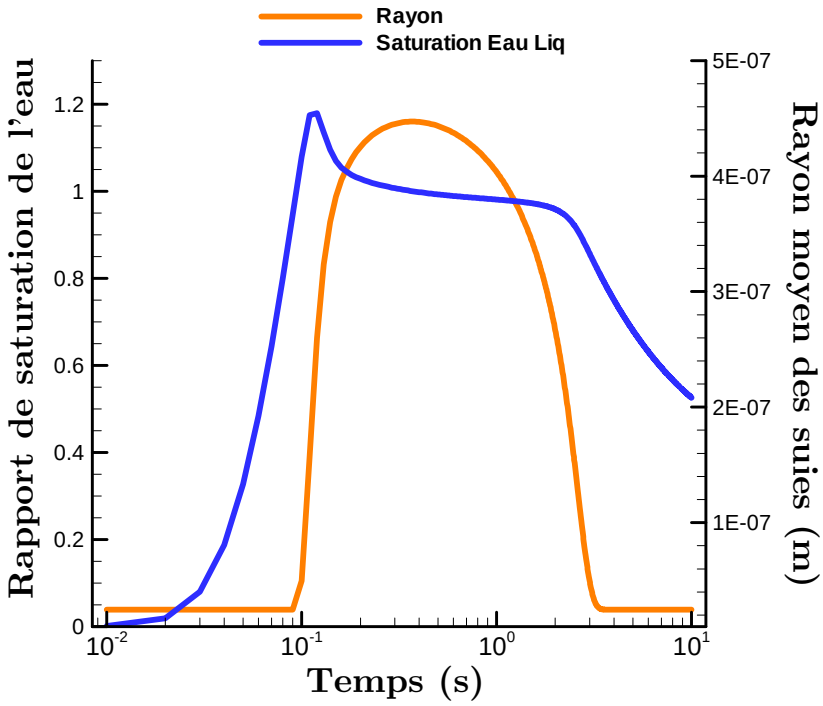


Figure III.3 Rapport de saturation par rapport à l'eau liquide (bleu foncé – axe de gauche) et rayon moyen des particules de suie (orange – axe de droite) dans un panache d'avion induisant la formation de traînées de condensation

La condensation est effectuée en résolvant l'équation de transfert de masse, rappelée ici :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi r D_i M_i}{RT} f(Kn,\alpha)(P_{H2O} - P_{H2O\,goutte}) \qquad \text{Eq. II.59}$$

où M_i est la masse moléculaire du composé, D_i est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, P_i est la pression de vapeur saturante du composé i dans la phase gazeuse et $P_{eq,i}$ la pression de vapeur saturante de i au dessus de la gouttelette et $f(Kn,\alpha)$ un facteur de correction des effets de non continuité.

Contrairement à l'hydratation, ce mécanisme n'est pas supposé être instantané et possède une certaine cinétique.

Dans un panache d'avion, l'évolution temporelle du rapport de saturation par rapport à l'eau est généralement décrite par deux phases. La première est une phase ascendante, induite par une forte chute de température. Pendant la deuxième phase, le rapport de saturation décroît au cours de la dilution, qui engendre une diminution de la pression de vapeur d'eau dans le panache, par entraînement de l'air ambiant, plus sec. Le pompage de la vapeur d'eau par condensation tend également à limiter l'élévation du rapport de saturation. Ainsi, dans un panache où les conditions de sursaturation sont atteintes, le processus d'hydratation a lieu avant la sursaturation, lors de la phase ascendante, puis après la sursaturation lors de la phase descendante. Or, lors du passage du processus de condensation au processus d'hydratation, des oscillations de la pression de vapeur d'eau et du rayon des particules sont apparues (Figure III.4). Cela s'explique par le fait que les processus d'hydratation et de condensation/évaporation obéissent à des cinétiques différentes. La résolution de l'équation de transport de masse permet une variation progressive de la quantité d'eau autour des particules de suies. Or, dès que le rapport de saturation descend en dessous de 1, le processus d'hydratation s'enclenche, ajustant instantanément la particule à l'équilibre. Son excès d'eau est alors rendu à la phase vapeur, ce qui entraîne une élévation de la pression de vapeur et donc du rapport de saturation. Elle s'accompagne d'une réduction associée de la taille moyenne des particules de suies.

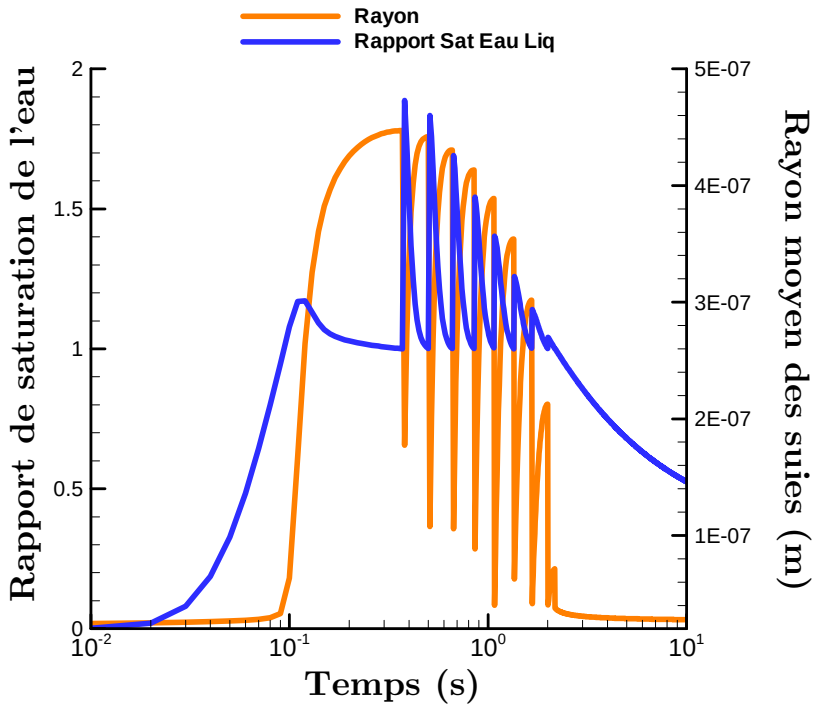


Figure III.4 Rapport de saturation par rapport à l'eau liquide (bleu foncé – axe de gauche) et rayon moyen des particules de suie (orange – axe de droite) dans un panache d'avion induisant la formation de traînées de condensation

Par ailleurs, nous pouvons également observer sur la Figure III.4, l'influence du processus d'hydratation sur le rayon moyen des particules lors de la sous-saturation,

soit au cours des premières centièmes de secondes derrière les turboréacteurs, puis deux secondes après émission. En effet, le rayon moyen des suies n'est pas tout à fait constant, la croissance par hydratation étant tout de même visible.

Afin de résoudre ce problème de compatibilité des processus, nous avons d'abord effectué des tests en faisant varier le pas de temps, pour tenter de réduire les écarts entre les deux processus. Ayant constaté que la réduction du pas de temps n'influait pas sur ces difficultés et que les oscillations étaient toujours présentes, nous avons alors opté pour une solution dite « hybride ». Cette méthode consiste à ne considérer que le phénomène de condensation-évaporation sur les particules de suies lors de la phase décroissante du rapport de saturation.
Ainsi, l'hydratation est bien effectuée dans les conditions sous saturées, au cours de la phase croissante du rapport de saturation de l'eau, illustrée sur la Figure III.5. Ensuite, l'équation de transfert de masse est résolue au cours de la dilution, quel que soit la valeur du rapport de saturation. Un tel choix permet de corriger les oscillations apparues lors des différents calculs d'évaporation, en ne supposant plus une évaporation instantanée, mais obéissant à une certaine cinétique de remise de la particule à l'équilibre.

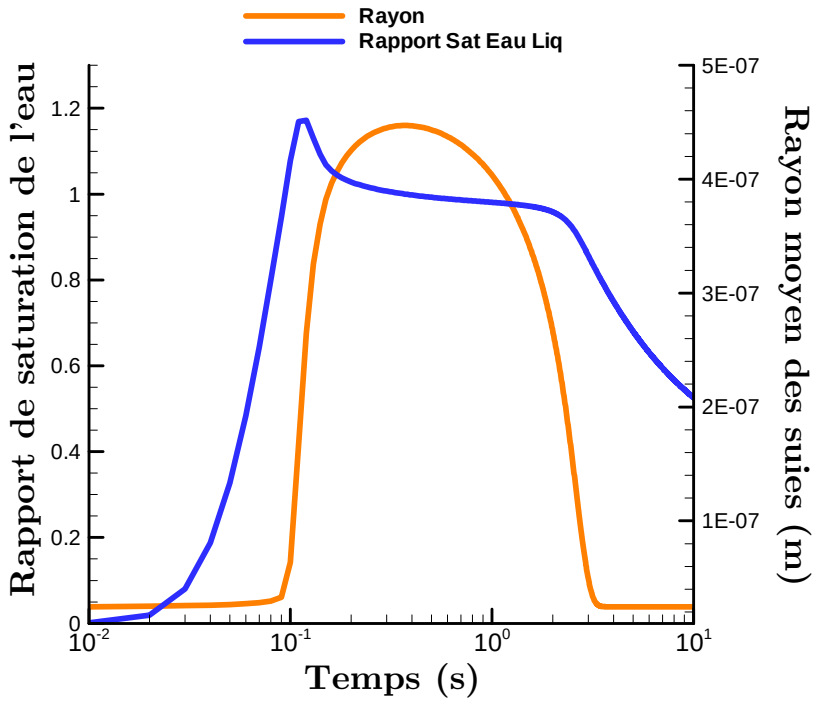


Figure III.5 Rapport de saturation par rapport à l'eau liquide (bleu foncé – axe de gauche) et rayon moyen des particules de suie (orange – axe de droite) dans un panache d'avion induisant la formation de traînées de condensation

Malgré la forte ressemblance avec la Figure III.3, une différence est présente au cours du premier dixième de seconde, mais nous la considérons négligeable. En effet, en comparant le rayon moyen des suies à 10 secondes derrière les réacteurs de l'avion sur

les Figure III.4 et Figure III.5, le rayon est très légèrement plus faible (différence de l'ordre du nm) lorsque l'on prend en considération la routine de condensation-évaporation au lieu de l'hydratation.

Les modifications des routines utilisées pour simuler l'apport d'eau sur les particules de suies ont été reportées du modèle simplifié au modèle complet, intégrant l'ensemble des processus microphysiques se déroulant dans un panache d'avion. Nous pouvons observer sur la Figure III.6 les distributions en taille obtenues des aérosols lors de la formation de cristaux de glace.

La distribution en taille des cristaux de glace formés est bien cohérente avec les travaux de Schröder *et al.*, (2000), décrivant les cristaux de glace formés dans des traînées de condensation fraîches, ainsi que dans les études de Kärcher *et al.*, (1998a, 2009).

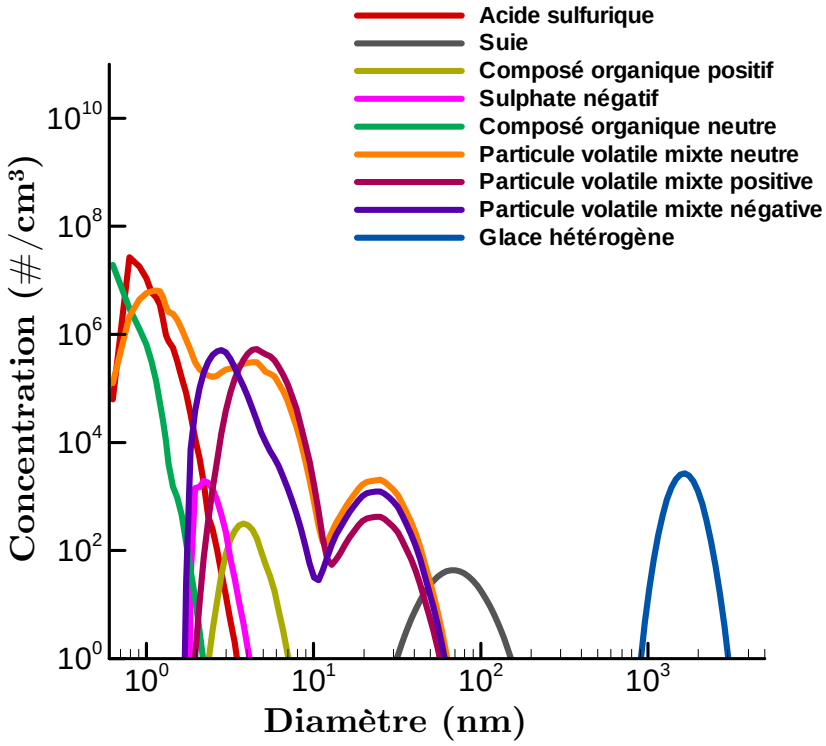


Figure III.6 Distributions en taille des aérosols dans un panache d'avion, ayant passé par des conditions sur saturées, à 1 seconde derrière les turboréacteurs (250m)

Nous pouvons donc utiliser le modèle dans les diverses conditions atmosphériques rencontrées au cours des vols. Les simulations peuvent donc prédire le comportement des aérosols sans limitation quant aux conditions ambiantes utilisées.

III.B Amélioration de l'intégration des composés organiques dans le modèle

Une des difficultés actuelles concernant la modélisation des aérosols en général et a fortiori de ceux présents dans le champ proche d'un avion est d'arriver à mieux prendre en compte les composés organiques. En effet, le manque de données aussi bien sur leur comportement en solution que sur leur identification et leur spéciation, conduit à de nombreuses incertitudes.
Une partie de mon travail a consisté à identifier les différents composés ou classes de composés organiques pouvant jouer un rôle dans les interactions avec les autres aérosols et à les prendre un compte dans le modèle MoMiE. Cette intégration a nécessité une révision indispensable de certains processus microphysiques dans lesquels les composés organiques sont impliqués.
Cette révision s'est avérée d'autant plus importante que le rôle relatif de la matière organique est augmenté par la réduction des émissions d'autres espèces condensables telles que l'acide sulfurique, notamment, comme nous le verrons, dans le cas des carburants alternatifs.

III.B.1 Familles de composés organiques

Le terme de « composés organiques » regroupe une grande quantité d'espèces chimiques. Parmi elles, les composés organiques volatils (COV) sont caractérisés par leur facilité à se volatiliser aux conditions de température ambiantes et leur tendance à se présenter sous forme gazeuse. Leur pression de vapeur saturante doit, par définition, être supérieure ou égale à 0,01 kPa à 20°C. De plus, d'autres produits hydrocarbonés plus lourds dits semi-volatils (COSV), contribuent aussi aux composés organiques, tels que certains aromatiques.
Parmi les composés organiques, on peut citer les hydrocarbures. Un amalgame est d'ailleurs souvent fait entre les deux. Pourtant au sens strict, les hydrocarbures ne sont formés que de chaînes hydrocarbonées composées exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Or, les composés organiques constituent un groupe plus large comprenant notamment des composés oxygénés.
Il s'avère souvent nécessaire d'exclure le méthane des COV, ce dernier étant ubiquitaire et majoritairement émis par les sources naturelles et biogènes. Le terme COVNM (COV non méthaniques) est alors utilisé. Il représente tous les COV, à l'exclusion du méthane.

Dans un premier temps, nous allons énumérer ci-après les grandes familles constituant les composés organiques émis par l'aviation:

- **les alcanes**, hydrocarbures saturés, les plus abondants dans l'atmosphère (dont par exemple le propane C_3H_8). Il est également utile de différencier le méthane des autres hydrocarbures pour les mêmes raisons que pour les COV, en utilisant le terme HCNM (hydrocarbures non méthaniques ou NMHC en Anglais)
- **les alcènes**, hydrocarbures comprenant des liaisons doubles (par exemple, le propène C_3H_6)
- **les alcynes**, hydrocarbures avec des liaisons triples (par exemple, l'acétylène C_2H_2)
- **les composés oxygénés**, comprenant les aldéhydes, les cétones, les alcools, les esters, etc., (dont par exemple, le formaldéhyde CH_2O ou l'acétone C_3H_6O)
- **les composés cycliques aromatiques**, hydrocarbures formant un ou plusieurs cycles. On distingue les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM – par exemple, le benzène C_6H_6) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP- dont le naphtalène $C_{10}H_8$).

Parmi les composés organiques volatils, les HAP attirent particulièrement l'attention, en raison de leur caractère réactif et toxique (Kuentz-Burchi, 1996). En effet, certains d'entre eux figurent sur les listes de produits dangereux pour la santé (cancérigènes) de divers organismes internationaux comme l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) ou l'EPA (Environment Protection Agency). C'est le cas par exemple du fluoranthène, du pyrène ou encore de l'anthracène.

Les HAP sont notamment formés lors de la combustion incomplète de pétrole, de charbon, de gaz, de déchets ou même de biomasse. Ils sont souvent émis sous forme de composés mélangés, qui peuvent rester sous forme gazeuse ou bien se condenser sur les aérosols présents en fonction de leur pression de vapeur saturante ou encore réagir pour donner des produits secondaires. Les HAP sont généralement peu solubles dans l'eau.

Leur répartition entre la phase gazeuse et particulaire est déterminée en fonction de la nature du composé et des conditions environnementales. Certains sont considérés comme des composés semi-volatils, ayant des pressions de vapeur saturante faibles, comme l'anthracène, le phénanthrène et le pyrène. Les phénomènes d'incorporation des HAP aux aérosols peuvent s'effectuer selon deux voies, soit par nucléation homogène, formant des aérosols volatils « mixtes », soit par adsorption sur les aérosols préexistants (Pankow, 1987).

Notons également qu'un nombre important de composés organiques étant réactifs, ils peuvent induire la formation de composés secondaires. Les HAP par exemple, peuvent être photooxydés, produisant ainsi des composés oxygénés. Ils peuvent également réagir avec les oxydes d'azote, (formant des nitro-HAP, Pitts *et al.*, 1985), avec les composés soufrés (conduisant à la formation d'acide sulfonique et sulfinique, Nikolaou *et al.*, 1984), avec l'ozone (pour générer par exemple des cétones), etc. Cependant, aux échelles de temps considérées dans le cadre de mon étude, il n'est pas apparu nécessaire de prendre en compte ces réactivités et seuls les composés primaires ont été considérés.

En ce qui concerne le trafic aérien, les grands aéroports à fréquentation élevée (trafic annuel supérieur à 100 000 cycles LTO « Landing –Take Off ») peuvent être considérés comme des sources ponctuelles anthropiques (émissions importantes à partir de zones géographiquement restreintes – Lacour, 2006, Ponche *et al.*, 1993). Les couloirs aériens, disposés plutôt selon des axes, peuvent être assimilés à des sources linéiques. Ainsi, les émissions de HAP issues de l'aviation, notamment au niveau des aéroports, contribuent considérablement aux émissions globales (Dusek et Amann, 2000; Herndon *et al.*, 2006).

III.B.2 Identification d'espèces représentatives de la matière organique

Une partie de ce travail a consisté à déterminer et estimer les émissions de composés organiques, et à distinguer ces émissions en fonction de leurs propriétés thermophysiques et chimiques. L'objectif est ici d'incorporer au modèle les composés organiques dans les mécanismes de formation des aérosols volatils et de condensation. Bien que la nucléation binaire qui fait intervenir l'acide sulfurique et l'eau ait été largement traitée (Doyle, 1961; Kiang *et al.*, 1973; Mirabel et Katz, 1974), la prise en compte des composés organiques dans la formation d'aérosols n'est pas encore maîtrisée. De même, l'évaluation de l'influence des composés organiques sur les mécanismes de croissance des particules reste encore nettement insuffisante.

Les composés organiques ont dans un premier temps été traités de la même façon que Yu *et al.*, (1999) : ils ont été considérés comme étant constitués de formaldéhyde, sous forme de clusters gazeux hydratés comme cela a été détaillé précédemment dans le chapitre II.

Mais afin d'essayer de mieux prendre en compte les composés organiques émis et de mieux intégrer leur rôle dans les phénomènes de nucléation et de croissance des aérosols, il a été nécessaire 1) de regrouper les composés organiques par famille de

composés similaires et 2) de choisir des espèces organiques capables de représenter ces familles de composés.
Un des critères permettant de distinguer les composés et de les séparer selon leurs propriétés thermophysiques est la **solubilité dans l'eau** et leur caractère hydrophile. En effet, la solubilité de l'espèce caractérise sa capacité à se dissoudre dans l'eau, c'est-à-dire de substituer ses liaisons intramoléculaire par des liaisons avec les molécules d'eau.
Nous avons par conséquent choisi de séparer les différents composés émis par l'aviation en fonction de leur solubilité. Les composés sont considérés solubles dans l'eau lorsque leur solubilité est supérieure à 10g/L d'eau à 25°C. Concernant les hydrocarbures, de manière générale, plus ils sont lourds et moins ils sont solubles dans l'eau (Jun, 2011).

Turpin *et al.*, (2000) ont également distingué différentes familles d'espèces de composés organiques présents dans l'atmosphère de cette manière :

- **composés solubles dans l'eau :** acides dicarboxyliques, glyoxal, polyols, acides aminés, hydroxyamines, nitrophénol, etc.
- **composés insolubles dans l'eau :** alcanes, acides alcanoïques, acides aromatiques polycarboxyliques, hydrocarbures aromatiques polycycliques, cétones aromatiques polycycliques, quinines aromatiques polycycliques, etc.

Une des difficultés majeures réside dans la diversité des composés organiques émis lors de la combustion de carburéacteurs. En effet, un très grand nombre de composés ont été mesurés lors de différentes campagnes de mesures (Anderson *et al.*, 2006; Herndon *et al.*, 2006, 2008; Knighton *et al.*, 2009, 2011; Slemr *et al.*, 2001; Spicer *et al.*, 1994, 2009; Yelvington *et al.*, 2007) menées par des organismes tels que la NASA (National Aeronautics et Space Administration), l'EEA (European Environment Agency), la FAA (Federal Aviation Administration), etc.

Les émissions prépondérantes ont été récapitulées dans le Tableau III.1. Les différents composés organiques sont représentés par concentrations décroissantes. Notons que les 20 premières espèces de la colonne de gauche représentent la grande majorité des émissions et constituent plus de 95% des émissions de matière organique. Les espèces surlignées en bleu sont celles que l'on considère comme solubles dans l'eau. Par opposition, les composés surlignés en jaune sont définis comme très peu à non solubles dans l'eau.

Composé organique		Source	Composé organique		Source
Éthène	C_2H_4	Spicer *et al.*, 1994, 2009, EEA 1996, Slemr *et al.*, 2001, Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009	Styrène	C_8H_8	Spicer *et al.*, 1994, 2009, Knighton *et al.*, 2009
Formaldéhyde	CH_2O	Spicer *et al.*, 1994, 2009, EEA 1996, Knighton *et al.*, 2009	n-undécane	$C_{11}H_{24}$	Spicer *et al.*, 1994
Acétylène	C_2H_2	Spicer *et al.*, 1994, 2009, EEA 1996, Slemr *et al.*, 2001, Anderson *et al.*, 2006	n-pentane	C_5H_{12}	Spicer *et al.*, 1994
Propène	C_3H_6	Spicer *et al.*, 1994, 2009, Slemr *et al.*, 2001, Knighton *et al.*, 2009	n-dodécane	$C_{11}H_{24}$	Spicer *et al.*, 1994
Acétaldéhyde	C_2H_4O	Spicer *et al.*, 1994, 2009, EEA 1996, Knighton *et al.*, 2009	m,p-xylène	C_8H_{10}	Spicer *et al.*, 1994, 2009, Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009
Acroléine	C_3H_4O	Spicer *et al.*, 1994, 2009, EEA 1996, Knighton *et al.*, 2009	2-méthyl-2-butène	C_5H_{10}	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009
1-butène	C_4H_8	Spicer *et al.*, 1994, EEA 1996, Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009	1-octène	C_8H_{16}	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009
Glyoxal	$C_2H_2O_2$	Spicer *et al.*, 1994, EEA 1996, Knighton *et al.*, 2009	n-décane	$C_{10}H_{22}$	Spicer *et al.*, 1994, 2009
1,3-butadiène	C_4H_6	Spicer *et al.*, 1994, 2009, EEA 1996, Slemr *et al.*, 2001, Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009	Phénol	C_6H_6O	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009
Benzène	C_6H_6	Spicer *et al.*, 1994, 2009, EEA 1996, Slemr *et al.*, 2001, Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009	1-nonène	C_9H_{18}	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009
Méthylglyoxal	$C_3H_4O_2$	Spicer *et al.*, 1994, EEA 1996, Knighton *et al.*, 2009	Propane	C_3H_8	Spicer *et al.*, 1994
Ethane	C_2H_6	Spicer *et al.*, 1994, Anderson *et al.*, 2006	1-CH_3-naphtalène	$C_{11}H_{10}$	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009
Butanal	C_4H_8O	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009	Hexanal	$C_6H_{12}O$	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009
Propanal	C_3H_6O	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009	Cyclohexane	C_6H_{12}	Spicer *et al.*, 1994, 2009
1-pentène	C_5H_{10}	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009	Éthylbenzène	C_8H_{10}	Spicer *et al.*, 1994 , Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009
1-hexène	C_6H_{12}	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009	O-xylène	C_8H_{10}	Spicer *et al.*, 1994, 2009, Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009
Toluène	C_7H_8	Spicer *et al.*, 1994, 2009, Slemr *et al.*, 2001, Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009	2-CH_3-naphtalène	$C_{11}H_{10}$	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009
Acétone	C_3H_6O	Spicer *et al.*, 1994, 2009, EEA 1996, Knighton *et al.*, 2009	1-décène	$C_{10}H_{20}$	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009
2-méthylpentane	C_6H_{14}	Spicer *et al.*, 1994, Anderson *et al.*, 2006	C13-alcane	$C_{13}H_{28}$	Spicer *et al.*, 1994
Benzaldéhyde	C_7H_6O	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009	C14-alcane	$C_{14}H_{30}$	Spicer *et al.*, 1994
1-heptène	C_7H_{14}	Spicer *et al.*, 1994, Knighton *et al.*, 2009	n-heptane	C_7H_{16}	Spicer *et al.*, 1994, 2009, Anderson *et al.*, 2006
Naphtalène	$C_{10}H_8$	Spicer *et al.*, 1994, 2009, Knighton *et al.*, 2009,	n-octane	C_8H_{18}	Spicer *et al.*, 1994
Cis-2-butène	C_4H_8	Spicer *et al.*, 1994, Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009	Pyrène	$C_{16}H_{10}$	Timko *et al.*, 2011, Jun 2011

Tableau III.1 Récapitulatif des principales émissions de matière organique. En bleu, les composés solubles dans l'eau, en jaune les composés très peu à non solubles dans l'eau

Afin de pouvoir traduire plus fidèlement le comportement des différents composés organiques émis, nous avons considéré dans un second temps, deux familles de composés organiques aux propriétés thermophysiques différentes. Pour différencier ces deux classes de composés organiques, nous nous sommes appuyés sur les paramètres thermophysiques caractérisant ces composés tels que **la solubilité, la température de condensation ou la pression de vapeur saturante.** Ces critères nous ont également permis de sélectionner pour chacune des deux classes, un composé organique représentatif du groupe.

La première classe est donc constituée d'espèces solubles, plus légères, et la deuxième classe est formée par les espèces insolubles plus lourdes. Les composés du premier groupe sont considérés comme des hydrates (cf. chapitre II, section 3.A.1) pouvant interagir avec les aérosols pré-existants ou entre eux. Les composés insolubles du deuxième groupe ne sont pas distribués sous forme d'hydrates, toutefois ils restent susceptibles de se condenser directement sur les particules présentes. Etant donné leur hydrophobicité, nous avons uniquement considéré leur condensation sur les particules de suies, initialement sèches. Ces composés peuvent ensuite former une phase liquide distincte, non miscible avec la phase aqueuse. Notons que de récents travaux (Jun, 2011) considèrent qu'une étape d'activation est nécessaire lors de la condensation d'espèces organiques sur les particules de suies. Cette activation peut être hydrophile lors de l'adsorption de composés solubles ou hydrophobe lors de la condensation d'espèces insolubles. Ainsi, une compétition entre les deux voies de croissance est envisageable.

Afin de déterminer les candidats représentatifs de chacune des deux catégories de composés organiques, d'autres critères entrent en jeu tels que **la température de condensation ou de vaporisation**. En effet, par exemple, même si l'éthène (ou éthylène) est émis en grande quantité, sa température de condensation étant très basse (-104°C à 1000 hPa), il ne peut se condenser sur les aérosols dans les panaches d'avions où les températures aux altitudes de croisière oscillent autour de -50°C. Par conséquent, le composé sélectionné doit être capable également de se condenser dans les gammes de températures rencontrées, comme l'acétaldéhyde par exemple. Des composés solubles considérés dans le premier groupe, peuvent aussi être en phase liquide pendant la phase de croisière, comme l'acétone. Les composés du second groupe sont généralement dits « semi-volatiles », c'est-à-dire qu'ils se condensent à des températures plutôt élevées (Tableau III.2). Ainsi aux altitudes de croisière, on retrouve ces composés majoritairement en phase liquide (en vert dans le tableau). D'autres composés organiques peuvent se répartir dans les deux phases selon l'altitude de vol et les conditions atmosphériques (en jaune dans le tableau).

Composé organique		Température de vaporisation
Méthane (s)	CH_4	- 164°C
Éthène (i)	C_2H_4	- 104°C
Acétylène (i)	C_2H_2	- 84°C
Propène (i)	C_3H_6	- 45°C
Formaldéhyde (s)	CH_2O	- 19°C
1-butène (i)	C_4H_8	- 6°C
1,3-butadiène (i)	C_4H_6	- 4°C
Acétaldéhyde (s)	C_2H_4O	20°C
Acroléine (s)	C_3H_4O	53°C
Acétone (s)	C_3H_6O	56°C
Benzène (i)	C_6H_6	80°C
Toluène (i)	C_7H_8	111°C
Naphtalène (i)	$C_{10}H_8$	218°C
Pyrène (i)	$C_{16}H_{10}$	404°C

Tableau III.2 Températures de vaporisation de divers composés organiques s'étendant sur une large gamme de températures typiques des panaches d'avions. En vert les composés organiques majoritairement en phase liquide, en orange les composés organiques majoritairement en phase gazeuse, en jaune les composés organiques répartis dans les deux phases dans des conditions de croisière

La pression de vapeur saturante est également un paramètre permettant de déterminer si les composés organiques se condensent ou non aux concentrations mesurées en sortie des turboréacteurs et au cours de la dilution d'un panache d'avion. En effet, si la pression partielle du composé atteint ou dépasse la valeur de pression de vapeur saturante, alors le composé peut se condenser sur une surface plane de ce composé pur. Afin d'estimer les pressions de vapeur saturante de chacun des composants, on utilise l'équation d'Antoine :

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{T + C} \qquad \text{Eq. III.2}$$

où P est la pression de vapeur de l'espèce donnée, T la température, A, B et C, les constantes déterminées expérimentalement propres à chaque composé.

On observe sur la Figure III.7, la pression de vapeur saturante de plusieurs composés organiques afin de balayer une large gamme de volatilité des composants. Notons toutefois que la pression de vapeur saturante d'un composé pur est une indication importante mais que celle-ci peut varier au-dessus de solutions constituées de

mélanges de composés. Les pressions de vapeur saturante du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du benzène, du naphtalène et du pyrène sont tracées selon les travaux de scientifiques récapitulés dans le Tableau III.3. Les équations des pressions de vapeur saturantes de l'eau et de l'acide sulfurique sont celles utilisées dans le modèle MoMiE.

Composé	**Références**
Formaldéhyde	(Spence et Wild, 1935)
Acétaldéhyde	(Bull *et al.*, 1963),
Benzène	(Eon *et al.*, 1971)
Naphtalène	(Fowler *et al.*, 1968)
Pyrène	(Fu *et al.*, 2010)
Eau	(Murphy et Koop, 2005)
Acide sulfurique	(Kulmala et Laaksonen, 1990)

Tableau III.3 Récapitulation des références utilisées pour le calcul des pressions de vapeur saturantes

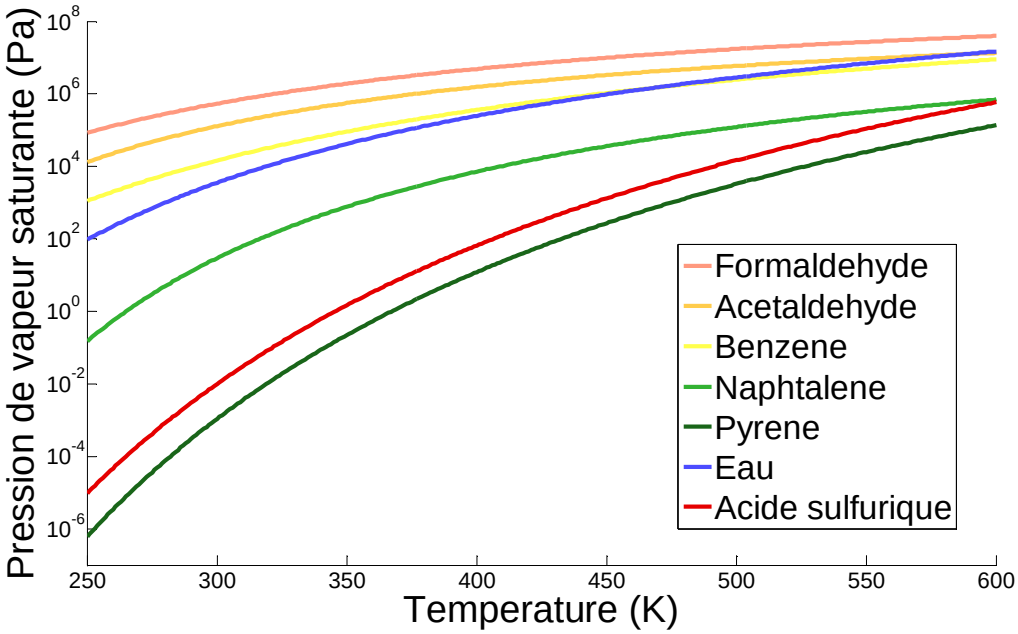


Figure III.7 Pressions de vapeur saturantes de plusieurs composés organiques, solubles (formaldéhyde – rose, acétaldéhyde – orange) et non solubles (benzène – jaune, naphtalène – vert et pyrène – vert foncé), de l'eau (bleu) et de l'acide sulfurique (rouge)

Ainsi il apparaît, à la lumière de leurs propriétés thermodynamiques, de leurs concentrations en sortie de moteur et de leur solubilité, que **l'acétaldéhyde** pour les composés solubles et **le pyrène** pour les composés insolubles, permettent de bien caractériser les familles en présence (voir Figure III.8). Toutefois, la sélection des candidats représentatifs pour chacune des classes peut différer de ceux choisis dans la

présente étude en fonction des critères de sélection retenus. Néanmoins l'objectif reste identique : regrouper un grand nombre de composés organiques distincts en les assimilant à des candidats de substitution suffisamment représentatifs pour permettre leur modélisation.

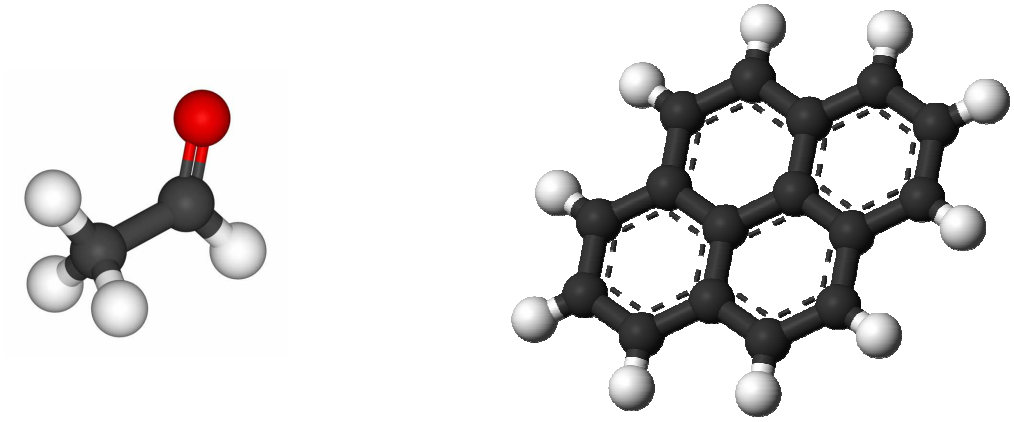


Figure III.8 Les deux candidats sélectionnés pour représenter les deux groupes de composés organiques, l'acétaldéhyde pour les composés solubles dans l'eau (à gauche) et le pyrène pour les composés insolubles dans l'eau (à droite)

Désormais, les deux familles de composés organiques sont caractérisées par les propriétés des deux composés organiques sélectionnées. Ces deux familles interviennent dans différents processus microphysiques au cours de la dilution du panache.

III.B.3 Influences des composés organiques sur les propriétés des aérosols

Nous avons ainsi dans la partie précédente procédé à la distinction de deux familles de composés organiques afin de les traiter chacune d'entre elles de façon adaptée.

D'une part, la famille des composés solubles est considérée pouvoir être hydratée par des molécules d'eau et leur distribution est initialisée de la même façon que Yu *et al.*, (1999). Ainsi, cette famille est supposée pouvoir former des aérosols organiques et ainsi intervenir lors de la nucléation des composés organiques solubles (Mathis *et al.*, 2004). Il s'avère cependant que la nucléation de composés organiques est probablement négligeable lors de la combustion de kérosène classique devant la nucléation de clusters formés d'eau et d'acide sulfurique (Kulmala *et al.*, 2004; Schneider *et al.*, 2005; Jun, 2011).

D'autre part, la famille des composés insolubles est considérée comme étant capable de se condenser sur des particules de suie (Schneider *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2010).

Du fait de leur très faible solubilité dans les solutions aqueuses, nous supposons alors comme possible la formation de deux phases distinctes telles que décrites d'après les travaux de Tobias *et al.*, (2001). Ainsi, au cours de la condensation des vapeurs dans le panache, une compétition entre la condensation sur les suies des espèces solubles et celle des espèces insolubles a lieu (Jun, 2011). Nous considérons tout d'abord l'adsorption des espèces condensables à la surface des suies. Ainsi, au cours des premiers dixièmes de seconde, une fraction de la surface de la suie est recouverte par les espèces solubles (tels que les clusters d'acide sulfurique hydratés) et une fraction est recouverte par les composés organiques insolubles (Figure III.9).

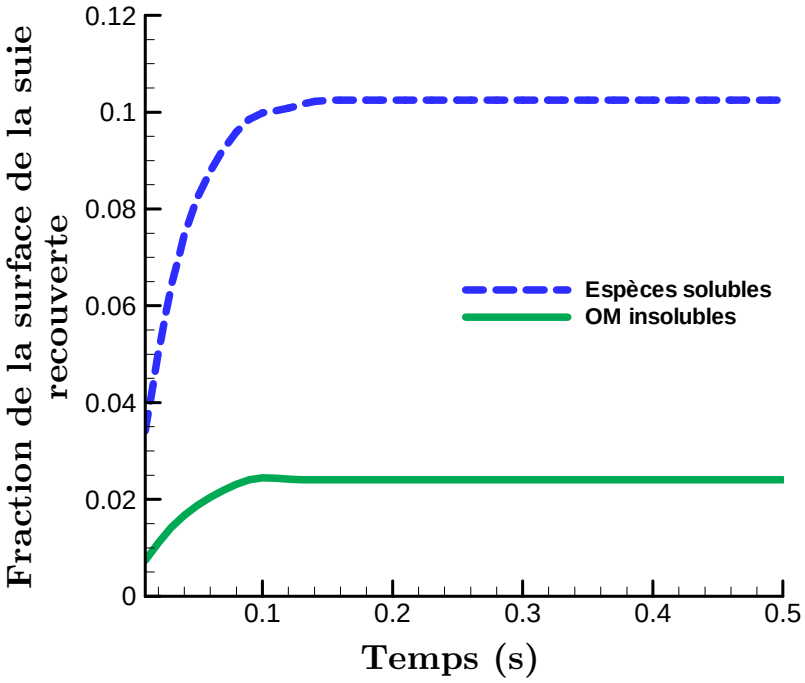


Figure III.9 Fraction de la surface de la suie sèche recouverte par adsorption des espèces solubles (courbe bleue pointillée) et par adsorption des composés organiques insolubles (courbe verte continue) au cours du temps

Puis, à partir du moment où la condensation peut se déclencher (détaillée dans la section III.C.1 sur l'activation des suies), le volume condensé de matière soluble et insoluble est considéré se répartir sur l'intégralité de la surface de la suie (Figure III.10). Ainsi, la condensation des espèces solubles ne peut se faire que sur une fraction de la surface de la suie θ_s, considérée comme hydrophile. De la même façon, la condensation des espèces insolubles n'est possible que sur la fraction de la surface de la suie hydrophobe θ_i.

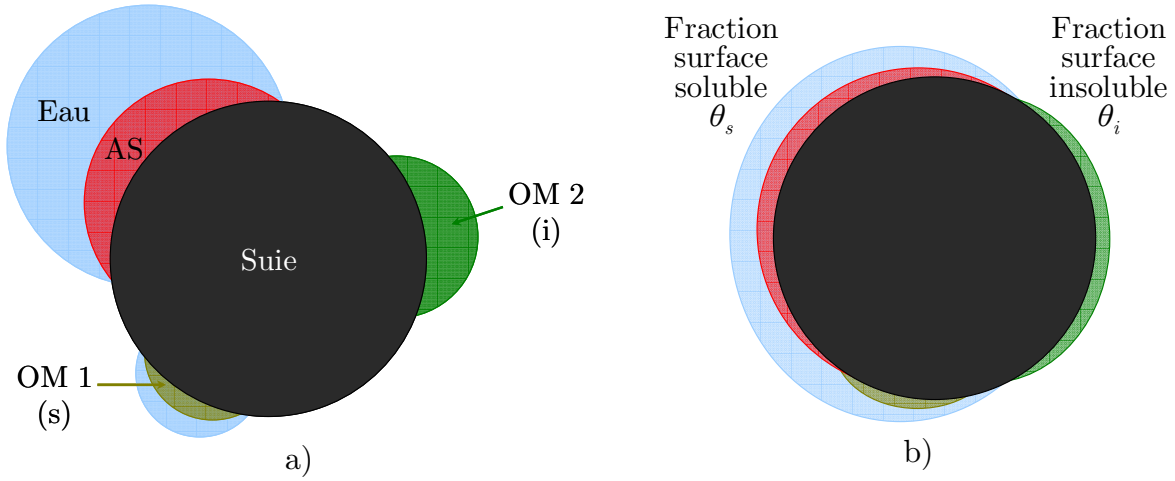


Figure III.10 Schéma de suies lors de l'adsorption (a) et condensation (b) des espèces solubles et insolubles. En noir, les suies ; en rouge l'acide sulfurique ; en vert kaki le composé organique soluble ; en vert le composé organique insoluble ; en bleu l'eau.

Nous pouvons visualiser sur la Figure III.10 a), une schématisation des processus d'adsorption des espèces condensables sur la surface des suies. L'adsorption des espèces organiques a été intégrée au modèle. L'activation des suies, contrôlée comme nous le verrons dans la section suivante par la quantité d'acide sulfurique, permet ensuite la condensation des espèces volatiles. Lors de la prise en main du modèle, leur condensation pouvait être effectuée sur la totalité de la surface des suies. Nous avons désormais introduit une différentiation entre la surface disponible pour la condensation des espèces solubles et celle des espèces insolubles, définie par les fractions présentées sur la Figure III.10 b).

La prise en compte de matière organique dans un mélange liquide peut entraîner des modifications des paramètres thermophysiques qui le caractérisent, tels que **la masse volumique, la tension superficielle ou l'activité** des espèces en solution**.**

Ainsi, la prise en compte de la masse volumique des composés organiques influe sur **la masse volumique de la solution.** En supposant un mélange idéal :

$$\rho_m = \frac{\sum_i m_i}{V_m} = \sum_i \rho_i \frac{V_i}{V_m} \qquad \text{Eq. III.3}$$

où ρ_m et ρ_i sont les masses volumiques respectivement du mélange et du composant pur, m_i la masse du composé dans le mélange et V_m et V_i le volume du mélange et du composé pur.

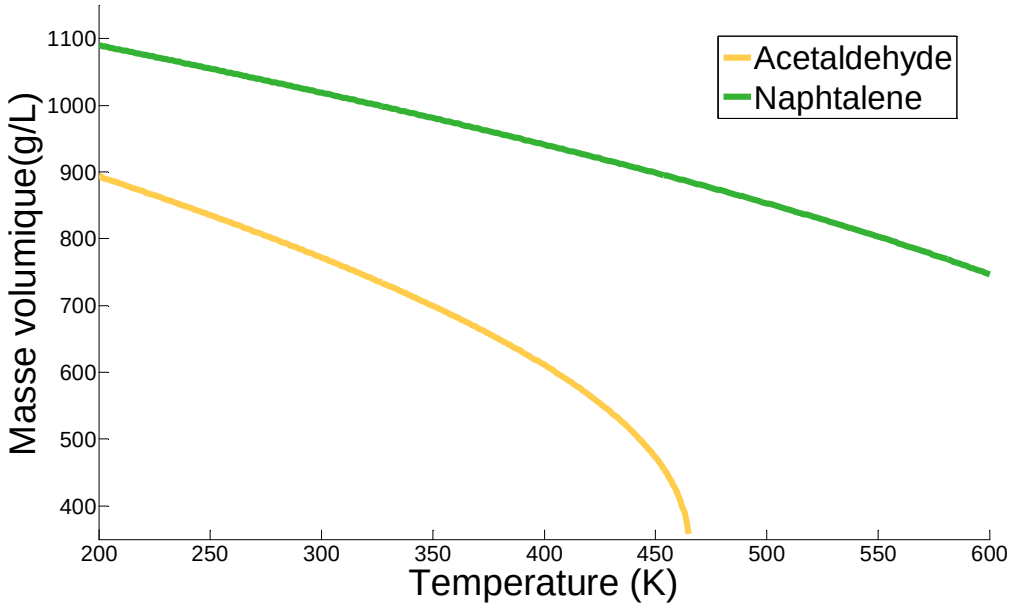


Figure III.11 Masses volumiques de composés organiques en fonction de la température (en jaune, l'acétaldéhyde et en vert le naphtalène)

Il convient de noter que la masse volumique de certains composés organiques varie considérablement en fonction de la température. A titre d'illustration, la Figure III.11 montre la variation des masses volumiques de l'acétaldéhyde et du naphtalène sur la gamme de température rencontrées dans un panache d'avion depuis la sortie des réacteurs. Nous considérons cependant que leur valeur moyenne entre 250 et 300K constitue une bonne approximation.
Le caractère idéal de la solution est ici une hypothèse forte induite par le peu d'informations sur les propriétés des mélanges considérés.

Le mélange liquide, constitué d'eau, d'acide sulfurique et de composés organiques, peut également voir sa **tension de surface** changer. La modification de ce paramètre influe sur un certain nombre de processus, comme la variation d'enthalpie libre lors de la nucléation, ou pour l'effet Kelvin qui détermine la surpression au-dessus d'une surface courbe.
Pour la tension de surface d'un mélange liquide, la valeur de cette tension est égale à la somme des contributions de chacun des composants purs en fonction de leur fraction molaire.

Ainsi, la tension de surface d'un mélange à n composants est égale selon Poling *et al.*, (2000) à :

$$\sigma_m = \sum_i^n x_i \sigma_i \qquad \text{Eq. III.4}$$

où x_i est la fraction molaire du composé en solution, σ_i la tension superficielle du composé pur i. On suppose que la composition dans la solution est homogène et est la même que la composition à la surface du mélange.

D'autre part, **le coefficient d'activité du mélange** est également modifié en présence de composés organiques solubles dans la solution. Le coefficient d'activité est un facteur qui permet de modéliser les écarts observés dans un mélange réel par rapport au comportement d'une solution de mélange idéal. L'activité d'un composé correspond en fait à sa concentration active apparente. En effet, les interactions entre les composants d'une solution peuvent diminuer leur potentiel de réactivité. Le coefficient d'activité, dont la valeur est comprise entre 0 et 1, simule cet effet en rectifiant la concentration du composé dans la solution. Notons que les composés organiques insolubles susceptibles de coexister au sein des particules n'influent pas sur l'activité des composés dans la solution, étant donné qu'ils n'intègrent pas cette solution. Ils sont considérés comme formant une phase distincte (Tobias *et al.*, 2001).

En première approche, nous considérons pour simplifier, d'une part l'activité de l'acide sulfurique en solution aqueuse, mélange pour lequel les activités des constituants sont connues (Mirabel et Katz, 1974), en ne tenant pas compte de la présence d'un troisième composé dans la solution constitué par les composés organiques. Ils sont alors traités comme une quantité d'eau supplémentaire.
Dans le but de prendre en compte les composés organiques solubles dans le calcul de l'activité de l'eau, nous avons comparé deux autres méthodes.
Dans la première, l'ensemble des espèces condensées (acide sulfurique et composés organiques solubles) se comportent comme de l'acide sulfurique.

La deuxième méthode se base sur les travaux de Jun, (2011) dans lesquels l'activité de l'eau peut être déterminée par la formule :

$$A_{eau} = A_{eau\,sol\,acide} \cdot A_{eau\,sol\,organique} \qquad \text{Eq. III.5}$$

où A_{eau} est l'activité de l'eau dans la gouttelette, $A_{eau\ sol\ acide}$ est l'activité de l'eau dans le mélange eau-acide sulfurique et $A_{eau\ sol\ organique}$ est l'activité de l'eau dans le mélange eau-composés organiques.

Ainsi, l'activité de l'eau est calculée en fonction de l'activité d'une solution aqueuse d'acide sulfurique et d'une solution aqueuse de composés organiques solubles en supposant pour cette dernière solution que le mélange est idéal.

Nous pouvons visualiser l'influence de la prise en compte des composés organiques sur l'activité de l'eau dans les aérosols sur la Figure III.12, en faisant varier l'acidité de la particule et en fixant la quantité de matière organique soluble à 10% (en fraction

molaire). La courbe bleue (tirets) représente l'activité de l'eau sans tenir compte des composés organiques. Lors du calcul permettant de tracer la courbe rouge (pointillée), les composés organiques sont supposés se comporter comme l'acide sulfurique. Or, l'acide sulfurique et l'eau ayant des affinités particulières, l'activité de l'eau s'en trouve fortement abaissée. La courbe verte (trait plein) représente alors les résultats issus de notre deuxième méthode. Nous pouvons constater que l'activité de l'eau est bien diminuée par rapport à la courbe bleue, conformément au fait que la concentration active de l'eau est amoindrie dans cette solution. Toutefois, considérant que l'eau et les composés organiques n'ont pas d'affinités particulières, l'activité de l'eau est supérieure à celle de la courbe rouge.

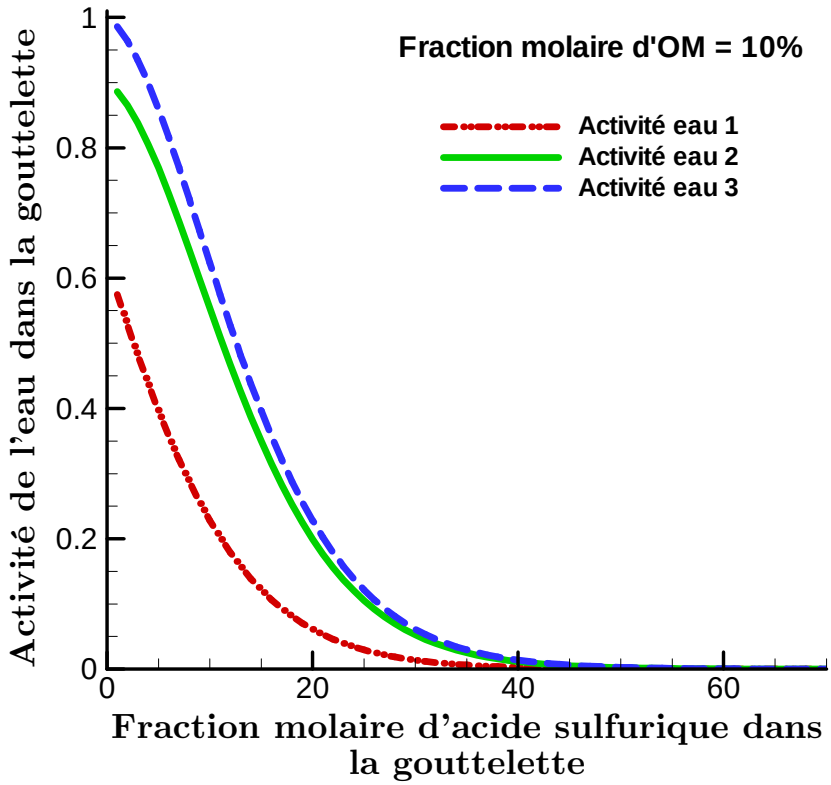


Figure III.12 Activité de l'eau dans une gouttelette en fonction de l'acidité de la solution. En rouge, les composés organiques sont traités comme de l'acide sulfurique ; en bleu, les composés organiques sont traités comme de l'eau ; en vert, les composés organiques sont traités selon la méthode introduite

Nous pouvons donc constater que la prise en compte de composés organiques influe sur un certain nombre de paramètres et qu'il s'avère nécessaire d'en tenir compte à l'aide des deux types de composés organiques pour intégrer leurs conséquences dans les processus. La Figure III.13 illustre bien l'influence de l'intégration de composés organiques insolubles sur les distributions en taille des aérosols dans un panache d'avion, en condition de formation de traînées de condensation.

