



HAL
open science

Etude expérimentale et numérique de la décomposition thermique du bois résineux

Benjamin Batiot

► **To cite this version:**

Benjamin Batiot. Etude expérimentale et numérique de la décomposition thermique du bois résineux. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2014. Français. NNT : 2014ESMA0009 . tel-01129090

HAL Id: tel-01129090

<https://theses.hal.science/tel-01129090>

Submitted on 10 Mar 2015

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.

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET
D'AÉROTECHNIQUE
(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de recherche : Fluide, Thermique et Combustion

Présenté par :
Benjamin BATIOT

*Étude et modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux
solides.*

Application à la dégradation du bois en cas d'incendie.

Directeur de thèse Thomas ROGAUME
Co-encadrant de thèse Franck RICHARD

Thèse soutenue le 19 septembre 2014
devant la commission d'Examen :

- Jury -

Président	Pr	Trouvé A.	Professeur, Université du Maryland (USA)
Rapporteurs	Pr	Boulet P.	Professeur, LEMTA - Université de Lorraine
	Pr	Torero J.	Professeur, Université du Queensland (Australie)
Examineurs	Dr	Collin A.	Maître de conférences, LEMTA – Université de Lorraine
	Mr	Guillaume E.	Responsable R&D – Direction des Essais, LNE (Trappes)
	Pr	Porterie B.	Professeur, Université d'Aix-Marseille
	Dr	Richard F.	Maître de conférences, Institut Pprime – Université de Poitiers
	Dr	Rogaume T.	Maître de conférences, HDR, Institut Pprime – Université de Poitiers

Résumé étendu :

Les incendies sont complexes et difficiles à étudier, mettant en jeu une multitude de phénomènes. Pourtant, la compréhension des mécanismes de survenue, de développement et d'entretien de ceux-ci est incontournable dans une stratégie globale de gestion et de réduction des risques associés.

Parmi les processus mis en œuvre, la décomposition thermique joue un rôle très important. Terme source, elle traduit la quantité, le débit et la nature des composés volatils émis et à ce titre, les paramètres d'inflammabilité, de combustibilité et de propagation du sinistre en dépendent.

Un enjeu fort des recherches actuelles consiste alors à représenter numériquement la décomposition thermique des solides, par le développement de modèles de pyrolyse performants.

Afin de traiter la complexité de la dégradation des solides et sa modélisation, une approche multiéchelle a été développée lors de précédents travaux. L'échelle la plus fine considère la matière et permet de caractériser la cinétique de dégradation thermique.

La technique utilisée aujourd'hui est formée d'une loi de variation de la vitesse de forme « Arrhenius » couplée à une fonction de conversion de la masse pour chaque espèce étudiée en phase condensée et d'un mécanisme réactionnel organisant les réactions entre elles. Ce modèle s'appuie sur les théories utilisées dans la phase gazeuse, par conséquent, de sérieux doutes peuvent être émis sur la représentativité de ce modèle pour une application dans la phase condensée. Ceci d'autant plus que les écarts observés entre les résultats numériques et expérimentaux montrent que la performance des codes doit être améliorée.

Il apparaît alors primordial de développer un modèle en partant des réactions et des processus les plus fondamentaux dans la phase condensée afin de permettre la simulation de la cinétique de décomposition des matériaux solides.

Dans ce cadre, mes travaux de doctorat se sont décomposés en trois parties principales :

- La première partie concerne l'étude fondamentale de la cinétique de dégradation des solides et la détermination d'une loi associée à celle-ci. En effet, aujourd'hui, la majorité des études de cinétique de dégradation des solides utilise une loi de type Arrhenius incluse dans un mécanisme réactionnel. Cependant, l'utilisation de cette loi n'est pas clairement justifiée dans le cas des solides, ce qui pose des questions de représentativité. Afin de déterminer cette justification, la démarche multiéchelle utilisée actuellement est complétée par des travaux à échelle encore plus fine que celle de la matière (échelle microscopique). Ils aboutissent au développement et à la justification d'une loi cinétique de dégradation des solides.
- La seconde partie concerne la résolution numérique du modèle précédemment déterminé. L'objectif est de développer une technique pour l'application du modèle fondamental aux matériaux solides. Ainsi, les méthodes de résolution et le choix de la méthode appropriée sont abordés ainsi que la compréhension du modèle et de son fonctionnement. De plus, le modèle fait apparaître des paramètres inconnus et non accessibles directement à partir de données expérimentales. Par conséquent, les méthodes possibles d'optimisation de ces paramètres et les critères de choix associés sont étudiés.

Cette étude est complétée par une analyse de sensibilité du modèle basée sur les indices de Sobol. Afin d'obtenir (pour la première fois) une analyse quantitative et qualitative des paramètres cinétiques, de leurs relations et plus globalement du modèle utilisé. Les résultats obtenus avec cette nouvelle méthode d'analyse permettent de traiter les problématiques telles que l'influence des paramètres, les incertitudes associées, les mécanismes de compensation...

- La troisième partie présente l'application de ce travail à un solide type représentatif, le bois naturel de sapin. Les points forts de la démarche, mais aussi les axes d'amélioration nécessaires dans le futur concernant la représentation numérique de la décomposition thermique des solides sont alors identifiés. Sont également abordés les problèmes expérimentaux qui sont source d'incertitude sur le modèle.

Les résultats obtenus, à partir d'une nouvelle démarche développée lors de ces travaux de thèse, montrent une amélioration significative du modèle aux aspects physiques et chimiques de la dégradation thermique des matériaux solides.

Remerciements

Cette thèse qui s'est déroulée au sein de l'Institut Pprime (UPR 3346 du CNRS), a été rendue possible grâce au financement de la région Poitou-Charentes et de l'ISAE-ENSMA.

Beaucoup de personnes ont participé directement ou indirectement à mes travaux de doctorat et bien que je souhaite les remercier, ces pages seraient aussi nombreuses que le rapport lui-même. Cependant, je souhaite remercier particulièrement :

Thomas Rogaume, enseignant chercheur et directeur de thèse, pour avoir dirigé cette recherche ainsi que pour son soutien constant lors des trois années passées sous sa direction.

Franck Richard, enseignant chercheur et co-encadrant, pour avoir encadré mes recherches et pour ces remarques toujours complémentaires qui sont venues enrichir mes travaux.

A tous les deux, pour avoir soutenu ma candidature en doctorat, pour le suivi de ces travaux et pour la lecture, la relecture, pour les corrections et les conseils fournis pendant la rédaction de ce mémoire.

Les membres du jury, Arnaud Trouvé, José Torero, Pascal Boulet, Bernard Porterie, Anthony Collin, Éric Guillaume, Thomas Rogaume, Franck Richard et Jocelyn Luche d'avoir accepté de participer à ce jury et pour leurs remarques qui font progresser ces travaux.