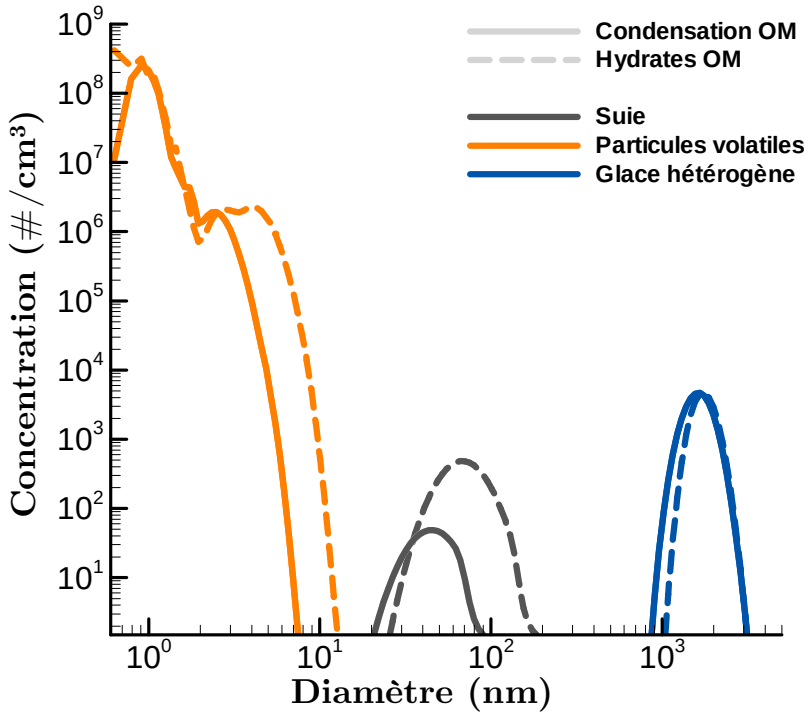


Figure III.13 Distributions en taille des aérosols dans un panache d'avion en considérant deux groupes de composés organiques solubles et très peu solubles dans l'eau et en comparant avec la prise en compte de la matière organique comme traitée précédemment dans le modèle

Les courbes pointillées représentent les aérosols lorsque nous considérons l'ensemble des composés organiques sous forme hydratée d'après Yu *et al.*, (1999). Cette méthode était celle intégrée dans le code lors de la prise en main du modèle.

Si nous prenons le même indice d'émissions de composés organiques, et que nous considérons cette fois-ci la totalité comme étant insoluble, nous obtenons alors les distributions en taille des aérosols tracées en traits continus. L'intégration de matière organique ne se fait alors que par condensation des composés insolubles sur les particules de suies. Nous pouvons alors observer une différence considérable sur les particules volatiles et les suies, majoritairement due à la suppression des composés organiques solubles.

Dans MoMiE, l'influence de l'intégration de deux familles de composés organiques est plus limitée, étant donné que la répartition entre les deux groupes obéit aux mesures de Spicer *et al.*, (1994, 2009), Knighton *et al.*, (2009), dont les résultats indiquent des concentrations plus fortes de composés organiques solubles qu'insolubles. Ainsi, par exemple lors de la combustion de kérosène, nous considérons que pour 50 ppm de composés organiques émis, 35 ppm sont des composés solubles, et 15 des composés insolubles.

III.C Modélisation des particules de suies

Au cours de la modélisation des phénomènes microphysiques, il s'avère souvent nécessaire d'effectuer un certain nombre de suppositions, en particulier lorsque interviennent des particules de suies.
Dans MoMiE, il est possible de supposer que la condensation d'espèces volatiles peut se produire sur les particules de suies sans pré requis particulier. Cependant, l'apport d'eau sur les suies est modulé en fonction de la quantité d'acide sulfurique présent à leur surface (Wyslouzil *et al.*, 1994). Il est alors suggéré d'intégrer des critères à partir desquels on considère que la suie peut croître par condensation. Cette étape est appelée l'activation chimique des suies.
Par ailleurs, les particules de suie étaient supposées sphériques, alors qu'en réalité elles possèdent une nature quasi-fractale. En effet, elles sont constituées d'agrégats de particules primaires disposées en ramifications plus ou moins étendues.

Afin de mieux refléter cette réalité, nous nous sommes focalisés dans cette partie d'une part sur la condensation de l'eau sur les suies en intégrant des critères dits « d'activation » et d'autre part sur la prise en compte de la géométrie fractale des suies dans le modèle.

III.C.1 L'activation des suies

De par leur nature chimique, les particules de suies sont considérées comme hydrophobes par bon nombre de scientifiques lorsqu'elles sont émises par les turboréacteurs des avions (Kärcher, 1998a ; Wong et Miake-Lye, 2010). L'activation de ces aérosols grâce aux composés soufrés permet à ce moment de favoriser l'adsorption d'eau et d'espèces solubles, induisant ainsi une croissance accélérée des particules de suies (Andronache et Chameides, 1997; Wyslouzil *et al.*, 1994).
Certes, les suies peuvent également être recouvertes d'eau pure étant donné 1) leur surface poreuse et 2) la possibilité d'y trouver des sites qui possèdent une polarité favorisant des liaisons avec les molécules de H_2O. Cependant, les coefficients d'accommodation de l'eau avec des espèces soufrées oxydées à la surface des suies étant relativement élevés, l'adsorption de molécules d'eau sur des surfaces comportant ces composés s'en trouve favorisée (Kärcher, 1998a). Comparativement, il apparaît raisonnable de négliger l'adsorption d'eau pure sur les suies sèches, d'autant plus que des incertitudes sur les interactions entre l'eau et la surface de ces suies à l'échelle moléculaire demeurent importantes.

Dans le champ proche de l'avion, les composés soufrés proviennent de la teneur en soufre du carburant utilisé. Le soufre présent dans le carburant est oxydé sous forme de dioxyde de soufre, dont une partie est convertie en acide sulfurique dans l'atmosphère et même potentiellement dans le moteur. La présence de suies (ainsi que de composés organiques comme le formaldéhyde, Garland *et al.*, 2006) est issue quant à elle de la combustion incomplète du kérosène.

L'activation des suies est principalement induite par les molécules d'acide sulfurique. En effet, l'activation des suies par le dioxyde de soufre est beaucoup moins probable du fait du faible coefficient d'accommodation du SO_2 à la surface des suies (Kärcher et Fahey, 1997), et son rôle est donc négligé dans l'activation des suies.
Par ailleurs, le SO_3 pourrait également jouer un rôle dans ce mécanisme, car il peut être adsorbé par les suies pour être ensuite converti en acide sulfurique. Néanmoins, ce composé est majoritairement oxydé en acide sulfurique dans l'atmosphère (Kärcher, 1998b) et de fait n'est pas pris en compte dans l'activation des suies dans notre modèle, car de plus, son adsorption est négligeable devant l'adsorption de l'acide sulfurique.

III.C.1.1 Les différents critères d'activation

Plusieurs mécanismes entrent en jeu lors de l'activation des particules de suies :

- l'adsorption de molécules d'acide sulfurique en phase gazeuse sur la surface de la particule de suie émise
- la collecte de clusters récemment nucléés d'acide sulfurique hydraté, c'est-à-dire formés de H_2SO_4 et de H_2O.

Les critères à partir desquels les particules de suies sont considérées comme activées sont variés et nombreux. Nous pouvons supposer la particule activée à partir d'une certaine **masse** de matière soluble autour de la suie, ou d'un rapport donné du **volume** des espèces condensables sur le volume total de la particule, ou encore à partir d'une fraction donnée de **surface** de la suie recouverte par les sulfates liquides. On peut également définir un critère portant sur la durée au-delà de laquelle l'activation des suies n'est plus considérée comme possible ; les suies sont alors supposées s'activer uniquement au cours des premiers dixièmes de secondes après leur éjection du réacteur (Andronache et Chameides, 1997).

Tout d'abord, si nous considérons une suie activée lorsque sa surface est recouverte de 0,1 monocouche d'acide sulfurique (Andronache et Chameides, 1997) : cette limite, à partir de laquelle la suie est supposée pouvoir croître par condensation, peut ainsi s'appliquer aux différents critères d'activation.

En un premier temps, nous allons détailler le critère d'activation en fonction de la surface couverte. La surface des particules de suies est poreuse et présente des sites dits « d'activation » sur lesquels peuvent s'adsorber les molécules d'acide sulfurique. Ainsi le nombre σ_0 est défini comme le nombre moyen de sites présents à la surface d'une suie par unité de surface. Nous le supposons égale à 5.10^{18} sites par m^2, ce qui est communément considéré comme une bonne approximation (Kärcher *et al.*, 1998a; Wong *et al.*, 2008). Nous considérons alors la suie comme étant « activée » lorsqu'au moins 10% du nombre de sites à sa surface sont occupés par des molécules d'acide sulfurique.

Les deux mécanismes impliqués dans l'activation, c'est-à-dire l'adsorption de molécules de H_2SO_4 et la collecte de clusters formés par un mélange H_2SO_4/H_2O (dit « scavenging »), peuvent alors s'exprimer en fonction de la surface recouverte de la particule de suie:

$$\theta = \theta_{ads} + \theta_{sca} \qquad \text{Eq. III.6}$$

où θ est la fraction de la surface totale recouverte par les espèces solubles sur la surface totale de la suie et θ_{ads} la surface recouverte à travers les phénomènes d'adsorption et θ_{sca} grâce à la collecte de clusters H_2SO_4/H_2O.

L'évolution de la fraction activée par l'adsorption de sulfates peut s'écrire :

$$\frac{d\theta_{ads}}{dt} = \alpha \cdot \frac{\overline{v}}{4} \cdot \frac{(1-\theta)}{\sigma_0} \cdot n_{H_2SO_4} \qquad \text{Eq. III.7}$$

Dans cette équation (Eq. III.7), a est le coefficient d'accommodation établi à 0.018 (en accord avec les travaux de Wong *et al.*, 2008 et Zhang et Zhang, 2005), $\overline{v}$ est la vitesse thermique moyenne des molécules d'aide sulfurique, $(1-\theta)$ est la fraction de la particule de suie non recouverte, σ_0 est le nombre de sites par m^2 à la surface de la suie et n_{H2SO4} la densité moléculaire de H_2SO_4.

En traduisant l'équation Eq. III.7 en terme de transfert de molécules, on obtient :

$$\left(\frac{dn_{H_2SO_4}}{dt}\right) = -\alpha \frac{\overline{v}}{4}(1-\theta)\, n_{H_2SO_4} A_{suie} \qquad \text{Eq. III.8}$$

avec,

$$A_{suie} = 4\pi r_{suie}^2 = \pi d_{suie}^2 \qquad \text{Eq. III.9}$$

Il apparaît alors que la perte d'acide sulfurique gazeux est proportionnelle à la surface disponible de suie.

L'augmentation au cours du temps de la surface recouverte par collecte de particules volatiles est effectuée via les mécanismes de coagulation détaillés au chapitre

précédent. Notons que selon Kärcher, (1998a), la collecte de particules volatiles de rayons supérieurs à 10-20nm ne contribuent que très peu à la couverture θ_{sca} de la suie.

Ainsi, plus les nombres de molécules d'acide sulfurique adsorbées à la surface de la suie, d'hydrates d'acide sulfurique et d'eau collectés sont grands, plus la surface de la suie est recouverte, et plus rapidement elle est activée. Elle peut ensuite grossir par la condensation des espèces solubles présentes dans le panache.

A titre d'exemple, dans le panache de l'avion de recherche scientifique du DLR ATTAS, alimenté par un carburant de moyenne/basse teneur en soufre (autour de 300ppm), les estimations de Kärcher *et al.*, (1998a) montrent qu'une particule de suie d'un rayon de 20nm voit 20% de sa surface recouverte par des espèces condensées.

Pour des carburants de teneurs en soufre (FSC « Fuel Sulfur Content ») élevées, les particules de suies deviennent intégralement recouvertes. L'adsorption des molécules gazeuses reste prédominante dans les premiers instants (t<0.1s), que les concentrations d'acide sulfurique dans le panache soient faibles ou élevées.

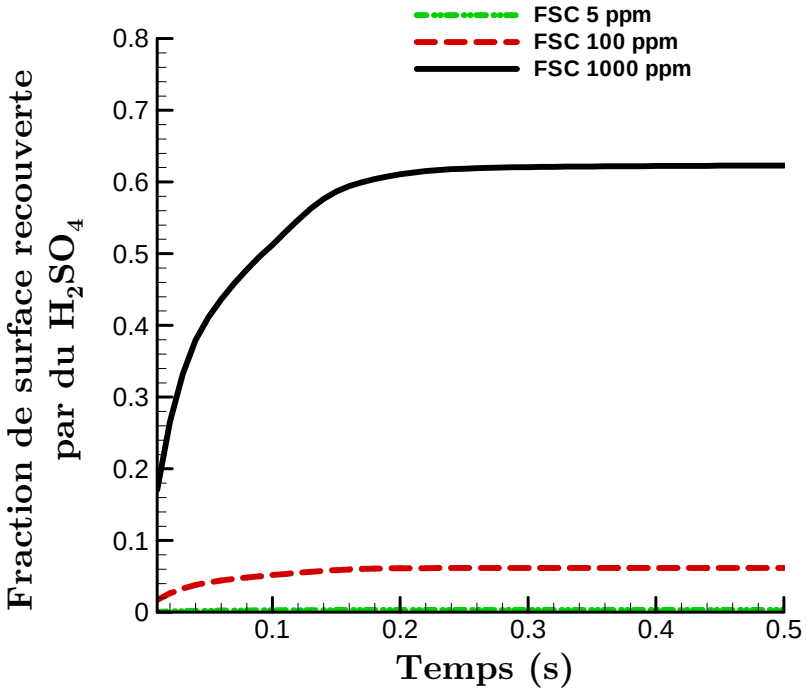


Figure III.14 Fraction de la surface d'une suie de 40 nm de diamètre recouverte par de l'acide sulfurique au cours du temps après émission, en fonction de la teneur en soufre du carburant (FSC), dans des conditions de vol permettant de former des traînées de condensation (T_{amb}=218.8K, HR_{amb}=46.4%, à P=225hPa)

Sur la Figure III.14, nous observons la fraction de la surface d'une suie de 40nm de diamètre recouverte par de l'acide sulfurique au cours du temps, en fonction de la

teneur en soufre du carburant. Ainsi, nous constatons que pour un carburant très soufré (courbe en noir), la fraction de surface recouverte est de l'ordre de 60%, les particules de suies sont donc activées. Si nous réduisons d'un facteur 10 la teneur en soufre du carburant, la fraction recouverte diminue et atteint environ 7% ; la suie est partiellement recouverte ce qui n'est pas suffisant pour qu'elle soit « activée » suivant le critère retenu (10%). Pour un carburant quasiment non soufré, ne contenant que des traces de soufre, les particules de suies ne sont pas non plus activées et l'enrobage couvre moins de 0.5%. Ces résultats sont cohérents avec ceux issus des études de Kärcher, (1998a), Wong et Miake-Lye, (2010).

Il est également intéressant de souligner que les petites particules de suies sont activées plus rapidement que les plus grosses particules, les 10 % de surface recouverte par des molécules de H_2SO_4 étant plus rapidement atteints, du fait de leur surface moindre.

Par ailleurs, la réduction des émissions des suies n'influe pas significativement sur la surface recouverte des suies comme l'illustre la Figure III.15. Lorsque les émissions de suies sont réduites d'un facteur 10 (courbe rouge) par rapport aux émissions standards (courbe noire), la fraction de surface recouverte est très légèrement augmentée, ne passant que de 37,0% à 37,2% après 0,5 secondes après la sortie des réacteurs.

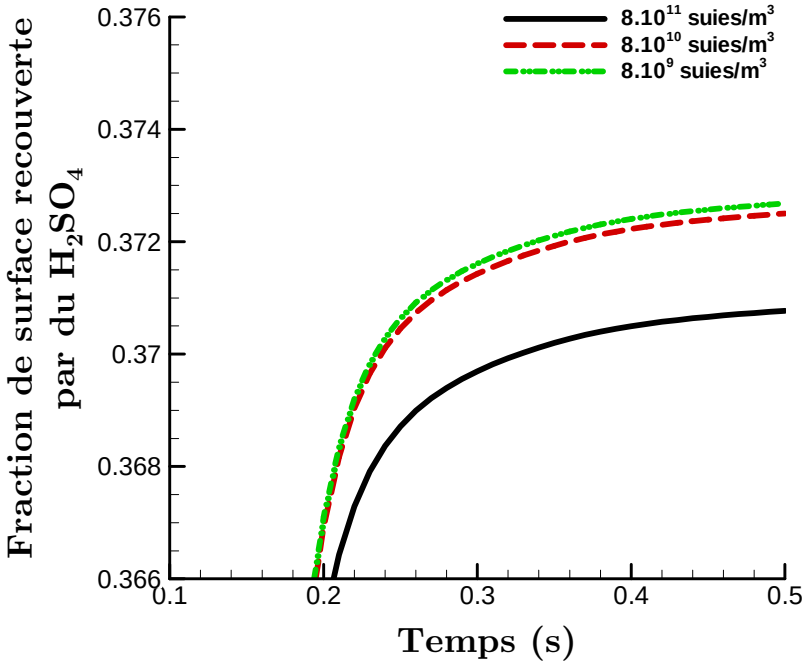


Figure III.15 Fraction de la surface d'une suie de 40 nm de diamètre recouverte par de l'acide sulfurique au cours du temps après émission, en fonction du nombre de suies émises

Nous en concluons alors que le nombre de suies émises n'est pas un facteur déterminant l'activation des suies.

Le critère d'activation en fonction de la surface de la suie recouverte n'est pas le seul à pouvoir être pris en compte. En effet, Andronache et Chameides, (1997), Wyslouzil *et al.*, (1994) ont défini des critères en termes de masse. Ils considèrent une suie activée lorsque 10% de sa masse au minimum est constituée d'espèces solubles ayant condensé sur la suie. Cependant dans leurs travaux, seul l'acide sulfurique est pris en compte.
Ainsi, nous pouvons exprimer la masse dite « d'activation », c'est-à-dire la masse qui potentiellement permet d'activer une suie, de façon analogue au critère en surface :

$$m_{act} = m_{ads} + m_{sca} \qquad \text{Eq. III.10}$$

où m_{act} est la masse des espèces solubles, m_{ads} les masses de H_2SO_4 et H_2O adsorbées à la surface de la suie, et m_{sca} la masse des clusters de $H_2SO_{4/}H_2O$ collectés par la suie.

Lorsque cette masse dépasse 10% de la masse totale de la suie, avec son enrobage, la suie est alors considérée comme activée.

Par ailleurs, nous pouvons aussi étendre ce concept au critère de volume, de façon similaire à celui pour la masse en considérant une suie activée lorsque le volume des espèces condensables dépasse 10% du volume de la particule.

Comparons alors les différents critères d'activation permettant de déterminer la capacité d'une suie à croître puis potentiellement à geler. Sur la Figure III.16, nous superposons les critères d'activation par l'acide sulfurique en surface (courbe noire), en masse (courbe rouge) et en volume (courbe bleue foncée). Nous observons alors que les suies ne sont pas activées selon les critères de masse et de volume : la couverture étant de l'ordre de 5%, les particules ne sont pas considérées comme activées.

Si nous prenons en compte également l'eau dans les espèces condensées lors des calculs de l'activation des suies, nous remarquons alors que celles-ci seraient très facilement activées.

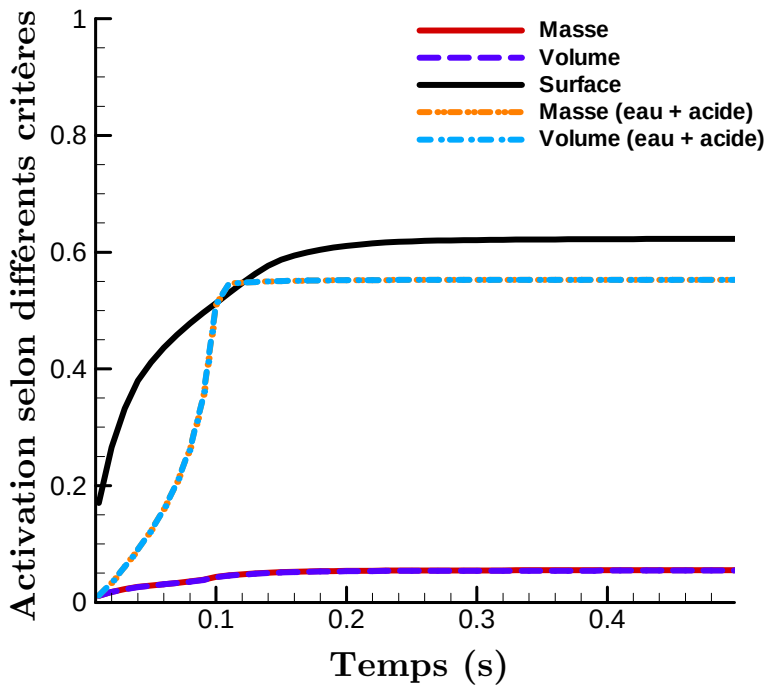


Figure III.16 Activation des suies au cours du temps en fonction des critères choisis. En rouge selon la masse de H_2SO_4 (en orange H_2SO_4 et H_2O), en bleu selon le volume de H_2SO_4 (en bleu ciel H_2SO_4 et H_2O), en noir selon la surface adsorbée par H_2SO_4

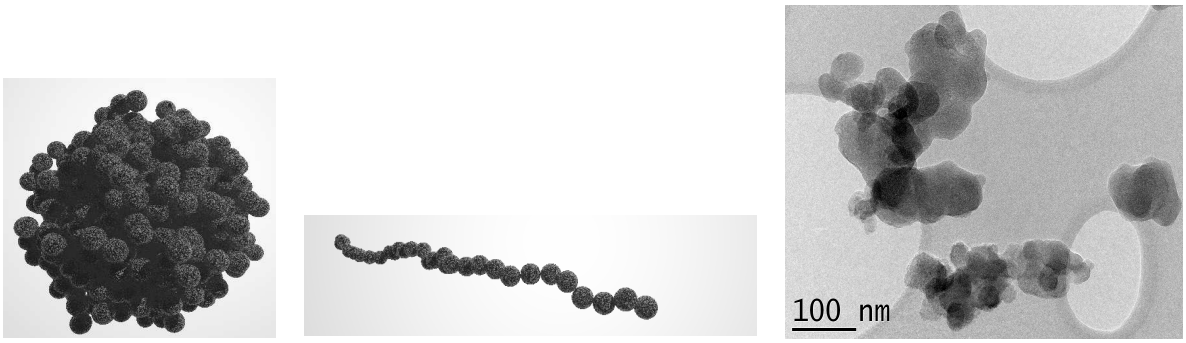
Les variations des pourcentages définissant l'activation ou non des suies sont très importantes selon le critère sélectionné. Dans notre modèle, nous avons choisi de conserver le critère de surface de suie recouverte, utilisé plus fréquemment et conforme aux études de Kärcher, (1998a), Wong et Miake-Lye, (2010).

De plus, il faut également tenir compte d'un critère de temps. Si les particules de suies n'ont pas été activées au cours de 0,3 secondes après leur émission, il est fort probable qu'elles ne le soient jamais et par conséquence, elles ne pourront geler par la suite (Busen et Schumann, 1995). Ceci est également cohérent avec les résultats de notre modèle, illustrés sur la Figure III.14, qui montrent que la fraction de surface des suies recouverte devient quasiment constante à partir de 0.3 secondes.

Enfin, notons que d'autres espèces pourraient être capables d'activer les particules de suie, telles que les composés organiques. Cependant, cela reste un domaine dans lequel peu d'études ont été menées. Nous avons donc intégré l'adsorption des composés organiques à la surface des suies (décrites dans la section III.B.3) mais en absence de travaux confirmant leur rôle, le critère d'activation des suies est déterminé par l'adsorption de l'acide sulfurique uniquement.

III.C.2 Etude du caractère fractal des suies dans le modèle

L'hypothèse de la sphéricité des particules de suies utilisée par convenance vis-à-vis des particules liquides et de la structure du modèle, a été étudiée.
Les suies sont composées d'agrégats de particules primaires, entités élémentaires formées par superposition de couches carbonées (Demirdjian *et al.*, 2007) et possèdent une structure graphitique organisée en feuillets. Les particules primaires ont une taille généralement comprise entre 10 et 50 nm de diamètre (Köylü et Faeth, 1992). Lors de la combustion de kérosène, les particules primaires sont de taille plus petite (de l'ordre d'une dizaine de nm de diamètre) que lors de la combustion de diesel (environ 30 nm, (Lee *et al.*, 2002)) ou de la combustion de biomasse (environ 50 nm pour le bois, (Gwaze *et al.*, 2006)). Les agrégats peuvent être formés de chaînes de particules primaires plus ou moins ramifiées, en fonction par exemple du combustible utilisé. Ainsi, nous pouvons observer des cas extrêmes de la géométrie des suies comme l'illustre la Figure III.17, qui montre un cas quasi sphérique (a) et un cas quasi-linéaire (b), (Maugendre, 2009). Nous constatons alors, que la suie réelle montrée (c), prélevée et observée au microscope électronique en transmission durant la campagne de mesures SAMPLE 2 (Delhaye *et al.*, 2011) sur un banc moteur d'avion, se présente sous une forme intermédiaire entre (a) et (b) avec quelques ramifications.



a) **b)** **c)**

Figure III.17 Géométrie quasi-fractale des agrégats de suie, a) d'une structure quasi-sphérique, b) à une structure linéaire, c) des suies issus de la combustion de kérosène mesuré au cours de SAMPLE 2, vues au microscope électronique à transmission

Le caractère fractal de la suie, qui permet de décrire sa géométrie plus ou moins ramifiée, est défini par une terme appelé dimension fractale massique D_f (Brasil *et al.*, 1999). Celle-ci varie entre 1 (cas linéaire) et 3 (cas sphérique), mais est généralement comprise entre 1,5 et 2 pour des suies provenant de la combustion de carburants de type kérosène. Ce terme intervient lors de la détermination du rayon « équivalent volume » r_v de l'agrégat de suie qui est défini par :

$$r_v = r_{pp} N_{pp}^{1/D_f} \qquad \text{Eq. III.11}$$

où r_{pp} est le diamètre moyen des particules primaires, N_{pp} le nombre de particules primaires dans l'agrégat et D_f la dimension fractale caractérisant la particule.

Le rayon équivalent volume est le rayon correspondant au volume qu'occuperait l'agrégat de suie s'il était compact et sphérique, rayon qui serait inférieur à son rayon « géométrique ». Si la suie est supposée sphérique, c'est-à-dire D_f égale 3, alors le rayon équivalent volume est égal au rayon géométrique de la suie. Avec l'intégration de la nature quasi-fractale de la suie dans le modèle et grâce à l'équation Eq. III.11, il devient possible de calculer le rayon équivalent volume de l'agrégat de suie.

Nous avons intégré la nature quasi-fractale des particules de suies afin de déterminer l'influence de leur géométrie sur la croissance des particules et sur leurs interactions. Pour cela, nous avons d'abord pris en compte leur géométrie dans les calculs des taux de collisions entre les agrégats de suie et les autres aérosols et évalué l'impact sur la croissance des aérosols dans le champ proche d'un avion. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'évolution de la géométrie quasi-fractale de suies au cours de leur hydratation et de la condensation d'espèces solubles à leur surface.

III.C.2.1 Calculs des coefficients de coagulation entre suies sèches et particules volatiles

Afin de déterminer l'influence de la géométrie des suies sur les interactions avec les autres aérosols présents dans les panaches d'avions, nous nous sommes intéressés à leur influence sur le taux de coagulation. Pour tenir compte de leur caractère fractal, nous nous sommes basés sur les travaux de Jacobson, (2005) qui nécessitent le calcul préalable d'un rayon de collision r_c. Ce rayon de collision fait intervenir le rayon de mobilité électrique équivalent et le rayon de l'« d'aire projetée » caractérisant les agrégats de suies.

Il s'agit tout d'abord de définir ces deux paramètres. Le rayon de mobilité électrique équivalent r_m fait intervenir la notion de mobilité électrique. Celle-ci correspond à la vitesse qu'acquiert un agrégat de suie portant n charges élémentaires au sein d'un champ électrique E. Par conséquent, le rayon de mobilité électrique équivalent correspond au diamètre d'une particule sphérique ayant la même vitesse que l'agrégat considéré. Il s'exprime sous la forme:

$$r_m = \frac{C_c}{6\pi\mu_{air} B} \qquad \text{Eq. III.12}$$

où C_c est le facteur de correction de Cunningham, μ_{air} est la viscosité de l'air et B la mobilité dynamique.

Le rayon de l'aire équivalente est le rayon d'une particule sphérique dont la surface est égale à la surface de l'agrégat considéré.
Dans le modèle MoMiE, le calcul du rayon de mobilité de l'agrégat dépend des valeurs du rayon équivalent volume et du rayon de l'aire équivalente, de la façon suivante (Jacobson, 2005) :

$$r_m = MAX\left\{\frac{r_v}{\ln\left(r_v/r_{pp}\right)+1}, r_v\left(\frac{D_f-1}{2}\right)^{0.7}, r_a\right\} \qquad \text{Eq. III.13}$$

Dans ce cas, le calcul du rayon de l'aire équivalente d'après Rogak et Flagan, (1992) a pour expression :

$$r_a = r_{pp}\sqrt{MAX\left\{N_{pp}^{2/3}, MIN\left[1+\frac{2}{3}\left(N_{pp}-1\right), \frac{1}{3}D_f N_{pp}^{2/D_f}\right]\right\}} \qquad \text{Eq. III.14}$$

Dans leurs travaux, le rayon de collisions est estimé entre le rayon de volume équivalent et le rayon de mobilité électrique équivalent. Afin de faire correspondre leurs mesures aux résultats de notre modèle, nous avons dû supposer que le rayon de collisions est égal au rayon équivalent volume (Jacobson, 2005).
Ainsi, nous pouvons réécrire les équations des coefficients de coagulation explicitées dans le chapitre II, en tenant compte de la géométrie quasi-fractale des suies. Le coefficient de coagulation entre une particule 1 et une particule 2 s'exprime alors de la manière suivante :

$$K_{12} = \frac{4\pi(r_{c1}+r_{c2})(D_1+D_2)}{\dfrac{r_{c1}+r_{c2}}{r_{c1}+r_{c2}+\sqrt{g_1^2+g_2^2}} + \dfrac{4(D_1+D_2)}{(r_{c1}+r_{c2})\sqrt{\bar{c}_1^2+\bar{c}_2^2}}} \qquad \text{Eq. III.15}$$

où r_i est le rayon de collision d'une particule, D_i son coefficient de diffusion, c_i la vitesse thermique de la particule et g_i la distance moyenne entre le centre d'une particule et des particules ayant parcouru une distance égale au libre parcours moyen comme cela est décrit dans la partie II.A.4.2.
Le rayon de mobilité électrique de la particule intervient dans le calcul du coefficient de diffusion ainsi que dans le terme g dans lequel figure aussi le libre parcours moyen.

Les coefficients de coagulation qui résultent de l'Eq. II.43 sont donc influencés par la prise en compte de la géométrie des suies. Nous comparons alors les coefficients de coagulation entre des aérosols liquides et des agrégats de suie, que nous supposons dans un premier temps sphériques et dans un second temps quasi-fractals. Le rapport entre les coefficients de coagulation obtenus dans le premier cas et dans le second est illustré sur la Figure III.18.

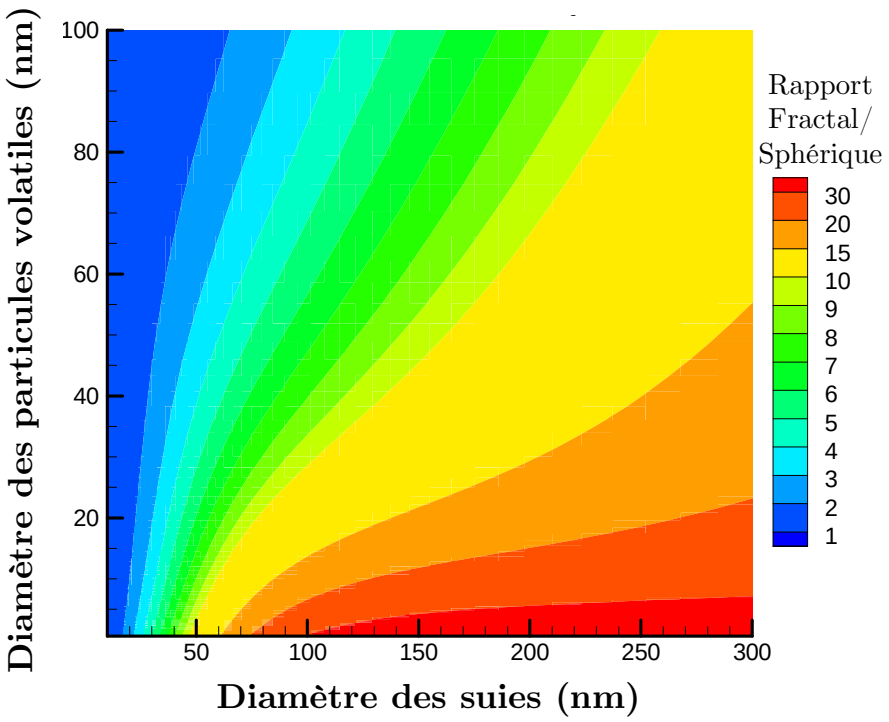


Figure III.18. Rapport des coefficients de coagulation entre particules volatiles et particules de suie, lorsque celles-ci sont considérées sphériques puis quasi-fractales

Lors des collisions entre des particules de suies d'une centaine de nm (sur l'axe des abscisses) et des particules volatiles d'environ une dizaine de nm (sur l'axe des ordonnées), la prise en compte de la géométrie des suies a une grande influence. En effet, les coefficients de coagulation lorsque les suies sont considérées quasi-fractales sont environ une vingtaine de fois plus élevés que lorsque les suies sont supposées sphériques.

Ainsi l'évolution des aérosols dans le panache d'avion va être influencée par la prise en compte de cette géométrie. Pour des suies de 40 nm, le rapport des coefficients de coagulation atteint 6 à 8 ce qui est significatif. En effet, nous pouvons comparer sur la Figure III.19, la distribution en taille des aérosols dans un panache d'avion lorsque le caractère quasi-fractal des suies est intégré dans le modèle (courbe en pointillés) avec la distribution en taille des aérosols en supposés sphériques (courbe continue).

Nous observons alors que lorsque les agrégats de suie sont quasi-fractals, la distribution en taille des suies est légèrement décalée vers des diamètres plus grands. En effet, étant donné les coefficients de coagulation plus importants avec les particules volatiles, l'apport des espèces solubles est plus conséquent, d'où une croissance des agrégats plus importante que lorsque nous supposons les suies sphériques.

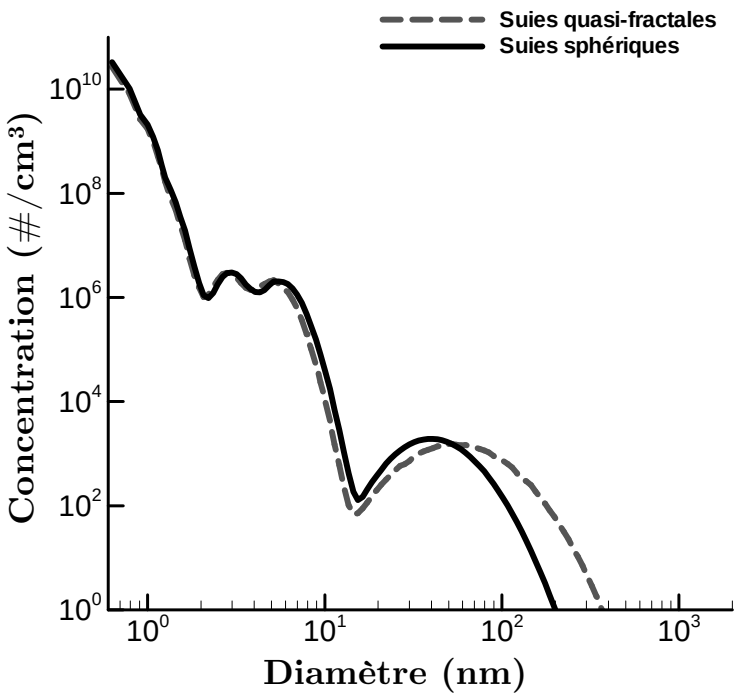


Figure III.19. Distributions en tailles des aérosols dans un panache d'avion en intégrant la géométrie quasi-fractale des suies (courbe pointillée) et en supposant les suies sphériques (courbe continue) à 125m derrière les réacteurs

Nous pouvons également constater une très légère influence sur la distribution en taille des particules volatiles. En effet, dans le cas où nous considérons la quasi-fractalité des suies, il y une faible réduction en taille des particules volatiles. Nous expliquons cela par la coagulation plus importante des particules volatiles sur les agrégats de suie induisant une perte de particules volatiles par rapport au cas des suies sphériques.

III.C.2.2 Intégration de la géométrie quasi-fractale des suies au cours de l'évolution des aérosols

Nous avons ensuite intégré la géométrie quasi-fractale des suies au cours de la condensation des espèces solubles à leur surface. Nous avons rencontré plusieurs subtilités à maîtriser. En effet, d'une part, la manière dont la condensation des espèces solubles se déroule sur un agrégat de suie quasi-fractal, et *a fortiori* comment la modéliser demeure méconnue.

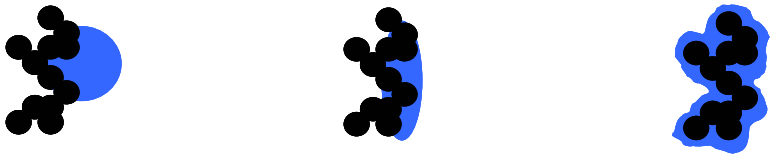


Figure III.20. Schématisation des différents stades d'activation des particules de suies : la suie sèche, la suie partiellement recouverte, la suie totalement recouverte.

Il existe plusieurs manières possibles de condenser les espèces solubles autour des agrégats comme ceux de la Figure III.20. Ainsi, nous pouvons imaginer que les structures offrant des surfaces concaves favoriseraient la condensation. Nous pouvons également supposer que toute la surface de l'agrégat serait recouverte d'une couche s'épaississant au fur et à mesure de la condensation. Une autre option serait un cas intermédiaire entre les deux situations précédemment décrites.
D'autre part, de nombreuses études montrent que les agrégats de suies ont une tendance à se restructurer au cours de la condensation des espèces solubles (Mikhailov *et al.*, 1996; Bessagnet et Rosset, 2001; Mikhailov *et al.*, 2001; Möhler, 2005; Zhang et Zhang, 2005; Henning *et al.*, 2012). Plus précisément, selon Zhang et Zhang, (2005), les suies exposées à de l'acide sulfurique sous saturé manifestent un changement de leur structure comme l'illustre la Figure III.21

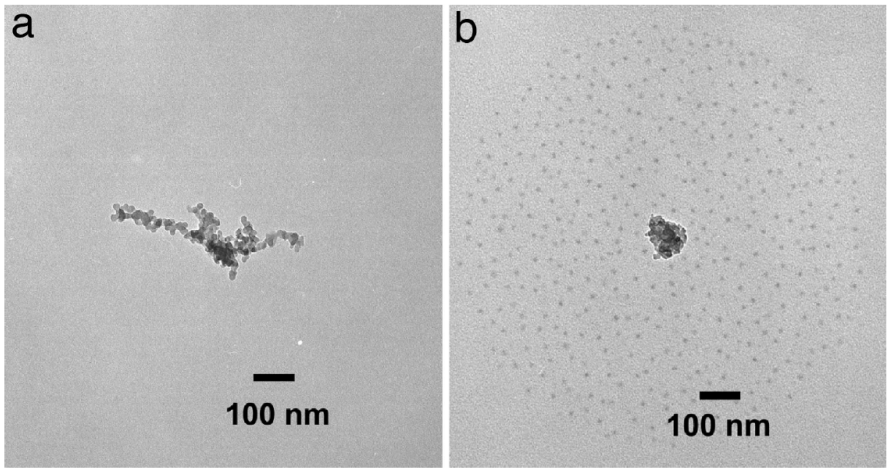


Figure III.21. Images de suies observées au microscope électronique en transmission a) suie récemment formée, b) suie exposée à de l'acide sulfurique ($1{,}4.10^{10}$ molécules/cm^3), Zhang et Zhang, (2005)

Cette restructuration s'accompagnerait d'une élévation de la densité de la particule de suie, ainsi que de l'augmentation de sa dimension fractale qui tendrait alors vers 3. L'effondrement de la suie a également été constaté par Möhler, (2005). De plus, Mikhailov *et al.*, (1996) indiquent que la condensation postérieure d'eau poursuit la restructuration en comblant les vides présents entre les diverses ramifications de l'agrégat.
En prenant en compte cette restructuration de l'agrégat de suie, des difficultés se sont présentées concernant la transition entre la géométrie quasi-fractale et le retour à une forme quasi-sphérique. En effet, nous nous sommes demandés à partir de quelle quantité d'espèces solubles condensées nous devons considérer la suie comme étant sphérique. Bessagnet et Rosset, (2001) ont étudié la restructuration des agrégats de suies dans des panaches issus de voitures. Ainsi, ils ont montré que celle-ci peut varier en fonction de l'humidité relative ambiante et de la distance derrière le pot d'échappement, comme cela est illustré sur le graphe de la Figure III.22.

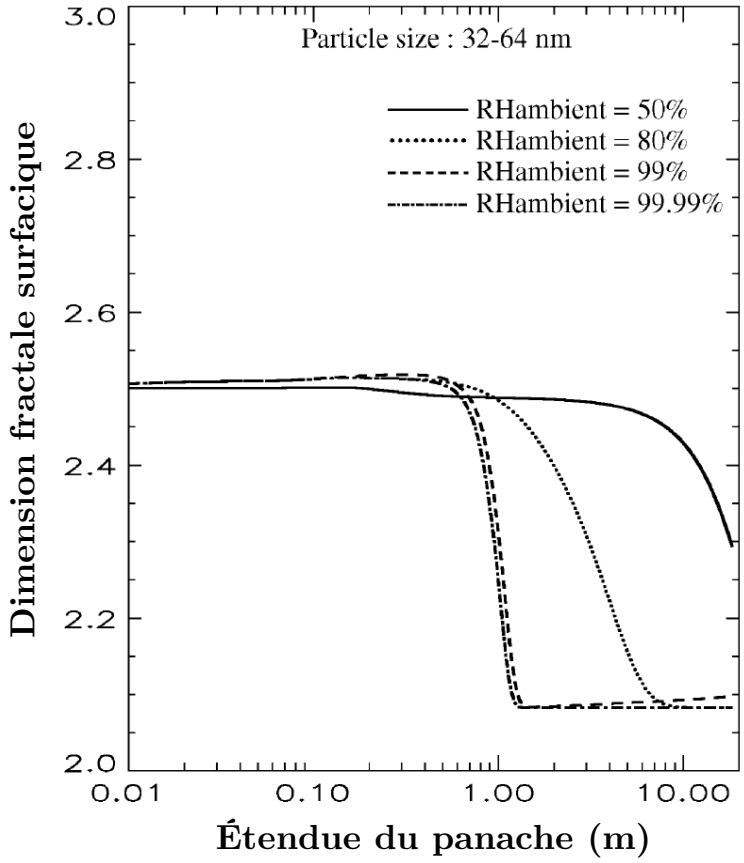


Figure III.22. Influence de l'humidité relative sur la morphologie des particules de suie modélisées pour des panaches d'automobiles, en fonction de la distance par rapport à la sortie du pot d'échappement (Bessagnet et Rosset, 2001)

Sur cette figure est présentée la dimension fractale surfacique (et non plus massique comme décrite plus haut, d'après l'Eq. III.11 et qui est le plus couramment utilisé). Dans ce cas, la dimension fractale vaut 2 pour des particules sphériques et 3 pour des particules linéaires. Ce paramètre tente de rendre compte de la rugosité de la surface plutôt que de la répartition de la masse au sein du volume.

Ainsi, sur la Figure III.22, nous observons qu'à 1 m derrière la sortie du pot d'échappement les agrégats de suies se restructurent dans des conditions plus humides proches des conditions sursaturantes. Pour des atmosphères plus sèches, cette modification de morphologie se produit plus tard, respectivement à 5 m et une dizaine de mètres après émission. Dans des conditions atmosphériques correspondant aux altitudes de croisière des avions, nous pouvons alors nous attendre à une restructuration rapide, dépendante de l'humidité relative.

Afin de simplifier le traitement, nous avons assimilé finalement l'agrégat de suie comme étant sphérique, même si cette hypothèse n'est pas exacte pour des agrégats de suie fraîchement émis. Des études plus approfondies dans ce domaine seraient utiles afin de déterminer plus exactement dans quelles conditions les agrégats quasi-fractals s'effondrent pour donner des structures sphériques.

Ainsi, en attendant de nouvelles recherches dans ce domaine, notamment des études expérimentales en laboratoire, dans les simulations effectuées par la suite avec le modèle MoMiE, nous avons maintenu l'hypothèse des suies sphériques, dans la mesure où après la condensation d'espèces solubles et après la restructuration des agrégats, cette supposition semble rester une bonne approximation.

III.D Intégration de la nucléation homogène de glace

Lors de la combustion de kérosène de type Jet A1, un grand nombre de particules de suies est émis, de l'ordre de 10^{13}-10^{15} particules par kg de carburant consommé. Toutefois, ce nombre varie en fonction du régime moteur et de la technologie utilisée, les réacteurs d'avions plus récents étant plus propres. Ces suies, servant de noyaux de nucléation induisent la prédominance de la nucléation hétérogène de la glace au détriment de la nucléation homogène (Kärcher, 1998a). Cette raison justifie le fait que la nucléation homogène de la glace soit négligée dans de nombreux modèles simulant l'évolution des aérosols dans les panaches d'avions, comme c'est le cas dans le modèle MoMiE (voir Chapitre II.A.3.3). De plus, les travaux de Kärcher *et al.*, (1998b) indiquent que l'acidité des particules volatiles est également un facteur inhibant la nucléation homogène de glace en faveur de la nucléation hétérogène. Cependant, une réduction du nombre de noyaux de nucléation entraîne la compétition entre les deux voies (Gierens, 2003).

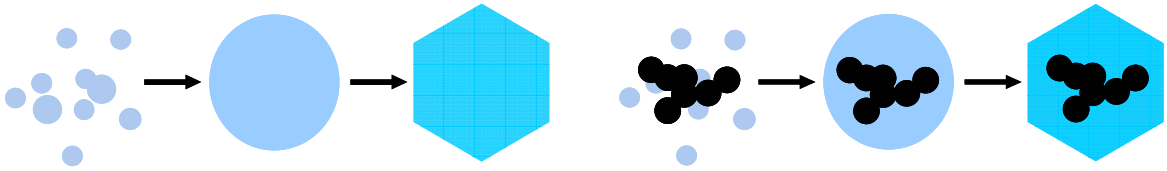


Figure III.23. Schématisation du passage de l'état gazeux à l'état liquide, puis à l'état solide lors de la nucléation homogène (gauche) et hétérogène (droite) de glace

En prévision de possibles réductions d'émissions de suies notamment dans le cas de l'utilisation de carburants alternatifs (détaillés dans le chapitre suivant) ou encore du fait de l'évolution technologique des réacteurs, une étude sur la compétition des deux voies de formation de la glace devient alors nécessaire.

III.D.1 Intégration de la nucléation homogène

La nucléation homogène de la glace est le processus qui transforme les particules volatiles en cristaux de glace. De la même façon que pour la congélation hétérogène, nous considérons une phase liquide intermédiaire et précédant la formation de glace.
Ainsi, la barrière d'énergie à franchir pour former des cristaux de glace par la voie homogène est très similaire à celle de la voie hétérogène (cf. équation II.31) à un terme correctif près. En s'appuyant sur la loi de Clausius Clapeyron décrite par l'équation II.8 et appliquée à la transition liquide/solide, l'enthalpie de formation de glace selon la théorie classique de la nucléation homogène s'écrit :

$$\Delta G^*_{glace_\mathrm{hom}} = \frac{4}{3}\pi\sigma_{glace} r^{*2}_{glace_\mathrm{hom}} \qquad \text{Eq. III.16}$$

où σ_{glace} est la tension superficielle de la glace, et $r^*_{glace_hom}$ le rayon critique de l'embryon de glace.

Toujours de façon analogue à la congélation par voie hétérogène, le rayon de l'embryon critique de glace, formé à partir d'eau liquide, a pour expression (par exemple selon Jensen *et al.*, 1994)

$$r^*_{glace_\mathrm{hom}} = \frac{2M_{eau}\sigma_{glace}}{L_f \rho_{glace} \ln\left(\frac{T_f}{T}\right)} \qquad \text{Eq. III.17}$$

où M est la masse molaire de la glace (identique à celle de l'eau liquide), L_f la chaleur latente de fusion, ρ_{glace} la masse volumique de la glace, T_f la température de fusion, T la température ambiante et σ_{glace} la tension superficielle entre la glace et l'air.

Le taux de nucléation homogène de la glace correspondant s'écrit alors (Pruppacher et Klett, 1997):

$$J_{glace_\mathrm{hom}} = 2Ns\frac{\rho k_B T}{\rho_{glace} h}\sqrt{\frac{\sigma_{glace}}{k_B T}}\exp\left(-\frac{\Delta G^*_{glace_\mathrm{hom}} + \Delta F_{act}}{k_B T}\right) \qquad \text{Eq. III.18}$$

où ρ est la masse volumique de l'eau liquide, ρ_{glace} la masse volumique de la glace, $\Delta G^*_{glace_hom}$ est l'énergie de formation d'un embryon à partir de molécules gazeuses, ΔF_{act} l'énergie d'activation, et h la constante de Planck.

Il faut noter toute fois que l'acidité de la gouttelette, qui influe sur la capacité à geler du mélange liquide, n'est pas prise en compte ici.

En présence cette fois de l'acide sulfurique, il convient d'ajouter un terme traduisant la forte affinité de l'acide sulfurique et de l'eau dans le calcul du rayon critique tel que (Jensen *et al.*, 1994; Pruppacher et Klett, 1997) :

$$r^*_{glace_\mathrm{hom}} = \frac{2M_{eau}\sigma_{glace}}{L_f \rho_{glace} \ln\left(\frac{T_f}{T}\right) + \frac{1}{2}R(T + T_f)\ln(a_{eau})} \qquad \text{Eq. III.19}$$

où a_{eau} est le coefficient d'activité de l'eau dans la solution, modulé en fonction de son acidité.

En prenant compte celle-ci, l'activité de l'eau dans la solution diminue (comprise entre 0 et 1), son logarithme népérien induit la réduction de la valeur du dénominateur de l'équation Eq. III.19 et par conséquent le rayon critique du germe et l'énergie de formation augmentent.

Le modèle comporte les deux voies de nucléation de la glace. Lors de la nucléation hétérogène de la glace, une fraction des particules de suies dites « mixtes », c'est-à-dire enrobées de matière condensable, gèle et est ensuite transférée dans la distribution indicée « 10 » du modèle (les distributions étant détaillées dans le chapitre 2), composée de cristaux de glace comportant un noyau solide de suie. Au cours de la nucléation homogène de glace, une partie des aérosols volatils mixtes gèlent, et sont transférés dans une nouvelle distribution indicée « 11 », constituée de cristaux de glace formés par voie homogène, c'est-à-dire formés uniquement d'espèces condensables gelées. Le modèle calcule alors deux distributions distinctes de cristaux de glace, en fonction de la voie de nucléation impliquée.
Une fois le processus thermophysique de la nucléation homogène de la glace réintégré dans le modèle MoMiE, il nous a paru indispensable et intéressant d'étudier son influence sur la formation de la glace en fonction des émissions des avions.

III.D.2 Compétition entre nucléation homogène et hétérogène

Tout d'abord, nous avons simulé l'évolution des aérosols issus de la combustion d'un kérosène classique (type Jet A1) dans des conditions atmosphériques permettant la formation de glace en tenant compte des deux voies de formation de cristaux (Figure III.24).

Nous pouvons remarquer que lors de l'utilisation d'un kérosène Jet A1, les cristaux de glace formés sont uniquement dus à la nucléation hétérogène de la glace. Les suies sont tout d'abord enrobées par un mélange d'espèces condensables, constitué d'eau, d'acide sulfurique et de composés organiques. Puis, une partie des suies gèle rapidement pour former des cristaux d'environ 2 µm de diamètre (bleu foncé avec cercles) à 1 seconde derrière les réacteurs (correspondant à une distance d'environ 250 m) alors qu'une partie demeure sous forme de suie enrobée de composés condensables (tirets gris). Ce résultat justifie le fait que jusqu'ici la nucléation homogène ait été négligée dans le modèle MoMiE étant donné qu'elle ne contribuait pas à la formation de cristaux de glace lors de l'utilisation de combustibles classiques.

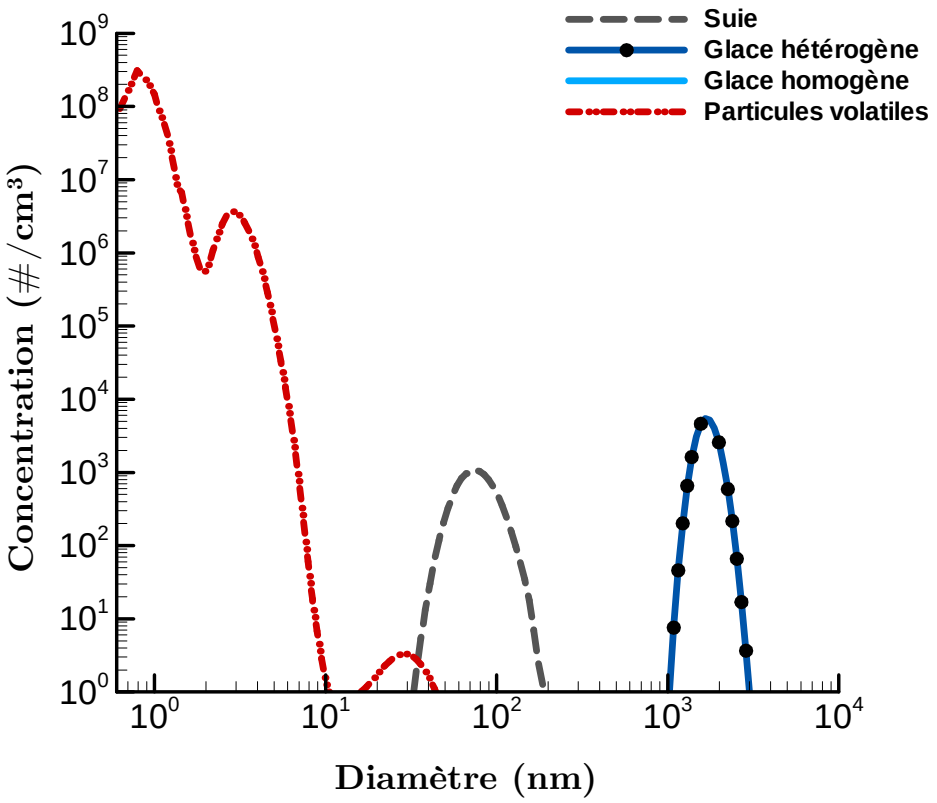


Figure III.24 Distribution en taille des aérosols en prenant compte les deux voies de formation de glace dans un panache d'avion consommant du kérosène classique à 250m derrière les réacteurs

Si l'on réduit les émissions des particules de suies d'un facteur 10, nous observons que cette fois-ci, l'intégralité des suies gèle comme le montre la Figure III.25 par l'absence de suies (tirets gris). Nous constatons également une réduction des cristaux de glace induite par la diminution de noyaux de nucléation hétérogène de la glace (courbe bleu foncé avec cercles). En effet, la diminution de noyaux de nucléation présents dans le panache inhibe la nucléation hétérogène. De plus, nous pouvons observer une légère augmentation de la concentration des particules volatiles (rouge pointillé) étant donné que leur collecte par un nombre plus faible de cristaux de glace est réduite.

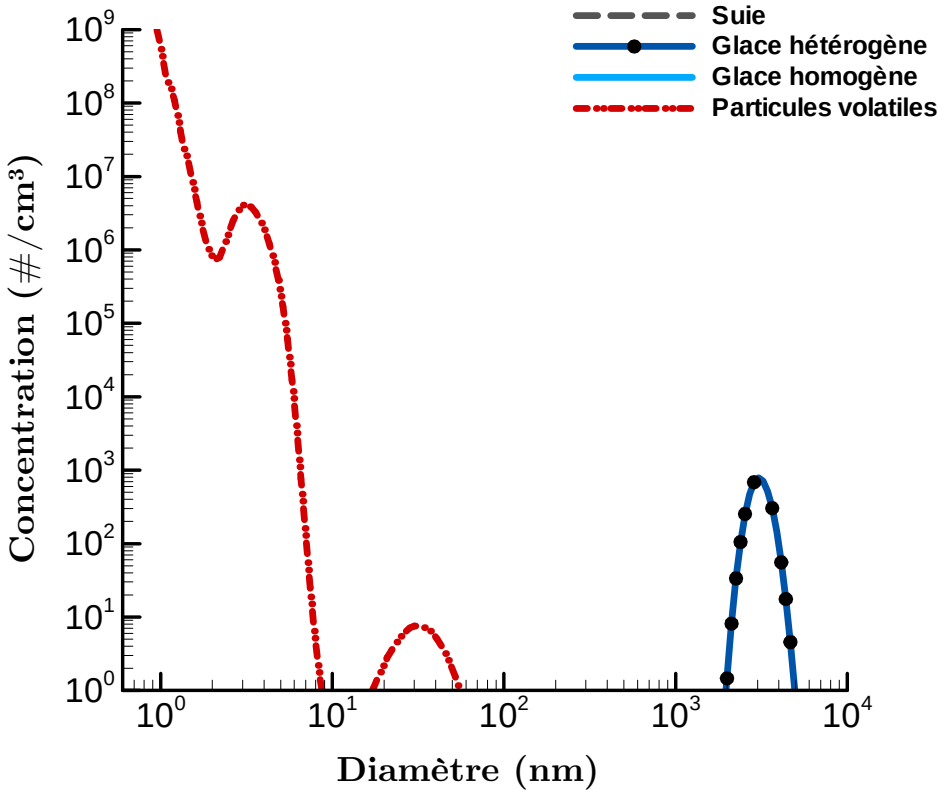


Figure III.25 Distribution en taille des aérosols en prenant compte les deux voies de formation de glace dans un panache d'avion émettant 10% des suies par rapport à un kérosène classique, à 250m derrière les réacteurs

Ensuite, nous avons poursuivi notre étude en diminuant encore davantage le nombre de suies émises. Pour cela, nous avons simulé l'utilisation d'un carburant virtuel qui n'émettrait que 1% de suies émises par un kérosène standard. Le comportement des aérosols dans le panache d'avion, dont les émissions de suies sont très fortement réduites, est illustré sur la Figure III.26. Nous y observons une grande diminution du nombre de cristaux formés par nucléation hétérogène, induite par la réduction de noyaux solides (bleu foncé avec cercles).

La réduction du nombre de suies induit alors une diminution du nombre de particules volatiles qu'elles collectent (rouge pointillé). Les particules volatiles peuvent alors croître jusqu'à des tailles importantes (de l'ordre de 200-1000 nm de diamètre). Cette croissance s'explique par la plus grande disponibilité de matière condensable qui n'est plus adsorbée par les noyaux de condensation constitués par les suies. Les particules volatiles peuvent par conséquent grossir, majoritairement par les processus de condensation et mais aussi par coagulation. La taille accrue des aérosols volatils favorise alors la nucléation homogène de la glace.

Pour ces concentrations de suies émises, réduites d'un facteur 100 par rapport aux émissions classiques de suies, la voie de nucléation homogène (bleu clair) devient alors prédominante dans la formation de glace.

Cependant, la taille des cristaux diffère, les cristaux formés par nucléation homogène présentent des tailles allant de plusieurs centaines de nanomètres à quelques micromètres, alors que le diamètre moyen des cristaux formés par nucléation hétérogène est centré à 3 – 4 nm de diamètre.

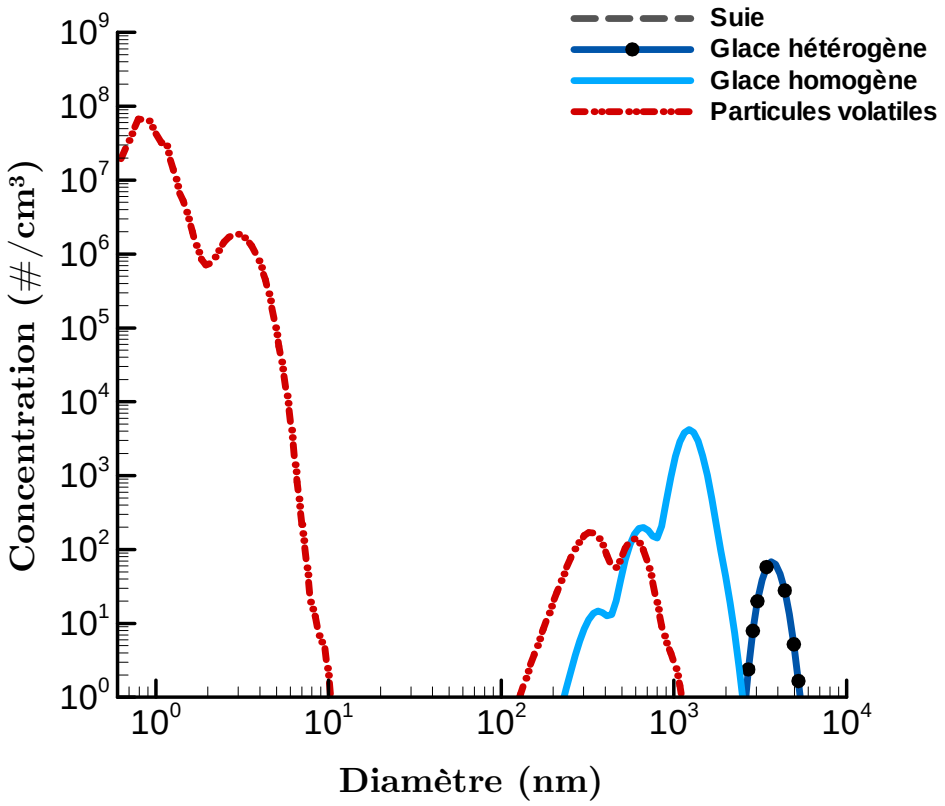


Figure III.26 Distribution en taille des aérosols en prenant compte les deux voies de formation de glace dans un panache d'avion émettant 0,1% des suies par rapport à un kérosène classique, à 250m derrière les réacteurs

Ainsi, la contribution relative des mécanismes de formation de glace par voie hétérogène et homogène dépend fortement de la concentration de suies émises par les réacteurs (Kärcher et Yu, 2009).

Sur le graphe suivant (Figure III.27), la surface maximale de glace calculée dans un panache d'avion s'étendant jusqu'à 500m pour les deux voies de nucléation est tracée en fonction de la concentration de suies. Il apparaît que la concentration de suies émises varie entre 10^8 et 10^{12} particules/m^3, soit une réduction de concentration variant d'un facteur 1 à 10000 par rapport à un kérosène Jet A1.

Les résultats montrent également qu'aux faibles concentrations de suies émises la surface de glace « homogène » formée est beaucoup plus importante que la surface de glace « hétérogène ». Inversement, la surface de glace hétérogène formée augmente significativement avec le nombre de suies émises. Les contributions des deux voies sont similaires en termes de surface de glace formée, à environ 2.10^{10} suies/m^3. Au-delà de cette valeur, la surface maximale de glace homogène diminue brusquement, laissant la nucléation hétérogène contrôler la formation de la glace.

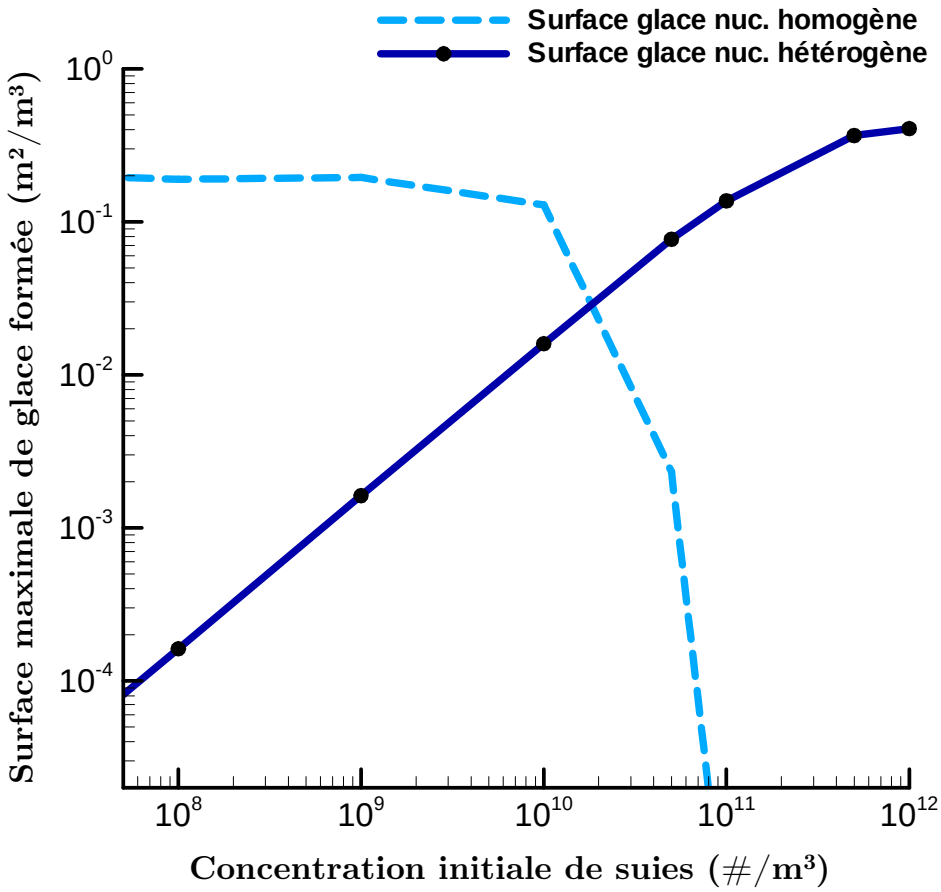


Figure III.27 Surface maximale de glace formée par nucléation homogène (vert) et hétérogène (bleu) en fonction de la concentration de suies émises

Les deux voies de formation de glace entrent bien en compétition lors de la formation de glace notamment à travers la disponibilité de matière condensable et de surface de noyaux de condensation. En effet, une réduction du nombre de suies émises favorise la nucléation homogène au détriment de la nucléation hétérogène. La distribution en taille des cristaux de glace formée peut alors être bimodale (voir Figure III.26), le premier mode représentant les cristaux formés par nucléation homogène et le deuxième par nucléation hétérogène. Nous avons pu observer à partir de nos résultats que le mode de nucléation hétérogène dominait la formation de glace à mesure que le nombre de suies augmentait.

III.E Prise en compte des aérosols ambiants

Les modèles Lagrangiens intégrant la microphysique des panaches d'avions permettent de traiter principalement les processus influant sur le comportement des émissions issues de la combustion des carburants. Cependant d'autres facteurs extérieurs peuvent intervenir au cours de l'évolution de ces émissions.
D'une part, les aérosols présents dans l'atmosphère peuvent être entraînés dans le panache au cours de la dilution de celui-ci et en modifier la composition. Lors de la combustion de carburants classiques, la concentration des composés émis étant largement supérieure à leur concentration ambiante, en particulier dans le champ proche de l'avion, leur prise en compte a souvent été négligée. Désormais, en anticipant la réduction potentielle des émissions issues de la combustion de carburants de nouvelle génération, les aérosols ambiants vont être susceptible de jouer un rôle plus important. Ainsi, une partie de mon travail a consisté à intégrer ces particules dans les processus et les interactions qui décrivent l'évolution des effluents, au fur et à mesure qu'ils sont entraînés dans les panaches.

Il existe de nombreux aérosols atmosphériques de natures et d'origines variées. Ces fines particules, solides ou liquides, sont en suspension dans l'atmosphère pendant des périodes de temps variant de quelques minutes jusqu'à plusieurs semaines voire beaucoup plus, en fonction de l'altitude à laquelle elles se trouvent, leur taille ou leur composition. Ces aérosols peuvent avoir une origine naturelle ou anthropique comme cela a été mentionné dans le chapitre II, section A.3.2. La taille des aérosols atmosphériques varie fortement en fonction de leur origine et leur nature, mais reste généralement comprise entre la dizaine de nanomètres et plusieurs micromètres. Les aérosols d'origine biogène et naturelle sont en général de tailles plus importantes que ceux d'origine anthropique (Whitby et Cantrell, 1976).

Dans notre étude, nous nous plaçons dans les conditions caractéristiques des couloirs aériens usuels, où existe une accumulation de produits issus de la combustion de kérosène. Ainsi, nous avons intégré trois types d'aérosols ambiants dans le modèle. Tout d'abord, nous avons pris en compte les suies ambiantes, puis les aérosols sulfatés et enfin les cristaux de glace. Les deux premiers types d'aérosols proviennent en partie de l'aviation commerciale. Quant aux cristaux de glace rencontrés lors de la traversée de nuages, ils peuvent être issus ou non de l'aviation. Les cristaux de glace peuvent résulter soit du processus de nucléation hétérogène par le biais des suies émises par les turbo-réacteurs, ou être d'origine naturelle dans les nuages aux altitudes de vol.

III.E.1 Intégration des suies atmosphériques

Les particules de suies présentes dans l'atmosphère, et plus précisément dans les couloirs aériens sont de fait susceptibles d'être entraînées dans les panaches d'avions. Afin de les intégrer dans notre modèle, il nous a été nécessaire de les caractériser par leur concentration, leur taille et leur composition.

Les particules de suie localisées aux altitudes typiques de croisière des vols commerciaux peuvent provenir de diverses sources. La majorité proviennent des sources en surface et d'autres peuvent également être issues de l'aviation (Figure III.28, Hendricks *et al.*, 2005).

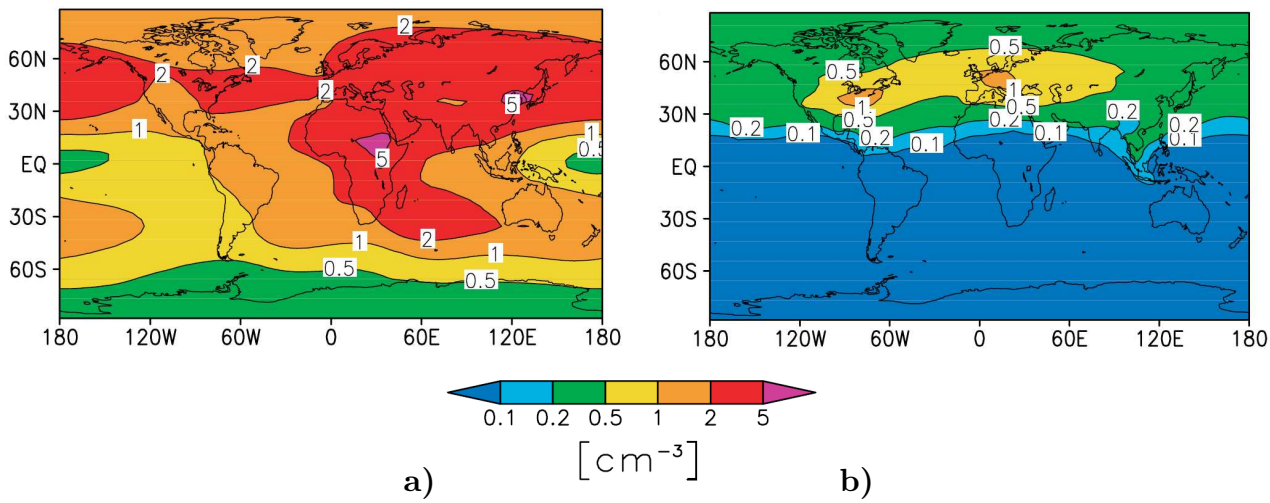


Figure III.28 Concentrations annuelles de suies provenant de sources en surface (graphique a) et issues de l'aviation (graphique b), aux altitudes de croisière (250 hPa), (Hendricks *et al.*, 2005)

Le graphique a) de la Figure III.28 représente les émissions de suies depuis la surface. Ces sources proviennent de la combustion de carburants fossiles, source majoritaire dans l'hémisphère Nord (Europe, Amérique du Nord et Asie). D'autres sources importantes peuvent provenir de la combustion de biomasse (feux de forêts) et sont localisées majoritairement dans l'hémisphère Sud. Le graphique b) représente uniquement la concentration moyenne des suies présentes en haute troposphère provenant de l'aviation. Ainsi, nous pouvons constater la diversité des sources des suies présentes et susceptibles d'être entraînées dans les panaches d'avions. La contribution des suies émises par l'aviation sur l'ensemble des émissions de suies varie entre 10% et 40% selon les régions. Cette contribution dépend également de la saison, puisque la concentration et le diamètre des agrégats montrent une oscillation entre l'été et l'hiver (Hendricks *et al.*, 2004; Kärcher *et al.*, 2007).
Notons également que la durée de résidence moyenne des suies dans l'atmosphère est d'environ 7 jours (Henning *et al.*, 2012), ce qui est bien supérieur à la durée entre

deux vols, d'où leur possible accumulation dans les couloirs aériens, justifiant leur prise en compte dans les panaches d'avion par le modèle. Elles sont généralement supprimées de l'atmosphère par précipitation (Jacobson, 2004).

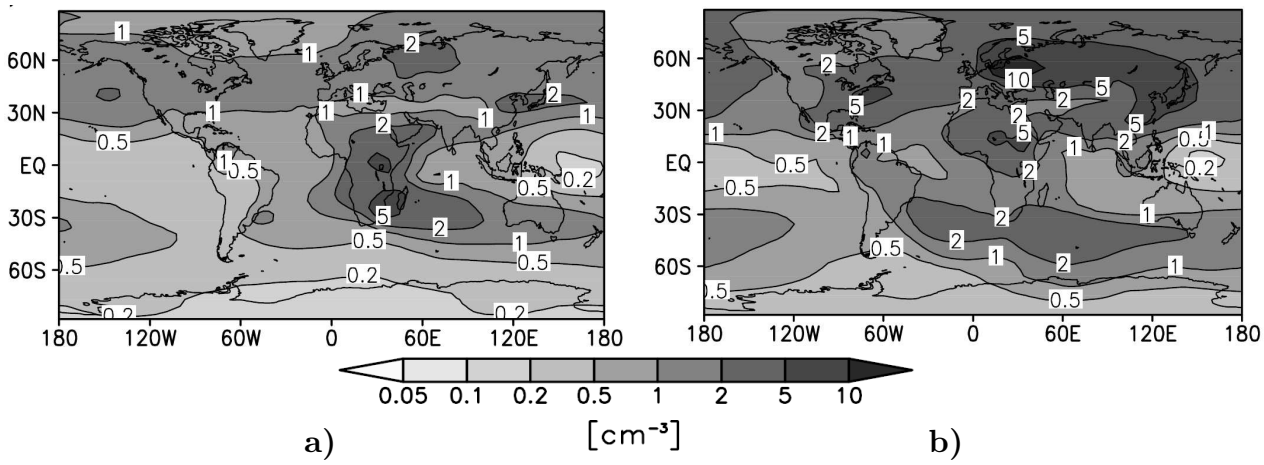


Figure III.29 Concentrations de suies provenant de sources en surface en hiver (graphique a) et en été (graphique b), aux altitudes de croisière (250 hPa), (Hendricks *et al.*, 2004)

Les concentrations moyennes des particules de suie issues des sources au sol augmentent en été par rapport à celles en hiver à cause du cycle saisonnier de l'efficacité du transport vertical (Figure III.29). Ainsi, lors d'un vol transatlantique, davantage de suies ambiantes seront entraînées dans les panaches d'avions en été plutôt qu'en hiver. Par exemple, dans l'hémisphère Nord, la concentration des particules de suies est environ triplée en été aux altitudes de croisière. De plus, leur taille est décalée vers les plus grands diamètres d'après Kärcher *et al.*, (2007), (taille multipliée par un facteur 2), comme le montre la Figure III.30.a).

Si nous voulons intégrer ces particules dans notre modèle au cours de la dilution, il nous faut d'abord déterminer une distribution en taille moyenne caractérisant les suies ambiantes. Nous avons décidé d'utiliser des données capables de décrire les suies dans la haute troposphère. Pour cela, nous avons moyenné les différentes distributions en taille décrivant les situations rencontrées en été et en hiver de la Figure III.30.a) en estimant que cette approche permet d'en déduire une moyenne annuelle. Nous avons pu ainsi intégrer les suies ambiantes susceptibles d'être entraînées dans un panache d'avion par leur distribution en taille représentée en Figure III.30.

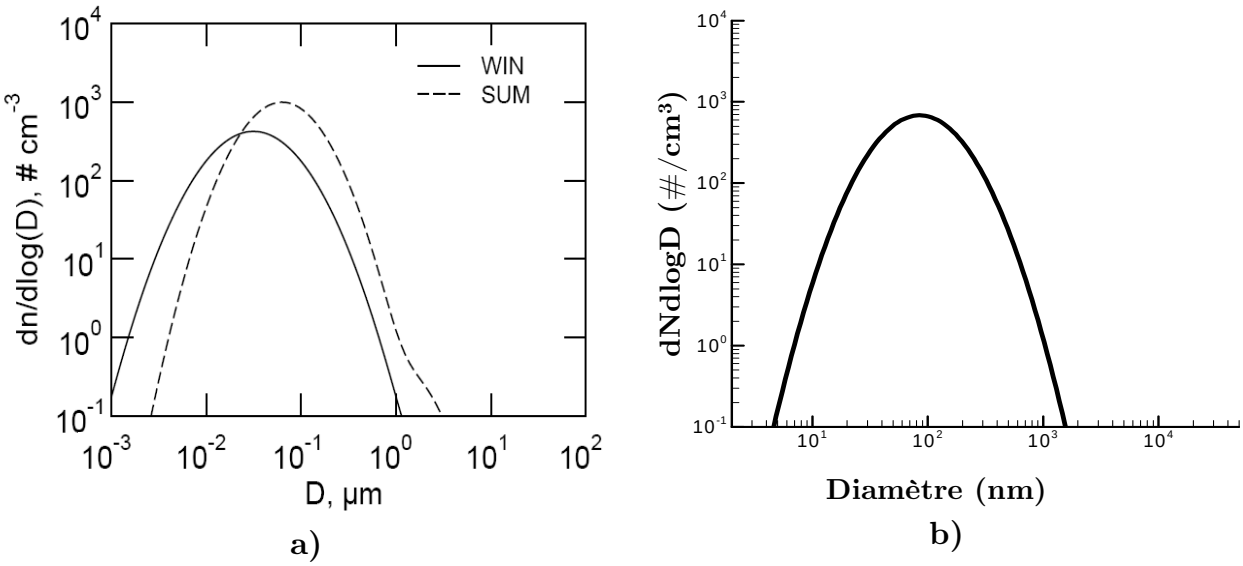


Figure III.30 Distributions en taille des particules de suie ambiantes a) distributions en taille des suies ambiantes selon (Kärcher *et al.*, 2007) ; b) modélisées dans MoMiE

Les valeurs typiques des diamètres des particules de suies dans la haute troposphère fluctuent entre 0,1 et 1 micromètre (Schwarz *et al.*, 2006) et sont majoritairement présentes dans le mode « accumulation ». Leurs concentrations varient entre 0,1 et quelques centaines par cm^3 (en moyenne, 0,1/cm^3 selon Petzold *et al.*, 1999, 10 à 30/cm^3 selon Minikin *et al.*, 2003, 2/cm^3 selon Hendricks *et al.*, 2004). Toutefois, les concentrations des particules de suie les plus petites ont une plus grande variabilité comparativement à celles des plus gros aérosols dont la densité est plus stable (Kärcher *et al.*, 1996).

La distribution en taille des particules de suie ambiantes étant définie, une question s'est posée en ce qui concerne leur composition. En effet, les suies présentes dans l'atmosphère croissent en partie par condensation des espèces volatiles co-existantes comme l'eau, l'acide sulfurique et les composés organiques et se transforment en aérosols dits « mixtes ». En nous basant sur les travaux de Kärcher *et al.*, (2007), nous avons établi une composition moyenne de ces aérosols mixtes, constitués d'un noyau de graphite, de matière organique, d'acide sulfurique et d'eau.
Ainsi, nous avons considéré que le noyau de suie occupe 1% du volume de la particule, les composés organiques représentent 4% du volume, l'acide sulfurique constitue 20% en volume de l'aérosol mixte et enfin l'eau, majoritaire, représente les 75% de la particule ambiante.

Ces aérosols mixtes ainsi définis ont été pris en compte dans le modèle au fur et à mesure de la dilution du panache : à chaque pas de temps, un volume d'air ambiant est entraîné dans le panache, y intégrant les particules atmosphériques.

L'intégration de ces suies enrobées d'espèces volatiles peut avoir diverses influences sur le comportement des aérosols dans le panache. D'une part, l'apport de noyaux de condensation supplémentaires peut jouer un rôle lors de la condensation des espèces volatiles en augmentant la surface disponible pour leur condensation. D'autre part, lors de la prise en compte de ces aérosols, la composition moyenne des suies du panache se trouve modifiée et peut jouer sur leur capacité à geler par nucléation hétérogène de la glace ou sur les propriétés des cristaux ainsi formés. Nous pouvons observer l'influence de la prise en compte des particules de suies ambiantes sur la composition moyenne des suies sur la Figure III.31. Le cas illustré ne fait pas intervenir de formation de cristaux de glace.

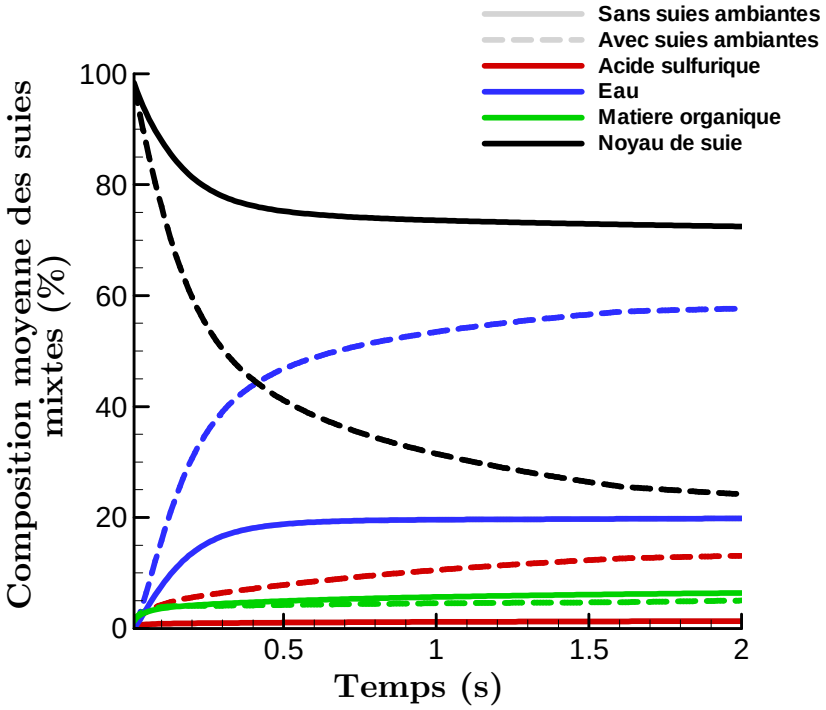


Figure III.31 Composition moyenne des particules de suies dans un panache sous saturé au cours du temps

Avec le temps et au cours de leur transport jusqu'à la haute troposphère, les particules de suie ambiantes peuvent croître notamment par condensation des vapeurs d'espèces les moins volatiles (parmi les volatiles) présentes dans la troposphère (composés organiques, acide sulfurique, etc.). Le rapport entre espèces volatiles et suies au sein des suies ambiantes a ainsi pu augmenter au cours du temps (Kärcher *et al.*, 2007). Par conséquent, lors de leur intégration dans le panache, les suies ambiantes étant davantage enrobées par des espèces condensées que les suies mixtes émises par les réacteurs, nous observons la proportion moyenne des espèces condensables dans ces particules augmenter au détriment de celle du noyau de suie qui par conséquent diminue.

Aussi, le fait d'intégrer ces particules de suie ambiantes dans les panaches à l'arrière des réacteurs, peut modifier les distributions en taille des aérosols comme l'illustre la Figure III.32. Dans le cas où il n'y a pas de formation de glace, la principale différence réside dans la distribution de suies, qui intègre les suies ambiantes. Ainsi, on peut observer une distribution en taille avec deux modes, l'un correspondant aux suies émises par les réacteurs et l'autre aux suies ambiantes.

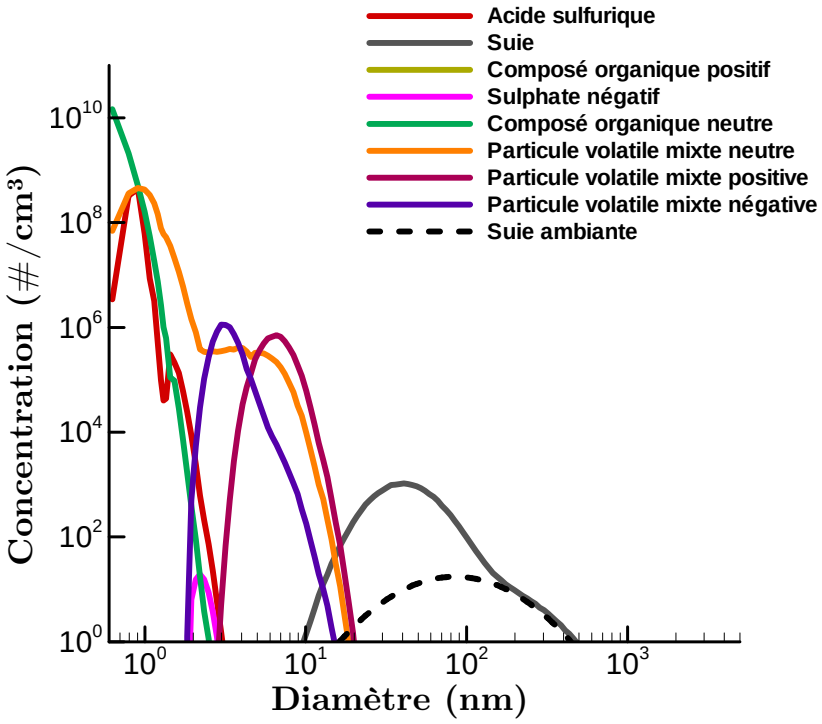


Figure III.32 Distribution en taille des aérosols dans un panache d'avion à 1 seconde derrière les réacteurs (250 m)

Nous avons également comparé l'évolution des aérosols en tenant compte des particules entraînées dans des conditions qui permettent la formation de cristaux de glace (Figure III.33). Les distributions en taille des particules volatiles ne sont pas montrées sur la figure par souci de clarté. De fait l'effet des suies ambiantes restait mineur sur celles-ci.

Nous pouvons constater sur cette Figure III.33 que la distribution en taille des suies est notablement différente. Au cours de la dilution une partie des suies émises a gelé et la distribution des suies comporte majoritairement des suies ambiantes entraînées dans le panache. Cependant nous pouvons observer un pic de suies, constituée par des suies émises. Une diminution moindre de la concentration des suies émises passant d'une cinquantaine de suies à presque 200 lorsque les suies ambiantes sont entraînées s'explique par le fait que les suies émises gèlent moins. En effet, étant donné le nombre accru de suies capables de geler, la fraction de suies émises formant

de la glace est réduite. Toutefois, la distribution en taille des suies s'approche sensiblement de la distribution en taille de ces suies ambiantes.

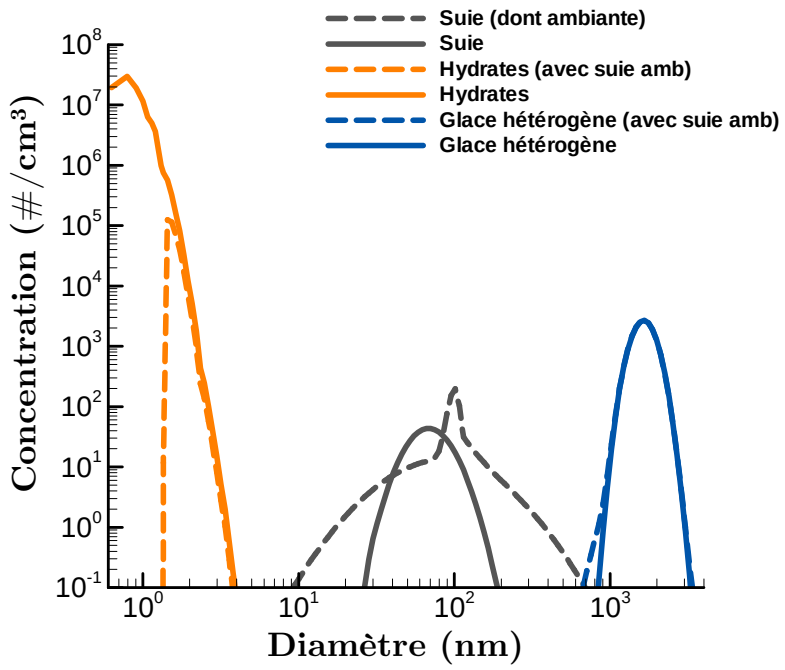


Figure III.33 Distributions en taille des hydrates (orange), suies (gris) et glace (bleu) dans un panache d'avion à 1 seconde derrière les réacteurs (250 m) en prenant en compte les suies ambiantes (trait pointillés) ou non (trait continu)

Par ailleurs, nous observons également une réduction de la concentration des hydrates, que l'on suppose alors adsorbés par les suies ambiantes intégrées au modèle et les cristaux de glace formés. En effet, la concentration des cristaux formés est légèrement plus élevée lors de l'intégration des suies ambiantes et la distribution en taille plus étendue.

III.E.2 Intégration des espèces sulfatées ambiantes

Parmi les composés atmosphériques susceptibles de jouer un rôle une fois entraînés dans les panaches d'avions, figurent aussi les espèces sulfatées qui peuvent favoriser la croissance des aérosols déjà présents.

Parmi les composés sulfatés entraînés, se trouvent des espèces sous forme gazeuse telles que **l'acide sulfurique** et, en plus grande concentration, **le dioxyde de soufre**, ainsi que des espèces particulaires, **les aérosols sulfatés,** constitués principalement d'acide sulfurique et d'eau.

En ce qui concerne les gaz, le dioxyde soufre (SO_2) est oxydé dans l'atmosphère et se transforme en acide sulfurique (H_2SO_4) via les réactions décrites par (Reiner et Arnold, 1994) :

$$SO_2 + OH + M \rightarrow HSO_3 + M \qquad \text{R. III.1}$$

$$HSO_3 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2 \qquad \text{R. III.2}$$

$$SO_3 + H_2O + M \rightarrow H_2SO_4 + M \qquad \text{R. III.3}$$

Il apparaît que la formation d'acide sulfurique dépend grandement de la concentration du radical OH. Etant donné la rapide déplétion du radical hydroxyle au sein du panache, l'oxydation du dioxyde de soufre en acide sulfurique n'est susceptible de se faire qu'au cours des premières millisecondes de la dilution (Kärcher, Hirschberg, et Fabian 1996). Par conséquent, nous avons considéré un taux de conversion compris dans la gamme de taux de conversion suggérée par Schumann *et al.*, 2002). Celui-ci a été déduit à partir de nombreux travaux, prenant en compte la teneur en soufre du carburant et de la concentration initiale d'acide sulfurique calculée ou mesurée dans le panache. Toute oxydation supplémentaire des espèces soufrées en H_2SO_4 est ensuite négligée au cours de la dilution. Pour cette raison, nous avons considéré **le dioxyde de soufre** comme un traceur, tendant de façon asymptotique vers la concentration ambiante, d'une valeur proche de 100 ppt (« part per trillion », équivalent à 10^{-12}), (Turco *et al.*, 1979; Mills, 1996; Kärcher *et al.*, 2007). Ainsi, l'entraînement de cette espèce gazeuse au sein du panache a été négligé étant donné qu'elle y est considérée comme chimiquement inerte.

Toutefois, nous avons bien pris en compte l'entraînement de **l'acide sulfurique gazeux** ambiant dans le panache. En effet, celui-ci tend à rapidement former des particules liquides par nucléation binaire et est ainsi susceptible d'augmenter le nombre de particules volatiles dans le panache. Nous avons considéré alors une concentration atmosphérique d'environ 1 ppt aux altitudes de vol (Mills, 1996; Turco *et al.*, 1979).

Par ailleurs, nous avons vu précédemment qu'il existe des aérosols sulfatés présents dans l'atmosphère qui peuvent également être entraînés dans le panache (Figure III.34). Les concentrations des molécules d'acide sulfurique aux altitudes de vols oscillent autour de $7x10^8/cm^3$. Sur cette figure, apparaît également la concordance entre les simulations de Myhre *et al.*, (2004) et les observations de Arnold *et al.*, (1998).

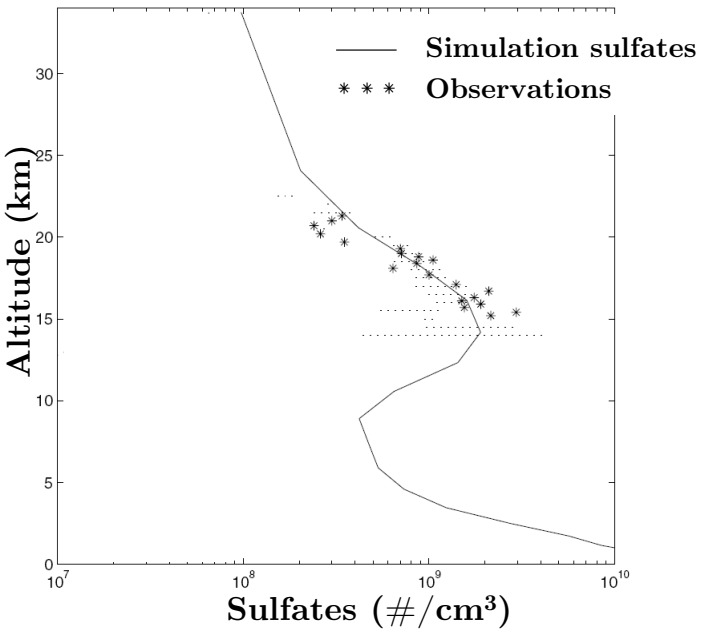


Figure III.34 Distribution verticale moyenne des aérosols sulfatés atmosphériques (molécules/cm3), adaptée des travaux de Myhre *et al.*, (2004)

Il nous a paru nécessaire d'intégrer ces aérosols atmosphériques dans notre modèle MoMiE. Pour cela, nous avons étudié les distributions en taille déterminées à travers diverses campagnes de mesures effectuées aux moyennes latitudes et qui ont été présentées par Turco *et al.*, (1982) et dont les résultats qui nous intéressent sont résumés sur la Figure III.35.

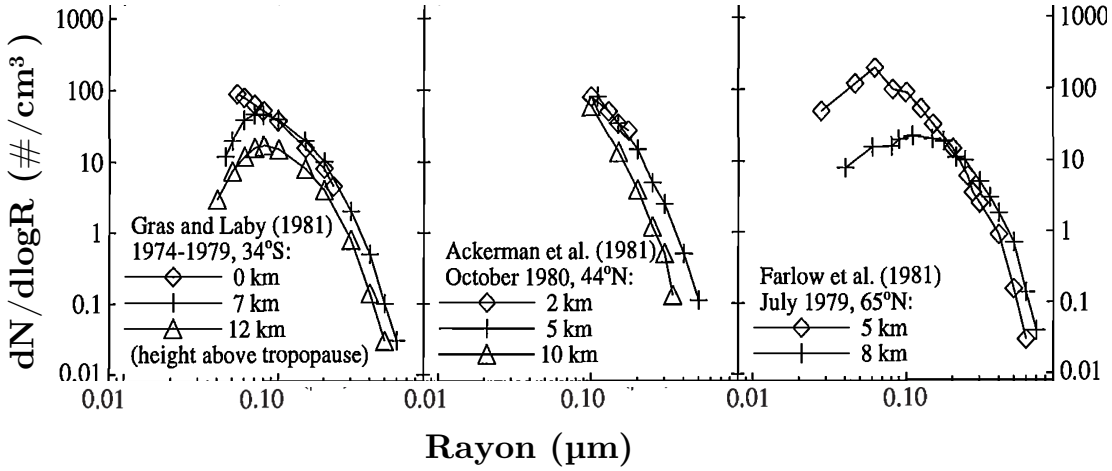


Figure III.35 Observations des concentrations et tailles des aérosols sulfatés à des latitudes moyennes au niveau de la tropopause et à des niveaux supérieurs (Mills, 1996)

Nous pouvons observer sur la Figure III.35, une tendance commune des différentes distributions en taille des aérosols sulfatés. Les concentrations maximales à la tropopause se situent entre quelques dizaines de particules par cm^3 et une centaine. Leur taille est centrée à environ 0,1 micromètres, en concordance avec les diamètres

des aérosols décrits par Steele et Hamill, (1981). Nous nous sommes basés sur les résultats de simulation de Deshler *et al.*, (2003) afin de déterminer plus précisément la distribution en taille caractéristique de ces particules sulfatées (Figure III.36).

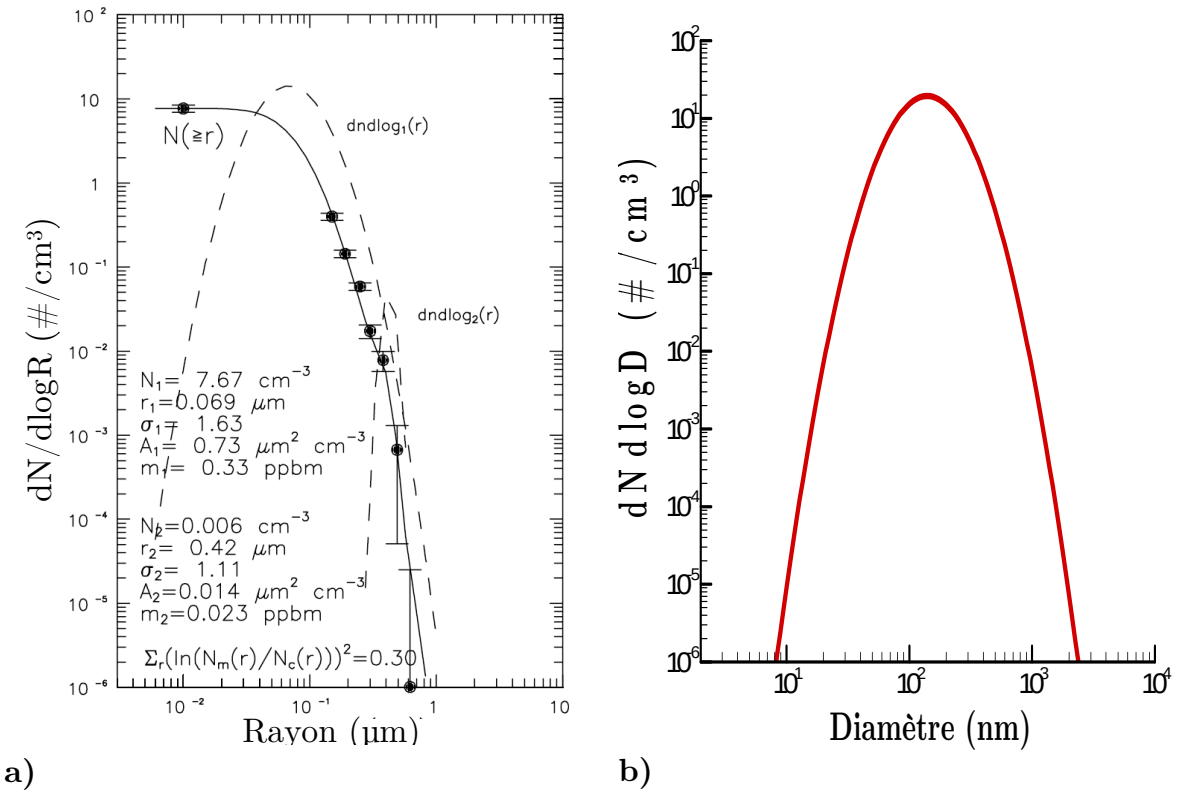


Figure III.36 Distributions en taille des aérosols sulfatés ambiants a) simulées par Deshler *et al.*, (2003) b) modélisée dans MoMiE

Nous avons pris en compte uniquement le premier mode de (Deshler *et al.*, 2003), en considérant le deuxième mode comme négligeable par rapport au premier mode, ce qui permet de se rapprocher des résultats des simulations de (Myhre *et al.*, 2004), qui utilise également une distribution logarithmique monomodale. La distribution en taille que nous avons utilisée est centrée à 140nm, avec des concentrations maximales d'environ une dizaine de particules par cm^3.

De façon analogue au cas des suies ambiantes, il nous a fallu déterminer la composition moyenne des aérosols sulfatés dans l'atmosphère. Turco *et al.*, (1979) estiment que la **fraction massique** d'acide sulfurique dans les aérosols stratosphériques varie entre 70 et 80%.

Nous avons déterminé une fraction volumique d'acide sulfurique telle que :

$$W = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{H_2SO_4} + m_{H_2O}} = \frac{\rho_{H_2SO_4} V_{H_2SO_4}}{\rho_{H_2SO_4} V_{H_2SO_4} + \rho_{H_2O} V_{H_2O}} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{H_2O} V_{H_2O}}{\rho_{H_2SO_4} V_{H_2SO_4}}} \qquad \text{Eq. III.20}$$

où W est la fraction massique, m, V et ρ les masses, volume et masse volumiques de l'acide sulfurique et de l'eau.
Ainsi,

$$\frac{V_{H_2O}}{V_{H_2SO_4}} = \frac{\rho_{H_2SO_4}}{\rho_{H_2O}} \times \left(\frac{1}{W} - 1\right) \qquad \text{Eq. III.21}$$

donc les aérosols sulfatés n'étant constitués que d'acide sulfurique et d'eau :

$$V_{H_2SO_4} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{H_2SO_4}}{\rho_{H_2O}} \times \left(\frac{1}{W} - 1\right)} \qquad \text{Eq. III.22}$$

La **fraction volumique** de l'acide sulfurique que nous avons obtenue est d'environ 60% pour une fraction massique d'environ 75%.

Ce sont donc des aérosols sulfatés constitués en volume de 60% d'acide sulfurique et 40% d'eau qui ont été intégrés dans le modèle lors de la dilution du panache. Cet apport de particules volatiles peut influencer la croissance de l'ensemble des aérosols dans le panache par coagulation et peut modifier la composition moyenne des aérosols secondaires formés dans le panache. Ceux-ci sont en général plus acides en amont de l'écoulement.
Nous avons reporté les distributions en taille intégrant l'effet des aérosols volatils ambiants sur la Figure III.37. Par souci de clarté, les distributions illustrées dans la figure ne comprennent que les particules volatiles et les hydrates, étant donné que l'influence de l'incorporation d'aérosols sulfatés atmosphériques sur les particules de suies et les cristaux de glace est très petite. En effet, les concentrations faibles d'aérosols sulfatés n'impactent que très peu les distributions en taille des aérosols dans le panache.