José Torero, Anthony Collin, Éric Guillaume et Damien Marquis de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires et pour tous les travaux collaboratifs et les nombreuses discussions que nous avons menées ensemble.

Florent Jabouille et Jocelyn Luche pour les nombreuses discussions que nous avons eues et pour les apports scientifiques nécessaires à ces travaux.

Les anciens doctorants ou post-doctorants, Lucas Bustamante-Valencia, Talal Fateh, Quang Dao et Anycée Camillo qui, à travers de nombreux échanges, m'ont transmis les travaux de l'équipe. Toutes ces thèses s'inscrivent dans la continuité et s'appuient sur des compétences existantes.

Les membres actuelles de l'équipe, Yen Quach post-doctorante pour le partage de ses compétences en chimie et physique des matériaux ainsi que pour son énergie constante, Quang Dong, post-doctorant, pour ces apports en modélisation, Étienne Mathis, doctorant, avec qui j'ai commencé ma thèse et qui a toujours répondu à mes questions sur les aspects scientifiques, Tien Nguyen, Fabien Hermouet, Simon Roblin, doctorants, et Pierre Cremona, ingénieur, pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Marc Poisson pour sa patience, ses compétences et sa grande motivation dans le laboratoire. Sans Marc les expériences auraient été difficiles à réaliser.

Guy Batiot et Stéphanie Renier pour les longs moments consacrés à la lecture attentive de ce rapport de thèse.

Sommaire

LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES TABLEAUX	XIV
LEXIQUE	XV
NOMENCLATURE.....	XVII
INTRODUCTION.....	1
PREAMBULE	5
1. FONDAMENTAUX DE LA DEGRADATION DES SOLIDES.....	13
1.1. LA CINETIQUE DES REACTIONS DE DECOMPOSITION	13
1.1.1. Ruptures de liaisons à hautes températures dans les solides	13
1.1.2. Approche microscopique	16
1.1.3. Approche macroscopique	19
1.1.4. Approche « matière »	34
1.1.5. Approche de type non Arrhenius	40
1.1.6. Choix d'une loi cinétique.....	51
1.1.7. Représentation de la masse lors de la dégradation	53
1.1.8. Le modèle cinétique.....	61
1.2. LES MECANISMES REACTIONNELS.....	65
1.2.1. Modélisation des réactions	65
1.2.2. Les types d'approche	67
1.2.3. Modélisation d'un mécanisme	68
1.2.4. Création d'un mécanisme réactionnel.....	69
1.3. CONCLUSION PARTIELLE.....	71
2. ASPECT NUMERIQUE.....	77
2.1. METHODE DE RESOLUTION.....	77
2.1.1. Analyse des méthodes de résolution itérative.....	77
2.1.2. Les méthodes de résolution analytique	83
2.1.3. Comparaison des techniques itératives et analytiques	87
2.2. LES ANALYSES DE SENSIBILITE	89
2.2.1. Méthode d'analyse de sensibilité	90
2.2.2. Analyse préliminaire.....	93
2.2.3. Analyse de sensibilité globale des paramètres : mécanisme simplifié.	94
2.2.4. Analyse de sensibilité locale des paramètres : mécanisme à une étape	99
2.2.5. Analyse de sensibilité locale spécifique aux paramètres A et E.....	100
2.2.6. Analyse de sensibilité appliquée aux incertitudes des paramètres	104
2.2.7. Détermination de A et E en considérant l'analyse de sensibilité	106
2.2.8. Modèle de dégradation des solides.....	109
2.2.9. Analyse de sensibilité globale pour un mécanisme multiétape.....	110
2.3. METHODE D'OPTIMISATION	112
2.3.1. L'optimisation.....	112
2.3.2. Les méthodes directes d'optimisation	118
2.3.3. La métaheuristique pour l'optimisation complexe	120
2.3.4. Etude comparative AG-PSO.....	126
2.3.5. Méthode d'optimisation multicritère	128
2.4. CONCLUSION PARTIELLE.....	129

3.	APPLICATION A LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU BOIS.....	133
3.1.	CARACTERISTIQUES DU BOIS	133
3.1.1.	<i>La structure physique</i>	134
3.1.2.	<i>La structure chimique</i>	135
3.1.3.	<i>Analyse détaillée des principaux constituants du bois</i>	136
3.2.	LES MECANISMES GLOBAUX DE DEGRADATION THERMIQUE DU BOIS	139
3.2.1.	<i>La dégradation thermique du bois</i>	139
3.2.2.	<i>Principes des mécanismes de dégradation thermique du bois</i>	143
3.3.	APPROCHE PAR CONSTITUANTS	145
3.3.1.	<i>La dégradation de la cellulose</i>	146
3.3.2.	<i>La dégradation des hémicelluloses et de la lignine</i>	148
3.4.	AUTRE APPROCHE	149
3.5.	CREATION D'UN MECANISME DE DECOMPOSITION DU BOIS : APPROCHE SYSTEMIQUE	151
3.6.	ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU BOIS DE SAPIN	153
3.6.1.	<i>Dispositif expérimental</i>	153
3.6.2.	<i>Protocole opératoire</i>	155
3.6.3.	<i>Traitements et analyses des résultats de décomposition thermique en ATG</i>	156
3.7.	OPTIMISATION DU MODELE NUMERIQUE PAR LA METHODE CLASSIQUE.....	161
3.7.1.	<i>Résultats de l'optimisation</i>	161
3.7.2.	<i>Analyse des résultats obtenus par optimisation</i>	162
3.8.	OPTIMISATION DES PARAMETRES CINETIQUES : METHODE MULTICRITERE CONTROLEE	164
3.8.1.	<i>Critère sur les réactions intermédiaires</i>	164
3.8.2.	<i>Critère sur la production de charbon</i>	167
3.8.3.	<i>Critère sur la perte de masse et la vitesse de perte de masse</i>	168
3.9.	CONCLUSION PARTIELLE.....	171
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	173
	REFERENCES	177