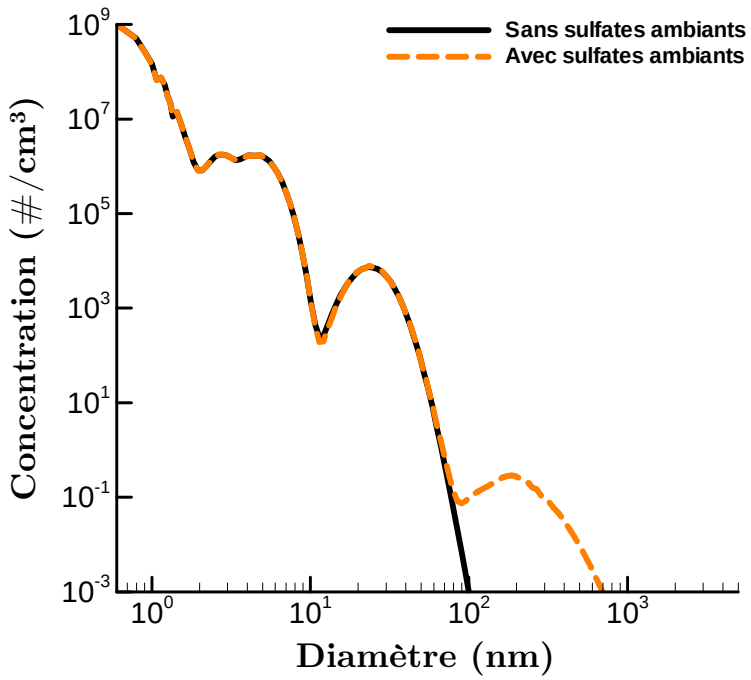


Figure III.37 Distributions en taille des particules volatiles et hydrates en tenant compte des aérosols sulfatés et gazeux ambiants (trait orange pointillés) ou non (trait noir continu) dans un panache d'avion à 0.5 seconde derrière les réacteurs (125 m)

Nous pouvons constater que cette prise en compte d'aérosols ambiants lors de la dilution favorise la formation d'un mode de particules volatiles, formé par les particules volatiles mixtes, centré sur des diamètres d'environ 200 nm. Compte tenu du diamètre de la distribution lognormale utilisée (140 nm), nous pouvons en déduire que les particules sulfatées entraînées dans le panache ont probablement bénéficié d'apport de matière condensable et ont sans doute participé au processus de coagulation. Toutefois, il faut noter que les concentrations des particules influencées par l'entraînement de ces aérosols ambiants sont faibles (un maximum de quelques particules par cm^3). Dans le cas simulé ici, soit celui du kérosène standard, l'influence des particules sulfatées ambiantes sur les aérosols présents dans le panache demeure limité.

III.E.3 Prise en compte des cristaux de glace ambiants

Il nous a paru non seulement intéressant, mais aussi indispensable de prendre en compte les cristaux de glace atmosphériques susceptibles d'être entraînés dans les panaches d'avion. En effet, au cours d'un vol, nombreux sont les passages à travers les nuages. La couverture moyenne de l'atmosphère représente entre 20 et 30% de la totalité de sa surface. Très souvent négligés dans les modèles simulant l'évolution des aérosols derrière les réacteurs, ils peuvent cependant jouer un rôle sur le

comportement des particules dans les panaches, et particulièrement sur les interactions avec les particules liquides.

Nous avons considéré dans cette étude des cristaux de glace caractéristiques des cirrus, nuages typiques de la haute troposphère, traversés par les avions. Nous nous sommes basés sur les travaux de Schröder *et al.*, (2000) sur les processus de transition entre les traînées de condensation et les cirrus afin de paramétrer les cristaux de glace dans le modèle. Pour cela, la distribution en taille des cristaux ambiants est séparée en deux modes (Figure III.38). Le premier mode correspond aux particules de brume dite sèche, constituées d'aérosols hydratés mais qui ne sont pas activés en tant que noyaux de condensation et dont leur taille ne dépasse pas quelques micromètres. Leur concentration varie généralement entre 3 et 8 particules/cm^3.

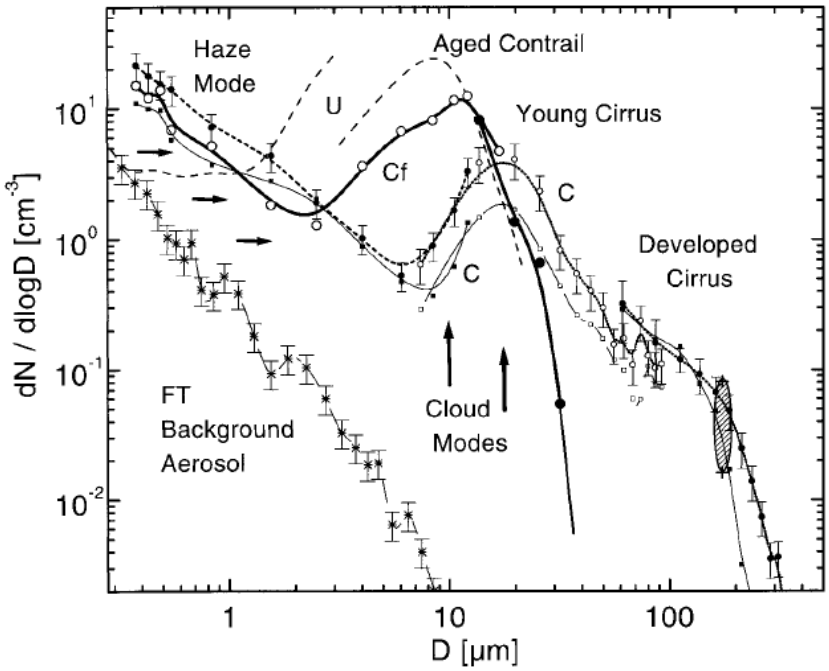


Figure III.38 Distribution en taille des particules de suie ambiantes modélisées dans le modèle MoMiE (Schröder *et al.*, 2000)

Le deuxième mode correspond aux cristaux de glace constituant le nuage. On observe alors un mode pour les cristaux dans un cirrus jeune (nommé « Cf » sur la Figure III.38) centré sur 10 µm, alors que pour un cirrus développé, les cristaux ont globalement doublé leur diamètre. Le deuxième mode voit par conséquent un décalage vers les plus grandes tailles de cristaux. La concentration des cristaux de glace dans un cirrus jeune est d'environ 3 à 5 cristaux/cm^3, soit environ le double par rapport à un cirrus développé (1 à 2 cristaux/cm^3). Quelque soit le nuage, on retrouve les deux modes cités. Ces deux modes sont séparés par un minimum local. Ce minimum local est caractérisé par une concentration de cristaux environ 10 fois plus faible que les concentrations les plus élevées.

Afin de simuler l'impact des cristaux ambiants sur le comportement des aérosols dans un panache d'avion, nous avons considéré une distribution en taille s'approchant de celle des cirrus, entre le cas d'un cirrus jeune et un cirrus développé. Ceci nous a amené à une distribution dont le premier mode est centré à 1 µm, avec une concentration d'environ 4 particules/cm^3, le deuxième représente les cristaux de 20 µm de diamètre avec une concentration maximale est de 3 cristaux/cm^3, comme cela est résumé dans la Figure III.39.

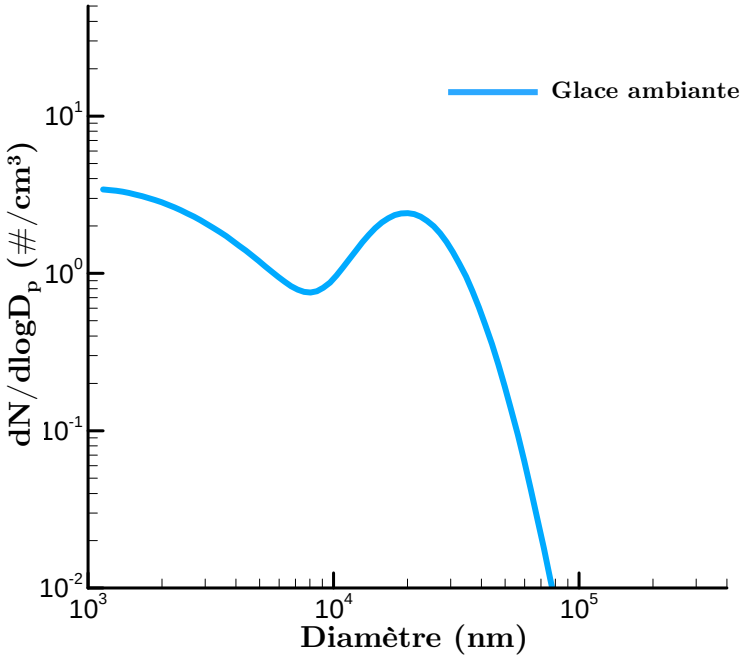


Figure III.39 Distribution en taille simulée des cristaux de glace ambiants caractéristiques des cirrus de la haute troposphère

Par ailleurs, la concentration des cristaux dans les traînées de condensation est beaucoup plus élevée que dans les cirrus, puisqu'elle est de l'ordre de 100 cristaux/cm^3 ou plus suivant l'âge du panache. De plus, la forme des cristaux est assimilable à des sphères avec des tailles qui se situent entre 1 et 10 µm. Ainsi, ces cristaux peuvent être distingués des cristaux des cirrus lorsque les deux coexistent (Schröder *et al.*, 2000).

Pour la composition des cristaux de glace, nous avons supposé qu'elle est intégralement constituée d'eau. Cette hypothèse se justifie par le fait que, même si les cristaux de glace peuvent être formés par voie hétérogène, le composant majeur qui se condense et domine la croissance des particules reste l'eau. Ainsi, pour des cristaux de tailles supérieures au micromètre, l'eau représente plus de 99% du volume de la particule.

Nous avons alors simulé le cas de l'entraînement des cristaux ambiants dans un panache d'avion alimenté par du kérosène Jet A1. Les distributions en taille des

aérosols obtenues à 125 m derrière le sillage de l'avion sont illustrées sur la Figure III.40.

Nous pouvons alors observer premièrement la modification de la distribution en taille de glace, contenant les cristaux entraînés dans le panache visibles à travers la création d'un nouveau mode centré sur des diamètres d'environ 20 micromètres (traits bleus pointillé et continu). De plus, le premier mode contenant majoritairement les cristaux de glace formés grâce aux émissions des réacteurs, est très légèrement décalé vers les plus petites tailles. Nous pouvons alors penser que l'apport de cristaux induit une compétition pour les espèces condensables et ainsi les cristaux de glace ne croissent pas autant que dans le cas où nous ne tenons pas compte de la glace atmosphérique.

Ensuite, une différence a été constatée sur les distributions en taille de suies. En effet, la prise en compte de cristaux additionnels pourrait inhiber la croissance des particules de suie par condensation des espèces solubles et ainsi entraver la congélation des suies.

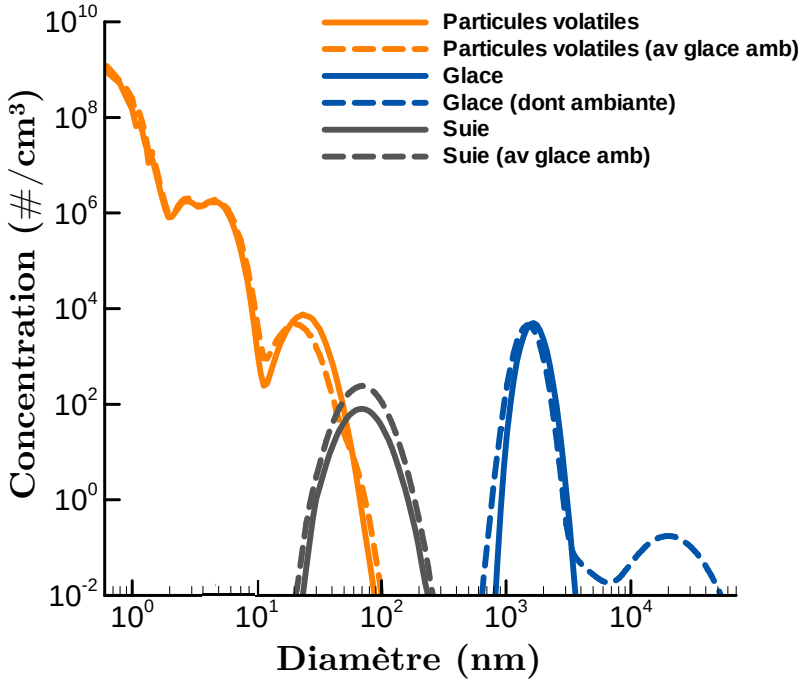


Figure III.40 Distributions en taille des particules volatiles et hydrates (orange), suies (gris) et glace (bleu) en prenant en compte les cristaux de glace ambiants (traits pointillés) ou non (traits continus) dans un panache d'avion à 0.5 seconde derrière les réacteurs (125 m)

Il est donc raisonnable de penser que la présence de ces cristaux de glace ambiants peut affecter le comportement des aérosols dans le panache d'avion ainsi que leur concentration d'où l'intérêt de les prendre en compte. De plus, la densité optique du panache pourrait s'en trouver perturbée (Poellot *et al.*, 1999; Schumann et Wirth, 2009).

Pour terminer cette partie, nous avons tracé les aérosols ambiants qui ont été pris en compte dans le modèle au cours de leur entraînement dans les panaches d'avions sur la Figure III.41. Nous observons les distributions en taille de chacun des aérosols intégrés : les suies ambiantes en noir, les aérosols sulfatés en rouge et les cristaux de glace atmosphériques en bleu.

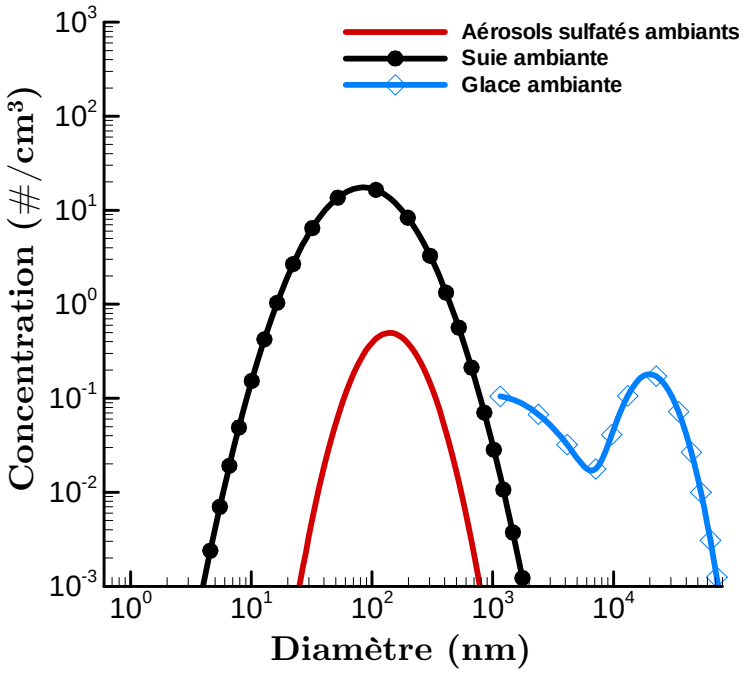


Figure III.41 Distributions en taille des particules ambiantes intégrées dans le modèle MoMiE. En noir, les suies ambiantes ; en rouge les aérosols sulfatés atmosphériques ; en bleu les cristaux de glace ambiants.

De plus, nous avons récapitulé dans le Tableau III.4, les paramètres permettant de simuler l'entraînement de ces aérosols et gaz ambiants dans les panaches d'avion au cours de la dilution dans le modèle MoMiE.

Composé		**Concentration (#/cm³)**		**Diamètre (nm)**		**Écart-type**		**Composition (% en volume)**
Suies mixtes		500		85		2		75% de H_2O 20% de H_2SO_4 4% de OM 1% de suie
Composés soufrés	Acide sulfurique (gaz)	1.10^{-11} (10ppt)		-		-		-
	Aérosols sulfatés	10		140		1,63		40% de H_2O 60% de H_2SO_4
Cristaux de glace (1er et 2ème modes)		4	3	1.10^3	20.10^3	2,5	1,5	100% de H_2O

Tableau III.4 Tableau récapitulatif des particules et gaz ambiants entraînés dans le panache pris en compte par le modèle MoMiE

Dans ce chapitre, nous avons pu détailler les diverses améliorations apportées au modèle MoMiE.
Nous avons souligné comment les difficultés rencontrées dans des conditions de sur-saturation ont été surmontées afin de pouvoir effectuer des simulations dans toutes les conditions typiques de vols d'avions.
De plus, les composés organiques ont été intégrés dans des processus microphysiques de manière plus précise, en définissant des familles grâce aux propriétés des composés étudiés, et en incluant l'influence sur les paramètres thermodynamiques des mélanges comme l'activité ou la tension superficielle. Par ailleurs, lors de l'identification d'une famille de composés organiques insolubles, une compétition entre la condensation d'espèces solubles et insolubles sur les suies a été établie.
Par ailleurs, l'activation des suies a été étudiée et ajoutée au modèle dont la dernière version supposait que toutes les suies étaient initialement activées. Des conséquences sont alors attendues sur la condensation des espèces volatiles et sur la formation de glace.
La morphologie des agrégats de suies et son influence potentielle au cours des interactions a aussi été analysée. Les particules de suie ont été considérées comme étant sphériques, après avoir évalué l'influence de la structure des agrégats, des possibles effondrements de celle-ci et des nombreuses incertitudes entourant encore ce domaine.
Ensuite, la voie de nucléation homogène de glace a été réintroduite dans MoMiE, alors qu'elle avait été désactivée, par souci de simplicité et en raison de difficultés de prise en compte. La nucléation homogène, bien qu'encore soumise à de nombreuses questions, peut sans doute voir son rôle augmenter en termes de formation de traînées de condensation dans le cadre d'une réduction du nombre de suies émises par les moteurs.
Enfin, les aérosols ambiants pouvant jouer un rôle dans l'évolution des particules dans les panaches d'avions ont été intégrés dans le modèle.
Ainsi, dans le chapitre suivant, le modèle MoMiE révisé est utilisé lors des simulations, en particulier pour le cas des carburants alternatifs.

Chapitre IV

Application aux carburants alternatifs pour l'aviation

IV.A Les carburants alternatifs dans l'aviation 137
IV.A.1 Qu'est-ce qu'un carburant alternatif ? 137
IV.A.2 Les émissions d'un carburant alternatif 150
IV.B Influence des émissions issues des nouveaux carburants 164
IV.B.1 En vol 166
IV.B.2 Au sol 175

Ce quatrième chapitre s'articule autour de deux parties.
La première a pour objectif principal de définir et décrire les carburants alternatifs utilisés dans l'aviation ou susceptibles de l'être dans un futur proche, puis de montrer l'influence de leur utilisation sur les caractéristiques et les propriétés des espèces gazeuses et particulaires dans le champ proche de l'avion. Pour cela, nous détaillerons les émissions de ces espèces spécifiques issues de la combustion de ces carburants de nouvelle génération.
La deuxième partie consiste à appliquer le modèle MoMiE développé dans le chapitre précédent aux carburants alternatifs. Nous distinguons alors deux cas d'études, une situation correspondant aux phases de croisière des vols et une autre caractérisant la phase de roulage au sol. Le premier cas révèle l'influence potentielle de l'incorporation de carburants alternatifs sur le bilan radiatif de l'atmosphère. Nous simulons l'évolution des aérosols dans les sillages d'avions lors de l'utilisation de trois types de carburants distincts afin de mettre en évidence les modifications induites par l'incorporation de nouveaux combustibles. L'importance que peuvent avoir les aérosols ambiants au cours de la dilution du panache d'avion, notamment lors de l'utilisation de ce genre de combustible y est également soulignée.
Les simulations et comparaisons effectuées dans le deuxième cas sont plutôt focalisées sur la dégradation locale de la qualité de l'air avec des études au sol.

IV.A Les carburants alternatifs dans l'aviation

Le secteur des transports nécessite de grandes quantités d'énergie issues actuellement majoritairement de la combustion de produits pétroliers. Cette source énergétique est d'une part non renouvelable, et d'autre part très polluante, avec en particulier une incidence climatique due à une fraction importante des émissions constituée de gaz à effet de serre. Dans le but de réduire l'impact de ces émissions sur l'environnement et d'assurer progressivement une indépendance énergétique stratégique, de nombreux pays incorporent des carburants et des énergies alternatifs dans le secteur des transports. Ainsi, des progrès substantiels ont d'ores et déjà été réalisés, en particulier dans le secteur automobile, avec l'introduction de bio gazoles ou biodiesels, de gaz naturel véhicule (GNV), de bio-éthanol (E-10) ou même par la mise sur le marché de véhicules hybrides et électriques.
Naturellement, pour des raisons de rentabilité, de protection de l'environnement et de taxation sur les émissions, le secteur aéronautique suit les tendances visant à réduire les émissions polluantes, aussi bien au niveau technologique, en améliorant encore davantage l'efficacité des turbo-réacteurs et les performances aérodynamiques des appareils, que par l'utilisation grandissante de ces nouveaux carburants. Contribuant aujourd'hui à environ 8% de la consommation annuelle globale de pétrole (IFP Energies nouvelles), le transport aérien est en croissance d'environ 5% par an depuis les années 80, ce qui génère une demande en carburant toujours en augmentation. De plus, l'aviation émet entre 2 et 3% des émissions mondiales de dioxyde de carbone (CO_2), gaz de référence jouant un rôle majeur dans l'effet de serre. Cependant les émissions de polluants issues de l'aéronautique sont particulières dans le sens où leur localisation se situe essentiellement entre la haute troposphère et la basse stratosphère, ce qui génère des impacts spécifiques et différents des autres émissions anthropiques de polluants au sol.
L'introduction de nouveaux combustibles dans le secteur aéronautique, provenant de sources variées et ayant un impact moins important sur l'environnement devient désormais primordiale pour un développement durable.

IV.A.1 Qu'est-ce qu'un carburant alternatif ?

Afin de répondre à la demande croissante de carburants et de réduire les émissions lors de leur combustion, divers carburants sont constamment élaborés et testés. Dans le domaine de l'aviation, un carburant alternatif doit être capable de se substituer au kérosène classique. De plus, les critères majeurs dans la fabrication de ces nouveaux

combustibles consistent à ne pas générer de pollution environnementale ni de contraintes excessives pour les sociétés.

Les carburants alternatifs peuvent être issus de matières premières fossiles (gaz naturel, charbons) ou de la biomasse (agricole ou non) auquel cas ils sont appelés bio-carburants.
Les cycles de vie des gaz à effet de serre (GES) sont analysés depuis les sources (puits de pétroles ou espaces agricoles selon le type de matière première utilisée), jusqu'aux panaches d'avion (en sortie des réacteurs), en passant par les différentes phases de production et transport des combustibles. Une réduction du cycle de vie des gaz à effet de serre et notamment du CO_2 constitue l'un des arguments forts de l'utilisation de bio-carburants alternatifs. En effet, les combustibles issus de ressources renouvelables doivent permettre de réduire les émissions de GES, non seulement lors de leur combustion mais aussi de leur extraction et de leur production (Stratton *et al.*, 2010). De plus, les biocarburants sont des combustibles dits « bas carbone », car le carbone émis lors de leur combustion participe au cycle « actuel » du carbone. Le bilan CO_2 de la croissance de la plante et de sa combustion est nul. Ces carburants sont opposés aux carburants classiques provenant de sources fossiles qui rejettent dans l'atmosphère un carbone qui était séquestré dans les sols et donc qui ne participait plus au cycle du carbone.
Actuellement, sont élaborés les carburants alternatifs de deuxième génération, qui respectent des critères additionnels par rapport à ceux de première génération :

- leur production ne doit pas entrer en compétition avec les ressources alimentaires : d'une part, les matières premières impliquées dans la production de ce type de carburants ne doivent pas être comestibles, et d'autre part, la culture de ces matières premières ne doit pas empiéter sur les cultures agro-alimentaires ;
- du point de vue de l'aménagement du territoire et de l'occupation des sols, la biomasse destinée à produire des carburants de deuxième génération doit être capable de croître dans des conditions arides ;
- ces cultures ne doivent pas contribuer à la déforestation ;
- la culture de cette biomasse ne doit nécessiter qu'une consommation d'eau réduite afin de ne pas puiser dans les ressources d'eau destinées aux populations (Rahmes *et al.*, 2009, ATAG).

Ainsi, les carburants de deuxième génération envisagés pour le remplacement progressif du kérosène standard sont soumis à un ensemble de contraintes (Figure IV.1). L'équilibre – bilan entre tous ces paramètres permet de déterminer si un carburant alternatif est viable et durable ou non.

De plus, le déploiement des nouveaux combustibles, harmonisés pour une utilisation à l'échelle mondiale, est soumis aux contraintes spécifiques de l'aéronautique en matière de sécurité, de logistique et de spécifications techniques.

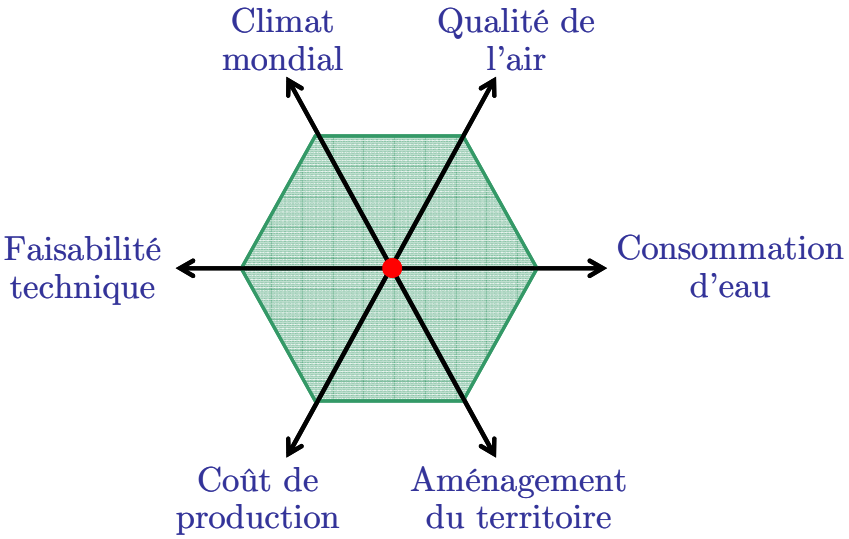


Figure IV.1 Facteurs déterminants lors de l'élaboration de carburants alternatifs

A court et moyen terme, ces nouveaux combustibles compatibles avec les infrastructures existantes sont privilégiés. Ainsi, ils doivent être compatibles avec l'ensemble du matériel (transport et distribution), et avec évidemment les moteurs existants (DeWitt *et al.*, 2008). Ces types de carburants prêts à l'emploi (« drop-in ») peuvent également être mélangés aux kérosènes conventionnels sans en altérer les propriétés majeures requises. En effet, ces combustibles doivent conserver leurs propriétés sur des gammes de température et de pression très larges :

- pour des altitudes de vol élevées, les températures peuvent atteindre les -60°C et des pressions entre 150 et 200 hPa,
- au sol, lors du stationnement sur les tarmacs (aires réservées aux avions dans les aéroports), la température peut atteindre une cinquantaine de degrés Celsius à une pression de 1000 hPa.

Par ailleurs, ils doivent également tenir les spécifications liées notamment à la tenue de flamme et au réallumage en vol.
Enfin, les carburants alternatifs doivent être produits en quantités suffisantes pour permettre leur utilisation globale tout en étant économiquement viable afin qu'une distribution à l'échelle industrielle soit possible.

Les carburants privilégiés actuellement pour se substituer au Jet A1 standard répondent donc à l'ensemble de ces critères. Des travaux sont en cours sur l'élaboration de kérosène alternatif à partir d'éthanol provenant de la fermentation des sucres ou encore issus de la pyrolyse rapide de la biomasse. Cependant, pour des

raisons de sécurité aéronautique, de rendement énergétique et d'incompatibilité avec les infrastructures en place, les carburants oxygénés constitués d'alcools ne peuvent pas encore être considérés comme substituts potentiels (Hileman *et al.*, 2009). Les meilleurs candidats sont donc les carburants issus du procédé de Fischer-Tropsch ou encore les carburants hydrotraités renouvelables, comme par exemple les huiles végétales hydrogénées.

IV.A.1.1 Carburants alternatifs « Fischer-Tropsch »

Il existe plusieurs types de **carburants alternatifs issus du procédé de Fischer-Tropsch** (FT), qui se distinguent en fonction des matières premières utilisées pour leur fabrication. Ainsi, on désigne par « GtL » (« Gas to Liquid ») les carburants issus du gaz naturel, par « CtL » (« Coal to Liquid ») ceux provenant de la transformation du charbon, par BtL (« Biomass to Liquid ») ceux qui proviennent de la biomasse, par CBtL (« Coal – Biomass to Liquid ») ceux résultant d'un mélange de biomasse et de charbon. Les carburants désignés par l'abréviation XtL regroupent l'ensemble des combustibles cités.

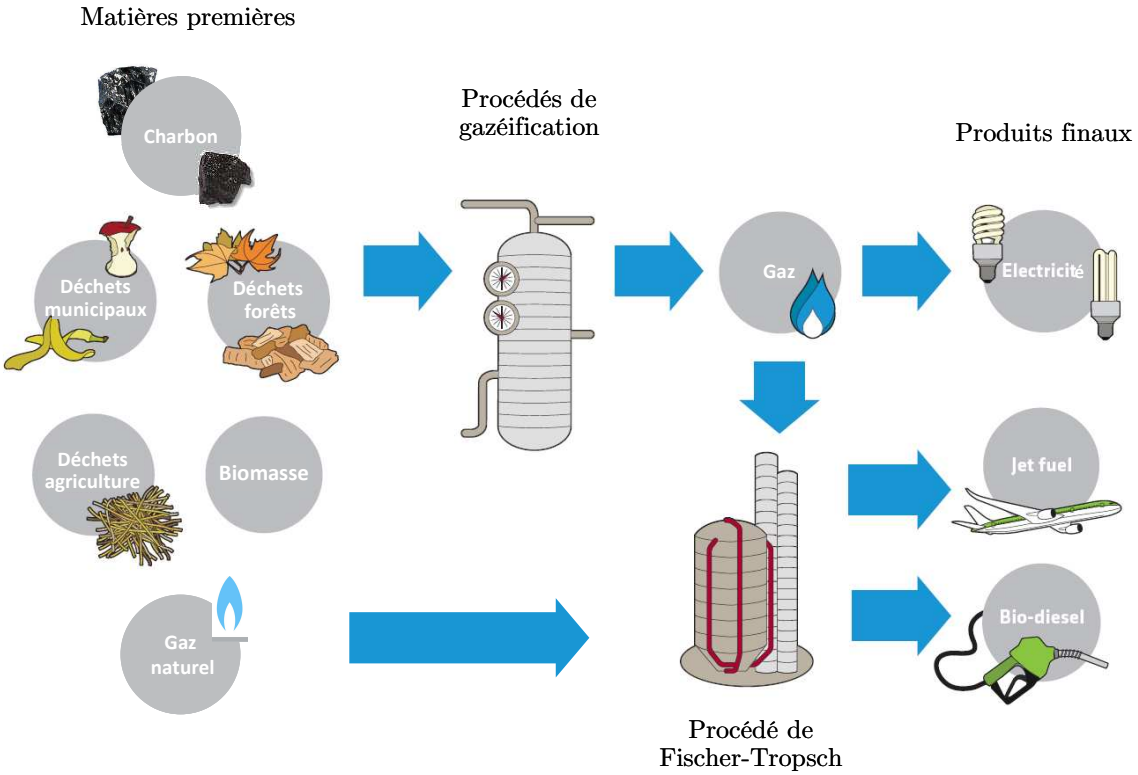


Figure IV.2 Etapes de l'élaboration de carburants alternatifs par le procédé de Fischer-Tropsch à partir de charbon (CtL), biomasse (BtL) et gaz naturel (GtL)

Pour les carburants issus du procédé Fischer-Tropsch (FT) utilisant comme matière première le charbon ou la biomasse, les étapes de la fabrication du kérosène de synthèse sont communes et détaillées sur la Figure III.24.
Pour les voies CtL et BtL, une étape de gazéification précédant la synthèse d'hydrocarbures est nécessaire. Celle-ci convertit la matière carbonée / organique en un gaz de synthèse constitué de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H_2).
Ensuite à partir du gaz de synthèse obtenu ou du gaz naturel pour les GtL, le procédé Fischer-Tropsch est appliqué. Ce procédé chimique permet la conversion de monoxyde de carbone et d'hydrogène gazeux en hydrocarbures liquides. Les réactions chimiques impliquées lors de la formation d'alcanes peuvent s'écrire sous la forme :

$$(2n+1)\ H_2 + n\ CO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + n\ H_2O \qquad \text{R. IV.1}$$

Peuvent s'ensuivre des réactions d'isomérisation qui induisent la formation de nombreux types de composés organiques. Ainsi, la composition en hydrocarbures est différente pour des combustibles alternatifs, par rapport à celle des kérosènes standards, tels que le Jet A1 ou le JP-8 comme le montre la Figure IV.3.

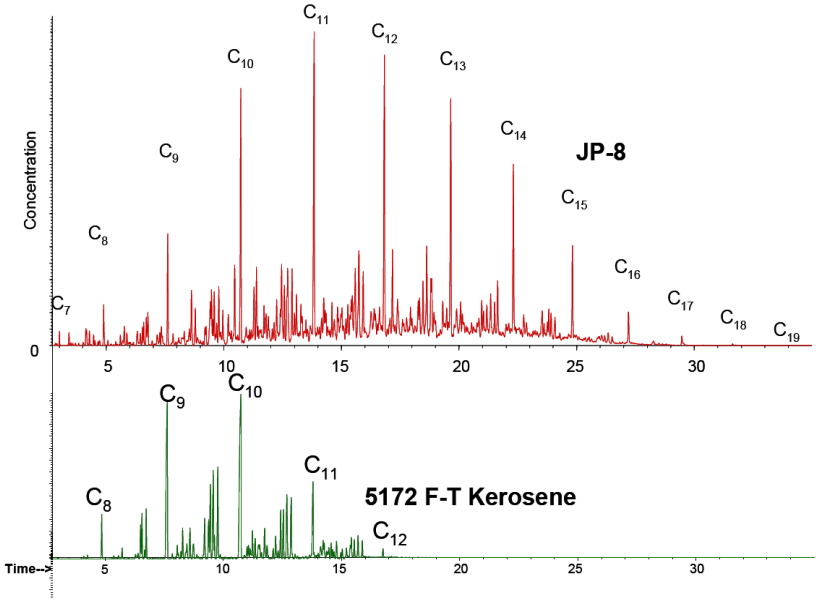


Figure IV.3 Composition en hydrocarbures pour un kérosène standard (rouge) et un carburant alternatif Fischer-Tropsch GtL (vert), AAFEX

Dans l'exemple de la Figure IV.3 illustrant la composition de carburants, celui élaboré par le procédé Fischer-Tropsch à partir de gaz naturel (vert), est constitué de chaînes hydrocarbonées plus courtes que le kérosène classique (rouge).

Notons également que les carburants élaborés par Fischer-Tropsch sont dépourvus de soufre. Par conséquent, qu'ils soient utilisés seuls ou mélangés au kérosène, cela devrait conduire à d'importantes réductions des émissions soufrées.

IV.A.1.2 Carburants hydrogénés renouvelables

Les carburants issus d'huiles végétales hydrogénées, dits carburants HR ou HRJ (« hydrotreated renewable jet ») ou encore HVO (hydrotreated vegetal oil) sont tous issus de la biomasse et sont donc tous des biocarburants. Les sources de biomasses sont variées: des plantes de type lignocellulose ou plantes oléagineuses (par exemple, la cameline), ou encore des micro-algues. Les huiles hydrogénées peuvent également provenir de graines riches en huile comme le jatropha. Ces trois ressources durables (cameline, algues et jatropha) sont actuellement les plus utilisées dans l'élaboration des nouveaux bio-combustibles (Figure IV.4).

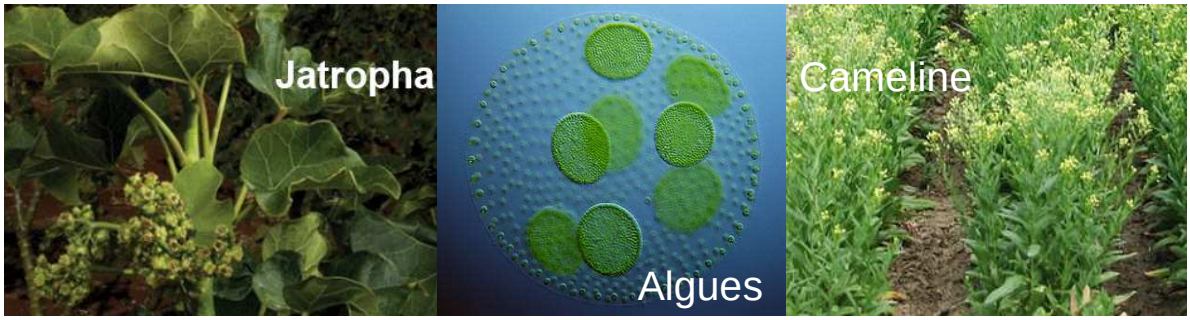


Figure IV.4 Biomasse variée servant de matière première dans la fabrication de biocarburants

Les procédés d'obtention d'huile végétale hydrogénée comprennent plusieurs étapes. Les matières premières naturelles sont tout d'abord broyées et pressées afin d'en extraire l'huile. Notons que lors du broyage, des déchets solides en résultent. Ces déchets peuvent eux aussi servir soit de combustible pour le chauffage (en particulier les résidus de jatropha) soit comme fertilisants (en particulier les résidus des micro-algues) ou encore pour l'alimentation d'animaux (par exemple la farine de cameline).
L'huile extraite, composée de triglycérides, est ensuite raffinée de façon similaire à celle pour le pétrole conventionnel. Ces différentes étapes sont résumées dans la Figure IV.5. Il est intéressant de noter que les carburants hydrogénés renouvelables peuvent aussi être fabriqués à partir de graisses animales, également constituées de triglycérides.

Lors du raffinage, dans un premier temps, les atomes d'oxygène des molécules de triglycérides sont dissociés et séparés des composés organiques par un procédé d'hydrodéoxygénation (Choudhary et Phillips, 2011):

$$C_nH_{(2n+1)}\,COOH + 3\,H_2 \rightarrow C_{(n+1)}H_{(2n+4)} + 2\,H_2O \qquad \text{R. IV.2}$$

Au cours de cette étape, les molécules d'acide gras (constituant les triglycérides) sont alors transformées en composés paraffiniques. Les acides oléiques ou linoléiques

produits en grande quantité dans les huiles extraites de la biomasse vont ainsi former majoritairement des paraffines à 18 carbones.

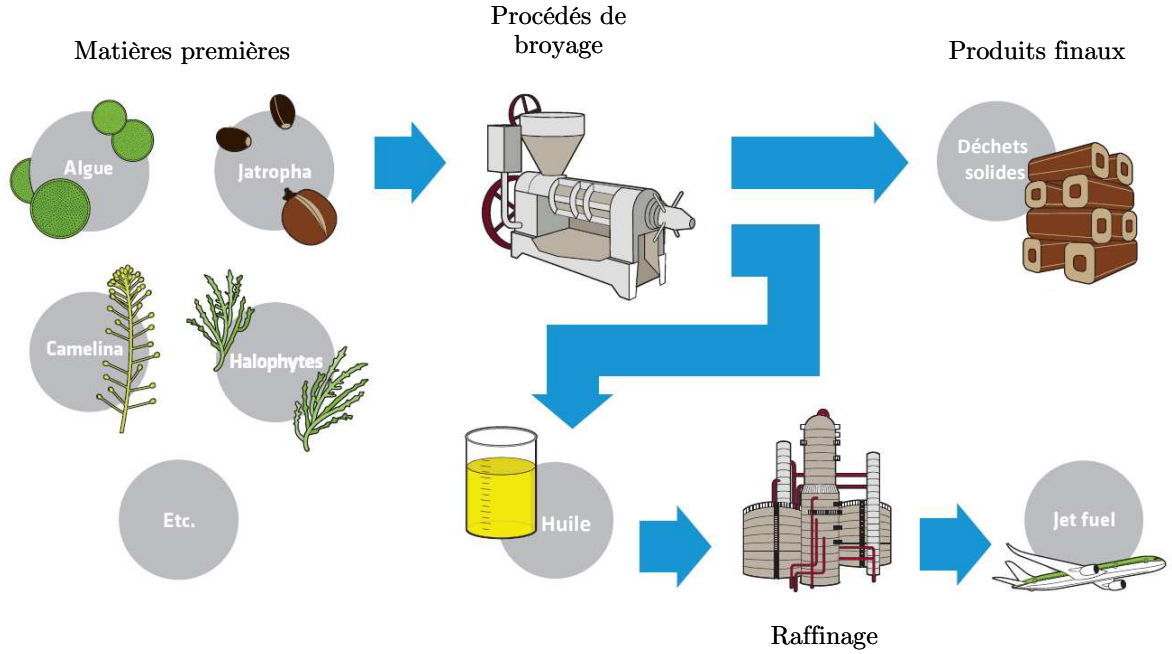


Figure IV.5 Etapes de l'élaboration de carburants renouvelables hydrogénés, (ATAG)

Dans un second temps, ces molécules sont d'abord réarrangées à travers des processus d'isomérisation. Ensuite, une étape d'hydrocraquage consistant en l'application d'une forte pression d'hydrogène permet d'obtenir des chaînes carbonées répondant aux spécificités des carburants aéronautiques. Ainsi, le produit obtenu est un carburant composé de chaînes hydrocarbonées plus courtes, comme par exemple des chaînes de 12 ou 13 carbones (Stratton *et al.*, 2010):

$$C_{18}H_{38} + H_2 \rightarrow C_{12}H_{26} + C_6H_{14} \qquad \text{R. IV.3}$$
$$C_{18}H_{38} + H_2 \rightarrow C_{13}H_{28} + C_5H_{12} \qquad \text{R. IV.4}$$

Les composés plus légers constituent le naphta léger, qui sert principalement pour d'autres types d'essence ou de dissolvants.

IV.A.1.3 Intégration progressive des carburants alternatifs dans l'aviation

Etant donné les stocks limités en pétrole, la raréfaction des carburants fossiles et donc l'augmentation de leur coût sont inéluctables. Parallèlement, les études et les améliorations concernant l'élaboration de carburants alternatifs renouvelables pourront induire à terme une plus grande disponibilité de ce type de combustible. En effet, à l'heure actuelle, 85% du prix des biocarburants est dû à la culture et au

traitement de la biomasse. Les progrès technologiques et la culture à des échelles plus vastes, devraient permettre d'abaisser les coûts et donc les prix de ces biocarburants. A ce jour, le coût de production des biokérosènes reste néanmoins encore supérieur à celui des kérosènes classiques (rapport d'environ 2) comme l'illustre le graphique de la Figure IV.6 : les coûts de production des carburants alternatifs sont estimés dans un intervalle délimité par les flèches bleues pour les combustibles hydrogénés renouvelables (HRJ) et par les flèches vertes pour les carburants issus du procédé de Fischer-Tropsch utilisant la biomasse (BtL). Malgré les variations du prix du pétrole, on peut estimer que les carburants alternatifs seront à des prix compétitifs par rapport aux kérosènes classiques vers 2025. De plus, depuis l'entrée en vigueur en janvier 2012 d'un système européen de « bourse du carbone » pour le secteur aéronautique, des coûts additionnels liés aux émissions de CO_2 sont à rajouter au coût de production du kérosène (courbe en rouge sur la Figure IV.6).

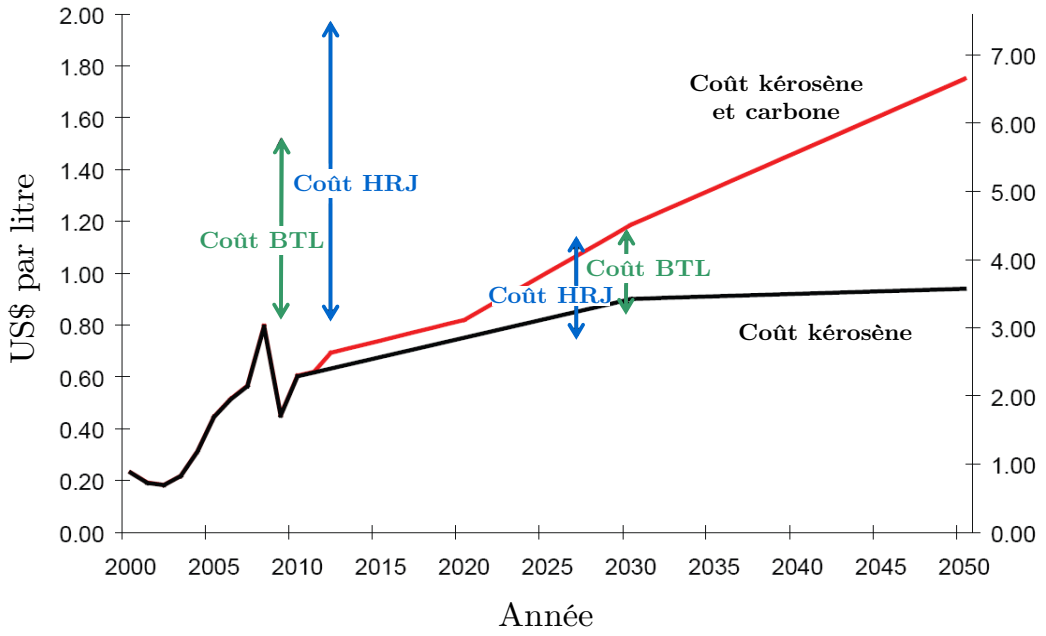


Figure IV.6 Comparaison du coût de production des différents types de carburants (BtL, HRJ et kérosène) et projection à l'horizon de 2050 (IATA 2009)

Ce système pourrait entraîner d'autres mesures gouvernementales similaires à l'échelle mondiale dans un futur proche. D'autres politiques pourraient également réduire les taxes sur les carburants dits « bas carbone », c'est-à-dire produits à partir de carbone renouvelable, afin d'inciter d'avantage leur utilisation et leur production.

Le défi principal réside alors dans les cultures à grande échelle de cette biomasse. Ainsi, il faut prévoir de vastes surfaces pour leur culture, même si la diversité de sources de biomasse impliquée dans la fabrication de carburants de dernière génération est très importante. C'est d'ailleurs le mélange et la multiplicité des

sources qui est considérée comme un facteur important de durabilité des biocarburants. Un autre avantage à noter réside dans la répartition au niveau mondial des cultures de biomasse destinées à ces nouveaux combustibles (Figure IV.7). En effet, les ressources requises dans l'élaboration de carburants alternatifs de deuxième génération sont capables de pousser dans des conditions assez rudes, ainsi elles peuvent être cultivées dans de nombreuses zones encore peu exploitées actuellement.

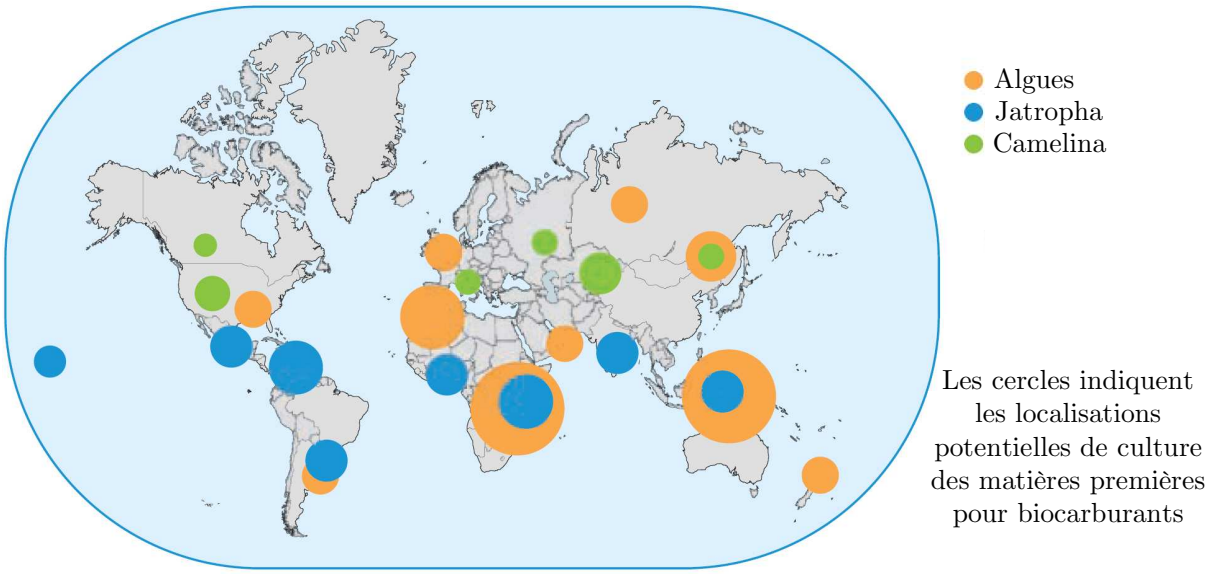


Figure IV.7 Localisation potentielle des trois matières premières prépondérantes dans l'élaboration de biocarburants pour l'aviation (ATAG)

Le jatropha par exemple, peut être cultivé en bordure des terres agricoles et peut servir de barrière naturelle délimitant les autres cultures. Ces plantes peuvent également croître sur des terres à l'abandon où d'autres cultures ne pourraient être envisagées.
Le cas des micro-algues présente de nombreux avantages également car elles peuvent se multiplier très rapidement grâce à la photosynthèse dans la plupart des étendues d'eau, que ce soit de l'eau de mer ou dans des lacs. De plus, il est possible d'accélérer encore leur croissance dans des incubateurs d'algues ou des bassins particuliers, où la disponibilité en CO_2 et en lumière est plus importante.
D'autres études sont en cours de développement sur des carburants alternatifs issus de bactéries, de levures, ou encore de différentes catgéories de déchets.

Un certain nombre de voies ont été explorées pour l'élaboration de nouveaux combustibles dans le secteur aéronautique, une liste non exhaustive est détaillée (Tableau IV.1). Les principales voies apportant des avantages environnementaux sont les biocarburants utilisant le procédé de Fischer-Tropsch et les carburants hydrogénés renouvelables. Ces deux voies de fabrication de carburants alternatifs permettent de

produire un kérosène constitué majoritairement de paraffines. Ce type de combustible est également appelé SPK, soit kérosène synthétique paraffinique.

Source	Matière première	Extraction	Traitement	Produit final
Pétrole	Pétrole brut	Extraction de pétrole	Raffinage de pétrole	Kérosène
	Pétrole brut	Extraction de pétrole	Raffinage de pétrole	Kérosène désulfuré
	Sables bitumeux	Minage de bitume	Raffinage de pétrole de synthèse	Kérosène
	Schistes bitumeux	Conversion in situ	Raffinage de schistes	Kérosène
Gaz naturel	Gaz naturel	Extraction de gaz naturel	Gazéification, procédé de Fischer-Tropsch	Carburant FT (GTL)
Charbon	Charbon	Minage de charbon	Gazéification, procédé de Fischer-Tropsch	Carburant FT (CTL)
Charbon et biomasse	Charbon et biomasse	Minage de charbon et culture de biomasse	Gazéification, procédé de Fischer-Tropsch	Carburant FT (CBTL)
Biomasse	Biomasse	Culture de biomasse	Gazéification, procédé de Fischer-Tropsch	Carburant FT (BTL)
	Huile de cameline	Culture et extraction de l'huile	Hydrotraitement	Carburant Hydrotraité Renouvelable (HR)
	Huile de palme	Culture et extraction de l'huile	Hydrotraitement	Carburant HR
	Huile de colza	Culture et extraction de l'huile	Hydrotraitement	Carburant HR
	Huile d'algues	Culture et extraction de l'huile	Hydrotraitement	Carburant HR
	Huile de jatropha	Culture et extraction de l'huile	Hydrotraitement	Carburant HR
	Huile de salicorne	Culture et extraction de huile de	Gazéification, procédé de Fischer-Tropsch, Hydrotraitement	Carburant FT et carburant HR

Tableau IV.1 Les différentes voies étudiées pour l'élaboration de carburants alternatifs «drop-in »

Le carburant obtenu doit garder des spécificités communes avec le kérosène : le pouvoir calorifique du carburant, soit l'énergie dégagée par unité de masse du combustible brûlé, est plus ou moins constant. Cependant des différences sont à noter (Tableau IV.2) : par dilution, la teneur en soufre des ces carburants alternatifs décroît jusqu'à devenir quasi nulle, et la teneur en composés aromatiques est également très fortement diminuée.

Propriété	JP-8	Blend	Synthétique
Viscosité (cSt)	1,38	1,14	0,96
Densité	0,8050	0,7734	0,7377
Pouvoir calorifique (Btu/lb)	18 533	18 735	18 960
Masse hydrogène (%)	13,95	14,78	15,71
Contamination particulaire (mg/L)	0,71	0,21	0,11
Teneur en soufre (%)	0,123	0,065	0,003
Teneur en aromatiques (%)	19	10,1	0,17

Tableau IV.2 Propriétés des carburants. JP-8 : un kérosène standard, Blend : un mélange à 50% et Synthétique : un carburant alternatif type Fischer Tropsch, (source des données : CAAF 2009)

De nombreux essais ont été effectués depuis 2008 en incorporant des carburants alternatifs au kérosène classique (Tableau IV.3). Ainsi, les constructeurs aéronautiques (comme Airbus ou Boeing), les motoristes (comme Rolls Royce ou GE aviation) et les compagnies pétrolières (comme Shell) ont collaboré à ces recherches et ces essais. La proportion des différents carburants alternatifs dans les mélanges de combustibles utilisés est indiquée dans la dernière colonne du tableau.

Suite au succès des vols d'essais et aux tests sur les carburants, la certification de ceux-ci a pu être obtenue. Le 1er septembre 2009, la Société Américaine des Essais et Matériaux (ASTM) a approuvé la spécification du premier carburant semi synthétique pour l'aviation.
Désormais, les carburants Fischer-Tropsch issu de charbon, de gaz naturel ou de biomasse (FT-SPK) mélangés à du kérosène Jet A1 jusqu'à 50% sont certifiés pour les vols depuis 2009. Plus récemment, en 2011, les carburants hydrogénés renouvelables (Bio-SPK) ont suivi le même cheminement et sont également certifiés pour être incorporés dans les carburéacteurs.

Entreprise	Aéronef	Partenaires	Date	Carburant
AIRBUS	A380	Airbus, Rolls Royce, Shell	01/02/2008	GtL (50%)
Virgin atlantic	B747-400	Boeing, GE Aviation	23/02/2008	Noix de coco et Babassu (20%)
AIR NEW ZEALAND	B747-400	Boeing, Rolls Royce	30/12/2008	Jatropha (50%)
Continental Airlines	B737-800	Boeing, GE Aviation, CFM, Honeywell UOP	07/01/2009	Algue et Jatropha (50%)
JAL JAPAN AIRLINES	B747-300	Boeing, Pratt & Whitney, Honeywell UOP	30/01/2009	Camelina, Jatropha et Algues (50%)
QATAR AIRWAYS	A340-600	Airbus, Shell	12/10/2009	GtL (50%)
KLM	B747-400	GE, Honeywell	23/11/2009	Camelina (50%)
UNITED	A319	Rentech	30/04/2010	GtL (40%)
TAM	A320	Airbus, CFM	23/11/2010	Jatropha (50%)
interjet	A320	CFM, Safran, EADS, Airbus, Honewell	01/04/2011	Jatropha (27%)
Honeywell	G450	Rolls Royce, Gulf stream	18/06/2011	Camelina (50%)
BOEING	B747-8F	GE, Honeywell	20/06/2011	Camelina (15%)
AIR CHINA	B747-400	Boeing, PetroChina, Pratt & Whitney, Honeywell UOP	28/10/2011	Jatropha (50%)
Azul	E190	Embraer, Amyris, GE Aviation	1er semestre 2012	Canne à sucre
ETIHAD AIRWAYS	300ER	Boeing	24/01/2012	Huile de cuisson recyclée
ANA	787	Boeing	17/04/2012	Huile de cuisson recyclée

Tableau IV.3 Essais incorporant du carburant alternatif au kérosène (Entreprise menant l'essai, type d'aéronef, collaborateurs, date de l'essai, apport de carburants alternatifs en % dans le mélange, ATAG)

Par la suite, de plus en plus de compagnies aériennes intègrent des carburants alternatifs dans certains de leurs vols réguliers. Une liste non exhaustive qui montre effectivement leur utilisation au quotidien est donnée dans le Tableau IV.4. On peut y voir apparaître les diverses compagnies aériennes qui utilisent des carburants alternatifs dans leurs vols, les différents types d'aéronefs impliqués, les lignes aériennes concernées, les dates des premiers vols de ce type, les matières premières utilisées et les pourcentages de carburants alternatifs incorporés dans le combustible.

Compagnie aérienne	Aéronef	Vol	Date	Matières premières	Carburant
KLM	B737	Amsterdam – Paris	22/06/2011	Huile de cuisson recyclée (SkyNRG)	Mélange 50% (200 vols)
Lufthansa	A321	Hambourg – Francfort	15/07/2011	Mélange biomasse (Neste Oil)	Mélange 50% (6 mois)
FINNAIR	A321	Amsterdam – Helsinki	18/07/2011	Huile de cuisson recyclée (SkyNRG)	Mélange 50%
interjet	A320	Mexico – Tuxtla Gutierrez	21/07/2011	Jatropha (ASA)	Mélange 27%
AEROMEXICO	B777	Mexico – Madrid	01/08/2011	Jatropha (ASA)	Mélange 30%
IBERIA	A320	Madrid – Barcelona	03/11/2011	Cameline (ASA)	Mélange 25%
Thomson Airways	B757	Birmingham – Arrecife	06/11/2011	Huile de cuisson recyclée (SkyNRG)	Mélange 50% (6 semaines)
AIRFRANCE	A321	Toulouse – Paris	13/11/2011	Huile de cuisson recyclée (SkyNRG)	Mélange 50%
UNITED	B737-800	Houston – Chicago	07/11/2011	Algues (Solazyme)	Mélange 40%
Alaska Airlines	B737s & Q400s	Seattle – Portland & S. – Washington	09/11/2011	Huile de cuisson recyclée (SkyNRG)	Mélange 20% (75 vols)
THAI	B777-200	Bangkok – Chiang Mai	22/12/2011	Huile de cuisson recyclée (SkyNRG)	Mélange 50%
Lufthansa	B747	Frankfurt – Washington	12/01/2012	Mélange biomasse (Nestle oil)	Mélange 50%
LAN	A320	Santiago – Concepcion	07/03/2012	Huile de cuisson recyclée (SkyNRG)	Mélange 50%
QANTAS	A330	Sydney – Adélaïde	13/04/2012	Huile de cuisson recyclée (SkyNRG)	Mélange 50%
porter	Q400	Toronto – Ottawa	17/04/2012	Camelina – Brassica (Honeywell/SkyNRG)	Mélange 50% (49%Cam., 1%Bra.)
Jetstar	A320	Melbourne – Hobart	19/04/2012	Huile de cuisson recyclée (SkyNRG)	Mélange 50%
AIR CANADA	A319	Toronto – Mexico	18/06/2012	Huile de cuisson recyclée	Mélange 50%

Tableau IV.4 Vols de passagers incorporant du carburant alternatif au kérosène (ATAG)

Le nombre de vols qui incorporent aujourd'hui des biocarburants est donc important, et ce nombre est à la hausse. En effet, des objectifs ambitieux en termes d'intégration de carburants alternatifs ont été mis en place.

L'aviation consomme environ 300 milliards de litres de Jet A1 par an. Les analyses du marché estiment que dès 2015, 1% du kérosène mondial utilisé pour le transport aérien sera substitué par les carburants alternatifs, ce qui correspondra à faire voler 10% de la flotte mondiale avec un combustible comportant 10% de carburants alternatifs et 90% de Jet A1.

Dans une directive de la Commission Européenne et du Parlement concernant l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables (Directive 2009/28/CE), l'objectif annoncé est d'incorporer au moins 10% d'énergies renouvelables dans le secteur des transports pour tous les États membres d'ici 2020.
Cet objectif, ayant pour but de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de s'assurer plus d'indépendance énergétique par rapport aux sources fossiles, est désormais quasiment atteint dans le secteur aéronautique.
D'autres objectifs sont encore à atteindre, l'objectif ACARE consiste en une réduction de 50% de la consommation moyenne de carburant par passager entre 2000 et 2020, l' « IATA » (International Air Transport Agency) fixe à 50% la réduction des émissions de CO_2 d'ici 2050 par rapport à leur niveau en 2005. A cela s'ajoute l'objectif du Livre Blanc transport 2011 de la Commission Européenne, fixant à 40% la substitution du kérosène fossile par des carburants à faibles émissions de gaz à effet de serre également en 2050.

IV.A.2 Les émissions d'un carburant alternatif

Avant de détailler les émissions issues de la combustion de carburants alternatifs, attardons nous sur celles provenant de la combustion de kérosène conventionnel (Jet A1 ou JP 8) à la sortie des réacteurs d'avions. Nous avons vu dans le chapitre II quels étaient les produits de combustion du kérosène et que nous rappelons ici :

- le dioxyde de carbone (CO_2)
- la vapeur d'eau (H_2O)
- les oxydes d'azote (NO_x)
- les oxydes de soufre (SO_x)
- le monoxyde de carbone (CO)
- les hydrocarbures (HC)
- les particules de suies

Par exemple et pour simplifier, si on suppose une combustion complète dans l'air d'un carburant mono-composant, l'hydrocarbure n-dodécane $C_{12}H_{26}$, la réaction complète de combustion avec l'approximation de la stoechiométrie peut s'écrire comme :

$$C_{12}H_{26} + 37/2\ O_2 + 69{,}5\ N_2 \rightarrow 12\ CO_2 + 13\ H_2O + 69{,}5\ N_2 \qquad \text{R. IV.5}$$

Ainsi la combustion complète d'un litre de ce kérosène virtuel (de densité 0,749) entraînerait la consommation d'environ 15 kg d'air et la formation de 2,3 kg de dioxyde de carbone.
En réalité, la combustion étant incomplète, des produits de combustion additionnels sont formés, cités dans la liste précédente.
Il faut noter également que les quantités relatives de produits formés au cours de la combustion varient grandement avec la puissance du moteur. Ainsi, lorsque l'avion décolle, les turboréacteurs fonctionnant à pleine puissance, les émissions sont différentes de celles lorsque l'avion est en croisière ou surtout lors du roulage au sol, phase pour laquelle la combustion n'est pas optimisée. De plus, les émissions varient également en fonction des types de motorisation (réacteurs utilisés) et des types d'aéronefs.

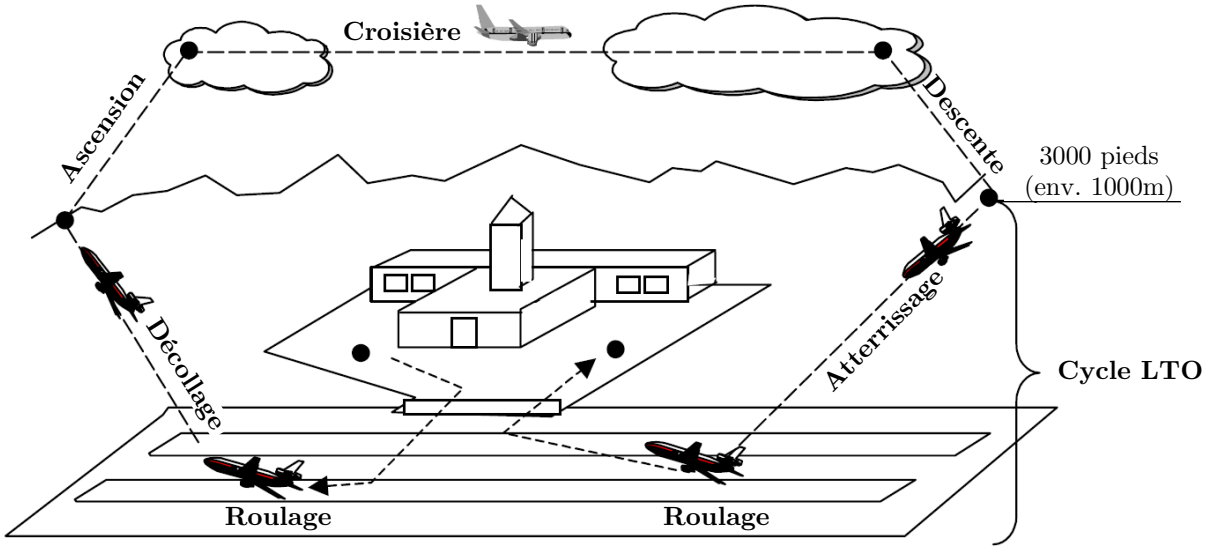


Figure IV.8 Cycles de vol (Rypdal, 2000)

Il est d'usage de différencier la phase de croisière du cycle LTO (« Landing – Take off »), qui comprend les phases d'atterrissage, de roulage (aussi nommés taxiing ou idle) et de décollage (Figure IV.8). Les différentes phases du cycle LTO se déroulent à des altitudes comprises entre 0 et 1 km (par rapport au sol), dont une partie au sol. Ainsi, les émissions générées au cours de ces cycles pourront avoir un impact sur la qualité de l'air à une échelle locale voire régionale. Cependant, c'est au cours de la phase de croisière que la majorité des espèces gazeuses et des aérosols est émise.

Les différentes phases de vol sont caractérisées par des régimes moteurs différents, donc des consommations de carburant différentes (Tableau IV.5) avec également des stoechiométries de réactions différentes. Au cours du décollage, la puissance des réacteurs est maximale, c'est à dire 100%. C'est également la phase la plus courte (en moyenne 42 sec. soit moins d'une minute). Au cours du roulage au sol, les réacteurs

de l'aéronef sont au ralenti, soit à un régime moteur très faible. Notons que la durée de la croisière est évidemment variable selon la distance parcourue.

Cycles de vol	**Puissance moteur**	**Débit (kg/s)**	**Durée (min)**
Décollage	100%	2,353	0,7
Ascension	85%	1,913	2,2
Croisière	45-65%	0,95-1,45	variable
Descente	30%	0,632	4
Roulage	7%	0,205	26

Tableau IV.5 Paramètres caractérisant les différents phases de vol (Penner *et al.*, 1999), basés sur l'annexe 16 de l'OACI

Les émissions qui s'en suivent diffèrent, car elles sont fonction du régime moteur et de l'efficacité de la combustion. Cette efficacité est en général optimisée pour les phases de puissances élevées (Tableau IV.6). L'augmentation de la puissance des moteurs induit par exemple une augmentation des émissions de suies et une diminution des émissions d'hydrocarbures.

Phases de vol	**Carburant**	**CO_2**	**H_2O**	**SO_2**	**CO**	**NO_x**	**HC**
LTO (kg/LTO)	1700	5290	2110	1,7	29	25	10
Croisière (g/kg)	variable	3150	1260	1	1-10	5-25	1,7

Tableau IV.6 Emissions moyennes au cours du cycle LTO et en fonction de la masse de carburant consommée pour la phase de croisière (Penner *et al.*, 1999)

Par ailleurs, tous les carburants alternatifs ne conduisent pas à régime identique aux mêmes émissions lors de leur combustion. Il faut distinguer les carburants en fonction de leur source de matière première d'origine (charbon, gaz naturel, biomasse), des procédés intervenant dans leur élaboration et du taux de mélange, qui conditionnent leur composition finale et donc leurs émissions.

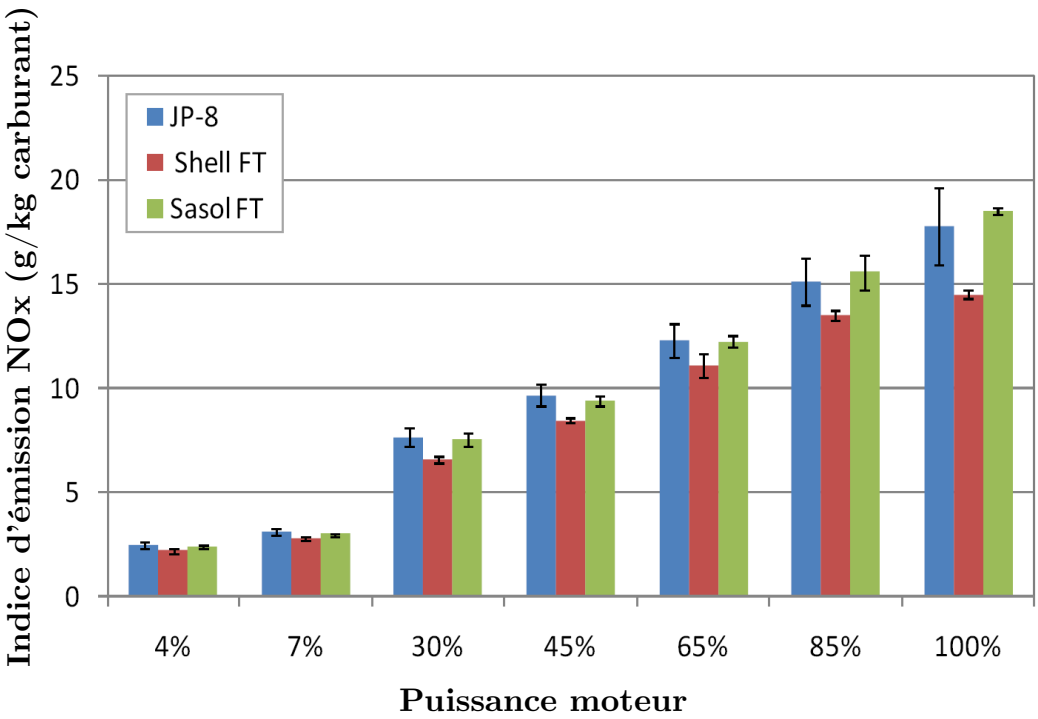


Figure IV.9 Indices d'émissions des oxydes d'azote NO_x en g/kg de carburant consommé en fonction du régime moteur en % de puissance (Corporan *et al.*, 2011)

Ainsi, la Figure IV.9 nous montre que les émissions en oxydes d'azote en fonction du régime moteur pour trois types de carburant : le kérosène classique (bleu), le Shell FT, carburant alternatif issu de gaz naturel élaboré par le procédé de Fischer-Tropsch (rouge) et le Sasol FT, carburant alternatif généré à partir du charbon, obtenu également par Fischer-Tropsch. Plus la puissance du réacteur est élevée, plus les émissions de NO_x sont importantes. Cependant, il est intéressant de constater dans cette figure que l'utilisation du carburant issu du gaz naturel (Shell FT) permet de réduire significativement les NO_x au-delà du régime de roulage, par rapport au combustible classique et surtout aussi à celui provenant de charbon (Sasol FT).

La tendance est inversée pour les émissions de monoxyde de carbone, celles-ci étant réduites aux régimes moteurs plus élevés (Figure IV.10). L'utilisation d'un carburant alternatif dans ce cas n'induit pas de réduction significative des émissions quel que soit le régime moteur.

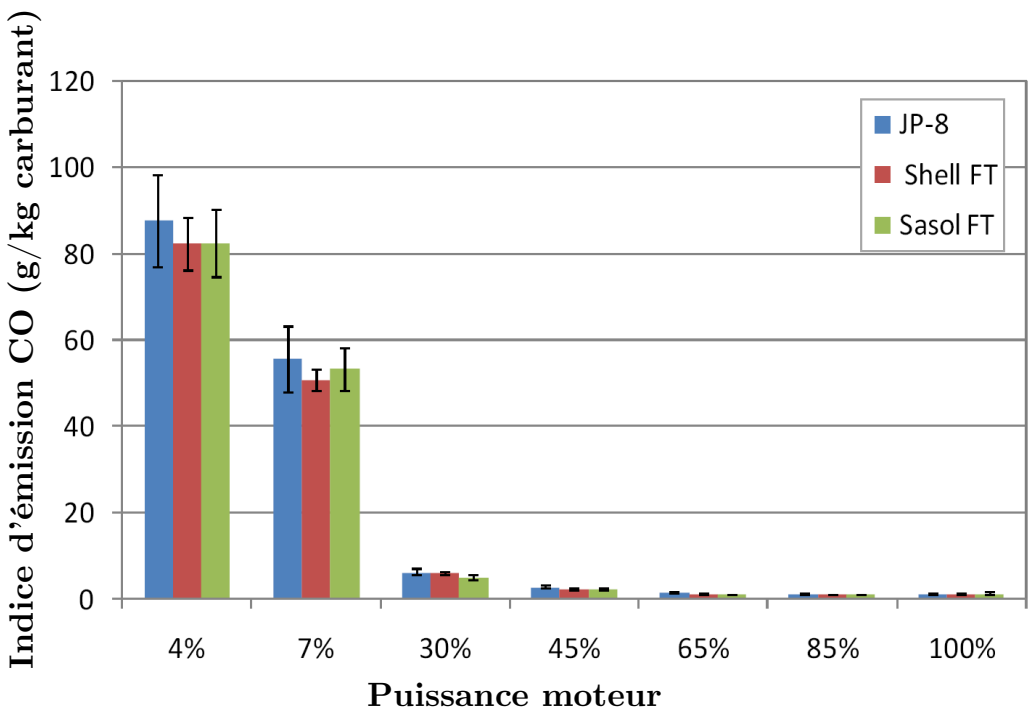


Figure IV.10 Indices d'émissions de monoxyde de carbone CO en g/kg de carburant consommé en fonction du régime moteur en % de puissance (Corporan *et al.*, 2011)

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux émissions jouant un rôle sur les interactions entre les aérosols et les gaz dans le champ proche de l'avion. Ainsi, les perturbations des émissions de dioxyde de carbone, d'oxydes d'azote ou de monoxyde de carbone dues à l'utilisation de carburants de nouvelle génération n'ont pas été considérées dans cette étude. Nous ne nous sommes focalisés que sur les émissions de soufre (induisant la formation d'acide sulfurique), de suies et de composés organiques.

IV.A.2.1 Les émissions de soufre

Etant donné que les procédés de Fischer-Tropsch permettent l'élaboration de carburants alternatifs non soufrés, les émissions de SO_2 sont fortement réduites lors de la combustion de mélanges voire même proches de zéro au cas où ces carburants seraient utilisés purs (Figure IV.11).

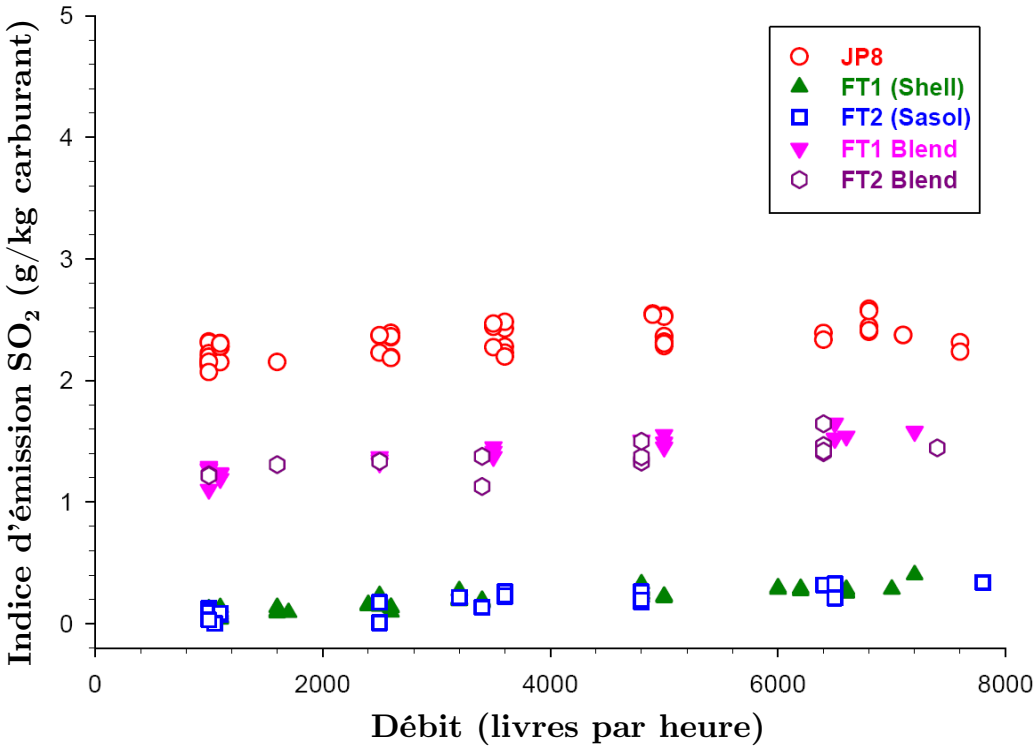


Figure IV.11 Indices d'émissions de dioxyde soufre SO_2 en g/kg de carburant consommé, en fonction du débit de carburant consommé (en livre/heure équivalent à environ 27 kg/s), assimilable au régime moteur (Bulzan *et al.*, 2010)

Ainsi, lors de l'utilisation de carburants 100% FT ou de carburants hydrogénés renouvelables, les émissions de soufre sont quasi-nulles (Hileman *et al.*, 2009). Pour les carburants mélangés à 50% à du kérosène (FT1 Blend et FT2 blend), les émissions de soufre sont réduites de moitié. Notons que l'indice d'émission (EI) de SO_2 n'est pas corrélé au régime moteur de l'avion, étant donné qu'il ne dépend que de la teneur en soufre du carburant et est établi par unité de masse de carburant brûlé.

IV.A.2.2 Les émissions de particules de suie

En ce qui concerne les particules primaires non volatiles, c'est-à-dire les agrégats de suies, une réduction significative est mesurée lors de la combustion de carburants alternatifs. En effet, leur teneur réduite en composés aromatiques, précurseurs des suies, entraîne une diminution des émissions de ces suies (Corporan *et al.*, 2007; Timko *et al.*, 2010). Ces résultats sont illustrés par la Figure IV.12 sur laquelle nous pouvons observer une réduction de la masse de suie émise en fonction de la concentration du carburant FT dans le mélange. Cette diminution est mesurée à deux régimes moteurs distincts, à une puissance faible pour le roulage (bleu foncé) et à une puissance modérée/élevée pour la croisière (bleu ciel).

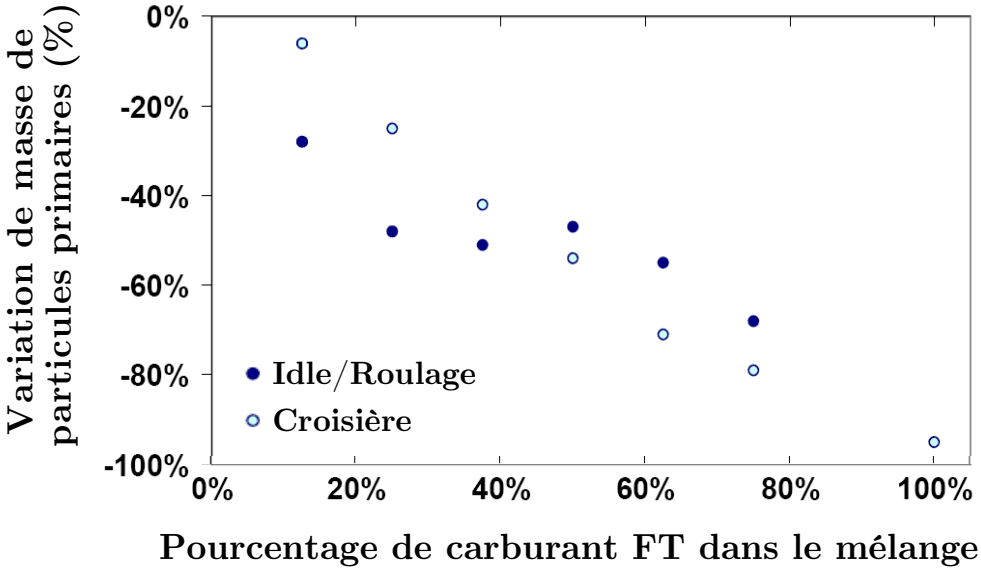


Figure IV.12 Variation de la masse de particules primaires émises en fonction de la teneur relative en carburant alternatif dans un mélange FT - JP8, en % (Corporan *et al.*, 2007)

Egalement, nous pouvons constater que les émissions de particules de suies dépendent de la puissance des réacteurs. Lorsque la combustion est plus efficace, c'est-à-dire aux régimes moteurs les plus élevés, les émissions de suies sont plus importantes (Petzold *et al.*, 1999; Ziemba *et al.*, 2011).

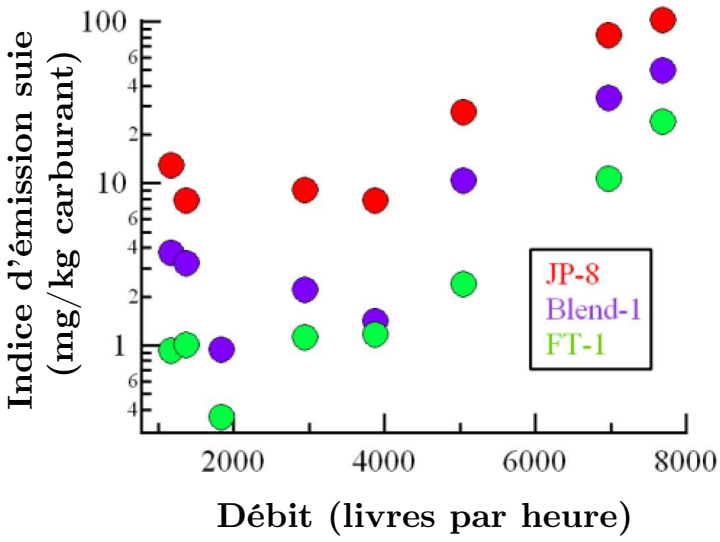


Figure IV.13 Indices d'émissions des suies en mg/kg carburant en fonction du débit de carburant consommé en livre par heure (environ 27 kg/s), soit de la puissance des réacteurs (Ziemba *et al.*, 2011)

Sur la Figure IV.13, l'indice d'émission des suies est tracé en fonction du débit, (dépendant de la puissance), pour du kérosène, un carburant FT pur provenant de gaz naturel et un mélange 50% des deux au niveau du sol. Nous y observons bien

l'augmentation de la masse de suies émises en fonction du régime moteur. De plus, nous constatons également la réduction des émissions de suies lors de la combustion de carburants alternatifs. Cette diminution est amplifiée pour le carburant FT pur par rapport au mélange.

Par ailleurs, la taille des particules de suie varie aussi en fonction du combustible utilisé et du régime moteur (Figure IV.14). Ainsi, les suies sont plus petites lors des phases de roulage (moteurs au ralenti ou « idle »), et leur taille augmente avec le régime des réacteurs. De plus, il apparaît que ces suies sont généralement de diamètres inférieurs lors de l'utilisation de carburants alternatifs. Le débit (ou puissance) correspondant à la phase de croisière se situe alors autour de 5000 livres par heure (environ 0.63 kg/s).

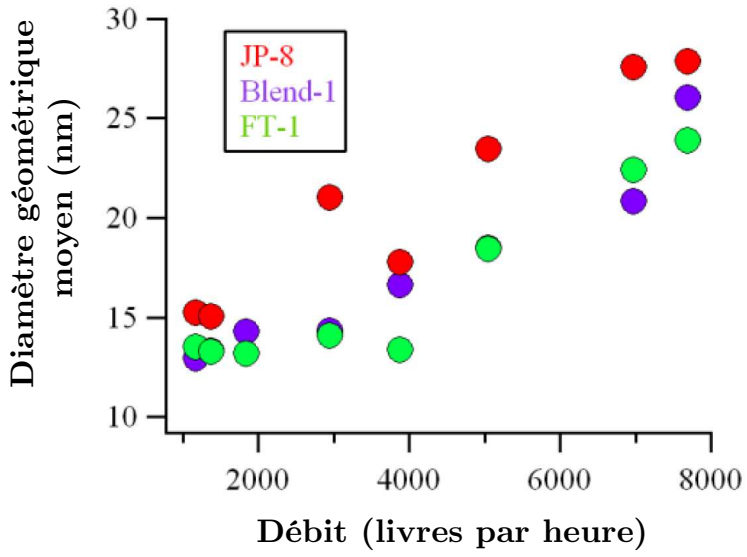


Figure IV.14 Diamètre géométrique moyen des suies en nm en fonction du débit de carburant consommé en livre par heure (environ 27 kg/s), soit de la puissance des réacteurs (Ziemba *et al.*, 2011)

Cependant, la réduction des émissions de suies induite par l'incorporation de carburants alternatifs varie avec la puissance du moteur. Sur la Figure IV.15, la diminution des émissions de suies lors de la combustion d'un mélange 50%-50% de JP8 standard et de carburant FT par rapport au kérosène classique montre est tracée. Nous observons alors qu'aux puissances les plus faibles, la réduction par rapport au kérosène classique est beaucoup plus importante qu'aux puissances plus élevées (de l'ordre de 80% de réduction pour la phase de roulage contre 50% en phase de croisière).

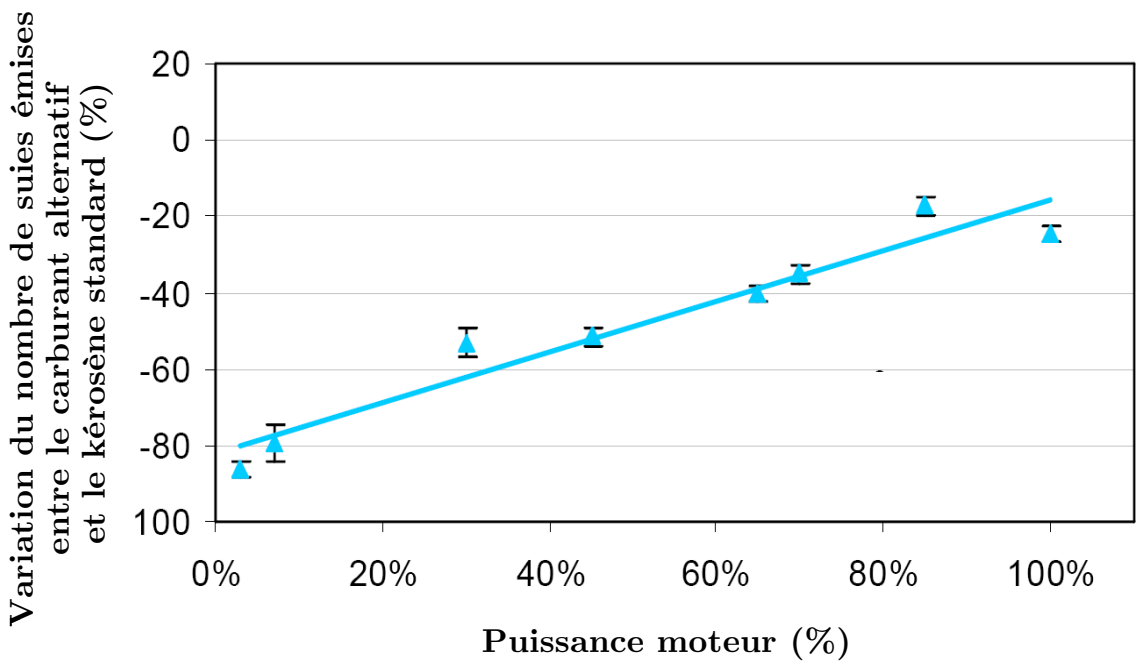


Figure IV.15 Réduction du nombre de particules primaires lors de la combustion d'un mélange 50%-50% de kérosène et de carburant FT, par rapport au JP8 standard, en fonction de la puissance moteur, en % (Hileman *et al.*, 2008)

Les variations des émissions de suies dépendent donc non seulement du carburant utilisé mais également de la puissance moteur. De plus, elles concernent non seulement les concentrations émises mais aussi des paramètres caractérisant les suies tels que leur diamètre.

IV.A.2.3 Les émissions de composés organiques

Etant donné l'importante réduction des composés soufrés lors de la combustion de carburants alternatifs, le rôle des autres espèces condensables augmente et devient plus important. Ainsi, les composés organiques émis lors de la combustion des carburéacteurs doivent être identifiés plus finement avec leurs variations en fonction des carburants utilisés. Egalement, ces composés organiques sont très sensibles au régime moteur. Nous étudions aussi les émissions de matière organique en fonction de la puissance du moteur. Nous allons exposer dans cette partie les émissions caractéristiques de composés organiques.

Quel que soit le carburant alternatif utilisé (issu de charbon, de gaz naturel, ou mélangés à 50% avec du kérosène standard), nous pouvons nous attendre à une diminution des émissions avec la puissance du réacteur due à l'optimisation de la combustion aux régimes plus élevés (Figure IV.16).

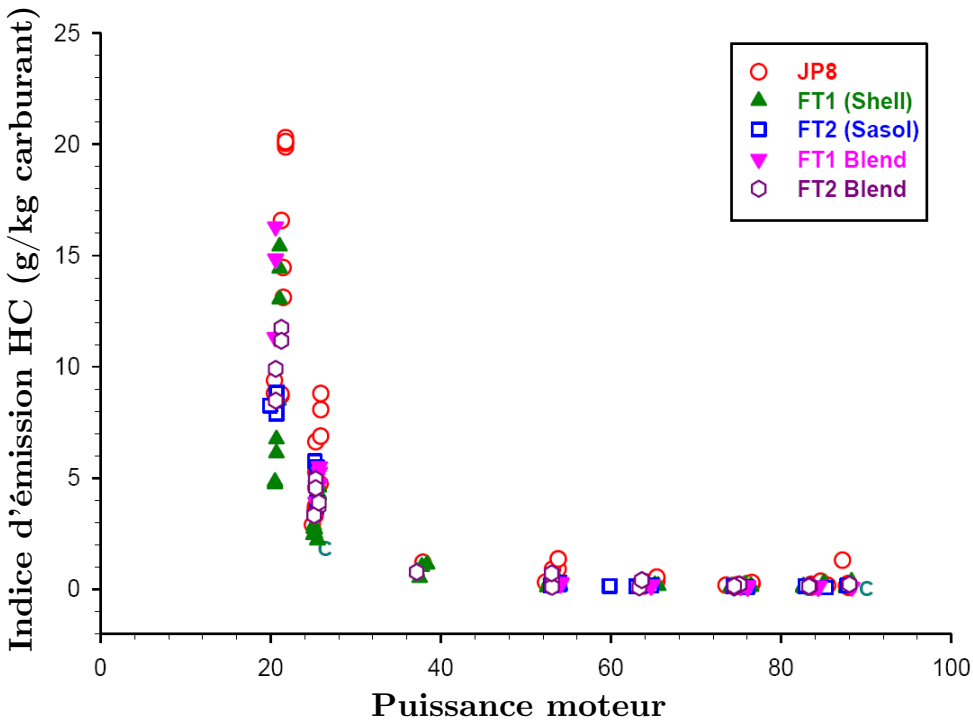


Figure IV.16 Indices d'émissions d'hydrocarbures imbrûlés en g/kg de carburant consommé HC en fonction du régime moteur en % de puissance (Bulzan *et al.*, 2010)

Nous insistons sur la dépendance de la variation des émissions en fonction du régime de l'aéronef (puissance délivrée par les réacteurs). Lors du roulage par exemple, les quantités de matière organique émises sont beaucoup plus élevées qu'à une puissance caractéristique de la phase de croisière. En effet, les émissions de composés hydrocarbonés sont réduites d'environ un facteur 100 entre les régimes moteurs les plus bas et les puissances caractéristiques de vol de croisière (surligné en jaune dans le Tableau IV.7). Par conséquent, du fait des importantes quantités émises durant le roulage, il apparaît d'autant plus nécessaire de surveiller les concentrations de certains composés en zone aéroportuaire, tels que les HAP, nocifs pour la santé.

Espèce organique		Puissance moteur			
		4-7% (idle/roulage)	26% (approche)	47% (Croisière basse)	61% (Croisière élevée)
Total NMHC	(mg.kg^{-1})	638±68	9±1	4,3±0,8	4,6±0,7
Alcanes	(mg.kg^{-1})	29±4	2,0±1,0	1,9±0,7	1,4±0,6
Alcènes	(mg.kg^{-1})	460±65	2,2±0,3	0,5±0,1	0,7±0,1
Alcynes	(mg.kg^{-1})	100±20	<0,2	<0,07	<0,05
Aromatiques	(mg.kg^{-1})	49±6	4,6±0,6	2,0±0,3	2,5±0,3

Tableau IV.7 Indice d'émission des différentes familles de composés organiques en fonction de la puissance moteur pour un carburant type JP5 avec 810 ppm de soufre (Anderson *et al.*, 2006)

En plus de la quantité totale de composés organiques qui varie, la spéciation entre les différentes espèces organiques se trouve également modifiée selon le régime moteur (Figure IV.17).

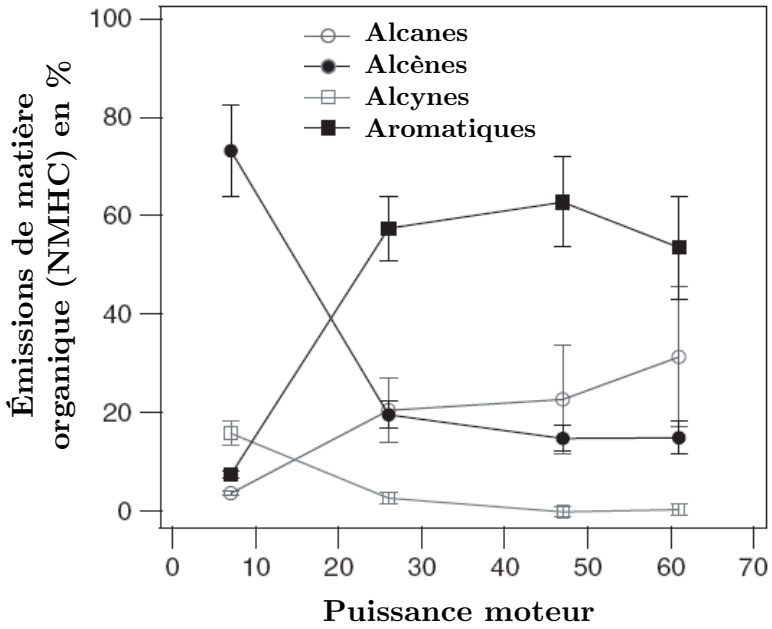


Figure IV.17 Contribution des différentes familles de composés organiques dans les émissions des avions (méthane exclus) selon le régime moteur (Anderson *et al.*, 2006)

A titre d'exemple, pendant les phases de roulage, les principales émissions de composés organiques sont des alcènes, hydrocarbures insaturés comprenant une ou plusieurs doubles liaisons, dont majoritairement l'éthène et le propène (constituant quasiment 75% des émissions de composés organiques). Cependant la part de ces composés est fortement diminuée lors des régimes moteurs plus élevés. A l'inverse, la contribution des composés aromatiques augmente avec la puissance des réacteurs et

atteint 60% des émissions à partir des régimes moteur correspondant à 25% de la puissance maximale. La contribution des alcanes croît également avec la puissance du moteur alors que les émissions d'alcynes sont fortement réduites et ainsi leur contribution devient minime.

Nous avons vu dans le chapitre III.B que la diversité des composés organiques émis par les avions est très importante et leurs concentrations respectives varient avec le combustible utilisé. Nous pouvons alors nous attendre à une influence sur le nombre, la taille voire même la composition des aérosols.
Les résultats obtenus lors des multiples campagnes de mesures récentes impliquant l'utilisation de carburants alternatifs nous ont permis de connaître les changements dans les émissions liées à la modification de combustible. Ainsi les programmes comme EXCAVATE (Anderson, 2003), APEX (Wey *et al.*, 2006, Kinsey *et al.*, 2011), UNA-UNA (Lobo, 2008), AAFEX (Anderson, 2009), SWAFEA (Novelli, 2009) ont apporté des informations cruciales sur la composition des émissions, leurs propriétés et caractéristiques.

Au cours des modifications de ces émissions en matière organique, nous avons repris les deux espèces représentantes des groupes de composés organiques (cf. chapitre III.B) pour caractériser les variations des émissions induites par l'utilisation de carburants alternatifs. En effet, lors de la combustion de carburants de nouvelle génération, les composés organiques se divisent également en composés solubles et insolubles dans l'eau. La modification des émissions va influer sur la répartition des quantités de composés organiques dans chacun des groupes. Les diagrammes de la Figure IV.18, montrent les différences entre les émissions de composés organiques issues de la combustion de kérosène classique (JP8, en haut) et celles issues de la combustion de carburant alternatif Fischer-Tropsch, élaboré à partir de gaz naturel (en bas à gauche) et à partir de charbon (en bas à droite).

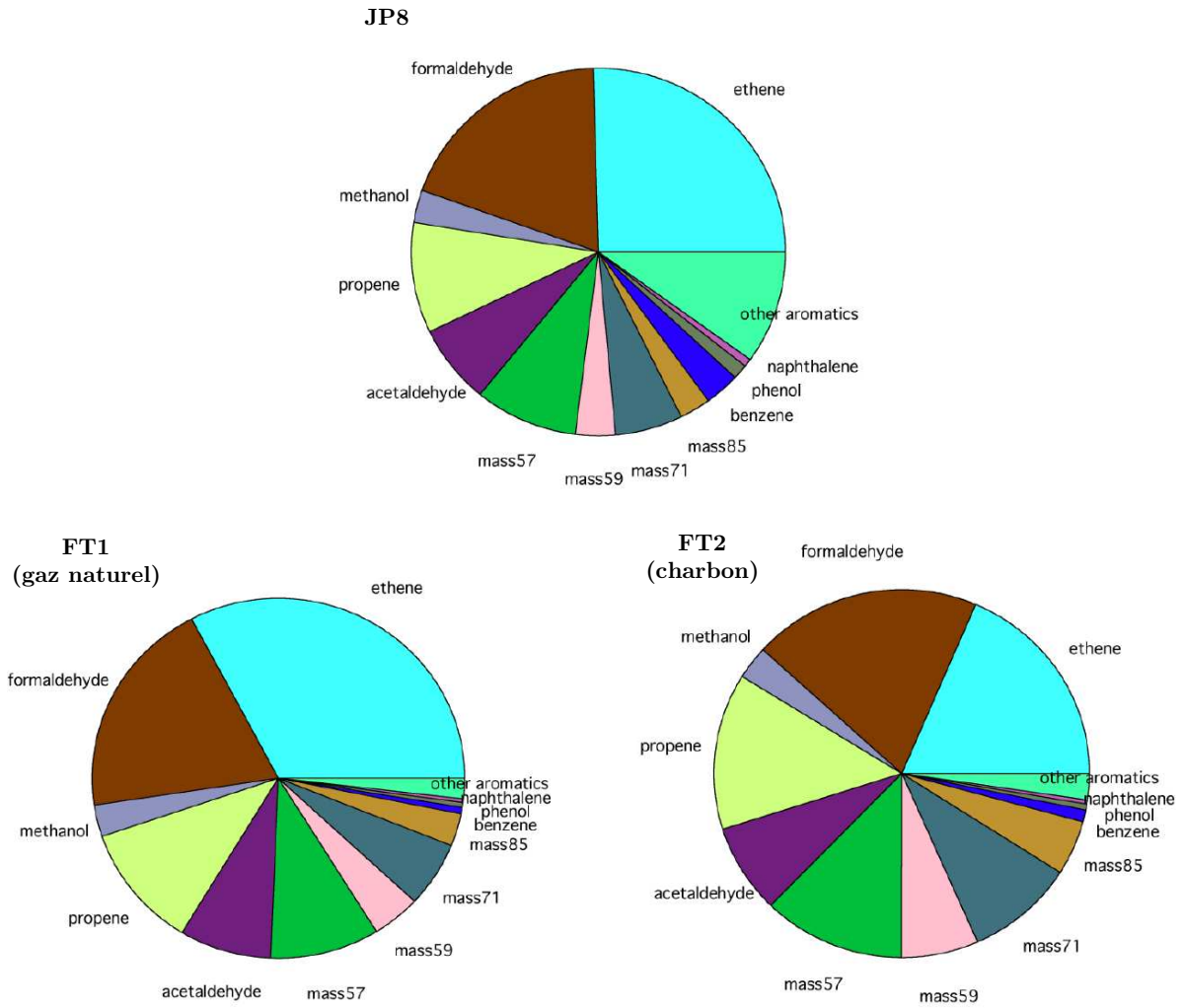
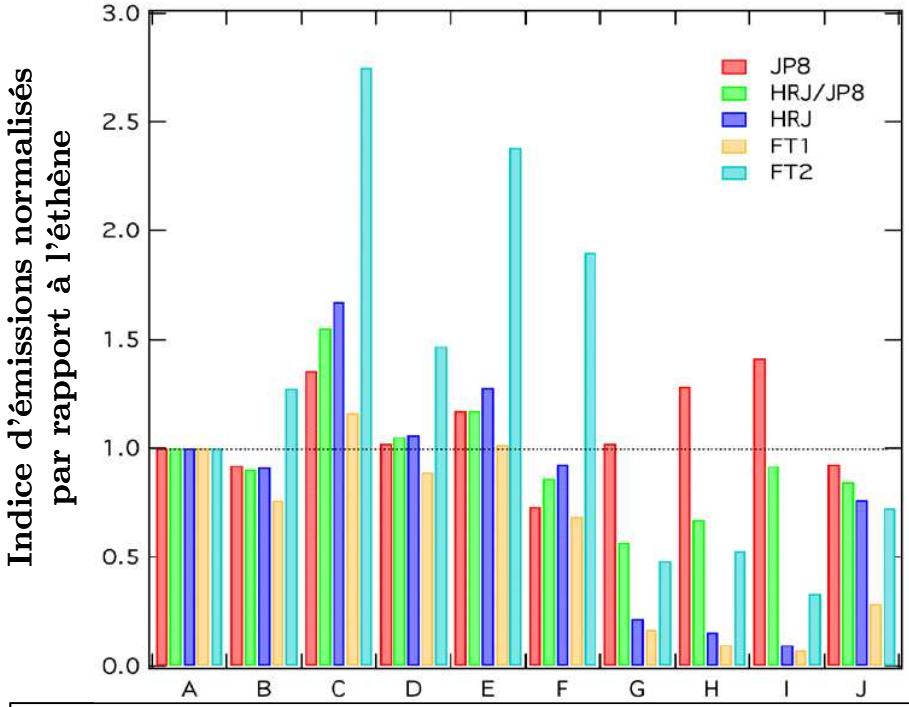


Figure IV.18 Contribution des espèces prépondérantes aux émissions de matière organique pour un kérosène standard JP8 (en haut), un FT1 à partir de gaz naturel (gauche) et un FT2 à partir de charbon (droite – Knighton *et al.*, 2011)

Nous constatons comme attendu une réduction des composés aromatiques lors de la combustion des carburants Fischer-Tropsch, due au processus d'élaboration.

A partir d'analyses par chromatographie couplées à une spectroscopie de masse, Knighton *et al.*, 2011, ont déterminé les différentes espèces présentes dans les échantillons. Dans l'ensemble de masse 57 sont regroupés les composés 1-butène, l'acroléine, qui constitue la grande majorité (>90%) et enfin l'isomère 2-butène, présent dans le pic de 1-butène. Le glyoxal, propanal et acétone constituent l'ensemble des espèces de masse 59. Tous les composés de masse 71 n'ont pas été identifiés, toutefois la methylacroléine est présente, et probablement aussi des isomères de pentène et le crotonaldéhyde. Les espèces de masse 85 n'ont également pas été précisément identifiées, mais on suppose la présence d'un mélange d'alcènes et d'aldéhydes. Lors des campagnes de mesure successives de AAFEX (Alternative Aviation Fuel Experiment) menées par la NASA depuis 2009, (Knighton, 2012) dans

le cadre de SPECIATE, ont réussi à mettre en évidence les émissions des différentes espèces organiques pour divers carburants alternatifs (Figure IV.19).



A – éthène	F – acétone + propanal + glyoxal
B – formaldéhyde	G – benzène
C – propène	H – toluène
D – acétaldéhyde	I – benzaldéhyde + C2 benzènes
E – butène + acroléine	J – naphtalène

Figure IV.19 Indices d'émission de diverses espèces organiques, normalisés par rapport à l'éthène, pour plusieurs combustibles, (kérosène standard JP8 – rouge, carburants hydrotraité – bleu, FT1 à partir de gaz – jaune, FT2 à partir de charbon – bleu clair, mélange 50%-50% hydrotraité et JP8 – vert), dans le cadre de SPECIATE (Knighton, 2012)

Nous pouvons alors remarquer que les carburants alternatifs génèrent davantage d'émissions d'hydrocarbures simples comme le propène par exemple, mais émettent des composés aromatiques en quantité réduite. De plus, le carburant FT2 issu de charbon induit en général un plus grand nombre d'émissions que les autres carburants alternatifs, dont les émissions globales sont en moyenne plus réduites par rapport au kérosène classique.