Liste des figures

FIGURE P.1 : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES SUR DEUX INCENDIES DE CHAMBRES D'HOTEL IDENTIQUES. EXTRAIT DE [SUZANNE, 2009].	6
FIGURE P.2 : COMPARAISON DE PLUSIEURS TECHNIQUES D'OBTENTION DES TEMPS D'IGNITION. EXTRAIT DE LA THESE DE STEINHAUS [STEINHAUS, 2009].	7
FIGURE 1.1 : POTENTIEL DE LENNARD-JONES [TLP LIBRARY, 2014].	15
FIGURE 1.2 : SIMULATION DU PE INITIAL AVEC MD_REACT [NYDEN ET AL, 2004].	17
FIGURE 1.3 : RESULTAT DE LA SIMULATION DU PE A 2700K AVEC MD_REACT [NYDEN ET AL, 2004].	17
FIGURE 1.4 : PRINCIPE DU COMPLEXE ACTIVE.	21
FIGURE 1.5 : THEORIE DES COLLISIONS SELON LEWIS ET TRAUTZ. EXTRAIT DE [LAIDLER, 1987].	22
FIGURE 1.6 : DISTRIBUTION DE L'ENERGIE SELON L'APPROCHE DE BOLTZMANN [LAIDLER, 1987].	25
FIGURE 1.7 : ILLUSTRATION DES ETATS POSSIBLES. EXTRAIT DE [SAZDJIAN, 2011].	25
FIGURE 1.8 : PROFIL DU CHEMIN DE MINIMUM ENERGIE MONTRANT DEUX SURFACES SEPARANT LA COURBE PAR UNE DISTANCE δ [LAIDLER, 1987].	27
FIGURE 1.9 : PROGRESSION D'UNE REACTION ENDOTHERMIQUE [MCQUARRIE ET AL, 2012].	29
FIGURE 1.10 : SCHEMA DE TRANSFORMATION CONSIDERE DANS NOS HYPOTHESES.	33
FIGURE 1.11 : DIFFERENTS MODES POUR LESQUELS DU GAZ EST GENERE A PARTIR D'UN MATERIAU SOLIDE [DRYSDALE, 2004].	33
FIGURE 1.12 : CHAINES DE POLYMERE DANS UNE MATRICE SOLIDE AMORPHE.	39
FIGURE 1.13 : BILAN D'ENERGIE DANS UN VOLUME DE CONTROLE REPRESENTANT NOTRE PROBLEMATIQUE.	40
FIGURE 1.14 : RAMPE DE TEMPERATURE EN ANISOTHERME PUIS ISOTHERME.	42
FIGURE 1.15 : EVOLUTION DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE EN CONDITION ISOTHERME ET ANISOTHERME.	43
FIGURE 1.16 : EVOLUTION DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE EN FONCTION DU TEMPS EN CONDITION ISOTHERME ET ANISOTHERME.	44
FIGURE 1.17 : LES DIFFERENTS MODELES DE REACTION [GUILLAUME, 2013].	57
FIGURE 1.18 : COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES LORS DE LA DEGRADATION DU BOIS.	60
FIGURE 1.19 : COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES DE LA DEGRADATION DU BOIS SANS PSEUDO-MECANISME.	60
FIGURE 1.20 : EXEMPLE D'EVOLUTION $K(T)$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	62
FIGURE 1.21: EXEMPLE D'EVOLUTION DE LA FONCTION DE CONVERSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	63
FIGURE 1.22: EXEMPLE D'EVOLUTION DE LA CINETIQUE D'UNE REACTION OBTENUE AVEC LE MODELE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	63
FIGURE 1.23 : CALCUL DE LA CINETIQUE D'UNE REACTION POUR PLUSIEURS VITESSES DE CHAUFFAGE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	64
FIGURE 1.24 : CALCUL DE VITESSE DE PERTE DE MASSE POUR PLUSIEURS VITESSES DE CHAUFFAGE EN FONCTION DU TEMPS.	65
FIGURE 1.25 : SCHEMA REACTIONNEL CLASSIQUE A UNE ETAPE.	65
FIGURE 1.26 : SCHEMA REACTIONNEL A DEUX ETAPES CONSECUTIVES.	66
FIGURE 1.27 : SCHEMA REACTIONNEL A DEUX ETAPES EN PARALLELE.	66
FIGURE 1.28 : SCHEMA REACTIONNEL A DEUX ETAPES DE SEPARATION.	66
FIGURE 1.29 : SCHEMA REACTIONNEL A DEUX ETAPES DE FUSION.	66
FIGURE 1.30 : SCHEMA REACTIONNEL DE DECOMPOSITION THERMIQUE D'UN POLYESTER INSATURE PAR L'APPROCHE LPA [GUILLAUME, 2013].	67
FIGURE 1.31 : REPRESENTATION DE LA DEGRADATION DU BOIS PAR UNE APPROCHE GLOBALE [DI BLASI, 1993].	67
FIGURE 1.32 : MECANISME FICTIF DE DEGRADATION D'UN SOLIDE.	68
FIGURE 1.33 : SCHEMA DES APPROCHES POSSIBLES DE MODELISATION DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION DES SOLIDES EN FONCTION DE LA PRECISION DE CES APPROCHES.	72

FIGURE 2.1 : TRACES DES ORDRES DE REACTION EN FONCTION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION. PREMIER GRAPHIQUE POUR LA REACTION NUMERO DEUX ET DEUXIEME GRAPHIQUE POUR LA REACTION 1. EXTRAIT DE [BUSTAMANTE-VALENCIA, 2009]	79
FIGURE 2.3 : RESULTATS DES TESTS STATISTIQUES SUR LES PARAMETRES.....	80
FIGURE 2.4 : RESULTATS DES SIMULATIONS D'INSTABILITE AVEC UN MECANISME SIMPLE.....	81
FIGURE 2.5 : RESULTAT (VITESSE DE PERTE DE MASSE) REPRESENTATIF DES JEUX DE PARAMETRES ENTRAINANT DES ERREURS DANS LE CODE.	82
FIGURE 2.6 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN MECANISME A UNE ETAPE.....	84
FIGURE 2.7 : COMPARAISON DE LA METHODE ANALYTIQUE ET ITERATIVE (NUMERIQUE) AVEC $n = 1$	87
FIGURE 2.8 : COMPARAISON DE LA METHODE ANALYTIQUE ET ITERATIVE (NUMERIQUE) AVEC $n \neq 1$	88
FIGURE 2.9 : PRINCIPE DE L'ANALYSE DE SENSIBILITE	90
FIGURE 2.10 : VARIANCE DE LA MOYENNE DE CHAQUE COURBE DE VITESSE DE PERTE DE MASSE, POUR CHAQUE GROUPE, EN FONCTION DE LA TAILLE DES GROUPES.	94
FIGURE 2.11 : VARIANCE DE MLR SUR UN ECHANTILLON DE 10 000 INDIVIDUS	95
FIGURE 2.12 : INDICES LES PLUS INFLUENTS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	96
FIGURE 2.13 : INFLUENCE DE $V(A)$, $N(B)$, $A(C)$ ET $E_A(D)$ POUR UN MECANISME A UNE ETAPE.	99
FIGURE 2.14 : VARIATIONS DE A ET E_A POUR L'ETUDE DE SENSIBILITE LOCALE DE A ET E_A	101
FIGURE 2.15 : INFLUENCE DE A ET DE E POUR UNE EVOLUTION DANS LE MEME SENS DE CES PARAMETRES	102
FIGURE 2.16 : INFLUENCE DE A ET DE E_A POUR UNE EVOLUTION CONTRAIRE DE CES PARAMETRES.....	103
FIGURE 2.17 : COURBE DE VITESSE DE PERTE DE MASSE AVEC LES COURBES D'INCERTITUDE.....	105
FIGURE 2.18 : COUPLES DE A ET DE E_A POUR DES VALEURS DONT L'ERREUR RELATIVE EST ACCEPTABLE	105
FIGURE 2.19 : TEMPERATURE AU PIC DE VITESSE DE PERTE DE MASSE POUR 10 000 COUPLES DE PARAMETRES A ET E_A	107
FIGURE 2.20 : INTENSITE DU PIC DE VITESSE DE PERTE DE MASSE POUR 10 000 COUPLES DE PARAMETRES A ET E_A	107
FIGURE 2.21 : DETERMINATION DES VALEURS DE A ET E_A EN FONCTION DU PIC DE MLR (A) ET DU PIC DE TEMPERATURE (B)	108
FIGURE 2.22 : EXEMPLE D'UNICITE DE LA SOLUTION	109
FIGURE 2.23 : SCHEMA LINEAIRE D'UN MECANISME MULTIETAPE.....	109
FIGURE 2.24 : SCHEMA PARALLELE D'UN MECANISME MULTIETAPE.....	110
FIGURE 2.25 : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT GENERAL DES ALGORITHMES D'OPTIMISATION	114
FIGURE 2.26 : PROBLEME DE LA FONCTION D'EVALUATION CLASSIQUE	117
FIGURE 2.27 : EVOLUTION DU LOG(A) EN FONCTION DE E_A POUR UNE GAMME DE VARIATION DE β_r DE 5 A 30 °C.MIN ⁻¹ PAR ETAPE DE 5°C.MIN ⁻¹ ET UNE $T_{pic} = 639K$	119
FIGURE 2.28 : PROBLEME DE MODELISATION DES CHANGEMENTS DE PENTE DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE AVEC LES ATG.	121
FIGURE 2.29 : PRINCIPES DES ALGORITHMES GENETIQUES	122
FIGURE 2.30 : COMPARAISON DES ALGORITHMES GENETIQUES (A) ET DE L'ALGORITHME SCE (B).....	123
FIGURE 2.31 : RESULTATS DES ALGORITHMES PSO ET AG AVEC LA COURBE DE REFERENCE.	127
FIGURE 3.1 : DETAILS DE LA STRUCTURE DU BOIS A DIFFERENTES ECHELLES POUR UN BOIS BRUT RESINEUX, D'APRES HARRINGTON [ROUSSET, 2004].	134
FIGURE 3.2 : ORGANISATION DE LA CELLULOSE, DES HEMICELULOSSES ET DE LA LIGNINE DANS LE BOIS SELON SMOOK [SMOOK, 2002]	135
FIGURE 3.3 : STRUCTURE DE LA CELLULOSE [SJOSTROM, 1993].....	136
FIGURE 3.4 : PRINCIPAUX SUCRES ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES HEMICELULOSSES [WERTZ, 2011(A)]	137
FIGURE 3.5 : STRUCTURE D'UNE LIGNINE [WERTZ, 2011(B)].....	138
FIGURE 3.6 : DIAGRAMME SCHEMATIQUE DU PROCESSUS DE DEGRADATION THERMIQUE ET DE COMBUSTION DES MATERIAUX CHARBONNEUX [DI BLASI, 1993].....	139
FIGURE 3.7 : COMPARAISON ENTRE COURBE EXPERIMENTALE ET COURBES NUMERIQUES A 5°C.MIN ⁻¹ (EXTRAIT DE [DI BLASI, 2007]).	140
FIGURE 3.8 : DEGRADATION DES TROIS CONSTITUANTS PRINCIPAUX DU BOIS [YANG ET AL, 2007].....	140
FIGURE 3.9 : COMPOSITION FRACTIONNEE APRES PYROLYSE DE PLUSIEURS ECHANTILLONS AVEC ESTIMATION DE LA COMPOSITION D'APRES [HOSOYA ET AL, 2007]	141

FIGURE 3.10 : DETAIL DE L'INTERACTION CELLULOSE-LIGNINE D'APRES HOSOYA <i>ET AL</i> [HOSOYA <i>ET AL</i> , 2007].....	142
FIGURE 3.11 : MECANISME DE DEGRADATION DU BOIS PAR SHAFIZADEH <i>ET AL</i> EXTRAIT DE [SHAFIZADEH ET CHIN, 1977].....	143
FIGURE 3.12 : STRATEGIE D'ETUDE DE LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION THERMIQUE DU BOIS DANS LE CADRE DU PRESENT TRAVAIL	145
FIGURE 3.13 : DEGRADATION DE LA CELLULOSE PAR BROIDO ET WEINSTEIN [BROIDO ET WEINSTEIN, 1971].....	146
FIGURE 3.14 : DEGRADATION DE LA CELLULOSE SELON SHAFIZADEH ET BRADBURY [SHAFIZADEH ET BRADBURY, 1979].....	146
FIGURE 3.15 : MODELE DE BROIDO-SHAFIZADEH MODIFIE PAR VARHEGYI ET JAKAB [VARHEGYI ET JAKAB, 1994].....	146
FIGURE 3.16 : MECANISME LINEAIRE DE DEGRADATION DE LA CELLULOSE [ALVES ET FIGUEIREDO, 1989]	147
FIGURE 3.17 : DEGRADATION DE LA CELLULOSE SELON PISKORZ <i>ET AL</i> [PISKORZ <i>ET AL</i> , 1988]	147
FIGURE 3.18 : DEGRADATION DE LA CELLULOSE SELON BANYASZ <i>ET AL</i> [BANYASZ <i>ET AL</i> , 2001].....	147
FIGURE 3.19 : DEGRADATION DU XYLAN SELON DI BLASI [DI BLASI, 2007]	148
FIGURE 3.20 : DEGRADATION DE LA LIGNINE [ROUSSET, 2004]	149
FIGURE 3.21 : MECANISME LINEAIRE DE DEGRADATION DU CONTRE-PLAQUE M1 EN OKOUME. EXTRAIT DE [FATEH, 2011].....	149
FIGURE 3.22 : DIFFERENCE ENTRE APPROCHES MATHEMATIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE	150
FIGURE 3.23 : MECANISME DE DEGRADATION DU BOIS PROPOSE DANS CE TRAVAIL, AVEC UNE APPROCHE SYSTEMIQUE	151
FIGURE 3.24 : PHOTOGRAPHIE DE L'ATG DE L'ETUDE	154
FIGURE 3.25 : SCHEMA DE L'ATG METTLER TOLEDO [METTLER-TOLEDO, 2012] DE L'ETUDE.....	154
FIGURE 3.26 : ÉCHANTILLON PLACE DANS SON CREUSET.....	155
FIGURE 3.27 : ETUDE DE LA REPETABILITE DE LA PERTE DE MASSE (A) ET DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE (B) EN ATG A 5°C.MIN ⁻¹	156
FIGURE 3.28 : ETUDE DE LA REPETABILITE DE LA PERTE DE MASSE (A) ET DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE (B) EN ATG A 10°C.MIN ⁻¹	157
FIGURE 3.29 : ETUDE DE LA REPETABILITE DE LA PERTE DE MASSE (A) ET DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE (B) EN ATG A 20°C.MIN ⁻¹	158
FIGURE 3.30 : COMPARAISON DES RESULTATS A 5, 10 ET 20°C.MIN ⁻¹	159
FIGURE 3.31 : COURBES DE VITESSE DE PERTE DE MASSE A 10°C.MIN ⁻¹	160
FIGURE 3.32 : MECANISME DE DEGRADATION DU BOIS PROPOSE DANS CE TRAVAIL, AVEC UNE APPROCHE SYSTEMIQUE	161
FIGURE 3.33 : COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES D'EVOLUTION DE LA MLR EN ATG A 10°C.MIN ⁻¹	162
FIGURE 3.34 : EVOLUTION DES VITESSES PERTES DE MASSE (OMEGAS) NUMERIQUES DE CHAQUE REACTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	163
FIGURE 3.35 : VITESSE DE PERTE DE MASSE DE CHAQUE COMPOSE DU MECANISME REACTIONNEL EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	163
FIGURE 3.36 : EVOLUTION NUMERIQUE DES ω_i DE CHAQUE REACTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE PAR UNE OPTIMISATION CONTROLEE.....	165
FIGURE 3.37 : VITESSE DE PERTE DE MASSE NUMERIQUE DE CHAQUE COMPOSE DU MECANISME REACTIONNEL DE DECOMPOSITION DU BOIS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, AVEC UNE OPTIMISATION CONTROLEE.	167
FIGURE 3.38 : COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES DE PERTE DE MASSE POUR UN ESSAI A 10°C.MIN ⁻¹ ET PAR UNE OPTIMISATION CONTROLEE.	169
FIGURE 3.39 : COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES DE VITESSE DE PERTE DE MASSE POUR UN ESSAI A 10°C.MIN ⁻¹ ET PAR UNE OPTIMISATION CONTROLEE.	170