Nous pouvons constater la diversité des émissions de composés organiques et leurs variabilités selon le combustible utilisé et le régime moteur de l'aéronef fonction de la phase du vol. Cette diversité et ces variations accentuent la difficulté de modélisation.

IV.B Influence des émissions issues des nouveaux carburants

Un des objectifs majeurs de ces travaux de thèse est de simuler et de prédire le comportement des aérosols émis et formés dans les panaches d'avions lors de la combustion de nouveaux carburants.
Les résultats obtenus par le modèle MoMiE sont exposés et détaillés dans cette dernière partie pour deux situations distinctes. Nous avons distingué en effet deux situations différentes :

- la situation décrivant la phase de croisière des vols, lorsque la puissance du moteur est d'environ 60% de la puissance maximale
- la situation décrivant les phases de roulage pendant lesquelles la puissance du moteur n'est que d'environ 5% de la puissance maximale.

Dans ces deux cas, les émissions diffèrent comme cela a été détaillé dans la première partie du chapitre. L'ensemble des émissions caractéristiques de la combustion de carburants alternatifs est récapitulé dans le Tableau IV.8. Ces données nous ont permis d'initialiser MoMiE et ainsi de simuler les diverses situations et combustibles de l'aviation.

Carburant	**Kérosène classique (Jet A1 ou JP 8)**		**Mélange 50% Jet A1 - 50% FT**		**100 % Carburant alternatif (FT)**	
Régime moteur	**Croisière**	**Idle/Taxi**	**Croisière**	**Idle/Taxi**	**Croisière**	**Idle/Taxi**
Suie (#/m³)	$8x10^{11}$	$4x10^{11}$	$4x10^{11}$	$2x10^{11}$	$8x10^{10}$	$4x10^{10}$
Références	Schumann *et al.* 2002	Schumann *et al.* 2002, Ziemba *et al.* 2011	Hileman *et al.* 2008	Hileman *et al.* 2008, Ziemba *et al.* 2011	Corporan *et al.*, 2007	Corporan *et al.*, 2007, Ziemba *et al.* 2011
Teneur soufre (ppm)	600	600	300	300	traces	traces
Références	Hileman *et al.* 2010, PARTNER					
EI OM 1 ($mg.kg^{-1}$ fuel)	35	1000	40	1010	45	1030
EI OM 2 ($mg.kg^{-1}$ fuel)	15	100	10	50	5	30
Références	Spicer *et al.* 1994, Slemr *et al.* 2001, Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009		Anderson *et al.*, 2006, Knighton *et al.*, 2009, Timko *et al.*, 2010, Kinsey *et al.*, 2010, AAFEX			

Tableau IV.8 Tableau récapitulatif des émissions de suies, de soufre et de composés organiques utilisées pour simuler les trois carburants différents dans deux phases différentes du cycle de l'aéronef

Dans les simulations que nous avons effectuées, il est intéressant de rappeler que le diamètre moyen des suies émises dépend également du combustible brûlé ainsi que du régime moteur mentionné sur la Figure IV.14. Les distributions en taille telles que nous les initialisons dans le modèle pour les différents cas étudiés sont illustrées sur la Figure IV.20.

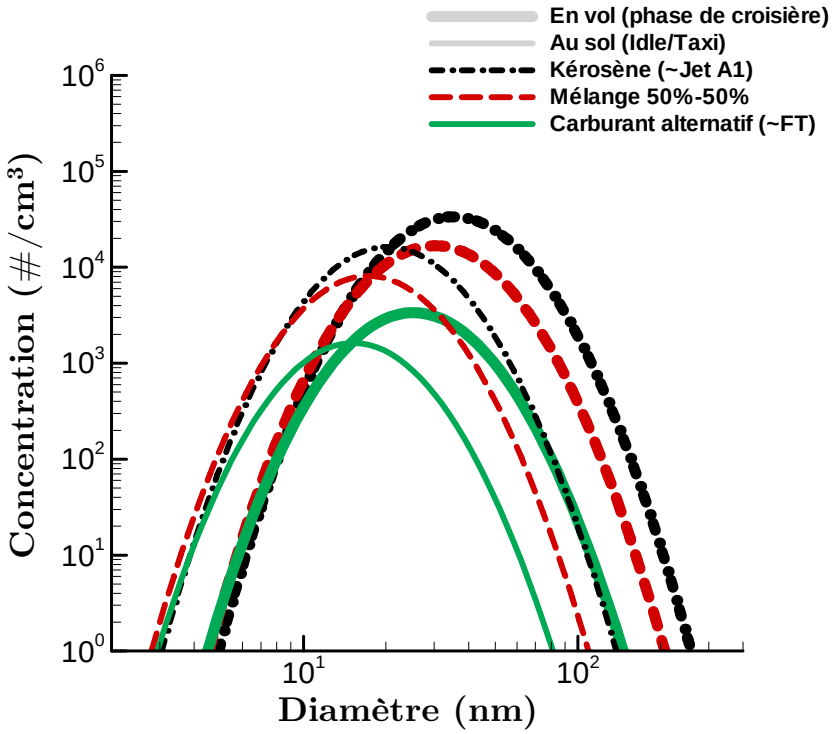


Figure IV.20 Distribution en taille des suies émises lors de l'initialisation du modèle lors de la combustion de trois types de carburants distincts. En traits noirs, les cas pour le kérosène Jet A1 ; en traits rouges, les cas pour un mélange 50% - 50% ; en traits verts, les cas pour un carburant alternatif FT ; en traits épais, les phases de croisière, en traits fins, les phases de roulage

Nous constatons alors que l'incorporation de carburants alternatifs réduit bien la taille et la concentration des particules de suies émises, d'autant plus que la puissance des moteurs est élevée. En effet, les diamètres des suies émises en vol passent de 35 nm pour le kérosène à 30 nm pour le mélange puis à 25 nm pour le carburant alternatif, alors qu'au sol, leurs diamètres n'évoluent qu'entre 20 nm et 15 nm. Les simulations effectuées prennent bien en compte ces variations.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'évolution des aérosols dans le panache aux altitudes de croisière, où les impacts en terme de bilan radiatif seront les plus importants.
Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur les concentrations au niveau du sol, illustrant le comportement des aérosols en zone aéroportuaire, pouvant avoir un impact sur la santé.

IV.B.1 En vol

Au cours des vols, les avions émettent un mélange gazeux et particulaire, constitué d'eau, acide sulfurique, de composés organiques, d'ions et de suies à des pressions et températures basses. Des traînées de condensation peuvent se former dans le sillage de l'avion en fonction des émissions et des conditions atmosphériques. Les résultats présentés dans cette partie illustrent le cas où il y a effectivement formation de particules de glace. Une étude sur les variations des paramètres atmosphériques au cours des vols et leur influence sur la formation et la croissance des particules a été entreprise et insérée en Annexes. Ainsi, les simulations effectuées ici correspondent aux températures et humidités relatives moyennes calculées, soit une température de 218,8 K et une humidité relative de 46,4% à un niveau de pression de 225 hPa.

Une fois les améliorations apportée au modèle, qui ont fait l'objet du chapitre précédent et qui ont été intégrées dans celui-ci, nous avons simulé l'évolution des aérosols dans trois panaches d'avions, en y modifiant le type de carburant utilisé :

- Kérosène de type Jet-A1
- Carburant alternatif type Fischer-Tropsch
- Mélange 50-50 des deux carburants précités

Les calculs ont été menés sur une distance physique couvrant une zone d'environ 250 m depuis la sortie du moteur, soit à peu près 1 seconde après éjection des effluents. La dilution étant considérée comme homogène, nous considèrons que les résultats sont obtenus dans l'axe du panache.

Les distributions en taille des aérosols sont représentées sur la Figure IV.21, en trait noir pointillé lors de la combustion de kérosène, en trait vert continu lors de l'utilisation d'un carburant alternatif type Fischer-Tropsch, et en trait rouge tireté pour un mélange 50% -50 %.
Nous distinguons alors quatre modes. Le premier, de l'ordre du nanomètre, est constitué par les clusters d'acide sulfurique et de composés organiques hydratés ; il s'agit de pré-particules considérées comme étant encore en phase gazeuse. Le deuxième mode représente les particules volatiles, dont la taille augmente en fonction de la croissance de ce type de particules jusqu'à la centaine de nm. Nous observons un troisième mode comprenant les particules de suies et enfin, le dernier mode constitué par les cristaux de glace.
Lors de la combustion du kérosène, une grande quantité d'acide sulfurique est formée et les émissions de suies sont également importantes. Ainsi, les suies sont rapidement activées et la condensation des espèces volatiles peut se produire assez rapidement. Le cas présenté ici est favorable à la formation de glace, en particulier du fait de la basse

température. Les cristaux de glace sont issus de la nucléation hétérogène de glace, à partir des noyaux de suie recouverts d'un mélange liquide d'eau, de composés organiques et d'acide sulfurique. Toutes les suies activées ne gèlent pas forcément comme l'atteste le mode autour de 70 nm. Ce dernier met également en évidence la croissance des aérosols carbonés qui en sortie de moteur ont une taille plutôt proche de 30 à 40 nm. Le fait que certaines suies ne gèlent pas, bien qu'étant activées peut provenir de la disponibilité de vapeur d'eau, de la compétition avec les cristaux de glace déjà formés, et de la cinétique de nucléation.
Lors de l'incorporation de 50% de carburant alternatif, le nombre de suies demeurant sous forme activée est fortement réduit, passant d'environ 200 particules de suies/cm^3 à 10 particules de suies/cm^3 à 1 seconde derrière l'aéronef. Cette réduction, d'un facteur 20 est bien supérieure à celle supposée en sortie de moteur par rapport au jet A1, qui est seulement d'un facteur 2. Cela suppose que la concentration des suies activées, observée à 1 seconde, est affectée par la concentration à l'émission mais aussi par des processus microphysiques. Le seul puits de suies activées étant leur transfert sous forme de cristaux de glace, on peut sans doute supposer qu'une plus grande fraction de suies activées a été transformée en glace dans le cas du mélange 50-50 que dans le cas du kérosène.

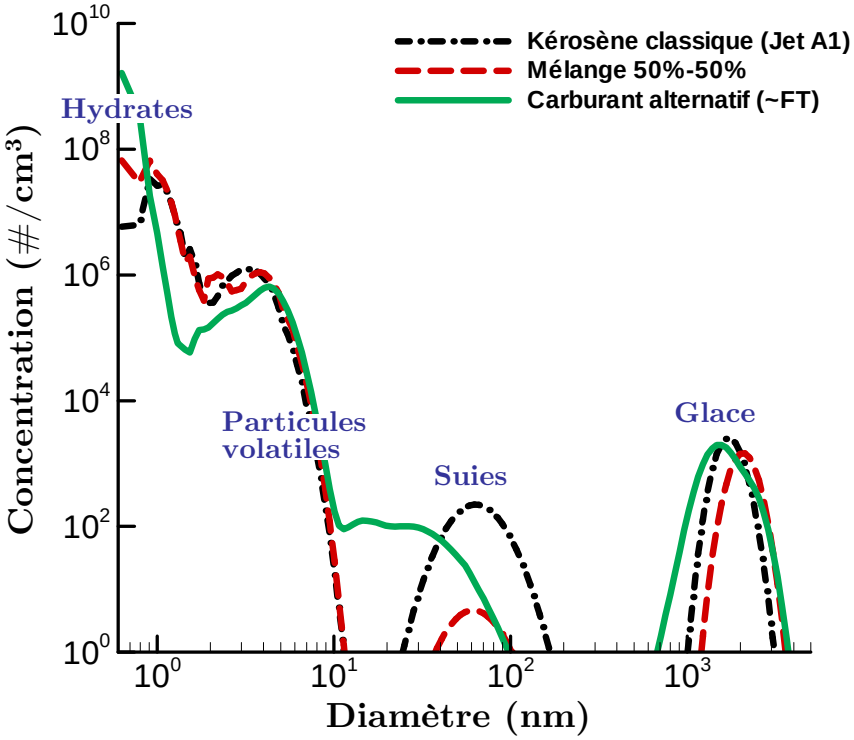


Figure IV.21 Distribution en taille des aérosols lors de la combustion de trois types de carburants distincts à 1 seconde derrière les réacteurs. En noir, le cas du kérosène Jet A1 ; en rouge, le cas d'un mélange 50% - 50% ; et en vert, le cas du carburant alternatif FT

Du fait de la réduction des émissions de suies, une influence est aussi observée sur les cristaux de glace formés par congélation hétérogène. En effet, d'une part les cristaux de glace sont légèrement plus gros, leur distribution en taille initialement centrée sur 1,5 µm pour le kérosène est déplacée à 2 µm pour le mélange dit « 50-50 ». D'autre part, la concentration des cristaux légèrement plus faible lors de la combustion du mélange par rapport à celle du kérosène s'explique par la réduction du nombre de suies. La différence de taille est principalement due à la plus grande disponibilité des espèces condensables, en particulier de vapeur d'eau, par cristal, ce qui en accélère la croissance.

Lors de la combustion d'un carburant alternatif de type Fischer-Tropsch, la teneur en soufre du carburant est très fortement réduite. Nous observons donc une diminution de la concentration des hydrates et des plus petites particules volatiles. Une des conséquences de la réduction de la concentration d'acide sulfurique est l'absence d'activation des particules de suies. En effet, celle-ci est intimement liée à la quantité d'acide sulfurique, comme expliqué dans la section III.C. Ainsi, les suies demeurent dans le troisième mode, mais à des tailles inférieures à celles observées pour les autres carburants et ne servent pas de noyaux de condensation. Par conséquent, les cristaux de glace observés ont été formés par voie homogène. De plus, la distribution en taille est légèrement plus large que celle des cristaux formés lors de la combustion des deux autres carburants.

Comparons maintenant les aérosols issus de la combustion de carburants alternatifs modélisés avec et sans les développements détaillés dans le chapitre précédent sur la Figure IV.22. Nous pouvons constater des différences notables sur les distributions en taille des différents types d'aérosols. Les suies étant toutes considérées comme activées dans la version MoMiE 1.0, nous y constatons leur absence étant donné qu'elles ont induit la formation hétérogène de cristaux de glace. Dans la version du modèle développée au cours de la thèse (MoMiE 2.0), les particules de suies ne sont pas considérées comme activées (par conséquent visibles en noir), ce qui inhibe alors la voie de congélation hétérogène et favorise alors la formation homogène de glace (bleu clair).

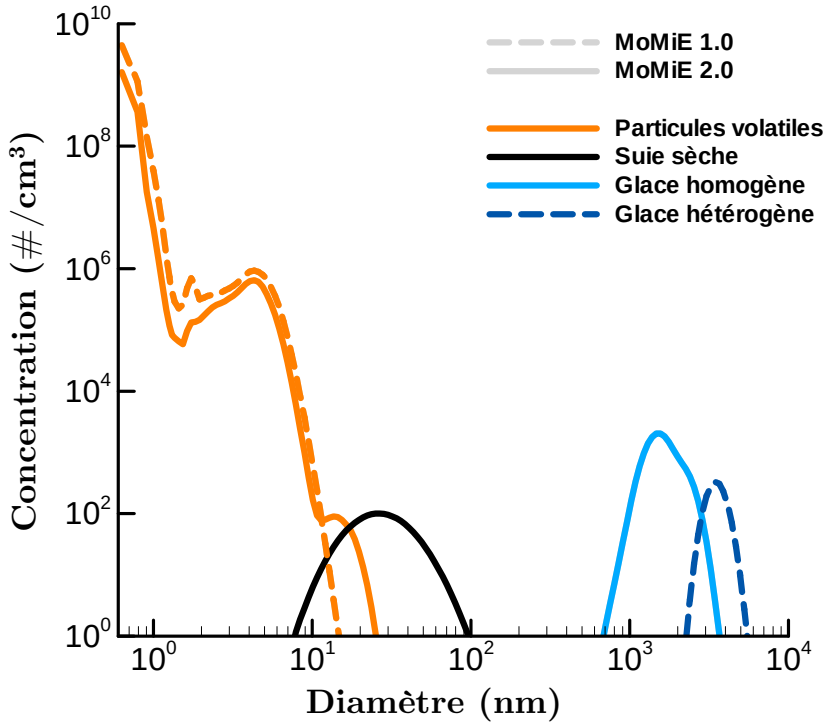


Figure IV.22 Distributions en taille des aérosols lors de la combustion de carburant alternatif de type FT à 1 seconde derrière les réacteurs modélisées avec les développements détaillés en chapitre III. En noir, les suies sèches ; en orange, les particules volatiles; en bleu clair, la glace homogène ; en bleu foncé, la glace hétérogène.

De plus, nous observons également que les particules volatiles autour de 10 nm (en orange) ont sensiblement diminué, ayant probablement été collectées par les cristaux de glace dont la taille est importante.

Revenons à la dernière version du modèle MoMiE 2.0. La Figure IV.23 nous montre l'évolution au cours du temps des rapports de saturation pour l'eau (en bleu foncé) et la glace (en bleu clair) obtenue au sein de trois panaches d'avion utilisant les différents carburants (en trait continu, le carburant alternatif, en trait pointillé le kérosène et en tiret le mélange 50% - 50%). Ainsi, nous pouvons observer qu'à partir d'environ 0,1 seconde, les panaches deviennent sursaturés, indépendamment du carburant consommé. Cependant la durée pendant laquelle le panache demeure sursaturé dépend lui du type de combustible.

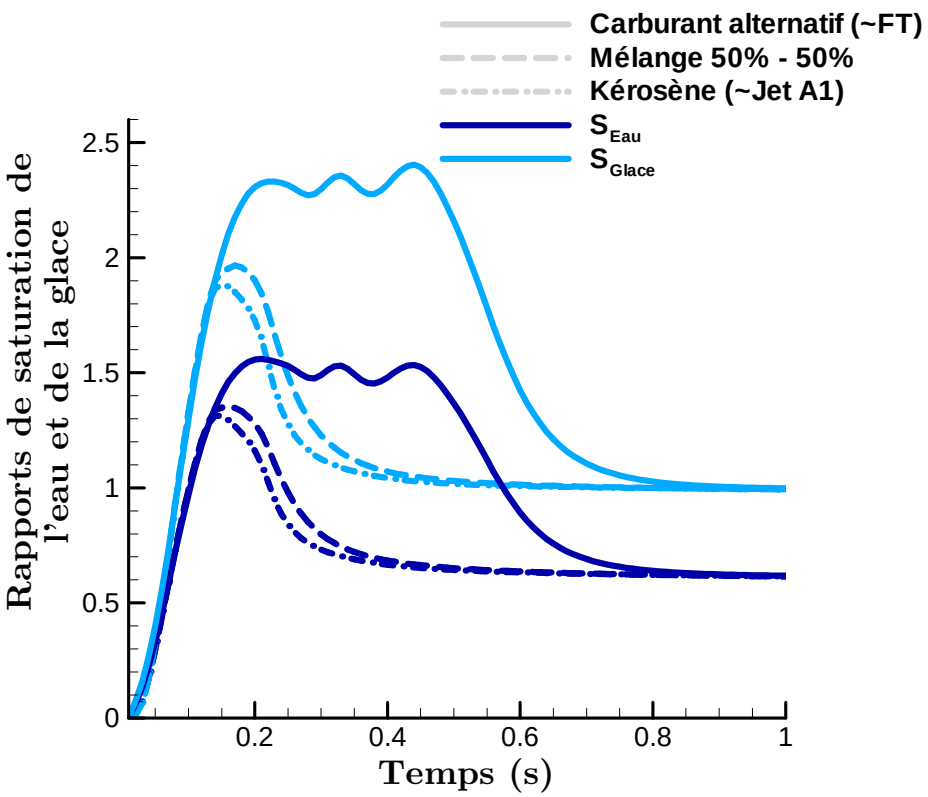


Figure IV.23 Rapports de saturation de l'eau (bleu foncé) et de la glace (bleu clair) au cours du temps dans les trois panaches d'avion consommant trois types de carburants différents. En trait pointillé le kérosène Jet A1, en tirets le mélange 50% - 50% et en trait plein le carburant alternatif FT

Lors de la combustion de carburants alternatifs, la réduction du nombre de suies émises ainsi que leur incapacité à devenir des noyaux de condensation, comme indiqué précédemment, permet à des quantités plus importantes d'espèces volatiles de rester sous forme gazeuse. Ainsi, la pression de vapeur de l'eau demeure plus élevée dans le panache avec le carburant Fischer-Tropsch (FT) que celui avec le kérosène classique. La formation plus tardive de glace par voie homogène de nucléation induit ensuite la baisse du rapport de saturation de l'eau et de la glace, par condensation à partir d'environ 0,4 seconde. Pour le mode hétérogène, cela se produit généralement autour de 0,2 secondes, comme l'indique la Figure IV.23 qui confirme les travaux de Yu et Turco, (1998). Le retour du panache en conditions sous saturées par rapport à la glace intervient donc beaucoup plus tard lors de la combustion du FT que lors de la combustion de kérosène classique.

Nous pouvons aussi observer sur la Figure IV.24 l'évolution des rayons moyens des différents types d'aérosols modélisés (cristaux de glace en bleu, suies en noir, particules volatiles en violet) en fonction du carburant utilisé (traits pointillés pour le kérosène Jet A1, tirets pour le mélange 50% - 50% et traits pleins pour le carburant alternatif FT). Nous constatons comme prévu que le rayon moyen des particules de suies le plus faible est obtenu pour le carburant FT, ce qui s'explique par l'absence

d'activation de celles-ci. Nous pouvons également constater la forte croissance des particules volatiles par rapport aux cas des carburants Jet A1 et le mélange. En effet, dans ces cas, les particules volatiles ne croissent significativement que pendant les conditions de sursaturation par rapport à l'eau, qui ne dure qu'environ 0,1 à 0,2 secondes (Figure IV.23). Dans le cas des carburants alternatifs, les conditions sursaturées sont maintenues plus longtemps, car la glace se forme plus tard, et ainsi les particules volatiles demeurent plus longtemps à des tailles élevées. Par ailleurs, une perte importante de particules volatiles est due aux collisions entre celles-ci et les particules de glace (Schröder *et al.*, 1998).

Cette croissance des particules volatiles, favorisée par l'absence de croissance des suies, non activées, permet alors la formation de glace (par voie homogène) qui a lieu plus tard par rapport aux cas où sont utilisés le kérosène Jet A1 et le mélange 50%. Des différences entre les tailles des particules modélisées sont également observées entre les carburants kérosène Jet A1 et le mélange mais sont plus faibles.

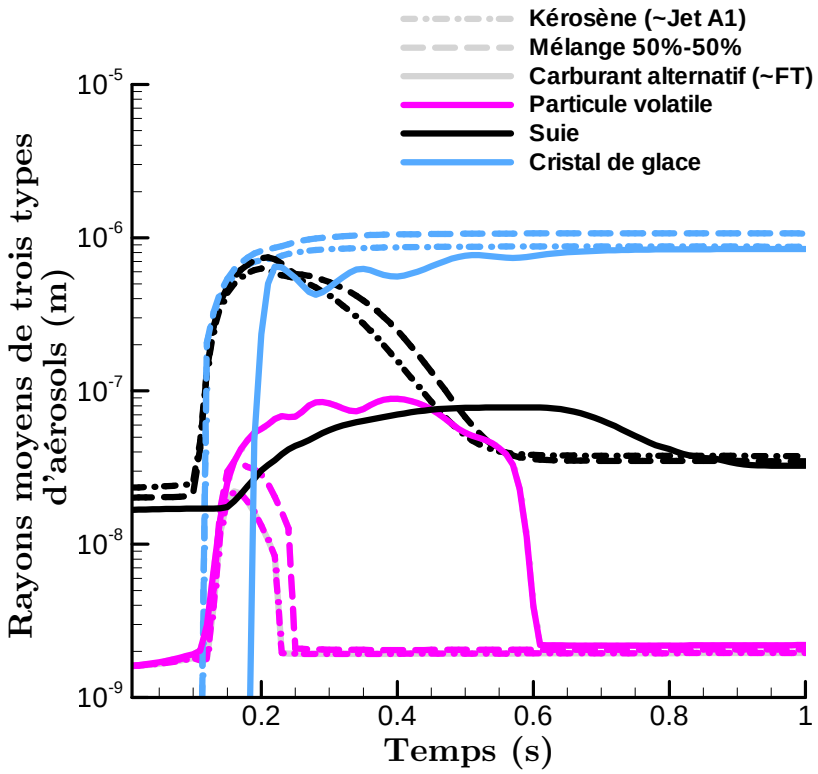


Figure IV.24 Rayons moyens des cristaux de glace (bleu), les particules de suies (noir) et les particules volatiles (violet) au cours du temps pour trois types de carburants différents. En traits pointillés le kérosène Jet A1, en traits tiretés le mélange 50% - 50% et en traits pleins le carburant alternatif FT

Les indices d'émission des aérosols sont représentés en fonction du temps après la sortie des réacteurs sur la Figure IV.25. Ce type de représentation, en particules par kilogramme de kérosène brûlé, permet d'effectuer des comparaisons en s'affranchissant de l'effet de la dilution. Les aérosols formés dans le panache voient

ainsi leurs concentrations recalculées dans les conditions de sortie de moteur, puis exprimées comme un indice d'émission (Schröder *et al.*, 1998). Les aérosols sont alors différenciés par taille, suivant les classes de taille généralement considérées dans ce type d'étude (Schröder *et al.*, 1998) : en gris le total, en orange les aérosols de rayon >3 nm, en violet les aérosols de rayon >5 nm, en vert les aérosols de rayon >14 nm.

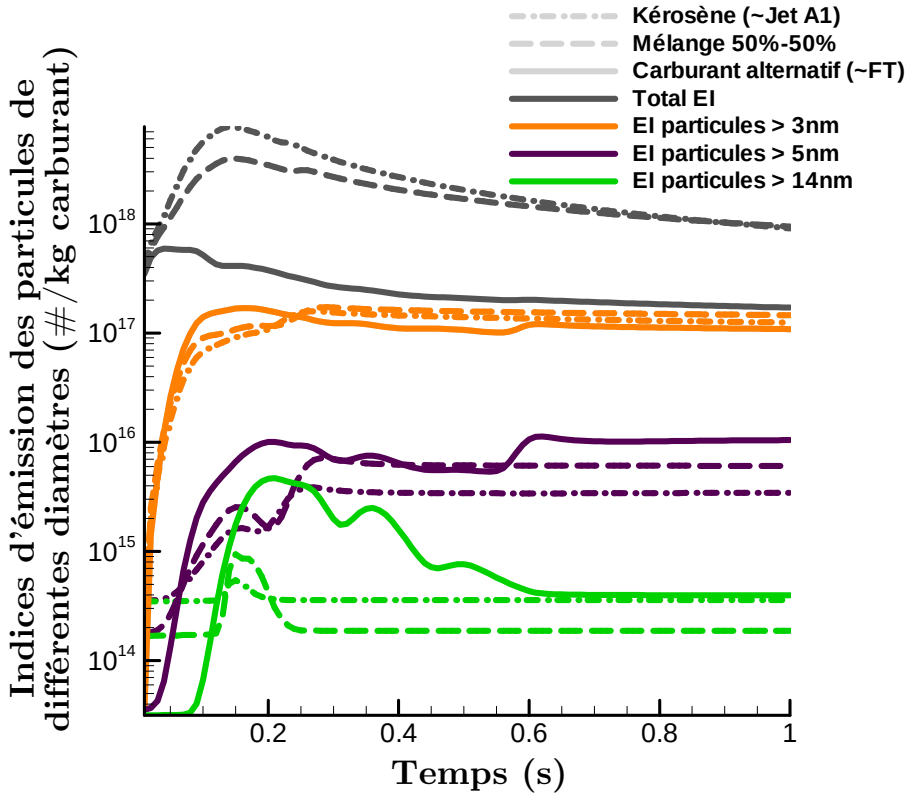
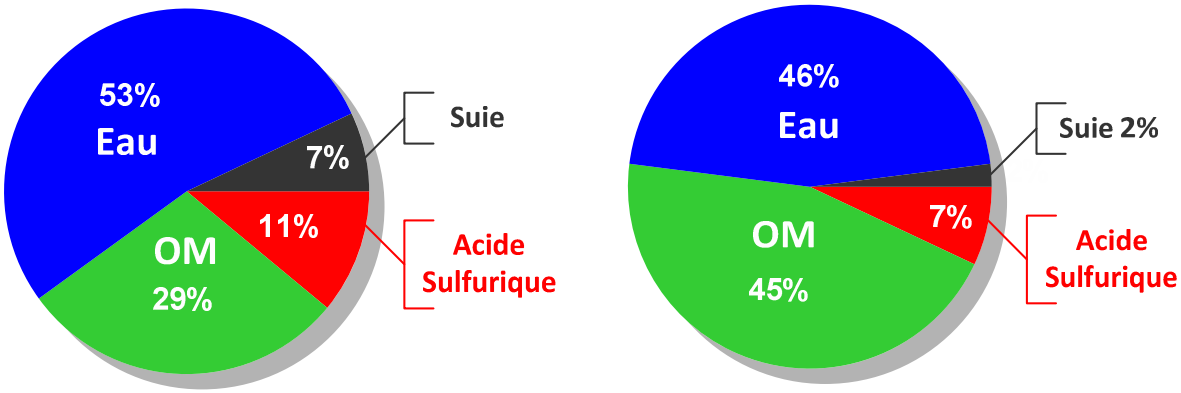


Figure IV.25 Indices d'émission des particules classées par tailles au cours du temps après émission pour trois types de carburants différents. En trait pointillé le kérosène, en tirets le mélange 50% - 50% et en trait plein le carburant alternatif. En gris, l'ensemble des aérosols ; en orange les particules > 3 nm : en violet, les particules > 5 nm ; en vert les particules > 14 nm.

D'une manière générale, les résultats sont assez proches des observations déjà faites pour des cas assez semblables, puisque les aérosols de taille supérieure à 5 nm présentent un indice d'émission moyen de l'ordre de 10^{16} particules/kg fuel (Schröder *et al.*, 1998, font état de valeurs proches de 10^{17} pour un carburant bien plus soufré).
Cette courbe illustre en particulier la phase de croissance des particules, suivant leur type. Pour le cas du kérosène et du mélange, les particules de taille supérieure à 14 nm étant principalement constituées de suies ou de glace (formée de manière hétérogène cf. Figure IV.21), on remarque que les indices d'émission respectifs diffèrent d'un facteur 2 ce qui respecte les différences à l'émission.
Les carburants alternatifs induisent des indices d'émissions de l'ensemble des aérosols plus faibles que pour le kérosène Jet A1 ; ceci étaient attendu et confirme qu'ils induisent bien une réduction des plus petits aérosols secondaires volatils (« total » et

« >3nm ») par rapport aux carburants classiques. Ceci est principalement lié à la diminution des émissions de soufre. En revanche la diminution des concentrations de suies demeure peu visible car ces particules font partie des aérosols de taille >14 nm et sont masquées par la glace, en particulier sous forme homogène.

Le type de carburant utilisé peut également modifier la composition des particules, comme par exemple, celle des suies illustrée par la Figure IV.26. Dans le sillage de l'avion, les suies peuvent être rapidement activées, et servir alors de noyaux de condensation, se recouvrant progressivement d'espèces volatiles. Nous pouvons observer sur la Figure IV.26.a) la composition moyenne des particules de suies lors de la combustion de kérosène à 250 mètres derrière les réacteurs de l'avion. L'acide sulfurique constitue 11%, du volume de la particule, les composés organiques 29%, l'eau 53% et finalement, le noyau de suie ne représente que 7% du volume. Lors de l'utilisation d'un carburant mélangé à 50% représentée sur la Figure IV.26.b, la proportion d'acide diminue alors que celle de la matière organique augmente, du fait de leurs indices d'émission respectifs. La contribution de l'eau ne diminue que peu, et le noyau ne constitue que 2% du volume. Ainsi, dans ce cas, les particules de suies sont davantage recouvertes par les espèces condensables.



a) kérosène b) mélange 50% - 50%

Figure IV.26 Composition moyenne en volume des suies dans les panaches d'avions à 250 m derrière les réacteurs pour différents carburants

Lors de la combustion du carburant alternatif, les particules de suie n'étant majoritairement pas activées à cause de la faible concentration d'acide sulfurique formé, la condensation d'eau n'est pas effectuée. Leur composition ne peut alors pas être comparée avec les cas présentés ici.

Ces résultats sont d'autant plus importants que l'influence des suies sur l'épaisseur optique et le forçage radiatif de l'atmosphère peut être modulé en fonction de leur composition (Zhang *et al.*, 2008; Henning *et al.*, 2012). Ils permettent de penser que l'utilisation de carburants alternatifs aurait une influence directe sur le bilan radiatif de l'atmosphère et sur l'environnement. La modification de la concentration et de la

taille des cristaux formés dans les panaches d'avions qui constituent les traînées de condensation peut avoir un impact sur la densité optique du nuage. Ainsi, leur forçage radiatif peut être altéré par rapport à celui des traînées de condensation induites par la combustion de kérosène.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'incorporation de carburants alternatifs dans l'aviation induit une forte diminution des émissions et des concentrations de suies ainsi que du nombre de particules sulfatées formées. Par conséquent, du fait de cette diminution, les aérosols ambiants étudiés dans le chapitre III peuvent désormais jouer un rôle important. Pour le cas des suies ambiantes entraînées dans un panache d'avion, l'évolution de leur proportion au sein de l'ensemble des suies du panache est alors illustrée sur la Figure IV.27.

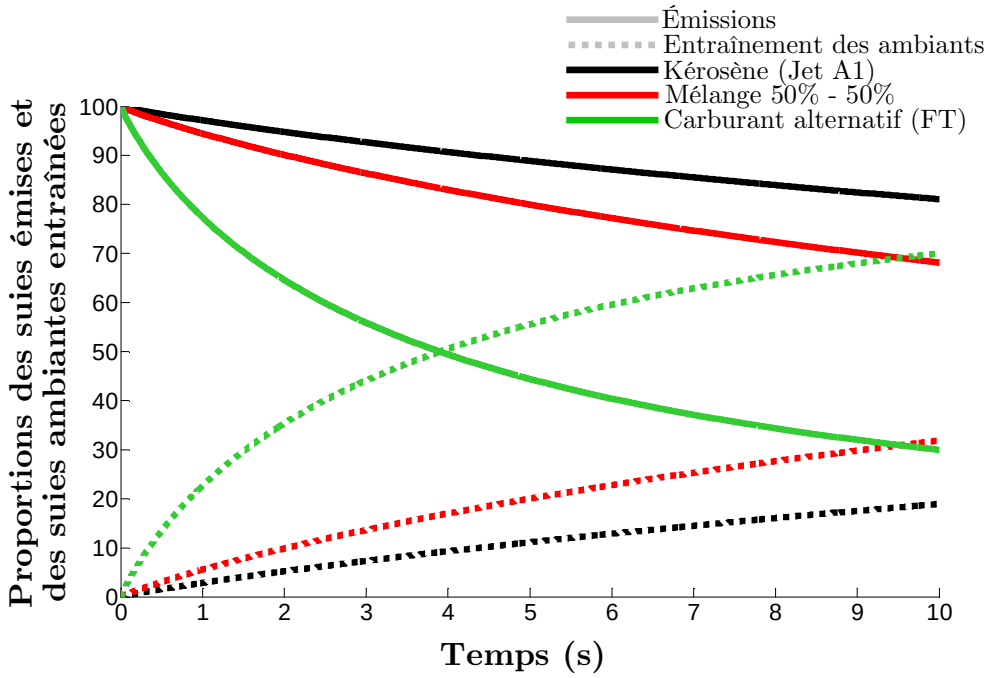


Figure IV.27 Proportion des suies ambiantes entraînées dans les panaches d'avion lors de la combustion de trois carburants. En trait noir pointillé, le cas du kérosène Jet A1 ; en tirets rouges, le cas d'un mélange 50% - 50% ; et en trait vert continu, le cas du carburant alternatif FT

Lors de la combustion du kérosène Jet A1, la part des suies ambiantes à 5 secondes derrière les réacteurs ne constitue que 10% des suies totales du panache. Cette part augmente dans le cas de l'utilisation du mélange de 50% passant à presque 20%, et croît encore davantage lors de la consommation de carburant FT, représentant alors plus de la moitié des suies dans le panache (environ 70%).

L'entraînement des aérosols ambiants dans un panache d'avion lors de la combustion de carburants alternatifs peut être observé sur la Figure IV.28. L'apport de suies

ambiantes dans le panache (courbe grise) a pu permettre la formation de cristaux de glace par voie hétérogène (courbe bleu foncé) alors que ceux-ci ne pouvaient se former sans tenir compte des aérosols ambiants.

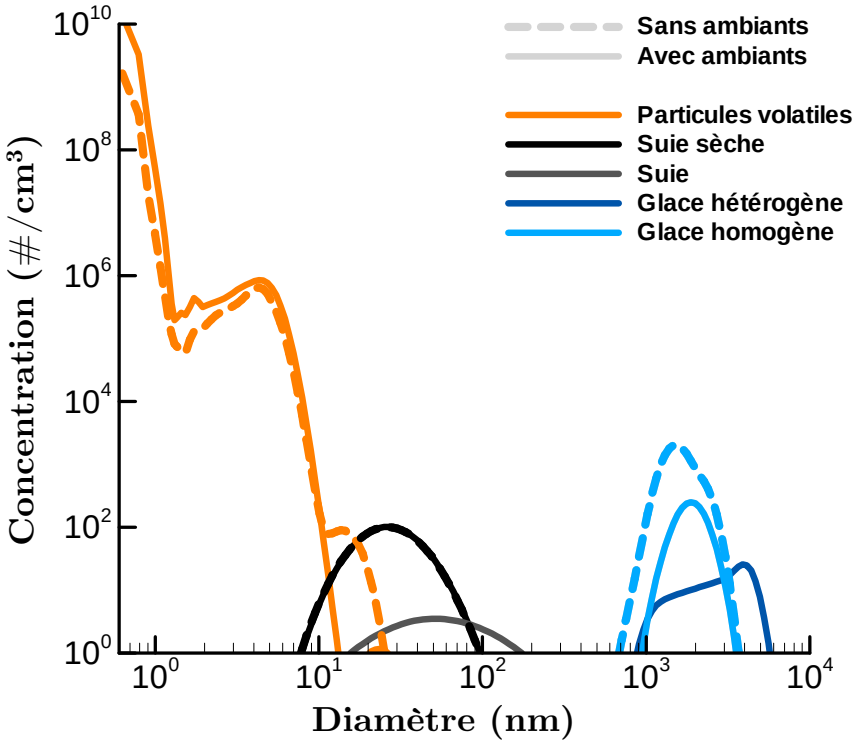


Figure IV.28 Distributions en taille des aérosols lors de la combustion de carburant alternatif type FT à 1 seconde derrière les réacteurs modélisées en intégrant les aérosols ambiants (traits pleins) et sans (tirets). En noir, les suies sèches ; en orange, les particules volatiles; en bleu clair, la glace homogène ; en bleu foncé, la glace hétérogène

Ainsi, il y a une compétition entre les deux voies de formation de glace qui s'est établie dans le panache d'avion lors de l'entraînement et la prise en compte des suies ambiantes.

De plus, la prise en compte des particules ambiantes peut également modifier la composition moyenne des suies dans le panache comme détaillé dans le chapitre précédent. Ainsi, les suies dans le panache ont en moyenne une part de matière condensée plus importante lorsque les suies ambiantes entraînées sont prises en compte.

IV.B.2 Au sol

Une partie de mon travail au cours de la thèse a également consisté à prédire le comportement des gaz et des particules émis et formés par les avions au niveau du sol, ce qui s'applique typiquement en zone aéroportuaire.

Pour effectuer ces simulations, nous avons considéré que les moteurs des avions tournent au ralenti et nous avons initialisé le modèle avec un mélange en sortie de réacteurs dont les concentrations ont été modifiées par rapport au cas « en vol » (cf.Tableau IV.8). Les modifications les plus importantes par rapport à la phase de croisière concernent les émissions de composés organiques. Les conditions ambiantes ont aussi été modifiées puisque la température et la pression ont été fixées à 300 K et 101325 Pa. La formulation paramétrique de la dilution n'a pas été modifiée pour le cas au sol mais les valeurs obtenues ont été comparées de manière satisfaisante avec celles établies par Wong *et al.*, (2008).

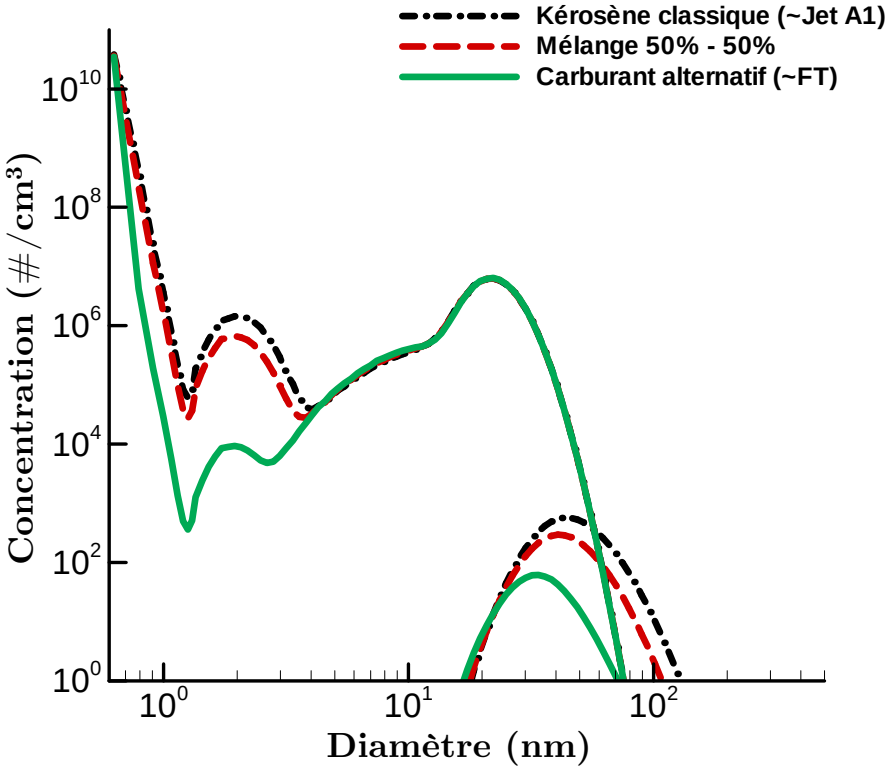


Figure IV.29 Distribution en taille des aérosols lors de la combustion de trois types de carburants distincts à 1 seconde derrière les réacteurs. En trait noir pointillé, le cas du kérosène Jet A1 ; en tirets rouge, le cas d'un mélange 50% - 50% ; et en trait vert continu, le cas du carburant alternatif FT

Les distributions en taille modélisées lors de la combustion des trois types de carburants sont illustrées sur la Figure IV.29 ; en trait noir pointillé pour le kérosène Jet A1, en tirets rouges pour un mélange 50% - 50% et en trait vert continu pour le carburant alternatif FT. Les différences s'observent principalement à 1 seconde derrière les réacteurs, au niveau des petites particules volatiles et des particules de suies. La réduction des particules volatiles constatée lors du passage au carburant alternatif FT est vraisemblablement due à la réduction de l'acide sulfurique formé, pour les carburants moins soufrés. Une réduction de la taille et de la concentration des particules de suies est observée lors de l'utilisation des nouveaux carburants ;

celle-ci est due non seulement aux données initiales (taille et concentration plus faibles des particules émises), mais l'écart de tailles des suies entre le cas de l'utilisation de kérosène Jet A1 et celui de carburant FT s'est creusé, notamment dû à l'hydratation des particules de suies par des molécules d'eau en fonction de la quantité d'acide sulfurique et de composés organiques se trouvant à leur surface, qui est plus importante dans le premier cas (kérosène Jet A1).
Si nous nous focalisons sur la distribution des particules volatiles, nous pouvons alors distinguer les types d'aérosols constituant cette distribution comme le montre la Figure IV.30.

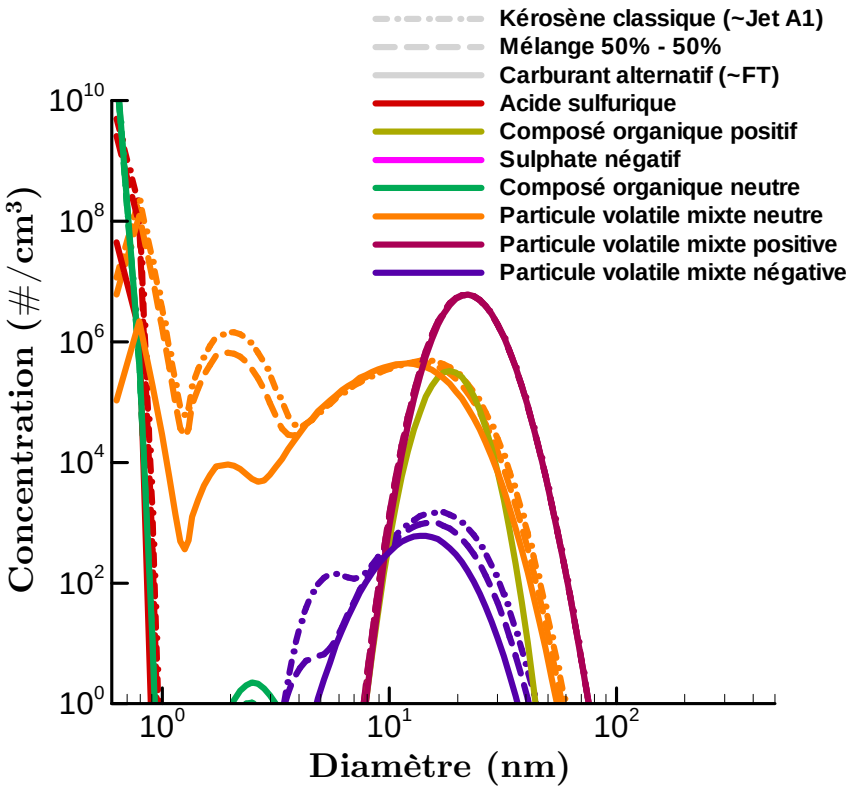


Figure IV.30 Distribution en taille des différents types de aérosols volatils à 1 seconde derrière les réacteurs lors de la combustion de kérosène Jet A1 (traits pointillés), d'un mélange 50% -50% (tirets) et d'un carburant alternatif FT (traits pleins)

Nous constatons lors de la combustion de carburants alternatifs, la présence importante de composés organiques chargés positivement. Cela s'explique par la très faible quantité d'acide sulfurique formée, et donc d'ions sulfate négatifs, ne pouvant alors se recombiner avec ces aérosols cationiques. Nous remarquons également que les distributions des particules volatiles supérieures à 5nm de diamètre sont très semblables quel que soit le carburant utilisé. Ainsi, il est raisonnable de considérer que la croissance des aérosols volatils est majoritairement pilotée par les grandes quantités de composés organiques émis. L'acide sulfurique dans ce cas n'influerait que sur les particules volatiles de petite taille de l'ordre du nanomètre. Malgré tout les clusters sulfatés peuvent aussi initier des particules mixtes.

Les rapports de saturation des espèces condensables sont représentés au cours du temps sur la Figure IV.31, pour les trois différents carburants. Nous observons ainsi que le rapport de saturation de l'eau (bleu foncé) est identique quel que soit le combustible utilisé. En effet, au sol, les conditions sont en général nettement sous saturées et l'eau condensée par hydratation influe peu sur sa pression de vapeur.

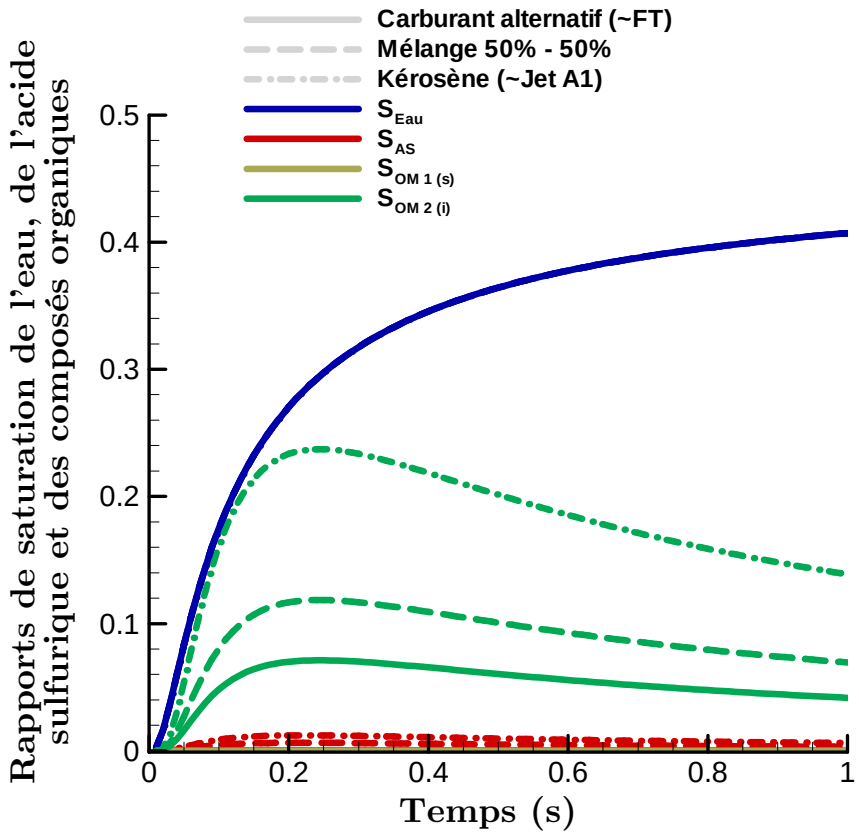


Figure IV.31 Rapports de saturation de l'eau (bleu foncé), de la glace (bleu clair), des composés organiques (vert) et de l'acide sulfurique (rouge) au cours du temps dans les trois panaches d'avion consommant trois types de carburants différents. En trait pointillé le kérosène Jet A1, en tirets le mélange 50% - 50% et en trait plein le carburant alternatif FT

Nous observons cependant que les pressions de vapeur saturantes des composés organiques insolubles (traits verts) varient fortement selon le carburant. Lors de la combustion de kérosène Jet A1 (trait pointillé), les émissions des composés organiques insolubles sont importantes. Leur indice d'émission décroît lors de l'incorporation de FT (tirets pour le mélange et trait continu pour le 100% FT), induisant une réduction de leur pression de vapeur. Notons toutefois que même si l'indice d'émission est beaucoup plus élevé pour les composés organiques solubles (plus d'un ordre de grandeur), leur pression de vapeur saturante étant bien plus importante, leur rapport de saturation reste proche de 0.

La composition des particules volatiles semble être influencée par le carburant utilisé. Sur la Figure IV.32, nous avons représenté la composition moyenne des particules volatiles mixtes chargées positivement pour le cas de l'utilisation de kérosène Jet A1 (traits pointillés) et pour celui du carburant FT (traits continus). Il apparaît que les compositions moyennes de l'ensemble des particules volatiles mixtes (positives, négatives ou neutre) sont très similaires.

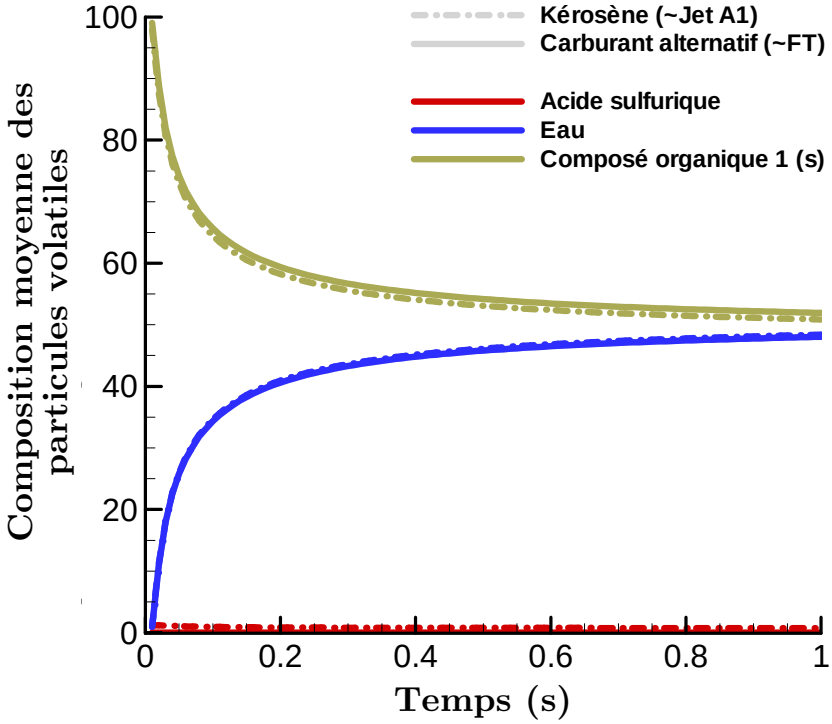


Figure IV.32 Proportion de chacun des constituants des particules de suies mixtes au cours du temps depuis émission lors de la combustion de kérosène Jet A1 (traits pointillés) et de carburant alternatif FT (traits pleins)

Ces résultats mettent en évidence une forte similitude de la composition de ces particules volatiles, indépendamment du carburant brûlé. Les particules volatiles émises au niveau du sol, sont principalement constituées de composés organiques solubles et d'eau. A 1 seconde après émission, la proportion est d'environ 53% de composés organiques et 47% d'eau.