Liste des tableaux

TABLEAU P.1 : RESUME DE L'ENSEMBLE DES PARAMETRES DECRITS DANS LE MODELE DE STEINHAUS [STAINHAUS, 2009].	5
TABLEAU P.2 : VALEURS OBTENUES DANS LA THESE DE STEINHAUS [STEINHAUS, 2009]	7
TABLEAU 1.1 : LES FONCTIONS DE CONVERSION [DICKINSON(B) ET HEAL, 2009]	56
TABLEAU 2.1 : GAMMES DE VARIATIONS DES PARAMETRES DANS LE PROGRAMME STATISTIQUE (ATTENTION, LES VALEURS POUR LA CONSTANCE PREEXPONENTIELLE SONT EXPRIMEES EN LOG (A) CAR CELLE-CI EST PRATIQUE A UTILISER).	79
TABLEAU 2.2 : GAMMES DE VARIATION DES PARAMETRES.	88
TABLEAU 2.3 : GAMME DE VARIATIONS RAISONNABLE DES PARAMETRES POUR L'ANALYSE DE SENSIBILITE	93
TABLEAU 2.4 : INDICES PRINCIPAUX POUR UN MECANISME UNE ETAPE	96
TABLEAU 2.5 : PRINCIPAUX INDICES POUR UN MECANISME A UNE ETAPE AVEC UNE NOUVELLE DISTRIBUTION DE A	98
TABLEAU 2.6 : PRINCIPAUX INDICES POUR UN MECANISME SIMPLIFIE UTILISANT LA NOUVELLE DISTRIBUTION DE A ET AVEC N FIXE A 1.	98
TABLEAU 2.7 : RESULTATS DE L'ANALYSE DE SENSIBILITE SUR UN MECANISME LINEAIRE	111
TABLEAU 2.8 : RESULTATS DE L'ANALYSE DE SENSIBILITE SUR UN MECANISME PARALLELE	111
TABLEAU 2.9 : VALEURS DES PARAMETRES OPTIMISES.	123
TABLEAU 2.10 : GAMME DE VARIATION RAISONNABLE DES PARAMETRES (PREMIER TEST)	126
TABLEAU 2.11 : RESULTATS SUR UNE GRANDE GAMME DE VARIATIONS	126
TABLEAU 2.12 : GAMME DE VARIATION RAISONNABLES DES PARAMETRES (DEUXIEME TEST)	127
TABLEAU 3.1 : REPARTITION DES CONSTITUANTS DU BOIS [SJOSTROM, 1993].	135
TABLEAU 3.2 : COMPOSITION ELEMENTAIRE DU SAPIN UTILISE DANS CETTE ETUDE.	136
TABLEAU 3.3 : CARACTERISTIQUES DE L'ATG UTILISEE	153
TABLEAU 3.4 : CHOIX DES COURBES POUR CHAQUE VITESSE DE CHAUFFAGE POUR L'ANALYSE DES RESULTATS EN ATG	159
TABLEAU 3.5 : COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES AVEC LES VALEURS NUMERIQUES DES TEMPERATURES DES PICS DE MLR EN ATG A $10^{\circ}\text{C}.\text{MIN}^{-1}$	160
TABLEAU 3.6 : PARAMETRES CINETIQUES DES REACTIONS DU MECANISME CINETIQUE DE DECOMPOSITION DU BOIS, OBTENUS AVEC L'ALGORITHME PSO	161
TABLEAU 3.7 : PARAMETRES CINETIQUES DES REACTIONS DU MECANISME DE DECOMPOSITION THERMIQUE DU BOIS, OBTENUS AVEC UNE OPTIMISATION CONTROLEE.	164
TABLEAU 3.8 : COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES (LITTERATURE) ET NUMERIQUES DES ZONES DE TEMPERATURES DE DEGRADATION ET DE LA TEMPERATURE DU PIC DE DEGRADATION DE CHAQUE COMPOSE DU BOIS	166
TABLEAU 3.8 : TAUX DE PRODUCTION DE CHARBON A PARTIR DE CHAQUE COMPOSE DU BOIS, SELON [HOSOYA <i>ET AL</i> , 2007].	168
TABLEAU 3.9 : COMPARAISON DU POURCENTAGE DE PRODUCTION DE CHARBON A PARTIR DE CHAQUE COMPOSANT DU BOIS	168

Lexique

Décomposition

Processus par lequel l'action de la chaleur ou de températures élevées sur un objet conduit à des changements de la composition chimique. *Définition selon la norme ISO 13943, extraite de [Guillaume, 2013].*

Dégradation

Processus par lequel l'action de la chaleur ou de températures élevées sur un objet cause une détérioration d'une ou plusieurs propriétés (ces propriétés peuvent être par exemple physiques, mécaniques ou électriques). *Définition selon la norme ISO 13943, extrait de [Guillaume, 2013].*

Échelle macroscopique

Cette échelle considère des grands ensembles d'atome ou de molécule (de l'ordre du nombre d'Avogadro) et fait appel à la physique statistique. À ce niveau, sont étudiées les réactions élémentaires.