Observons maintenant sur la Figure IV.33 l'évolution de la composition des particules de suies mixtes dans les cas de l'utilisation de kérosène Jet A1 (trait pointillé) et de carburant alternatif type FT (trait continu). Nous constatons que les suies mixtes sont davantage recouvertes d'eau dans le premier cas, du fait d'une hydratation plus importante. La proportion de composés organiques solubles décroît en conséquence de l'apport d'eau sur la particule.

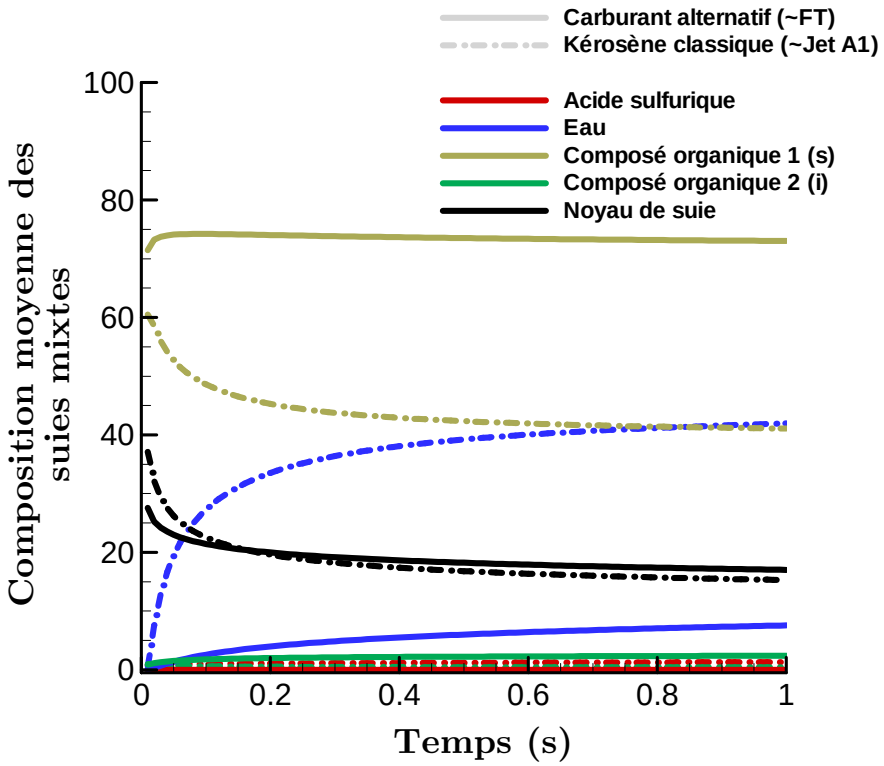


Figure IV.33 Proportion de chacun des constituants des particules de suies mixtes au cours du temps depuis émission lors de la combustion de kérosène Jet A1 (traits pointillés) et de carburant alternatif FT (traits pleins)

La particule de suie issue de la combustion du carburant alternatif FT n'est constituée que de traces d'acide sulfurique. L'hydratation de la suie par l'eau n'est contrôlée que par la présence de composés organiques solubles, et ainsi la suie mixte ne contient finalement qu'une faible portion d'eau. Ce résultat est tout à fait cohérent avec nos résultats concernant les distributions en taille correspondantes illustrées sur la Figure IV.29.

Ces émissions modifiées peuvent alors induire un impact sur la santé différent. Tout d'abord, les particules de suies émises sont moins nombreuses mais plus fines. Ainsi, elles peuvent s'introduire plus profondément dans les voies respiratoires.
Les composés organiques insolubles représentent un certain nombre de produits également dangereux pour la santé comme de nombreux composés aromatiques polycycliques. Le naphtalène, le fluoranthène et le pryène par exemple ont une toxicité avérée et pourraient même être cancerigènes. L'utilisation de carburants alternatifs induirait une réduction de ce type de composés organiques. Cependant, les émissions de composés organiques solubles, tels que les composés oxygénés auraient une tendance à croître.

Ce chapitre a permis tout d'abord de définir les carburants alternatifs et le contexte actuel de leur développement et de leur utilisation. Il a également permis de préciser les spécificités du secteur aéronautique.
Les récentes campagnes de mesures qui ont utilisé des carburants alternatifs s'étant multipliées, nous ont fourni les données sur les émissions typiques issues de la combustion de ces nouveaux carburants, ce qui nous a permis d'effectuer nos simulations des aérosols émis et formés dans les panaches d'avions en fonction du carburant utilisé.
Ainsi, nous avons pu étudier différents cas, utilisant trois types de carburants. Le premier cas simulant le comportement des aérosols en phase de croisière nous a permis de mettre en avant des différences potentielles sur les propriétés des traînées de condensation et donc sur leur impact radiatif. L'étude au niveau du sol a permis de mettre en avant le rôle important des composés organiques tout en confirmant les résultats expérimentaux indiquant une diminution des concentrations de particules primaires et secondaires.

Conclusions et perspectives

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont permis d'apporter une contribution à la modélisation des effluents atmosphériques dans le secteur aéronautique.

Nous avons pu développer un modèle capable de simuler le comportement des aérosols émis et formés dans les panaches d'avions notamment lors de la combustion de carburants alternatifs. L'aviation incorporant de plus en plus de carburants de nouvelle génération, il était important de disposer d'un outil capable de prédire les propriétés des particules induites, notamment en raison de leur impact potentiel sur le changement climatique et la qualité de l'air.

Cette thèse a permis d'effectuer des travaux de développement dont les principaux sont résumés ici.

- Les processus de condensation et d'hydratation d'eau sur les aérosols ont été révisés. Les simulations sont à présent possibles quelles que soient les conditions ambiantes. La condensation de vapeur d'eau s'effectue à présent de manière efficace lors du passage du panache en conditions sursaturées. La croissance des aérosols est alors significative et permet notamment de mettre en avant la formation de glace par congélation homogène de ces derniers.

- Le processus d'activation des suies a été revu et permet de prendre en compte que seule une fraction des suies (en fonction des émissions de soufre) pourrait éventuellement croître par adsorption d'eau et servir de

noyau de condensation. Ce processus est supposé jouer un rôle majeur sur la croissance des aérosols et sur la formation de la glace. Lors de l'utilisation de carburants alternatifs, la non activation par réduction ou absence de composés soufrés pourrait entraîner une inhibition de la congélation hétérogène.

- Les composés organiques ont fait l'objet d'une meilleure prise en compte dans les processus microphysiques. D'une part ils ont été sélectionnés en fonction de leurs propriétés thermodynamiques (pression de vapeur saturante, températures remarquables etc.), de leurs indices d'émission connus, de leur capacité à nucléer, leur famille (composés solubles ou insolubles, composés aromatiques etc.), suivant également les travaux rapportés dans le domaine automobile.

- L'intégration de ces composés dans les aérosols a ensuite été améliorée. Plusieurs méthodes ont été testées, afin de proposer une alternative aux travaux présentés dans la littérature : présence de plusieurs types d'organiques (nucléant ou condensant), modélisation du changement d'activité des solutions, des pressions de vapeur, des tensions superficielles etc.

Les simulations effectuées à partir du modèle révisé ont ensuite permis de mettre en avant un certain nombre de résultats dont les principaux figurent à la suite.

Tout d'abord, les carburants peu soufrés, comme les carburants alternatifs, qui émettent aussi moins de suies qu'un carburant standard, génèrent des traînées de condensation sensiblement différentes. Le mécanisme hétérogène tend à produire des cristaux en moindre concentration mais de plus grande taille. Par ailleurs, la présence d'un mode homogène semble possible, les particules étant moins acides et pouvant grossir plus facilement, étant aussi moins soumises aux processus de collecte par les suies. La nucléation de glace se fait alors sensiblement plus tard que lors de la nucléation hétérogène.

Par ailleurs, la manière dont les composés organiques sont traités, leur nature hydrophile ou hydrophobe modifie sensiblement les résultats. Les organiques considérés comme solubles sont en effet davantage susceptibles de participer à la croissance des particules volatiles. La concentration relative des composés organiques sur les suies augmente également lors de l'utilisation d'un mélange 50-50 de Jet A1 et de carburant issus du procédé Fischer-Tropsch.

L'utilisation de carburants alternatifs purs ou en mélange affecte les émissions de suies mais semble aussi modifier les plus petites particules volatiles. Il semble également que les composés organiques, émis en abondance peuvent se substituer à l'acide sulfurique dans les phases de croissance des gouttelettes. Ainsi les plus grosses particules volatiles pourraient être maintenues dans le panache, lorsque l'on utilise des carburants alternatifs. Mais cela dépend grandement du mode de nucléation, difficile à estimer en l'absence totale de soufre.

Enfin, la contribution relative des aérosols ambiants peut être beaucoup plus élevée lors de la combustion des carburants de nouvelle génération. Ainsi, ces aérosols ambiants sont susceptibles de jouer un rôle plus important sur la composition des particules notamment dans les couloirs aériens où leur accumulation est possible.

Ces résultats doivent être appréciés à la lumière d'incertitudes ouvrant diverses perspectives.

Tout d'abord, il serait intéressant d'étudier de manière approfondie la possibilité d'une activation des suies par des composés autres que les espèces soufrées. Après avoir incorporé l'adsorption des espèces organiques sur les suies, il pourrait être intéressant d'étudier l'activation des suies également par des composés organiques solubles ou insolubles. Ainsi, les critères d'activation pourraient être atteints dans différentes conditions, et la condensation pourrait être effectuée sur des fractions de surfaces des suies différentes. Cependant, par manque d'études dans le domaine, en particulier en laboratoire, rien n'indique, à notre connaissance, une réactivité accrue des suies soumises à des vapeurs de composés organiques, comme c'est le cas pour l'acide sulfurique.
De la même manière, l'absence de données expérimentales concernant l'adsorption de matériel condensable à la surface de suies de morphologie quasi-fractale, a conduit à ne pas prendre en compte cette géométrie dans le cadre de l'activation.

Ensuite même si une partie importante du travail a consisté à décrire les propriétés d'une solution d'eau, de composés organiques et d'acide sulfurique, un travail important de consolidation et d'améliorations demeure à effectuer. L'activité chimique des composants est en particulier très sensible à leur nature et leurs affinités. Pour le moment, seule une espèce modèle de composés organiques a été utilisée et l'approximation de solution idéale a parfois du être employée pour simplifier le problème. Des recherches complémentaires dans ce domaine sont nécessaires mais risquent de n'avancer significativement que lorsque les composés organiques participant aux processus de croissance seront plus précisément connus.

Enfin, bien qu'intéressante, l'étude sur la densité optique des panaches d'avions n'a pas fait l'objet de recherches poussées au cours de la thèse. Cependant, à la vue des résultats montrant une concentration moindre de cristaux de glace combinée à une augmentation de leur taille moyenne, on peut s'attendre à une diminution de la densité optique de la traînée de condensation formée. De plus, MoMiE, le modèle utilisé est à une dimension, considérant ainsi une taille et une concentration moyenne à un pas de temps donné. Hors, en réalité, la répartition des cristaux n'est pas homogène dans la section de panache fixée. En effet, les plus gros cristaux sont situés plutôt en bordure du panache, là où le rapport de saturation est dépassé le plus rapidement. Il faut également prendre en compte que des plus gros cristaux auront tendance à être ainsi plus vite expulsés et à sédimenter. Ce phénomène pourrait alors également jouer sur l'épaisseur optique de la traînée de condensation. La réduction possible de la densité optique pourrait alors potentiellement induire un impact moindre sur le bilan radiatif de l'atmosphère.

Références

Anderson, B. E. (**2003**). Experiment to Characterize Aircraft Volatile Aerosol and Trace-Species Emissions (EXCAVATE).

Anderson, B. E. (**2009**). Alternative Aviation Fuel Experiment (AAFEX).

Anderson, B. E., Beyersdorf, A. J., Hudgins, C. H., Plant, J. V., Thornhill, K. L., Winstead, E. L., Ziemba, L. D., *et al.* (**2011**). Alternative Aviation Fuel Experiment (AAFEX).

Anderson, B. E., Chen, G., and Blake, D. R. (**2006**). "Hydrocarbon emissions from a modern commercial airliner," Atmos. Environ. **40**, 3601–3612.

Andronache, C., and Chameides, W. L. (**1997**). "Interactions between sulfur and soot emissions from aircraft and their role in contrail formation 1 Nucleation," J. Geophys. Res. **102**, PP. 21,443–21,451.

Appleman, H. (**1953**). "The formation of exhaust condensation trails by jet aircraft," Bull. Amer. Meteor. Soc **34**, 14–20.

Arnold, F., Curtius, J., Spreng, S., and Deshler, T. (**1998**). "Stratospheric aerosol sulfuric acid: First direct in situ measurements using a novel balloon-based mass spectrometer apparatus," J. Atmos. Chem. **30**, 3–10.

Arnold, F., Kiendler, A., Wiedemer, V., Aberle, S., Stilp, T., and Busen, R. (**2000**). "Chemiion concentration measurements in jet engine exhaust at the ground: Implications for ion chemistry and aerosol formation in the wake of a jet aircraft," Geophys. Res. Lett. **27**, PP. 1723–1726.

Arnold, F., Stilp, T., Busen, R., and Schumann, U. (**1998**). "Jet engine exhaust chemiion measurements - implications for gaseous H2SO4 and aerosol formation in the plumes of jet aircraft," Atmos. Environ. **32**, 3073–3077.

ATAG (n.d.-a). "ATAG," Air Transport Action Group.

ATAG (n.d.-b). "enviro.aero," Aviation Environment.

Bessagnet, B., and Rosset, R. (**2001**). "Fractal modelling of carbonaceous aerosols--application to car exhaust plumes," Atmos. Environ. **35**, 4751–4762.

Brasil, A. M., Farias, T. L., and Carvalho, M. G. (**1999**). "A recipe for image characterization of fractal-like aggregates," Journal of Aerosol Science **30**, 1379–1389.

Brasseur, G. P., Cox, R. A., Hauglustaine, D., Isaksen, I., Lelieveld, J., Lister, D. H., Sausen, R., *et al.* (**1998**). "European scientific assessment of the atmospheric effects of aircraft emissions," Atmospheric Environment **32**, 2329–2418.

Brown, R. C., Miake-Lye, R. C., Anderson, M. R., Kolb, C. E., and Resch, T. J. (**1996**). "Aerosol dynamics in near-field aircraft plumes," J. Geophys. Res. **101**, PP. 22,939–22,953.

Bull, S. S., Seregrennaja, I. I., and Tsherbakora, P. R. (**1963**). "Isothermic Equilibrium of Liquid-Steam in System Water-Acetoaldehyde," Khim. Prom. (Moscow) **7**, 507–509.

Bulzan, D., Anderson, B., Wey, C., Howard, R., Winstead, E., Beyersdorf, A., Corporan, E., *et al.* (**2010**). "Gaseous and Particulate Emissions Results of the NASA Alternative Aviation Fuel Experiment (AAFEX)," (ASME), pp. 1195–1207.

Busen, R., and Schumann, U. (**1995**). "Visible contrail formation from fuels with different sulfur contents," Geophys. Res. Lett. **22**, PP. 1357–1360.

Calcote, H. F. (**1957**). "Mechanisms for the formation of ions in flames," Combustion and Flame **1**, 385–403.

Choudhary, T. V., and Phillips, C. B. (**2011**). "Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation," Applied Catalysis A: General **397**, 1–12.

Corporan, E., Dewitt, M. J., Belovich, V., Pawlik, R., Lynch, A. C., Gord, J. R., and Meyer, T. R. (**2007**). "Emissions characteristics of a turbine engine and research combustor burning a Fischer-Tropsch jet fuel," Energy & fuels **21**, 2615–2626.

Corporan, E., DeWitt, M. J., and Klingshirn, C. D. (**2011**). "Gaseous And Non-Volatile Particulate Matter Emissions Measurements In CFM56 Engines – AAFEX Project,".

Crutzen, P. J. (**1970**). "The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content," Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society **96**, 320–325.

Curtius, J., Arnold, F., and Schulte, P. (**2002**). "Sulfuric acid measurements in the exhaust plume of a jet aircraft in flight: Implications for the sulfuric acid formation efficiency," Geophys. Res. Lett. **29**, 4 PP.

Delhaye, D., Vancassel, X., Rojo, C., Lottin, D., Ferry, D., and Petzold, A. (**2011**). ECATS report, D5000.10 Report on SAMPLE Project II.

Demirdjian, B., Ferry, D., Suzanne, J., Popovicheva, O., Persiantseva, N., and Shonija, N. (**2007**). "Heterogeneities in the Microstructure and Composition of

Aircraft Engine Combustor Soot: Impact on the Water Uptake," Journal of Atmospheric Chemistry **56**, 83–103.

Deshler, T., Hervig, M. E., Hofmann, D. J., Rosen, J. M., and Liley, J. B. (**2003**). "Thirty years of in situ stratospheric aerosol size distribution measurements from Laramie, Wyoming (41°N), using balloon-borne instruments," J. Geophys. Res. **108**, 13 PP.

DeWitt, M. J., Corporan, E., Graham, J., and Minus, D. (**2008**). "Effects of Aromatic Type and Concentration in Fischer—Tropsch Fuel on Emissions Production and Material Compatibility," Energy Fuels **22**, 2411–2418.

Doyle, G. J. (**1961**). "Self - Nucleation in the Sulfuric Acid - Water System," The Journal of Chemical Physics **35**, 795–799.

Du, H., and Yu, F. (**2006**). "Role of the binary H2SO4-H2O homogeneous nucleation in the formation of volatile nanoparticles in the vehicular exhaust," Atmos. Environ. **40**, 7579–7588.

Du, H., and Yu, F. (**2009**). "Kinetic modeling of nucleation experiments involving SO2 and OH: new insights into the underlying nucleation mechanisms," Atmos. Chem. Phys. **9**, 7913–7922.

Dusek, U., and Amann, M. (**2000**). "Secondary Organic Aerosol–Formation Mechanisms and Source Contributions in Europe," IIASA Interim report IR-00-066.

Eleftheratos, K., Zerefos, C. S., Zanis, P., Balis, D. S., Tselioudis, G., Gierens, K., and Sausen, R. (**2007**). "A study on natural and manmade global interannual fluctuations of cirrus cloud cover for the period 1984–2004," Atmos. Chem. Phys. **7**, 2631–2642.

Eon, C., Pommier, C., and Guiochon, G. (**1971**). "Vapor pressures and second virial coefficients of some five-membered heterocyclic derivatives," J. Chem. Eng. Data **16**, 408–410.

Fletcher, N. H. (**1958**). "Size Effect in Heterogeneous Nucleation," The Journal of Chemical Physics **29**, 572.

Fowler, L., Trump, W. N., and Vogler, C. E. (**1968**). "Vapor pressure of naphthalene Measurements between 40.deg and 180.deg," J. Chem. Eng. Data **13**, 209–210.

Fredrik, H. (**2008**). "Potential of lowering the contrail formation of aircraft exhausts by engine re-design," Aerosol Sci. Tech. **12**, 490–497.

Fu, J., Rice, J. W., and Suuberg, E. M. (**2010**). "Phase Behavior and Vapor Pressures of the Pyrene + 9,10-Dibromoanthracene System," Fluid Phase Equilib **298**, 219–224.

Fuchs, N. A. (**1964**). The Mechanics of Aerosols (Pergamon).

Fuglestvedt, J. S., Berntsen, T. K., Isaksen, I. S. A., Mao, H., Liang, X.-Z., and Wang, W.-C. (**1999**). "Climatic forcing of nitrogen oxides through changes in

tropospheric ozone and methane; global 3D model studies," Atmospheric Environment **33**, 961–977.

Furger, M. (**2002**). "AEROCHEM II: Modelling the impact of aircraft emissions on ozone and other chemical compounds in the atmosphere," Meteorologische Zeitschrift **11**, 139–140.

Garland, R. M., Elrod, M., Kincaid, K., Beaver, M., Jimenez, J., and Tolbert, M. (**2006**). "Acid-catalyzed reactions of hexanal on sulfuric acid particles: Identification of reaction products," Atmos. Environ. **40**, 6863–6878.

Gierens, K. (**2003**). "On the transition between heterogeneous and homogeneous freezing," Atmos. Chem. Phys. **3**, 437–446.

Gierens, K. (**2007**). "Are fuel additives a viable contrail mitigation option?," Atmospheric Environment **41**, 4548–4552.

Gierens, K., Kärcher, B., Mannstein, H., and Mayer, B. (**2009**). "Aerodynamic Contrails: Phenomenology and Flow Physics," J. Atmos. Sci. **66**, 217–226.

Gleitsmann, G., and Zellner, R. (**1998**). "A modeling study of the formation of cloud condensation nuclei in the jet regime of aircraft plumes," J. Geophys. Res. **103**, 19543–19,555.

Guignery, F., Montreuil, E., Thual, O., and Vancassel, X. (**2011**). "Contrail microphysics in the near wake of a realistic wing through RANS simulations," Aerosp. Sci. Technol. **15**.

Gwaze, P., Schmid, O., Annegarn, H. J., Andreae, M. O., Huth, J., and Helas, G. (**2006**). "Comparison of three methods of fractal analysis applied to soot aggregates from wood combustion," Journal of Aerosol Science **37**, 820–838.

Hamill, P., Cadle, R. D., and Kiang, C. S. (**1977**). "The Nucleation of H2SO4-H2O Solution Aerosol Particles in the Stratosphere," J. Atmos. Sci. **34**, 150–162.

Haurwitz, B., and Austin, J. M. (**1944**). Climatology (McGraw-Hill Book Company).

Hendricks, J., Kärcher, B., Döpelheuer, A., Feichter, J., Lohmann, U., and Baumgardner, D. (**2004**). "Simulating the global atmospheric black carbon cycle: a revisit to the contribution of aircraft emissions," Atmos. Chem. Phys. **4**, 2521–2541.

Hendricks, J., Kärcher, B., Lohmann, U., and Ponater, M. (**2005**). "Do aircraft black carbon emissions affect cirrus clouds on the global scale," Geophys. Res. Lett **32**, L12814.

Henning, S., Ziese, M., Kiselev, A., Saathoff, H., Möhler, O., Mentel, T. F., Buchholz, A., *et al.* (**2012**). "Hygroscopic growth and droplet activation of soot particles: uncoated, succinic or sulfuric acid coated," Atmos. Chem. Phys. **12**, 4525–4537.

Herndon, S. C., Jayne, J. T., Lobo, P., Onasch, T. B., Fleming, G., Hagen, D. E., Whitefield, P. D., *et al.* (**2008**). "Commercial aircraft engine emissions

characterization of in-use aircraft at Hartsfield-Jackson Atlanta International Airport," Environ. Sci. Technol. **42**, 1877–1883.

Herndon, S. C., Rogers, T., Dunlea, E. J., Jayne, J. T., Miake-Lye, R., and Knighton, B. (**2006**). "Hydrocarbon emissions from in-use commercial aircraft during airport operations," Environ. Sci. Technol. **40**, 4406–4413.

Hileman, J. I., Ortiz, D. S., Bartis, J. T., Wong, H. M., Donohoo, P. E., Weiss, M. A., and Waitz, I. A. (**2009**). Near-term feasibility of alternative jet fuels (Rand Corporation).

Hileman, J. I., Wong, H. M., Ortiz, D., Brown, N., Maurice, L., and Rumizen, M. (**2008**). "The feasibility and potential environmental benefits of alternative fuels for commercial aviation," Proceedings of the 26th International Congress of the Aeronautical Sciences.

Hofmann, D. J., and Rosen, J. M. (**1978**). "Balloon observations of a particle layer injected by a stratospheric aircraft at 23 km," Geophys. Res. Lett. **5**, 511–514.

Hoor, P., Borken-Kleefeld, J., Caro, D., Dessens, O., Endresen, O., Gauss, M., Grewe, V., *et al.* (**2008**). "The impact of traffic emissions on atmospheric ozone and OH: results from QUANTIFY," Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **8**, 18219–18266.

Iraci, L. T., and Tolbert, M. A. (**1997**). "Heterogeneous interaction of formaldehyde with cold sulfuric acid: Implications for the upper troposphere and lower stratosphere," J. Geophys. Res. **102**, PP. 16,099–16,107.

Jacobson, M. Z. (**2002**). "Analysis of aerosol interactions with numerical techniques for solving coagulation, nucleation, condensation, dissolution, and reversible chemistry among multiple size distributions," J. Geophys. Res. **107**, 23 PP.

Jacobson, M. Z. (**2004**). "Climate response of fossil fuel and biofuel soot, accounting for soot's feedback to snow and sea ice albedo and emissivity," J. Geophys. Res. **109**, D21201.

Jacobson, M. Z. (**2005**). Fundamentals Of Atmospheric Modeling (Cambridge University Press).

Jaecker-Voirol, A., and Mirabel, P. (**1988**). "Nucleation rate in a binary mixture of sulfuric acid and water vapor," J. Phys. Chem. **92**, 3518–3521.

Jensen, E. J., Toon, O. B., Westphal, D. L., Kinne, S., and Heymsfield, A. J. (**1994**). "Microphysical modeling of cirrus 1 Comparison with 1986 FIRE IFO measurements," J. Geophys. Res. **99**, 10421–10,442.

Johnston, H. (**1971**). "Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust," Science **173**, 517–522.

Jun, M. (**2011**). Microphysical Modeling of Ultrafine Hydrocarbon-Containing Aerosols in Aircraft Emissions, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology.

Kärcher, B. (**1995**). "A trajectory box model for aircraft exhaust plumes," J. Geophys. Res. **100**, 18835–18844.

Kärcher, B. (**1998**). "Physicochemistry of aircraft-generated liquid aerosols, soot, and ice particles 1 Model description," J. Geophys. Res. **103**, 17,111–17,128.

Kärcher, B. (**1998**). "On the potential importance of sulfur-induced activation of soot particles in nascent jet aircraft exhaust plumes," Atmos. Res. **46**, 293–305.

Kärcher, B., Busen, R., Petzold, A., Schröder, F. P., Schumann, U., and Jensen, E. J. (**1998**). "Physicochemistry of aircraft-generated liquid aerosols, soot, and ice particles 2 Comparison with observations and sensitivity studies," J. Geophys. Res. **103**, PP. 17,129–17,147.

Kärcher, B., and Fahey, D. W. (**1997**). "The role of sulfur emission in volatile particle formation in jet aircraft exhaust plumes," Geophys. Res. Lett. **24**, PP. 389–392.

Kärcher, B., and Koop, T. (**2005**). "The role of organic aerosols in homogeneous ice formation," Atmos. Chem. Phys. **5**, 703–714.

Kärcher, B., and Lohmann, U. (**2003**). "A parameterization of cirrus cloud formation: Heterogeneous freezing," J. Geophys. Res **108**, 4402.

Kärcher, B., Mayer, B., Gierens, K., Burkhardt, U., Mannstein, H., and Chatterjee, R. (**2009**). "Aerodynamic Contrails: Microphysics and Optical Properties," J. Atmos. Sci. **66**, 227–243.

Kärcher, B., Möhler, O., DeMott, P. J., Pechtl, S., and Yu, F. (**2007**). "Insights into the role of soot aerosols in cirrus cloud formation," Atmos. Chem. Phys. **7**, 4203–4227.

Kärcher, B., Peter, T., Biermann, U. M., and Schumann, U. (**1996**). "The Initial Composition of Jet Condensation Trails," J. Atmos. Sci. **53**, 3066–3083.

Kärcher, B., Peter, T., and Ottmann, R. (**1995**). "Contrail formation: Homogeneous nucleation of H2SO4/H2O droplets," Geophys. Res. Lett. **22**, 1501–1504.

Kärcher, B., Turco, R. P., Yu, F., Danilin, M. Y., Weisenstein, D. K., Miake-Lye, R. C., and Busen, R. (**2000**). "A unified model for ultrafine aircraft particle emissions," J. Geophys. Res. **105**, 29379–29,386.

Kärcher, B., and Yu, F. (**2009**). "Role of aircraft soot emissions in contrail formation," Geophys. Res. Lett. **36**, 5 PP.

Kärcher, B., Yu, F., Schröder, F. P., and Turco, R. P. (**1998**). "Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: Analysis of growth mechanisms," Geophys. Res. Lett. **25**, 2793–2796.

Katragkou, E., Wilhelm, S., Arnold, F., and Wilson, C. (**2004**). "First gaseous Sulfur (VI) measurements in the simulated internal flow of an aircraft gas turbine engine during project PartEmis," Geophys. Res. Lett. **31**, L02117.

Kiang, C. S., Stauffer, D., Mohnen, V. A., Bricard, J., and Vigla, D. (**1973**). "Heteromolecular nucleation theory applied to gas-to-particle conversion," Atmospheric Environment (1967) **7**, 1279–1283.

Kiendler, A., and Arnold, F. (**2002**). "Unambiguous identification and measurement of sulfuric acid cluster chemiions in aircraft jet engine exhaust," Atmos. Environ. **36**, 1757–1761.

Kinsey, J. S., Hays, M. D., Dong, Y., Williams, D. C., and Logan, R. (**2011**). "Chemical Characterization of the Fine Particle Emissions from Commercial Aircraft Engines during the Aircraft Particle Emissions eXperiment (APEX) 1 to 3," Environ. Sci. Technol. **45**, 3415–3421.

Knighton, W. B. (**2012**). Near-idle organic gas emissions scaling: A method for characterizing aircraft engine exhaust emissions . Presented at the Transport Air and Climate TAC-3.

Knighton, W. B., Herndon, S. C., and Miake-Lye, R. C. (**2009**). Aircraft Engine Speciated Organic Gases: Speciation of Unburned Organic Gases in Aircraft Exhaust (EPA).

Knighton, W. B., Herndon, S. C., Wood, E. C., Timko, M. T., and Miake-Lye, R. C. (**2011**). VOC Emissions from Jet Aircraft Engines Burning Alternative Fuels, A Summary of the Alternate Aviation Fuel Experiment (AAFEX) (NASA).

Köylü, ü. ö., and Faeth, G. M. (**1992**). "Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times," Combustion and Flame **89**, 140–156.

Kuentz-Burchi, C. (**1996**). Les polluants atmospheriques : approche toxicologique de l'evaluation des risques. Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg.

Kuhn, P. M. (**1970**). "Airborne Observations of Contrail Effects on the Thermal Radiation Budget," J. Atmos. Sci. **27**, 937–942.

Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Anttila, T., Laaksonen, A., and O'Dowd, C. D. (**2004**). "Organic aerosol formation via sulphate cluster activation," J. Geophys. Res. **109**, 7 PP.

Kulmala, M., and Laaksonen, A. (**1990**). "Binary nucleation of water-sulfuric acid system : comparison of classical theories with different H2SO4 saturation vapor pressures," J. Chem. Phys. **93**, 696–701.

Lacour, S. (**2006**). Pollution atmosphérique: Inventaires d'émissions (CEREA).

Lamquin, N. (**2009**). Relations entre cirrus et humidité de la haute troposphère à partir du sondage infrarouge et de sa synergie avec d'autres moyens d'observation. Application à l'impact du trafic aérien sur le climat. Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique.

Leahy, J. (**2010**). Airbus Global Market Forecast 2010-2029.

Lee, D. S., Fahey, D. W., Forster, P. M., Newton, P. J., Wit, R. C. N., Lim, L. L., Owen, B., *et al.* (**2009**). "Aviation and global climate change in the 21st century," Atmos. Environ. **43**, 3520–3537.

Lee, K. O., Cole, R., Sekar, R., Choi, M. Y., Kang, J. S., Bae, C. S., and Shin, H. D. (**2002**). "Morphological investigation of the microstructure, dimensions, and fractal geometry of diesel particulates," Proceedings of the Combustion Institute **29**, 647–653.

Lobo, P. (**2008**). Delta - Atlanta Hartsfield UNA-UNA (Un-named Airline - Un-named Airport) Study.

Mathis, U., Mohr, M., and Zenobi, R. (**2004**). "Effect of organic compounds on nanoparticle formation in diluted diesel exhaust," Atmospheric Chemistry & Physics **4**, 609–620.

Maugendre, M. (**2009**). Etude des particules de suie dans les flammes de kérosene et de diester. Thèse de doctorat de l'Université de Rouen.

Miake-Lye, R. C., Martinez-Sanchez, M., Brown, R. C., and Kolb, C. E. (**1991**). "Plume and wake dynamics, mixing and chemistry behind an HSCT aircraft," AIAA paper.

Miake-Lye, R. C., Martinez-Sanchez, M., Brown, R. C., and Kolb, C. E. (**1993**). "Plume and wake dynamics, mixing and chemistry behind an HSCT aircraft," Aircraft, 30, 467 **479**.

Mikhailov, E. ., Vlasenko, S. ., Krämer, L., and Niessner, R. (**2001**). "Interaction of soot aerosol particles with water droplets: influence of surface hydrophilicity," J. Aerosol Sci. **32**, 697–711.

Mikhailov, E. F., Vlasenko, S. S., Kiselev, A. A., and Ryshkevitch, T. I. (**1996**). "Restructuring of soot particles: experimental study," J. Aerosol Sci. **27**, 711–712.

Mills, M. J. (**1996**). Thèse. Stratospheric Sulfate Aerosol: A Microphysical Model.

Minikin, A., Petzold, A., Ström, J., Krejci, R., Seifert, M., Velthoven, P. van, Schlager, H., *et al.* (**2003**). "Aircraft observations of the upper tropospheric fine particle aerosol in the Northern and Southern Hemispheres at midlatitudes," Geophys. Res. Lett. **30**, 1503.

Minnis, P., Young, D. F., Garber, D. P., Nguyen, L., Jr, W. L. S., and Palikonda, R. (**1998**). "Transformation of contrails into cirrus during SUCCESS," Geophys. Res. Lett. **25**, 1157–1160.

Mirabel, P., and Katz, J. L. (**1974**). "Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols," The Journal of Chemical Physics **60**, 1138.

Möhler (**2005**). "Effect of sulfuric acid coating on heterogeneous ice nucleation by soot aerosol particles," Journal of Geophysical Research **110**, 1–12.

Murphy, D. M., and Koop, T. (**2005**). "Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications," Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society **131**, 1539–1565.

Myhre, G., Berglen, T. F., Myhre, C. E. L., and Isaksen, I. S. A. (**2004**). "The radiative effect of the anthropogenic influence on the stratospheric sulfate aerosol layer," Tellus B **56**, 294–299.

Nadeau, J. P., and Puiggali, J. R. (**1995**). Séchage: Des processus physiques aux procédés industriels (Tech.& Doc., Lavoisier), Tec & Doc - Lavoisier.

Nikolaou, K., Masclet, P., and Mouvier, G. (**1984**). "Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere — A critical review," Science of The Total Environment **32**, 103–132.

Novelli, P. (**2009**). Sustainable Way for Alternative Fuels and Energy in Aviation (SWAFEA).

Pankow, J. F. (**1987**). "Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere," Atmospheric Environment (1967) **21**, 2275–2283.

Penner, J. E., Lister, D. H., Griggs, D. J., Dokken, D. J., and McFarland, M. (**1999**). Aviation and the Global Atmosphere (Cambridge University Press).

Petzold, A. (**1998**). "Elemental composition and morphology of ice-crystal residual particles in cirrus clouds and contrails," Atmos. Res. **49**, 21–34.

Petzold, A., Ström, J., Schröder, F. P., and Kärcher, B. (**1999**). "Carbonaceous aerosol in jet engine exhaust: emission characteristics and implications for heterogeneous chemical reactions," Atmos. Environ. **33**, 2689–2698.

Pitts, J. N., Zielinska, B., Sweetman, J. A., Atkinson, R., and Winer, A. M. (**1985**). "Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N2O5 under simulated atmospheric conditions," Atmospheric Environment (1967) **19**, 911–915.

Poellot, M. R., Arnott, W. P., and Hallett, J. (**1999**). "In situ observations of contrail microphysics and implications for their radiative impact," J. Geophys. Res. **104**, 12077–12,084.

Poling, B. E., Prausnitz, J. M., and O'Connell, J. (**2000**). The Properties of Gases and Liquids (McGraw-Hill Professional), 5th Revised ed.

Ponche, J. L., George, C., and Mirabel, P. (**1993**). "Mass transfer at the air/water interface : mass accomodation coefficients of SO2, HNO3, NO2 and NH3," Journal of atmospheric chemistry **16**, 1–21.

Prather, M. J., Sausen, R., Grossman, A. S., Haywood, J. M., Rind, D., and Subbaraya, B. H. (**1999**). Potential climate change from aviation (IPCC).

Pruppacher, H. R., and Klett, J. D. (**1997**). Microphysics of clouds and precipitation (Springer).

Rahmes, T., Kinder, J., Henry, M., Crenfeldt, G., LeDuc, G., Zombanakis, P., Abe, Y., *et al.* (**2009**). "Sustainable Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene (Bio-SPK) Jet Fuel Flights and Engine Tests Program Results," . Presented at the 9th ATIO Conference, AIAA 2009-7002.

Ramanathan, V., and Dickinson, R. E. (**1979**). "Role of stratospheric ozone in the zonal and seasonal radiative energy balance of the Earth-troposphere system," J. Atmos. Sci.;(United States) **36**.

Randeniya, L. K., Vohralik, P. F., and Plumb, I. C. (**2002**). "Stratospheric ozone depletion at northern mid latitudes in the 21st century: The importance of future concentrations of greenhouse gases nitrous oxide and methane," Geophys. Res. Lett. **29**, 1051.

Reiner, T., and Arnold, F. (**1994**). "Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via SO3+H2O+M→H2SO4+M: Measurement of the rate constant and product identification," The Journal of Chemical Physics **101**, 7399–7407.

Reinking, R. F. (**1968**). "Insolation reduction by contrails," Weather **23**, 171–173.

Reiss, H. (**1950**). "The Kinetics of Phase Transitions in Binary Systems," The Journal of Chemical Physics **18**, 840.

Rogak, S. N., and Flagan, R. C. (**1992**). "Coagulation of aerosol agglomerates in the transition regime," Journal of Colloid and Interface Science **151**, 203–224.

Rosen, J. M., and Greegor, R. (**1974**). "Jet engine soot emission measured at altitude," Journal of Aircraft **11**, 243–245.

Rypdal, K. (**2000**). AIRCRAFT EMISSIONS - Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories - IPCC.

Sausen, R., and Dotzek, N. (**2006**). "The Integrated Project QUANTIFY: Quantifying the Climate Impact of Global and European Transport Systems," Proceedings of the First Accent Symposium (Italie).

Sausen, R., Gierens, K., Ponater, M., and Schumann, U. (**1998**). "A Diagnostic Study of the Global Distribution of Contrails Part I: Present Day Climate," Theoretical and Applied Climatology **61**, 127–141.

Sausen, R., Isaksen, I., Grewe, V., Hauglustaine, D., Lee, D. S., Myhre, G., Köhler, M. O., *et al.* (**2005**). "Aviation radiative forcing in 2000: An update on IPCC (1999)," Meteorologische Zeitschrift **14**, 555–561.

Schmidt, E. (**1941**). "Die Entstehung von Eisnebel aus den Auspuffgasen von Flugmotoren," Schriften der Deutschen Akademie für Luftfahrtforschung 1–15.

Schneider, J., Hock, N., Weimer, S., Borrmann, S., Kirchner, U., Vogt, R., and Scheer, V. (**2005**). "Nucleation particles in diesel exhaust : Composition inferred from in situ mass spectrometric analysis," Environ. Sci. Technol. **39**, 6153–6161.

Schröder, F., Kärcher, B., Duroure, C., Ström, J., Petzold, A., Gayet, J. F., Strauss, B., *et al.* (**2000**). "On the transition of contrails into cirrus clouds," J. Atmos. Sci. **57**, 464–480.

Schröder, F. P., Kärcher, B., Petzold, A., Baumann, R., Busen, R., Hoell, C., and Schumann, U. (**1998**). "Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations," Geophys. Res. Lett. **25**, PP. 2789–2792.

Schröder, F. P., Kärcher, B., Petzold, A., Baumann, R., Busen, R., Hoell, C., and Schumann, U. (**1998**). "Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations," Geophys. Res. Lett. **25**, 2789.

Schumann, U. (**1996**). "On conditions for contrail formation from aircraft exhausts," Meteorologische Zeitschrift - Berlin **5**, 4–23.

Schumann, U. (**1997**). "The impact of nitrogen oxides emissions from aircraft upon the atmosphere at flight altitudes—results from the aeronox project," Atmospheric Environment **31**, 1723–1733.

Schumann, U. (**2005**). "Formation, properties and climatic effects of contrails," Comptes Rendus Physique **6**, 549–565.

Schumann, U., Arnold, F., Busen, R., Curtius, J., Kärcher, B., Kiendler, A., Petzold, A., *et al.* (**2002**). "Influence of fuel sulfur on the composition of aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1-7," J. Geophys. Res. **107**, 2–27.

Schumann, U., Schlager, H., Arnold, F., Baumann, R., Haschberger, P., and Klemm, O. (**1998**). "Dilution of aircraft exhaust plumes at cruise altitudes - In situ measurements and predictions," Atmospheric Environment **32**, 3097–3103.

Schumann, U., Schlager, H., Arnold, F., Ovarlez, J., Kelder, H., Hov, Ø., Hayman, G., *et al.* (**2000**). "Pollution from aircraft emissions in the North Atlantic flight corridor: Overview on the POLINAT projects," J. Geophys. Res. **105**, 3605–3631.

Schumann, U., and Wirth, M. (**2009**). "Optical depth of cirrus and embedded contrails from airborne Lidar and models," EGU General Assembly 2009, held 19-24 April, 2009 in Vienna, Austria http://meetings. copernicus. org/egu2009, p. 5128 Vol. 11, p. 5128.

Schwarz, J. P., Gao, R. S., Fahey, D. W., Thomson, D. S., Watts, L. A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., *et al.* (**2006**). "Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere," J. Geophys. Res. **111**, 15 PP.

Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N. (**2006**). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change (Wiley).

Shugard, W. J., Heist, R. H., and Reiss, H. (**1974**). "Theory of vapor phase nucleation in binary mixtures of water and sulfuric acid," The Journal of Chemical Physics **61**, 5298.

Slemr, F., Giehl, H., Habram, M., Slemr, J., Schlager, H., Schulte, P., Haschberger, P., *et al.* (**2001**). "In-flight measurement of aircraft CO and nonmethane hydrocarbon emission indices," J. Geophys. Res. **106**, PP. 7485–7494.

Slemr, F., Giehl, H., Slemr, J., Busen, R., Haschberger, P., and Schulte, P. (**1998**). "In-flight measurement of aircraft non-methane hydrocarbon emission indices," Geophys. Res. Lett. **25**, 321–324.

Sorokin, A., and Arnold, F. (**2009**). "Analysis of experiments on ion-induced nucleation and aerosol formation in the presence of UV light and ionizing radiation," Atmos. Environ. **43**, 3799–3807.

Sorokin, A., Vancassel, X., and Mirabel, P. (**2001**). "On volatile particle formation in aircraft exhaust plumes," Phys. Chem. Earth. (C). **26**, 557–561.

Sorokin, A., Vancassel, X., and Mirabel, P. (**2003**). "Emission of ions and charged soot particles by aircraft engines," Atmospheric Chemistry and Physics **3**, 325–334.

Spence, R., and Wild, W. (**1935**). "114 The vapour-pressure curve of formaldehyde, and some related data," J. Chem. Soc. 506.

Spicer, C. W. (**2009**). "Rapid measurement of emissions from military aircraft turbine engines by downstream extractive sampling of aircraft on the ground: Results for C-130 and F-15 aircraft," Atmos. Environ. **43**, 2612.

Spicer, C. W., Holdren, M. W., Cowen, K. A., Joseph, D. W., Satola, J., Goodwin, B., Mayfield, H., *et al.* (**2009**). "Rapid measurement of emissions from military aircraft turbine engines by downstream extractive sampling of aircraft on the ground: Results for C-130 and F-15 aircraft," Atmos. Environ. **43**, 2612–2622.

Spicer, C. W., Holdren, M. W., Riggin, R. M., and Lyon, T. F. (**1994**). "Chemical composition and photochemical reactivity of exhaust from aircraft turbine engines," Ann. Geophys. **12**, 944–955.

Starik, A. M., Savel'ev, A. M., Titova, N. S., and Schumann, U. (**2002**). "Modeling of sulfur gases and chemiions in aircraft engines," Aerospace Science and Technology **6**, 63–81.

Steele, H. M., and Hamill, P. (**1981**). "Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulphuric acid—water droplets in the stratosphere," J. Aerosol Sci. **12**, 517–528.

Stordal, F., Myhre, G., Stordal, E. J. G., Rossow, W. B., Lee, D. S., Arlander, D. W., and Svendby, T. (**2005**). "Is there a trend in cirrus cloud cover due to aircraft traffic?," Atmos. Chem. Phys. **5**, 2155–2162.

Stratton, R. W., Wong, H. M., and Hileman, J. I. (**2010**). "Life cycle greenhouse gas emissions from alternative jet fuels," Partnership for AiR Transportation Noise and Emissions Reduction. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.

Taleb, D.-E., McGraw, R., and Mirabel, P. (**1997**). "Time lag effects on the binary homogeneous nucleation of aerosols in the wake of an aircraft," J. Geophys. Res. **102**, 12885–12,890.

Timko, M. T., Yu, Z., Onasch, T. B., Wong, H.-W., Miake-Lye, R. C., Beyersdorf, A. J., Anderson, B. E., *et al.* (**2010**). "Particulate Emissions of Gas Turbine Engine Combustion of a Fischer−Tropsch Synthetic Fuel," Energy Fuels **24**, 5883–5896.

Tobias, H. J., Beving, D. E., Ziemann, P. J., Sakurai, H., Zuk, M., McMurry, P. H., Zarling, D., *et al.* (**2001**). "Chemical analysis of diesel engine nanoparticles using a nano-DMA/thermal desorption particle beam mass spectrometer," Environ. Sci. Technol. **35**, 2233–2243.

Toon, O. B., and Miake - Lye, R. C. (**1998**). "Subsonic aircraft: Contrail and cloud effects special study (SUCCESS)," Geophys. Res. Lett. **25**, 1109–1112.

Tremmel, H. G., and Schumann, U. (**1999**). "Model simulations of fuel sulfur conversion efficiencies in an aircraft engine: Dependence on reaction rate constants and initial species mixing ratios," Aerosp. Sci. Technol. **3**, 417–430.

Turco, R. P., Hamill, P., Toon, O. B., Whitten, R. C., and Kiang, C. S. (**1979**). "A One-Dimensional Model Describing Aerosol Formation and Evolution in the Stratosphere: I Physical Processes and Mathematical Analogs," J. Atmos. Sci. **36**, 699–717.

Turco, R. P., Whitten, R. C., and Toon, O. B. (**1982**). "Stratospheric aerosols: Observation and theory," Rev. Geophys. **20**, PP. 233–279.

Turpin, B. J., Saxena, P., and Andrews, E. (**2000**). "Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects," Atmospheric Environment **34**, 2983–3013.

Vancassel, X. (**2003**). Modélisation microphysique de la formation et de l'évolution d'aérosols et de leurs précurseurs dans les sillages d'avions. Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg.

Vancassel, X. P., Garnier, F. A., and Mirabel, P. J. (**2010**). "In Plume Physics and Chemistry," Encyclopedia of Aerospace Engineering.

Vancassel, X., Sorokin, A., Mirabel, P., Petzold, A., and Wilson, C. (**2004**). "Volatile particles formation during PartEmis: a modelling study," **4**, 439–447.

Vehkamäki, H. (**2006**). Classical nucleation theory in multicomponent systems (Springer).

Wang, L., Khalizov, A. F., Zheng, J., Xu, W., Ma, Y., Lal, V., and Zhang, R. (**2010**). "Atmospheric nanoparticles formed from heterogeneous reactions of organics," Nature Geosci **3**, 238–242.

Wey, C. C., Anderson, B. E., Hudgins, C., Wey, C., Li-Jones, X., Winstead, E., Thornhill, L. K., *et al.* (**2006**). Aircraft Particle Emissions eXperiment (APEX).

Whitby, K. T., and Cantrell, B. (**1976**). "Fine Particles," (LAS VEGAS, NV) . Presented at the Environmental Sensing and Assessment, IEEE.

Wilemski, G., and Wyslouzil, B. E. (**1995**). "Binary nucleation kinetics I Self-consistent size distribution," The Journal of Chemical Physics **103**, 1127.

Wong, H.-W., and Miake-Lye, R. C. (**2010**). "Parametric studies of contrail ice particle formation in jet regime using microphysical parcel modeling," Atmos. Chem. Phys. **10**, 3261–3272.

Wong, H.-W., Yelvington, P. E., Timko, M. T., Onasch, T. B., Miake-Lye, R. C., Zhang, J., and Waitz, I. A. (**2008**). "Microphysical Modeling of Ground-Level Aircraft-Emitted Aerosol Formation: Roles of Sulfur-Containing Species," J. Propul. Power. **24**, 590–602.

Wyslouzil, B. E., Carleton, K. L., Sonnenfroh, D. M., Rawlins, W. T., and Arnold, S. (**1994**). "Observation of hydration of single, modified carbon aerosols," Geophys. Res. Lett. **21**, PP. 2107–2110.

Yelvington, P. E., Herndon, S. C., Wormhoudt, J. C., Jayne, J. T., Miake-Lye, R. C., Berk Knighton, W., and Wey, C. (**2007**). "Chemical Speciation of Hydrocarbon Emissions from a Commercial Aircraft Engine," J. Propul. Power. **23**, 912–918.

Yu, F., and Turco, R. P. (**1997**). "The role of ions in the formation and evolution of particles in aircraft plumes," Geophys. Res. Lett. **24**, 1927–1930.

Yu, F., and Turco, R. P. (**1998**). "The formation and evolution of aerosols in stratospheric aircraft plumes: Numerical simulations and comparisons with observations," J. Geophys. Res. **103**, PP. 25,915–25,934.

Yu, F., and Turco, R. P. (**1998**). "Contrail formation and impacts on aerosol properties in aircraft plumes: Effects of fuel sulfur content," Geophys. Res. Lett. **25**, 313.

Yu, F., Turco, R. P., and Kärcher, B. (**1999**). "The possible role of organics in the formation and evolution of ultrafine aircraft particles," J. Geophys. Res. **104**, PP. 4079–4087.

Zellner, R. (**2000**). Chemistry and Microphysics of Contrail Formation, CHEMICON (No. Final 44 Report) (Univ. Essen.).

Zhang, D., and Zhang, R. (**2005**). "Laboratory investigation of heterogeneous interaction of sulfuric acid with soot," Environ. Sci. Technol. **39**, 5722–5728.

Zhang, R., Khalizov, A. F., Pagels, J., Zhang, D., Xue, H., and McMurry, P. H. (**2008**). "Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing," Proceedings of the National Academy of Sciences **105**, 10291 –10296.

Ziemba, L. D., Beyersdorf, A. J., Hudgins, C. H., Liscinsky, D. S., Thornhill, K. L., Winstead, E. L., and Anderson, B. E. (**2011**). Concentrations and Physical Properties of Exhaust Particles from Aircraft Engines Burning Standard and Synthetic Fuels: AAFEX Results.

Annexes

Influence des conditions atmosphériques sur les aérosols

A.1. Etude des paramètres atmosphériques 205
A.2. Influence sur le comportement des aérosols 215

Cette partie intégrée dans les annexes constitue en une étude des paramètres atmosphériques et de leur influence sur l'évolution des aérosols dans le champ proche de l'avion. Pour cela, nous avons d'abord analysé les variations des paramètres atmosphériques telles que la température et l'humidité relative afin d'en déterminer les variations possibles au cours d'un vol. Puis, des simulations couvrant de larges gammes de températures, humidités et pressions ambiantes ont été effectuées, afin de prédire le comportement des aérosols dans une majorité des conditions existantes en situation réaliste.