Échelle matière

Elle a pour but l'identification des propriétés intrinsèques du matériau et de sa dégradation [Guillaume, 2013]. Ainsi, en dégradation thermique, sont considérées à cette échelle, des faibles quantités de matière de l'ordre du milligramme.

Échelle microscopique

Cette échelle considère les phénomènes au niveau des atomes ou des molécules. L'échelle microscopique fait appel à la physique et la mécanique quantique.

Fonction de conversion

Représente le comportement de la masse lors de la réaction. La fonction de conversion la plus utilisée est sous forme différentielle : $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. Cette fonction constitue une partie de la loi cinétique.

Loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius est la forme la plus courante de loi de variation de la vitesse.

La cinétique

L'étude de la vitesse des réactions chimiques [McQuarrie *et al*, 2012].

Loi cinétique

Cette loi représente la vitesse d'une réaction chimique [McQuarrie *et al*, 2012]. En dégradation thermique, cette loi est composée de deux parties, une loi de variation de la vitesse et une fonction de conversion. Dans la littérature la loi cinétique peut aussi être appelée taux de réaction et elle est représentée par $\dot{\omega}$.

Loi de variation de la vitesse

Représente l'effet de la température sur la cinétique de dégradation [Denisov *et al*, 2003]. Classiquement, cette loi est de forme Arrhenius et constitue une partie de la loi cinétique.

Mécanisme complexe

Mécanisme multiétape dans lequel plus de deux espèces réagissent.

Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel représente l'enchaînement des étapes du processus chimique de transformation. Chaque étape est représentée par une réaction modélisée par une loi cinétique.

Mécanisme simplifié (ou simple)

Mécanisme à une seule étape réactionnelle dans lequel seulement deux espèces réagissent.

Petite échelle

Échelle du matériau : dans cette étape, les échelles élémentaires (matières) sont additionnées pour former le matériau [Guillaume, 2013].

MLR

La MLR (Mass Loss Rate) ou vitesse de perte de masse, représente la variation de masse d'une espèce intermédiaire ou d'un solide.

Pyrolyse

Décomposition chimique d'une substance provoquée par l'action de la chaleur. Le terme est souvent utilisé pour se référer à un stade du feu avant que la combustion avec flammes n'ait commencé (en science du feu, aucune hypothèse n'est émise quant à la présence ou l'absence d'oxygène.) *Définition selon la norme ISO 13943, extrait de [Guillaume, 2013].*

Pseudo mécanisme

Les pseudo-mécanismes forment les fonctions de conversion.

Taux de réaction

Voir loi cinétique.

Nomenclature

Paramètres	Description	Unité
A	Facteur préexponentiel	s^{-1}
A'	Composé A	/
B'	Composé B	/
C'	Composé C	/
C_p	Capacité thermique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
C^{st}	Constante	/
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
D'	Composé D	/
E	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
E_c	Energie cinétique	J
E_s	Espérance	[]
f_r	Mode propre de vibration	Hz
G	Enthalpie libre, enthalpie de Gibbs	J
g_i	Dégénérescence	/
H	Enthalpie	J
H_a	Hamiltonien	/
h_a	Distribution logarithmique de A	s^{-1}
h	Constante de Planck	J.s
J	Taux absolu de vaporisation	
K	Constante d'équilibre	/
K_c	Constante d'équilibre	/
k	Loi de variation de la vitesse (taux de réaction)	s^{-1}
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
M	Masse molaire	$g.mol^{-1}$
m	Masse	g
N	Nombre d'entité	/
N_A	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
n	Ordre de réaction	/
P^s	Pression de vapeur saturante	Pa
p	Moments des atomes	J
Q	Energie thermique	J
Q_p	Fonction de partition	
q	Coordonnées des atomes	m
\dot{q}''	Flux de chaleur	$kW.m^{-2}$
R	Constante des gaz parfait	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
r	Distance entre deux atomes	m
S	Entropie	$J.K^{-1}$
S^b	Indice de Sobol	/
T	Température	K ou °C
t	Temps	s
V	Energie potentiel	/
V^a	Variance	$[]^2$
v	Vitesse	$m.s^{-1}$
\tilde{X}	Jeux de variable	/

X	Amplitude d'une onde	m
Z _{AB}	nombre de collisions	m ⁻³ .s ⁻¹
Lettres Grecs		
α	Coefficient de conversion	/
β	Multiplicateur de Lagrange	/
β _r	Rampe de montée en température	°C.min ⁻¹
ΔU ⁰	Changement standard d'énergie interne	J
ΔH _r	Chaleur de réaction	J.mol ⁻¹
δ	Longueur de la barrière énergétique	m
ε	Energie	J
μ _{AB}	Masse réduite des réactifs	kg
ν	Coefficient stœchiométrique	/
ρ	Masse volumique	Kg.m ⁻³
ρ _{st}	Facteur stérique	m ²
σ _{AB}	Section efficace de collision	m ²
τ	Durée de vie moyenne	s
Ω	Nombre de microétats	/
ω	Loi cinétique	g.g ⁻¹ .s ⁻¹
Symboles		
‡	Activation	/

Introduction

Le feu est une source d'énergie incontournable aujourd'hui, dont les utilisations sont multiples : transports, productions d'électricité, chauffage, production industrielle, traitement des déchets... Mais, cette source d'énergie peut être extrêmement dévastatrice si elle n'est pas maîtrisée. De nombreux exemples rappellent la dangerosité des phénomènes liés au feu : incendie de Londres en 1666, incendie de Tokyo en 1923, catastrophe du dépôt pétrolier de Buncefield en 2005...

Les incendies sont complexes et font appel à de nombreux domaines des sciences, ce qui rend difficile la description des phénomènes rencontrés. Pourtant, la compréhension des mécanismes de survenue, de développement et d'entretien des incendies est incontournable dans une stratégie globale de gestion et de réduction des risques associés.

Parmi les processus mis en œuvre, la décomposition thermique joue un rôle très important. Terme source, elle traduit la quantité, le débit et la nature des composés volatils émis et à ce titre influence très fortement les paramètres d'inflammabilité, de combustibilité et de propagation du sinistre.

Un enjeu fort des recherches actuelles consiste alors à développer des modèles numériques de représentation de la décomposition thermique des solides, modèles dits de pyrolyse.

C'est dans ce contexte que des travaux de recherche sont menés dans l'équipe depuis de nombreuses années sur la dégradation thermique des solides, par l'intermédiaire de deux axes principaux :

- Un axe expérimental qui permet de comprendre les phénomènes en jeu et de caractériser le comportement des solides lors d'une agression thermique.
- Un axe numérique qui permet la création de modèles afin d'aider l'analyse des phénomènes complexes et de développer des codes prédictifs pour l'ingénierie de la sécurité incendie.

Afin de modéliser les phénomènes de dégradation des solides, une description complète des facteurs influençant celle-ci est nécessaire, telle que décrite dans [Lautenberger, 2007 ; Torero, 2008 ; Steinhaus, 2009].

Si dans les modèles de pyrolyse, il est nécessaire de décrire les phénomènes dans la phase solide, les aspects dans la phase gazeuse sont également importants. Ils vont influencer la phase solide, notamment par retour d'énergie thermique des réactions de combustion en phase gazeuse.

L'ensemble de ces phénomènes est décrit à l'aide de codes de calcul spécialisés, tels que G-Pyro par exemple [Lautenberger, 2007]. De plus, depuis 2011, un programme de recherche est mené en parallèle de ces travaux de thèse et en collaboration interne au sein de l'Institut Pprime avec Jean-François Thovert, pour développer un modèle de pyrolyse prenant en compte les travaux de recherche exposés dans ce mémoire, ainsi que tous ceux réalisés précédemment dans l'équipe [Bustamante Valencia *et al*, 2009 ; Luche *et al*, 2011 ; Luche *et al*, 2012 ; Dao *et al*, 2013 ; Fateh *et al*, 2013 ; Batiot *et al*, 2014 ; Fateh *et al*, 2014].

Finalement, face à la complexité des phénomènes en jeu, seule une démarche structurée permet de comprendre les phénomènes incendie et de développer ou d'optimiser des modèles de dégradation thermique des solides [Torero, 2008 ; Bustamante Valencia, 2009 ; Rogaume, 2010 ; Guillaume, 2013].

La mise en place d'une stratégie pour aborder la complexité de la dégradation des solides a été réalisée dans notre équipe sur différents types de matériaux comme le polyuréthane [Bustamante Valencia, 2009], ou encore plusieurs types de contre-plaqués [Fateh, 2011]. Ces travaux ont permis de montrer l'intérêt du développement d'une stratégie, dans le but d'améliorer la fiabilité et la performance des modèles. De plus, d'après Torero [Torero, 2013], la mise en place d'une telle stratégie pour évaluer les paramètres inconnus et développer le modèle améliore les résultats de simulation.

Pour cela, l'approche multiéchelle a été développée dans le cadre des travaux de thèse de Bustamante Valencia [Bustamante Valencia, 2009] et elle fait suite à un long développement de travaux réalisés à l'Institut Pprime et au LNE et résumés dans les deux rapports suivants [Rogaume, 2010 ; Guillaume, 2013]. Elle permet, tout d'abord, de découpler les phénomènes en considérant des échelles très fines avec des processus fondamentaux. Puis ensuite, d'intégrer de plus en plus de complexité en liant les processus fondamentaux entre eux, pour finalement considérer le phénomène incendie dans son ensemble, à l'échelle globale ou « réelle ».

L'objectif de cette démarche est de valider étape par étape le modèle créé et les paramètres inconnus identifiés. La description suivante est un résumé succinct de la démarche présentée dans [Bustamante Valencia, 2009 ; Rogaume 2010] :

- Étape 1, échelle matière : elle a pour but l'identification des propriétés intrinsèques du matériau et de sa dégradation.
- Étape 2, échelle du matériau : dans cette étape, les échelles élémentaires (matières) sont additionnées pour former le matériau.
- Étape 3, échelle des produits : le matériau est assemblé pour former les produits.
- Étape 4, échelle du système : l'ensemble des produits étudiés est placé dans la configuration d'une situation réelle d'incendie.

Ce type d'approche permet de diminuer de façon très significative les incertitudes dans les modèles globaux et ainsi, d'augmenter la précision des résultats [Steinhaus, 2009]. Cette démarche est la seule qui permette d'obtenir un niveau de définition adapté au problème complexe du feu et des incendies. Toutefois, elle doit encore être améliorée, afin d'augmenter la performance des simulations [Rogaume, 2010 ; Guillaume, 2013 ; Torero, 2013]. Notamment, le passage d'une échelle vers une autre nécessite de maîtriser les aspects à l'échelle inférieure, avant d'effectuer une transition vers l'échelle supérieure.

Les travaux de thèse exposés dans ce rapport s'intègrent dans ce processus d'analyse multiéchelle. Le choix qui a été fait est de se concentrer sur la résolution de problèmes à la plus petite échelle avant de passer à l'échelle supérieure. Ainsi, seule l'échelle matière est considérée.

À l'échelle de la matière, l'objectif est de séparer les problématiques liées à la dégradation des solides, afin d'identifier les propriétés intrinsèques au matériau. Les données qui sont obtenues à cette étape doivent représenter autant que possible la physique et la chimie de la dégradation des matériaux. Les résultats sont ensuite utilisés aux échelles supérieures. D'après les différents travaux réalisés dans l'équipe ainsi que la bibliographie, trois types de résultats peuvent être obtenus à cette échelle, dans le cas de la dégradation des solides :

- i. L'identification du mécanisme cinétique de dégradation. Ces analyses sont principalement réalisées en Analyseur Thermogravimétrique couplé avec des analyses gazeuses. Néanmoins, d'autres outils peuvent être utilisés comme les analyses élémentaires, le calorimètre différentiel à balayage... Cette identification est complétée

par des méthodes d'optimisation des paramètres, telles que les algorithmes génétiques [Lautenberger, 2007], car des paramètres ne sont pas disponibles par des méthodes directes.

- ii. L'identification des propriétés thermiques. L'identification des propriétés thermiques est souvent difficile car les études sont réalisées dans des conditions anisothermes, où l'échantillon se dégrade sous l'effet de la température.

Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes concentrés sur la première partie : l'identification du mécanisme réactionnel de dégradation des solides, ainsi que des paramètres cinétiques associés à ce mécanisme.

Pour cela, la technique utilisée aujourd'hui est formée d'une loi de variation de la vitesse de forme « Arrhenius » :

$$k(T) = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

Où A est le facteur pré-exponentiel, E l'énergie d'activation, T la température et R la constante des gaz parfait.

Cette loi de variation de la vitesse est couplée à une fonction de conversion dont la forme la plus courante est la suivante :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

Où $\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$, n est l'ordre de la réaction, m représente la masse initiale (0), finale (f) et à l'instant t (t).