Nous nous sommes intéressés à l'influence des facteurs atmosphériques sur le comportement et l'évolution des aérosols dans un panache d'avion. Même en se basant sur des situations concrètes, les simulations des modèles microphysiques ne mettent généralement pas en évidence les variabilités des résultats pour une large gamme de température, pression ou humidité.
Une étude de sensibilité aux paramètres atmosphériques a été effectuée afin de déterminer la sensibilité du modèle à la variabilité des conditions rencontrées in situ au cours des vols. Nous nous sommes focalisés sur la température et l'humidité dont l'influence sur la formation et la croissance des particules est importante.

A.1. Etude des paramètres atmosphériques

Parmi les paramètres fondamentaux qui sont utilisés pour caractériser l'atmosphère figurent d'une part la pression, et d'autre part, la température et l'humidité. Toutefois, sachant que les deux derniers sont très dépendants du premier, il nous a paru plus judicieux d'étudier les variations de température et d'humidité à différentes pressions fixes représentatives. Ainsi, nous avons cherché à déterminer la variabilité des conditions atmosphériques pour des pressions correspondant aux altitudes de vol. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé des données issues d'un modèle de ré-analyse nommé ERA intérim, provenant du Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme (ECMWF). Les modèles de ré-analyse consistent à normaliser l'atmosphère à partir de nombreuses données météorologiques (de radiosondages, de ballons, d'avions, de satellites) qui sont spatialement et temporellement irrégulières. ERA intérim fournit ainsi des données atmosphériques avec une résolution de 1,5 degrés en longitude et de 1 degré en latitude, toutes les 6 heures. Nous avons sélectionné les latitudes correspondant au couloir aérien Nord Atlantique, à une altitude moyenne typique de la phase de croisière, soit 11km.
Dans un premier temps, il nous a paru nécessaire de faire correspondre l'altitude typique de croisière à la pression moyenne caractéristique qui y règne. Nous avons également évalué la variabilité des paramètres étudiés (P, T, RH) pour définir l'intervalle des valeurs les plus fréquentes correspondant à cette altitude de 11 km.
Dans un deuxième temps, nous avons établi une corrélation entre les différents paramètres afin de caractériser les cas rencontrés le plus fréquemment. Ceci nous a permis d'associer des valeurs de températures à des valeurs d'humidité.
Enfin, plusieurs profils de l'atmosphère ont pu être établis, caractérisés par des conditions réalistes, représentatives et diversifiées, pour lesquelles les simulations de l'évolution des aérosols dans des panaches d'avions typiques ont ensuite été effectuées.

Tout d'abord, nous avons déterminé à quoi correspondent les pressions caractéristiques des phases de croisières d'après les travaux de (Kärcher *et al.*, 2007). En effet, 225 hPa est souvent choisie comme pression représentative des vols de croisière. Pourtant, l'altitude correspondante à cette surface isobare est variable. En effet, si l'on se place à une latitude de 48°N, soit environ celle de Paris, ou encore environ d'un vol Paris – New York, l'altitude associée à 225 hPa varie, pour une date fixée arbitrairement, entre 10,5 et 11,3 km (Figure A.1).

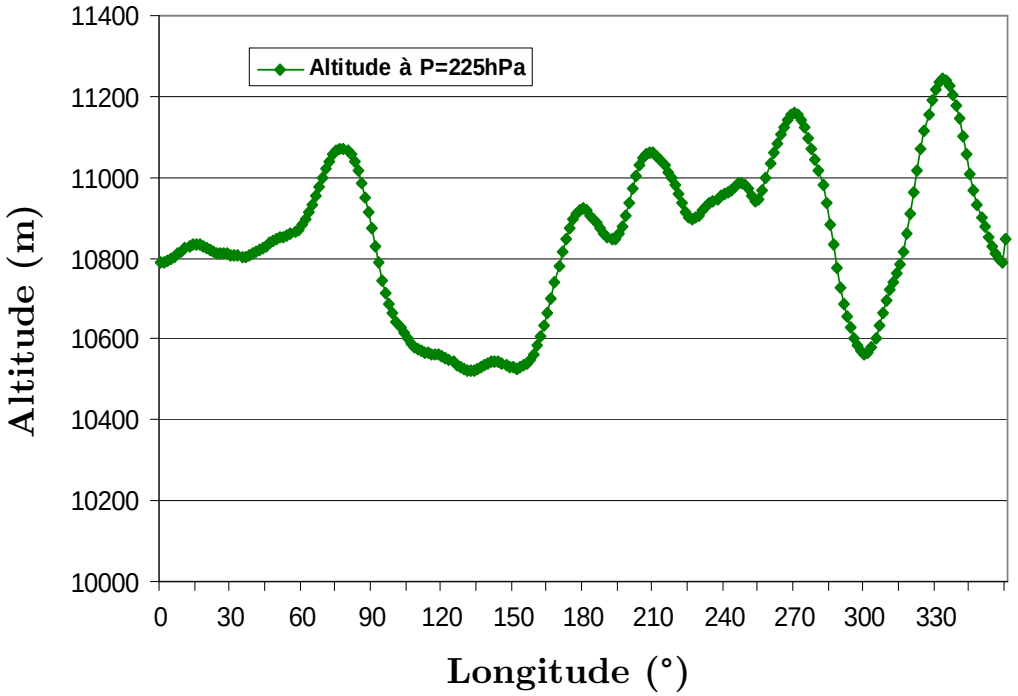


Figure A.1 Variation de l'altitude correspondant à 225 hPa en fonction de la longitude à une latitude de 48°N au 31/03/2007

Toutefois, nous avons considéré que cette variation est négligeable car l'écart à la moyenne est inférieur à 10% et que l'influence de la pression sur la dynamique des aérosols demeure limitée comparativement par exemple à celle de la température. Diverses lois barométriques reliant la pression à l'altitude existent, comme par exemple la suivante (en supposant cependant l'air comme un gaz parfait) :

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{gM_{air}}{RT_m} z\right) \qquad \text{Eq. 0.1}$$

où P_0 est la pression au niveau de la mer, g est l'accélération de la pesanteur, R est la constante des gaz parfaits, M_{air} la masse moléculaire de l'air, T_m la température moyenne de l'atmosphère.

Cette loi relie donc une altitude à une pression moyenne Ainsi, la variabilité de l'altitude à une pression donnée y est également négligée.

L'isobare à 225 hPa semble donc pertinente pour étudier l'influence de la variabilité des autres paramètres atmosphériques sur les propriétés des particules sans devoir passer par l'altitude.

Concernant la température de l'atmosphère à 225 hPa, nous l'avons étudiée sur toutes les longitudes pour une date fixée arbitrairement (Figure A.2). Nous pouvons constater sa grande variabilité, de 211K à 228K, valeurs susceptibles d'être rencontrées au cours d'un vol transatlantique par exemple.

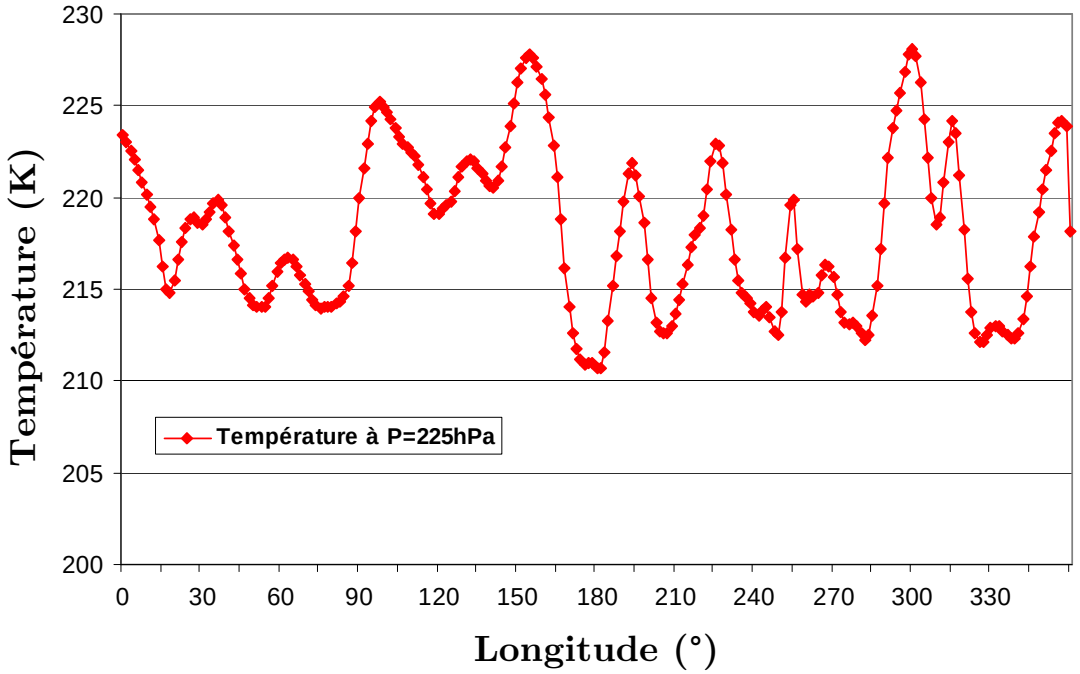


Figure A.2 Variation de la température à un niveau de pression de 225 hPa en fonction de la longitude, à une latitude de 48°N au 31/03/2007

La variation de l'humidité spécifique de l'atmosphère en fonction de la longitude à 225 hPa est également très importante comme l'illustre la Figure A.3. L'humidité spécifique est définie comme le rapport de la masse d'eau dans l'air sur la masse de l'air humide. A titre d'exemple, sur la figure à la date du 31 mars 2007, ce paramètre varie de 4.10^{-6} à 3.10^{-5} kg d'eau par kg d'air humide, soit de près d'un facteur 10.

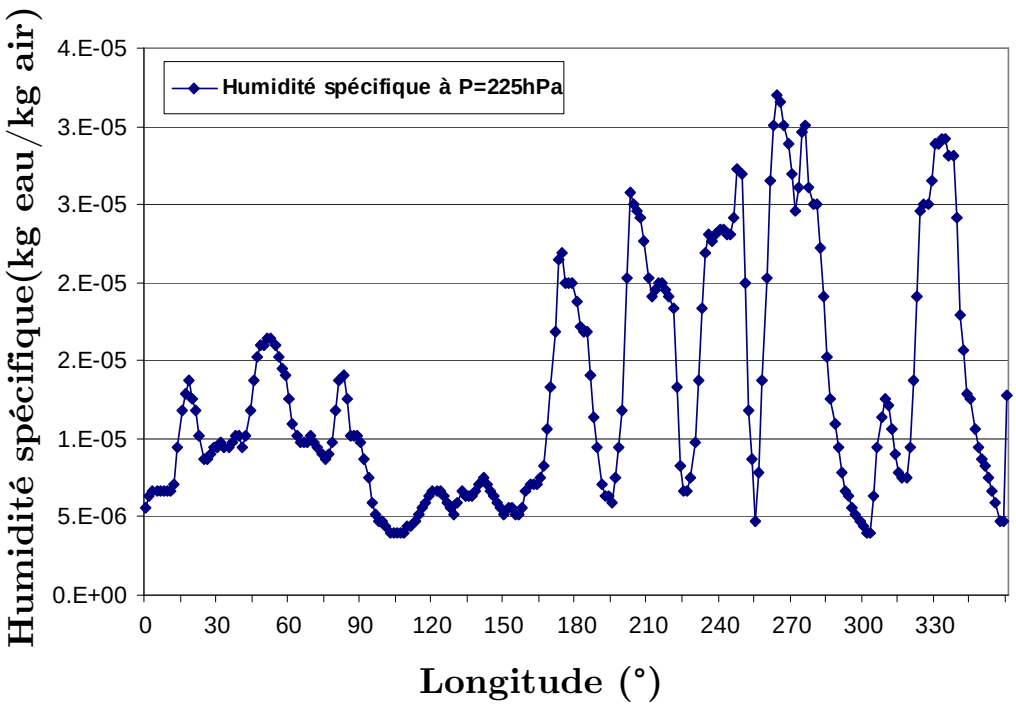


Figure A.3 Variation de l'humidité spécifique (kg eau/kg air humide) à un niveau de pression de 225 hPa en fonction de la longitude, à une latitude de 48°N au 31/03/2007

Il est souvent plus commode d'utiliser l'humidité relative plutôt que l'humidité spécifique. L'humidité relative HR peut bien entendu s'exprimer en fonction de l'humidité spécifique d'après des formules empiriques de (Nadeau and Puiggali, 1995) :

$$HR = \frac{101325}{\left(\frac{0.622}{q} P_{sat}(T)\right) + P_{sat}(T)} \qquad \text{Eq. 0.2}$$

où q est l'humidité spécifique définie précédemment et $P_{sat}(T)$ la valeur de la pression saturante à la température T.

Au vu de la grande variabilité de la température et de l'humidité dans la haute tropopause, il n'est pas possible de traiter de manière exhaustive tous les cas que l'on peut rencontrer en vol. Il est en revanche possible d'établir des profils-types moyens des couples « Température-Humidité » ainsi que des profils représentant les situations extrêmes.

Les données « ERA intérim » pour l'année 2009 ont été utilisées. Nous avons ensuite défini des profils moyens et des profils de valeurs extrêmes des paramètres étudiés suivant deux méthodes :

- en sélectionnant les extrêmes zonaux que l'on moyenne sur l'année
- soit on sélectionnant les extrêmes annuels moyennés sur les longitudes.

Ainsi, avec la première manière, la latitude est fixée à 48°N (couloir nord atlantique), les longitudes sont examinées afin de trouver les valeurs maximales et minimales de température et d'humidité (Figure A.4). Cette étape est répétée à intervalles de quinze jours, ce qui nous permet d'obtenir les valeurs extrêmes à cette latitude à une fréquence bimensuelle.

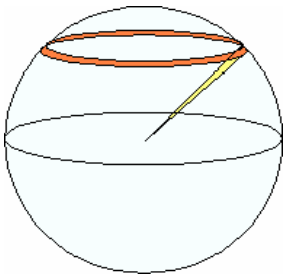


Figure A.4 Schéma des longitudes parcourues afin de déterminer les conditions atmosphériques extrêmes

Nous avons ensuite calculé la moyenne annuelle des extrêmes zonaux de la façon suivante :

$$Moyenne\ extrêmes\ zonaux = \frac{1}{24}\sum_{1}^{24} Extrême\ zonal \qquad \text{Eq. 0.3}$$

Cette méthode nous a permis d'obtenir une moyenne des extrêmes qui ne dépend pas des tendances saisonnières, mais plutôt des régions plus extrêmes.

Avec la seconde méthode, pour chaque position des longitudes, soit tous les 1,5° (240 longitudes), les valeurs de température et d'humidité minimales et maximales sur l'année 2009 ont été relevées. Puis, nous avons calculé la moyenne de ces valeurs extrêmes sur toutes les longitudes, de la façon suivante :

$$Moyenne\ extrêmes\ annuels = \frac{1}{240}\sum_{1}^{240} Extrême\ annuel \qquad \text{Eq. 0.4}$$

Dans ce cas, les valeurs extrêmes relevées sont dépendantes des tendances saisonnières. Par exemple, il apparaît normal que les températures les plus froides tendront à toujours se produire au cours des mois les plus froids, donc plutôt en hiver.

Pour nos applications, nous avons préféré choisir la première méthode qui calcule la moyenne des extrêmes zonaux pour caractériser la variabilité des paramètres. Elle permet de simuler plus vraisemblablement les variations des conditions atmosphériques réalisables au cours des vols.

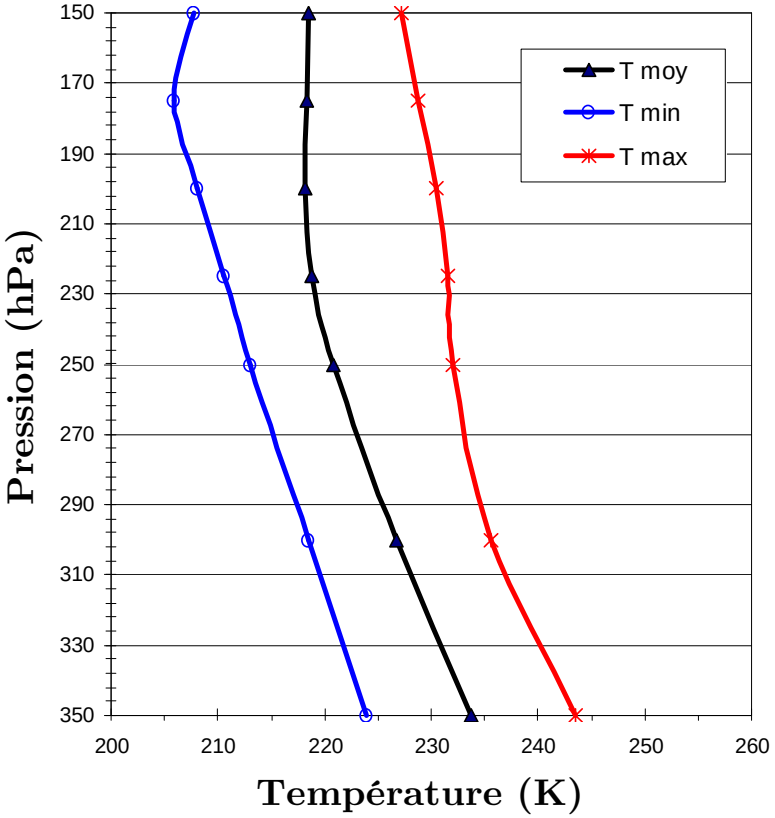


Figure A.5 Profils de températures moyenne et moyennes des extrêmes pour l'année 2009 à la latitude 48°N

Ainsi, nous avons pu obtenir, comme l'illustre la Figure A.5, les profils de températures moyennes, des maxima et minima zonaux, aux pressions correspondantes aux différentes altitudes de vols. A 225 hPa, l'intervalle moyen de température est de 20K, entre 211 K et 231 K. Il nous a paru intéressant de simuler l'évolution des aérosols dans le panache sur cet intervalle de températures afin de mettre en évidence l'influence de la température sur la formation et la croissance des particules.

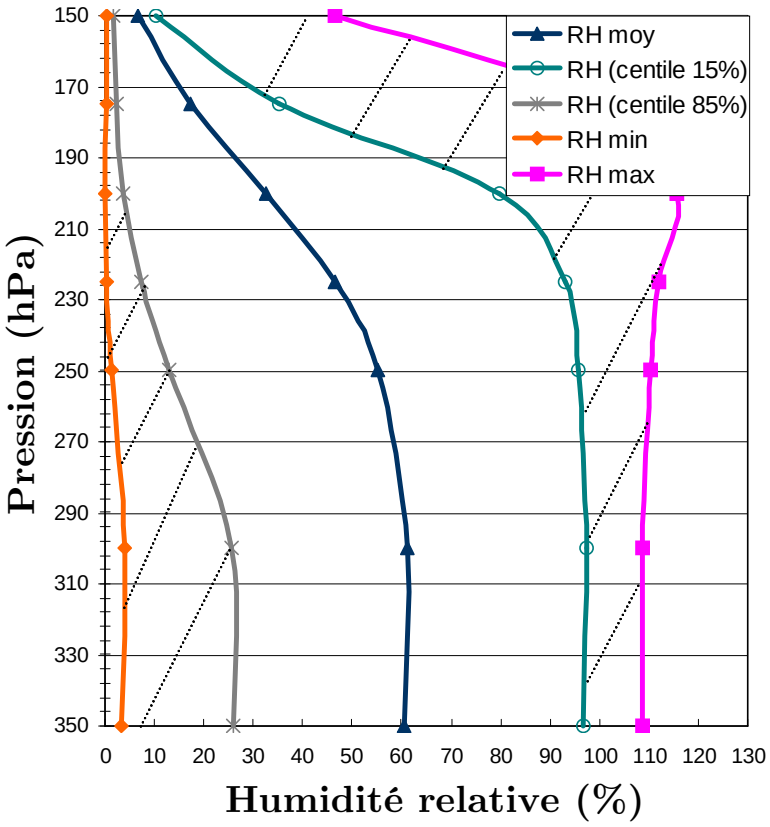


Figure A.6 Profils d'humidité relative moyenne et moyennes des extrêmes pour l'année 2009 à la latitude 48°N

De façon analogue, nous avons calculé les profils moyens d'humidité relative et des extrêmes zonaux moyens sur l'année qui sont reportés sur la Figure A.6. Nous pouvons constater la très grande variabilité de l'humidité relative (HR ou RH) qui s'étend de 0% à 100%. Il s'est avéré cependant difficile de simuler tous les cas rencontrés, sur une aussi large gamme d'humidité, notamment à cause des temps de calculs trop importants nécessaires. Nous avons préféré nous intéresser à la variabilité statistique de l'humidité relative sur une année. Nous avons ainsi calculé les profils correspondant au 15ème et 85ème centiles, c'est à dire les profils distinguant les 15 % minimaux et 15% maximaux des cas rencontrés sur l'ensemble des valeurs d'humidité relative. Ces résultats sont reportés sur la Figure A.6 et nous pouvons observer alors, que même en excluant les 30 % des cas extrêmes rencontrés, la variabilité de l'humidité reste importante.

Ensuite nous nous sommes interrogés sur l'intérêt d'effectuer nos simulations sur ces larges intervalles de température et d'humidité, autrement dit si ces intervalles représentaient bien les conditions atmosphériques rencontrées dans la majorité des vols. Par conséquent, nous avons choisi de coupler ces deux paramètres atmosphériques, afin par exemple d'associer aux températures froides des humidités relatives caractéristiques. Ceci nous a permis de réduire significativement le nombre

de cas à simuler tout en respectant le plus fidèlement possible les conditions atmosphériques rencontrées.
Suite aux calculs de corrélation entre température et humidité relative, nous avons abouti aux résultats illustrés sur les Figure A.7 et Figure **A.8** où sont tracés les profils de température depuis le sol jusqu'à 18 km avec les valeurs moyennes (bleu foncé), maximales moyennées sur l'année (bleu), minimales moyennées sur l'année (vert) et la température correspondant à l'humidité relative minimale moyennée sur l'année (rose) ainsi que la température correspondant à l'HR moyennée sur l'année (orange).

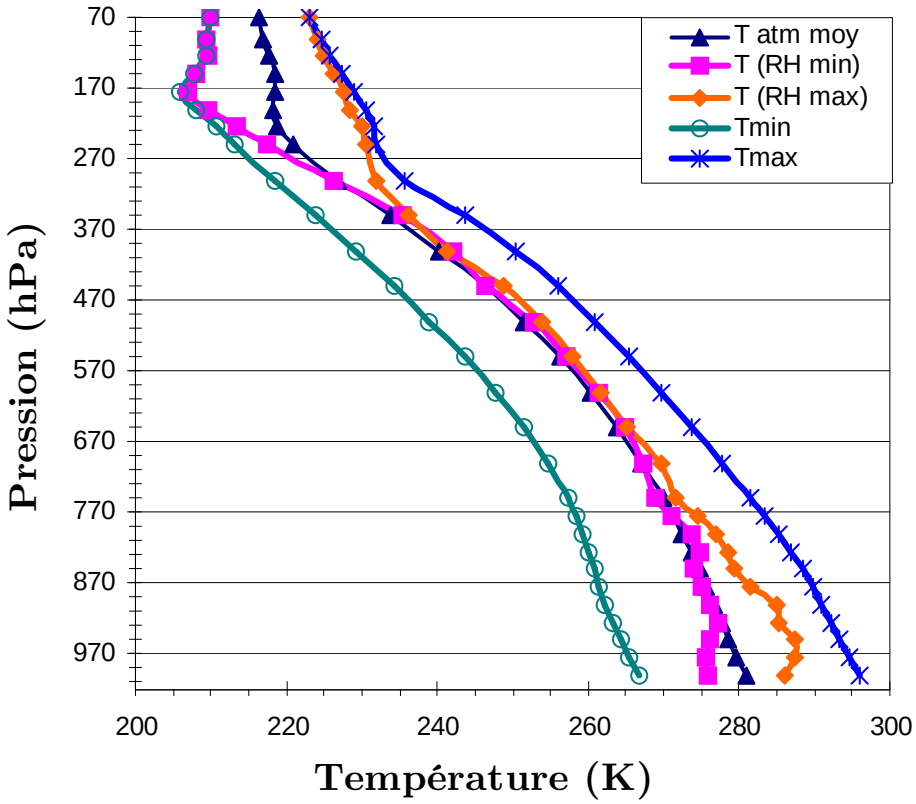


Figure A.7 Profils de températures moyenne (bleu foncé), moyennes des extrêmes (vert : moyennes des minima ; bleu : moyennes des maxima) et températures associées aux HR maximales et minimales (respectivement, orange et rose) pour l'année 2009 à la latitude 48°N

Pour plus de lisibilité, nous avons conservé le même code couleur pour les deux Figure A.7 et Figure A.8. Sur cette dernière ont été reportés les profils atmosphériques d'humidité relative moyenne (bleu foncé), maximale (rose) et minimale (orange), puis les profils de HR correspondant aux températures maximales (bleu) et minimales (vert).

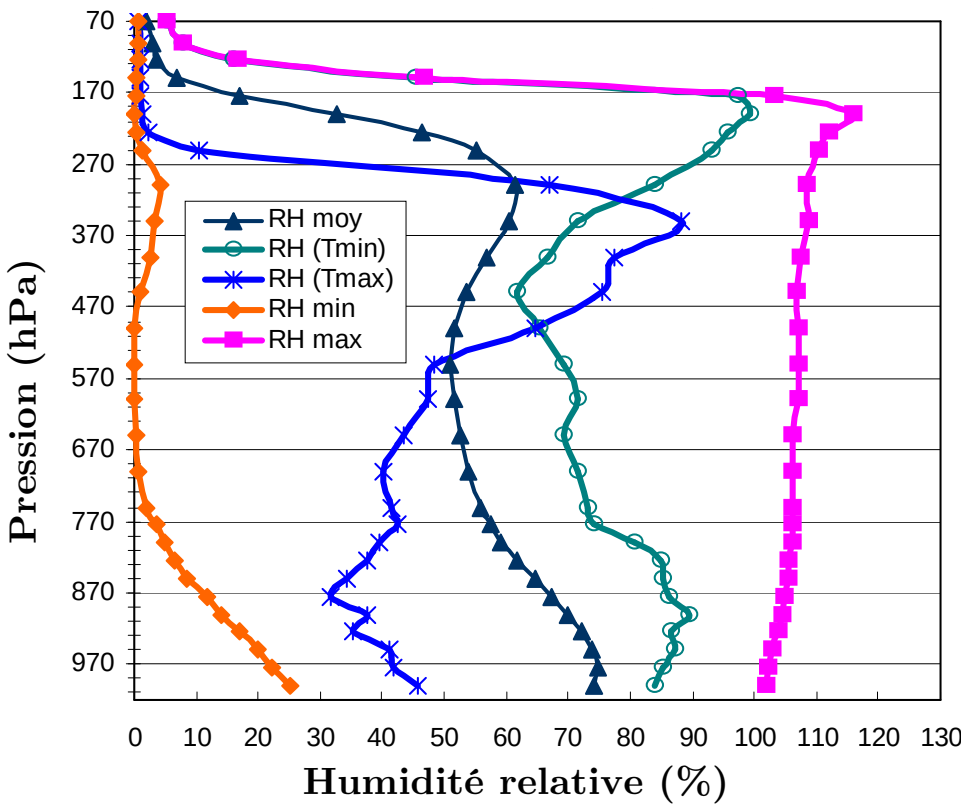


Figure A.8 Profils de humidités relatives moyenne (bleu foncé), moyennes des extrêmes (orange : moyennes des minima ; rose : moyennes des maxima) et HR associées aux T maximales et minimales (respectivement, bleu et vert) pour l'année 2009 à la latitude 48°N

Il est également important de noter par exemple que la température maximale (bleu, Figure A.7) est associée à une humidité relative (bleu, Figure A.8.) qui varie en fonction de l'altitude. A une pression de 225 hPa, l'humidité correspondant à la température maximale moyennée, est très basse. De cette façon, lors de nos simulations nous avons initialisé les conditions atmosphériques par « couples » de température et d'humidité relative afin de décrire le sens physique des paramètres atmosphériques rencontrés. En effet, il est plus rare à ces altitudes de trouver des atmosphères froides et sèches, ou encore chaudes et humides, que des atmosphères froides et humides, ou chaudes et sèches. Par conséquent, il ne nous a pas paru nécessaire de simuler des cas où à une température donnée, l'humidité relative varie sur tout l'intervalle de HR. Nous avons pu nous affranchir d'un certain nombre de simulations tout en simulant les cas typiques rencontrés au cours des vols.

Nous avons pu ainsi mettre en évidence les différentes conditions atmosphériques caractéristiques des saisons hivernales et estivales. Sur la Figure A.9 sont reportés les profils de température caractéristiques des mois d'hiver de l'année 2009 (orange-carrés), des mois d'été (marron-triangles) que nous pouvons comparer à la moyenne annuelle (rouge-cercles).

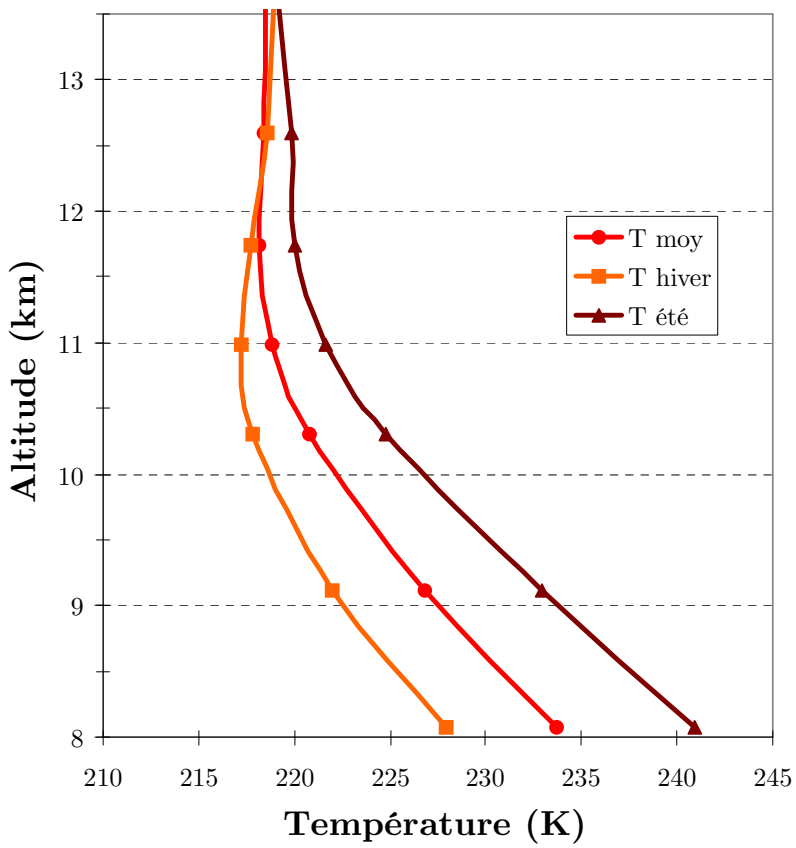


Figure A.9 Profils des températures moyenne annuelle (rouge-cercles), moyenne hivernale (orange-carrés) et moyenne estivale (marrons-triangles) pour l'année 2009 à la latitude 48°N

Nous constatons effectivement des conditions atmosphériques ambiantes typiques distinctes d'une saison à l'autre, qui sont toutefois également différentes des profils de températures des extrêmes illustrés sur la Figure A.5.

De façon analogue, nous avons reporté les profils d'humidités relatives caractérisant l'hiver et l'été de l'année 2009, toujours à la latitude 48°N, proche de celle de Paris, sur la Figure A.10. Les HR typiques des mois d'hiver de l'année 2009 sont illustrées en « vert-carrés », celles des mois d'été en « orange-triangles ». A titre de comparaison, le profil de HR moyennes a été tracé en « bleu-cercles ». Nous y avons alors observé les variations des humidités relatives caractéristiques d'une saison à l'autre.

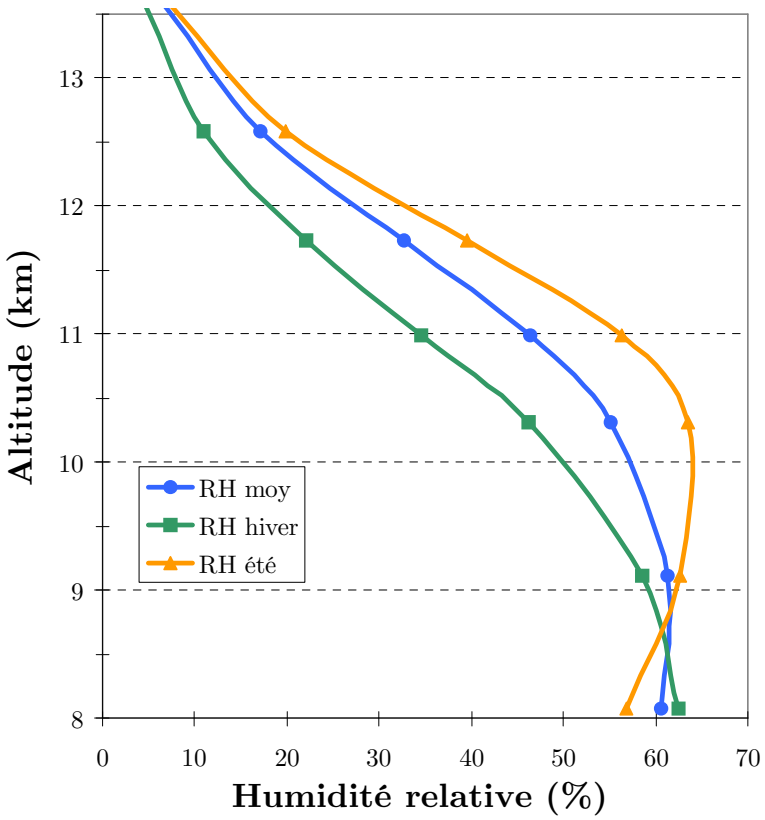


Figure A.10 Profils des humidités relatives moyenne annuelle (bleu-cercles), moyenne hivernale (vert-carrés) et moyenne estivale (orange-triangles) pour l'année 2009 à la latitude 48°N

Nous avons pu constater que globalement aux altitudes de vols, l'humidité relative moyenne estivale est plus élevée que la HR caractéristique pour l'hiver. Ceci est cohérent avec les corrélations effectuées précédemment entre ces deux paramètres atmosphériques.

A.2. Influence sur le comportement des aérosols

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence des paramètres atmosphériques décrits précédemment sur le comportement et l'évolution des aérosols dans le champ proche de l'avion. Afin de déterminer l'effet d'un seul des deux paramètres sur les particules, il a été nécessaire de fixer l'autre, et ceci pour chaque niveau de pression.
Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de l'humidité relative sur les aérosols à une température fixée pour chaque pression, correspondant à la température moyenne mesurée. La Figure A.11 montre les résultats obtenus pour la concentration des aérosols de taille différente en fonction de la pression. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence deux tendances différentes :

- au-dessus de 300 hPa, plus l'humidité relative est élevée (traits pointillés), plus la concentration des particules de rayons supérieurs à 5 nm est importante (vert). Cela s'explique par le fait qu'à cette altitude, la température caractéristique étant assez élevée (environ 230K), il n'y a pas de formation de traînées de condensation, car le panache de l'avion demeure sous-saturé par rapport à l'eau liquide. L'élévation de l'humidité favorise la croissance des particules et ainsi, nous observons le décalage de la courbe verte vers des concentrations plus importantes.

- pour des pressions inférieures à 300 hPa, nous avons constaté l'apparition de glace. Ainsi, la variation d'humidité n'influe que peu sur la concentration des cristaux (comptabilisés dans les courbes vertes), possédant des tailles supérieures à 5nm de rayon quelque soit la HR ambiante. Nous pouvons cependant observer une diminution de la concentration de l'ensemble des particules (courbes bleues), correspondant alors à la réduction de la concentration des aérosols de rayons inférieurs à 3 nm à des HR plus élevées.

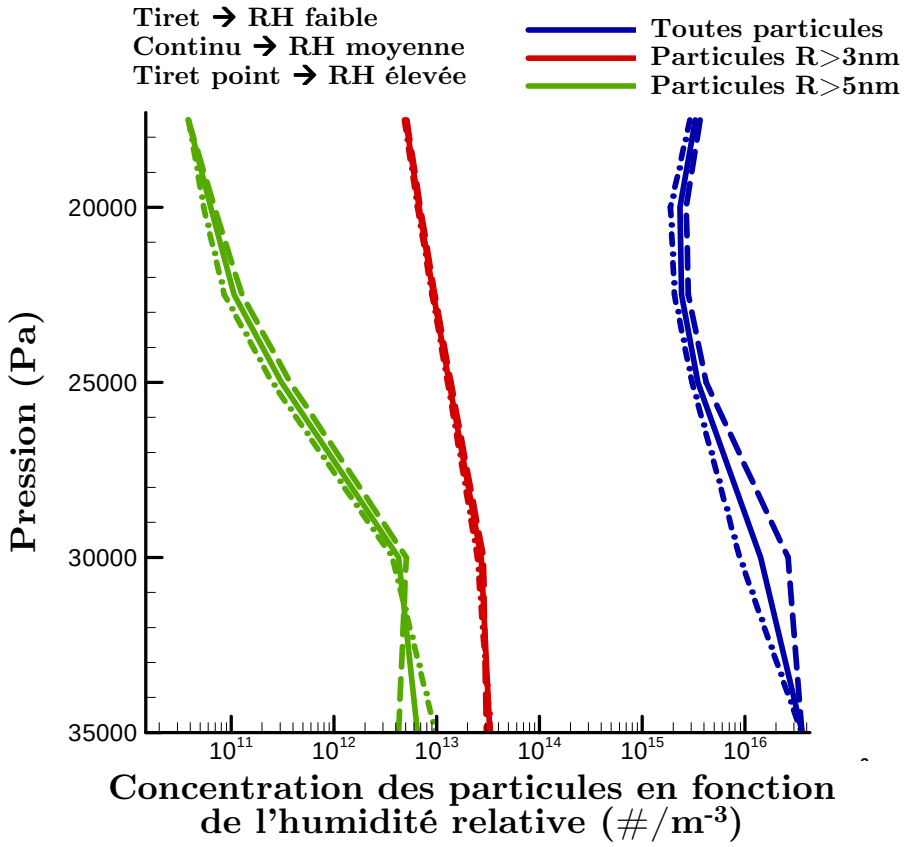


Figure A.11 Profils verticaux des concentrations d'aérosols séparés par taille (rayon>5nm en vert; rayon>3nm en rouge; toutes les particules et molécules en bleu), en fonction de la pression en ordonnées et en fonction de l'humidité relative (RH faible en tirets; RH moyen trait continu; RH élevé en trait pointillé)

Les résultats obtenus pour les tailles moyennes des différents types d'aérosols en fonction de la dilution d'un panache d'avion (temps) à la pression de 225 hPa sont résumés sur la Figure A.12. Lorsque le panache se trouve en sursaturation par rapport à l'eau et la glace, on remarque la croissance des particules volatiles, des suies et la formation des cristaux de glace. Plus l'humidité relative est élevée, plus les particules volatiles sont alors de taille importante. Ces résultats montrent également que les rayons moyens des particules volatiles et des suies diminuent au cours de la dilution, ce qui s'explique par le passage du panache en sous saturation par rapport à l'eau liquide. Les cristaux de glace continuent à croître, étant donné la sursaturation par rapport à la glace, plus persistante. La réduction continue du rayon moyen des suies est due à la congélation des plus grosses particules qui sont donc comptabilisées parmi les cristaux et non plus parmi les suies. On observe alors une différence de taille des particules de suies en fonction de l'humidité relative : une RH élevée induit des particules de suies de rayons plus importants.

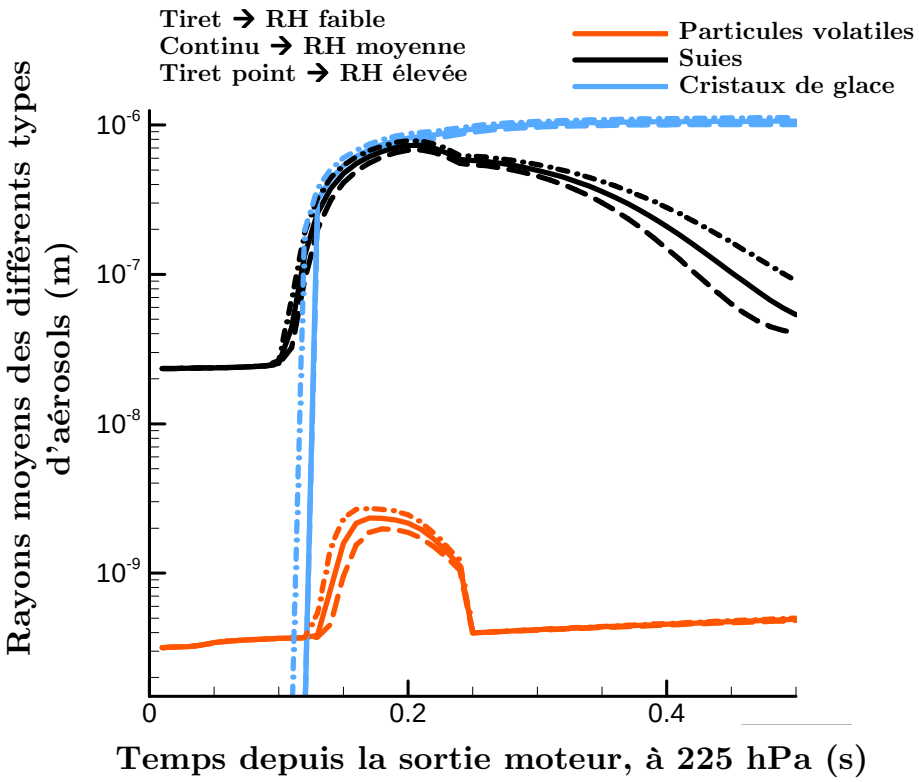


Figure A.12 Rayons moyens des particules volatiles (orange), des particules de suie (noir) et des cristaux de glace (bleu) en fonction de l'humidité relative, à 225 hPa, au cours de la dilution du panache d'avion

De façon analogue, nous nous intéressons à l'influence de la température sur le comportement des aérosols au cours de la dilution du panache. Ainsi, par une méthode identique, nous avons fixé une humidité relative pour chaque niveau de pression équivalente à l'humidité relative moyenne au niveau de pression en question.

Puis l'on fait varier la température de façon à balayer l'intervalle de températures décrit dans la Figure A.5.

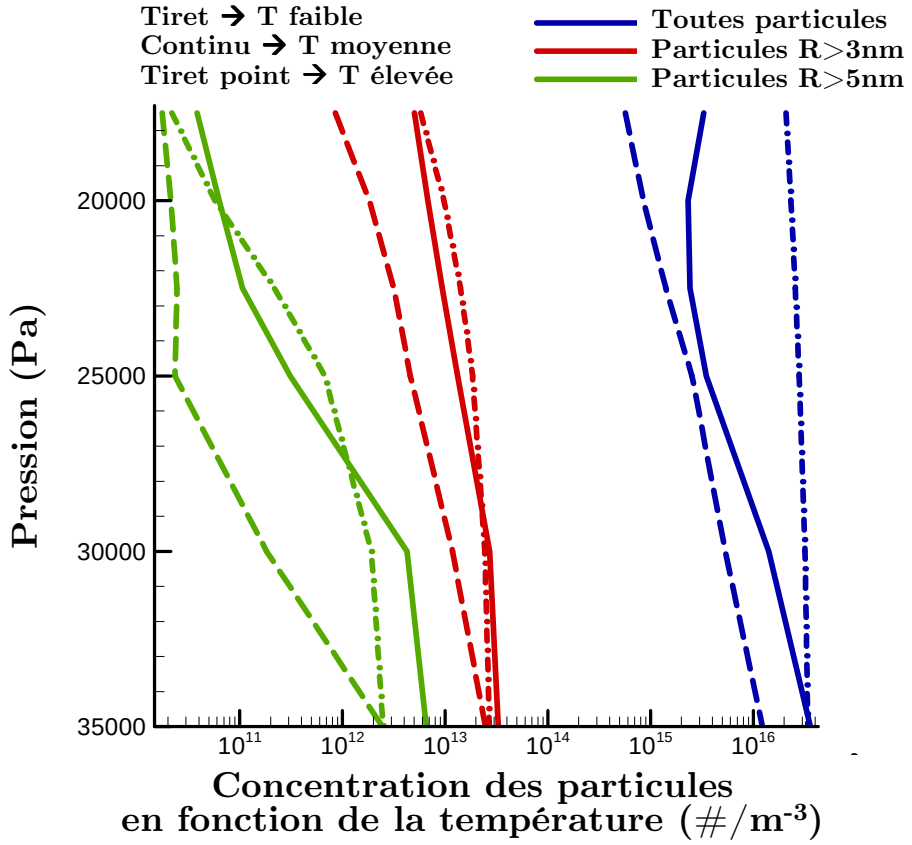


Figure A.13 Profils verticaux des concentrations d'aérosols séparés par taille (rayon>5nm en vert; rayon>3nm en rouge; toutes les particules et molécules en bleu), en fonction de la pression en ordonnées et en fonction de la température (T faible en tirets; T moyenne trait continu; T élevée en trait pointillé)

Les résultats obtenus, tracés sur les Figure A.13 et Figure A.14, illustrent l'influence de la température entre 170 et 350 hPa. Pour interpréter correctement ces résultats, il nous a fallu distinguer les différents processus physiques impliqués et leurs conséquences.

Au niveau de pression 350 hPa (correspondant à environ 8 km d'altitude), la variation de température peut induire ou non la formation de traînées de condensation. Ainsi, pour les températures moyennes (trait continu) ou élevées (trait pointillé), il n'y a pas formation de glace, alors qu'à température plus faible (tirets) il y a formation de glace. Par conséquent, en comparant les cas sans formation de glace, une température plus élevée à ce niveau de pression induit une diminution de la concentration des particules de tailles supérieures à 3 et 5 nm (traits continus et pointillés pour les courbes verte et rouge). Cela traduit le fait que la condensation des particules volatiles est favorisée à une température plus basse.

Aux niveaux de pressions inférieurs (correspondant à des altitudes plus élevées), il y a formation de glace aux basses (tirets) et moyennes (trait continu) températures, mais pas à la température plus élevée (pointillés). Les cristaux de glace formés croissent ainsi au détriment des plus petites particules. Cela se traduit par une diminution de la concentration des aérosols volatils à une température plus basse (tirets), car ceux-ci sont collectés par les cristaux plus rapidement qu'à une température moyenne (trait continu).

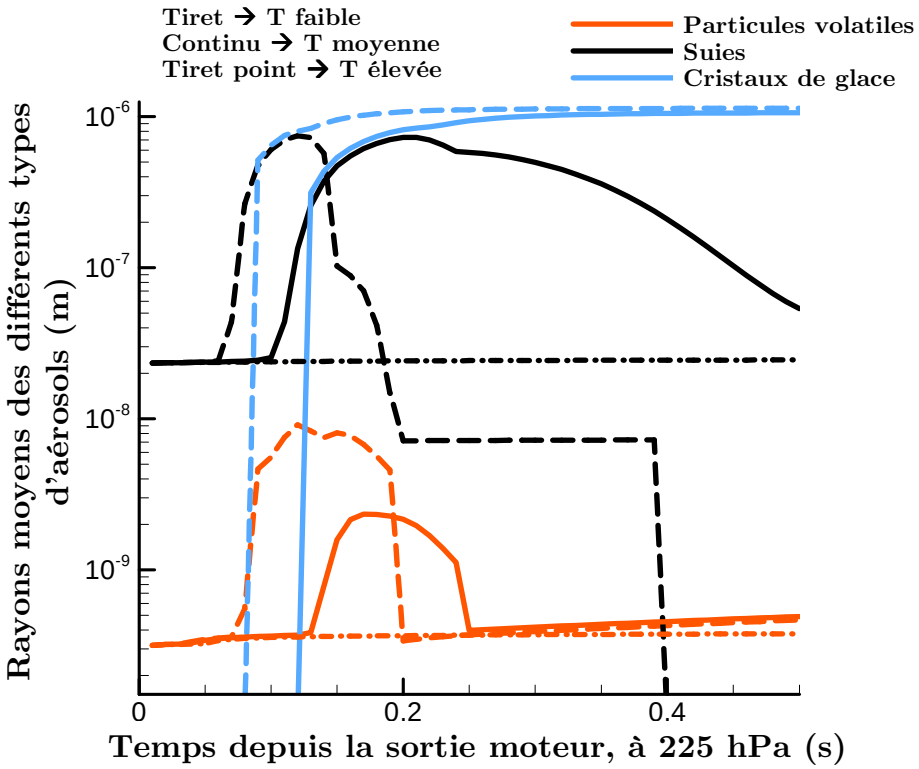


Figure A.14 Rayons moyens des particules volatiles (orange), des particules de suie (noir) et des cristaux de glace (bleu) en fonction de la température, à 225 hPa, au cours de la dilution du panache d'avion

Nous pouvons observer sur la Figure A.14 l'évolution temporelle dans le panache des rayons moyens des différentes particules. La formation des cristaux de glace aux plus basses températures (tirets bleus), à une pression de 225 hPa, est plus précoce. Ceci est bien en concordance par rapport à ce qui a été décrit sur la figure précédente. De plus, nos résultats montrent également, qu'à la température la plus froide, la totalité des particules de suies (tirets noirs) sont gelées et forment alors des cristaux de glace par voie hétérogène. Par ailleurs, nous avons aussi la confirmation de la non formation de cristaux de glace à la température la plus élevée (trait pointillé bleu, non visible sur la figure car nul).

Nous avons ainsi pu modéliser l'influence des deux paramètres que sont la température et l'humidité relative sur la formation et croissance des aérosols aux

différents niveaux de pression. Une variation d'humidité relative typique à une pression donnée joue un rôle en particulier sur la croissance des particules. L'influence de la température reste toutefois bien plus importante et joue un rôle essentiel dans la formation de cristaux de glace et de traînées de condensation et affecte ainsi le nombre global de particules dans le panache.

Carolina ROJO

Impact environnemental des aérosols formés dans les panaches d'avions

Résumé

L'aviation émet de grandes quantités de gaz et de particules dans l'atmosphère contribuant, d'une part, à la détérioration de la qualité de l'air à une échelle locale et d'autre part, au forçage radiatif atmosphérique et donc au changement climatique. Une voie envisagée pour limiter l'impact de l'aviation est l'utilisation de carburants alternatifs. Les biocarburants sélectionnés dans cette optique tendent à avoir des teneurs en soufre et en composés aromatiques réduites, ce qui induit une diminution de la quantité d'acide sulfurique formé dans les panaches d'avions ainsi que des suies émises. La modification de la nature et de la composition des carburants utilisés peut entraîner des conséquences inattendues. Il s'avère alors essentiel d'étudier et de déterminer l'évolution des aérosols dans les panaches d'avions. Pour cela, un modèle microphysique précédemment testé lors de la combustion de kérosène classique a été utilisé et amélioré. Après avoir déterminé les émissions « types » des carburants alternatifs, des simulations ont été menées afin de prédire l'évolution et le comportement des aérosols. Plusieurs processus ont nécessité des révisions tels que la congélation homogène ou encore le comportement des composés organiques.

Mots-clés : panaches, carburants alternatifs, formation et croissance d'aérosols, composés organiques, particules de suies, traînées de condensation

Abstract

Aircraft emit important amounts of particulate and gaseous matter in the atmosphere contributing on the one hand to local air pollution and on the other hand to the atmospheric radiative forcing and to climate change. Introducing alternative fuels in aviation can be considered as a viable option to reducing the impact of aviation, being economically and environmentally sustainable. These selected biofuels tend to have lower aromatic and sulphur contents inducing a simultaneous reduction in sulphuric acid and soot emissions. However modifying the nature and composition of the fuel used can entail unexpected consequences. It is therefore essential to study and determine the evolution of aerosols in the aircraft plume. To manage this task, a microphysical trajectory box, previously tested with standard kerosene, has been developed. After an assessment concerning the typical emissions from the combustion of biofuels in aviation, simulations have been undertaken in order to predict aerosol evolution. Several microphysical processes have been revised such as droplet homogeneous freezing or the behaviour of organic compounds.

Keywords: aircraft plumes, biofuels, particle formation and growth, organic compounds, soot particles, condensation trails