L'ensemble fonction de variation de la vitesse et fonction de conversion forme la loi cinétique, spécifique à chaque réaction. Ces réactions sont ensuite incluses dans un mécanisme réactionnel représentant l'ensemble de la cinétique de dégradation thermique.

Toutefois, ce modèle s'appuie sur les théories utilisées dans la phase gazeuse. Par conséquent, de sérieux doutes peuvent être émis sur la représentativité de ce modèle pour une application en phase condensée, d'autant plus que des écarts observés entre les résultats numériques et expérimentaux montrent que la performance des codes doit être améliorée.

Par conséquent, une étude fondamentale, numérique et expérimentale des phénomènes de dégradation thermique des solides est nécessaire.

Ainsi, il apparaît primordial de développer un modèle en partant des réactions et des processus les plus fondamentaux en phase condensée afin de déterminer un modèle permettant la simulation de la cinétique de décomposition des matériaux solides. À travers ces travaux sont abordés les trois principaux problèmes liés à la compréhension et au développement de modèles des phénomènes cinétiques de dégradation thermique des solides. Ces trois points sont : la détermination du modèle cinétique (fondamentale), la résolution du modèle (numérique) et l'obtention des propriétés cinétiques des espèces (expérimentale).

Suite à une introduction et un préambule, ce mémoire se compose de trois grandes parties :

- La première partie concerne l'étude fondamentale de la cinétique de dégradation des solides et la détermination d'une loi associée à cette dégradation. En effet, aujourd'hui la majorité des études de cinétique de dégradation des solides utilise une loi de type Arrhenius comprise dans un mécanisme réactionnel décrivant la dégradation. Cependant, l'utilisation de cette loi n'est pas clairement justifiée dans les solides ce qui pose des questions de représentativité. Afin de trouver cette justification, la démarche multiéchelle utilisée actuellement est complétée afin d'aller vers des échelles encore plus fines que celle de la matière.
- La seconde partie concerne la résolution numérique du modèle déterminé dans la partie fondamentale. Elle a pour objectifs le développement de techniques pour l'application du modèle fondamental aux matériaux solides. Ainsi, les méthodes de résolution et le choix de la méthode appropriée sont abordés ainsi que la compréhension du modèle et de son fonctionnement. De plus, des paramètres inconnus existent et ne sont pas accessibles directement à partir de données expérimentales. Par conséquent, nous aborderons aussi les méthodes et le choix de la méthode la plus appropriée pour l'optimisation du modèle.
- La troisième partie présente l'application à un solide de la démarche fondamentale et numérique précédente. Le solide choisi est le bois, car c'est un matériau complexe qui permet de montrer les points forts de la démarche, mais aussi les axes d'amélioration possible pour de futurs travaux. Ainsi, l'ensemble de la démarche identifiée avec les aspects fondamentaux et les aspects numériques est utilisé dans le cas précis de la dégradation thermique du bois brut de sapin. Les problèmes expérimentaux sont également abordés car ils sont source d'incertitude sur le modèle.

Une conclusion et les perspectives sont dressées en fin de mémoire.

Préambule

L'objectif des modèles de pyrolyse des solides est de décrire leur décomposition thermique par la résolution des équations représentant les différents phénomènes mis en jeu. Ces équations concernent la thermique, la cinétique chimique, les lois de conservation de la masse, de l'énergie, de la quantité de mouvement... Elles sont présentées dans [Quintiere, 1998 ; Drysdale, 2004 ; Torero, 2008 ; Steinhaus, 2009]. Le tableau suivant montre la totalité des paramètres qu'il faut calculer selon le modèle G-Pyro [Steinhaus, 2009].

Paramètres	Description	Unité
$T(x,T)$	Température	K
$Y_S(x,T)$	Concentration locale en fuel	$g \cdot g^{-1}$
$Y_O(0)$	Concentration locale en oxygène	$g \cdot g^{-1}$
$Y_{F,S}(0)$	Fraction de fuel résiduel	$g \cdot g^{-1}$
χ	Perméabilité	/
$\epsilon_O(T)$	Pénétration de l'oxygène dans l'épaisseur	M
$\epsilon_F(T)$	Epaisseur réactive	M
A_i	Facteur préexponentiel	s^{-1}
E_i	Energie d'activation	$J \cdot mol^{-1}$
n_i	Ordre de réaction	/
$\rho(T(x,t))$	Densité	$kg \cdot m^{-3}$
$k(T(x,t))$	Conductivité thermique	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$c_P(T(x,t))$	Capacité thermique spécifique	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$k_S(x,t)$	Conductivité thermique	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$c_P(x,t)$	Capacité thermique spécifique	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$\rho_S(x,t)$	Densité du solide	$g \cdot m^{-3}$
$v_R(t)$	Taux de régression	$m \cdot s^{-1}$
\dot{m}_P''	Flux de masse pyrolysée	$g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
\dot{m}_O''	Flux de masse d'oxygène	$g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
T_P	Température de la phase gazeuse	K
$\alpha_S(x,t)$	Absorptivité	/
$\Delta H_{p,i}$	Chaleur de réaction	$J \cdot g^{-1}$
$\Delta H_{m,i}$	Chaleur de changement de phase	$J \cdot g^{-1}$
$k_B(x,t)$	Conductivité du matériau en face arrière	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$T_B(x,t)$	Température du matériau en face arrière	T
$\epsilon_S(x,t)$	Émissivité des solides	/
$h_C(t)$	Coefficient de transfert convectif	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
T_0	Température ambiante	K
ρ_{air}	Densité de l'air	$g \cdot m^{-3}$
\vec{u}	Champs de vitesse	$m \cdot s^{-1}$
P	Champs de pression	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
μ_{air}	Viscosité de l'air	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
$\alpha_{D,F,air}$	Diffusivité du fuel dans l'air	$m \cdot s^{-2}$
R	Localisation du pilote d'inflammation	m

Tableau p.1 : Résumé de l'ensemble des paramètres décrits dans le modèle de Steinhaus [Steinhaus, 2009].

L'objectif de la démarche multiéchelle est d'améliorer les modèles de simulation des feux, donc la précision des prévisions qui en découlent. Toutefois, plusieurs problèmes se posent, les deux plus importants étant :

- i. Les phénomènes sont extrêmement complexes, aléatoires et très difficiles à contrôler. Cette complexité est mise en évidence par les essais réalisés au Laboratoire Central de la Préfecture de Paris [Suzanne, 2009] où trois essais d'incendie réalisés dans des conditions réelles de feu d'appartement, avec des configurations identiques, donnent des résultats très différents. Pour les trois essais, les mêmes configurations de logement et le même ameublement ont été utilisés. Cependant, seulement deux des trois essais sont exploitables. La figure p.1 présente les courbes de températures expérimentales et numériques pour deux incendies de chambres d'hôtel et elle montre ces différences pour les deux essais exploités [Suzanne, 2009] :

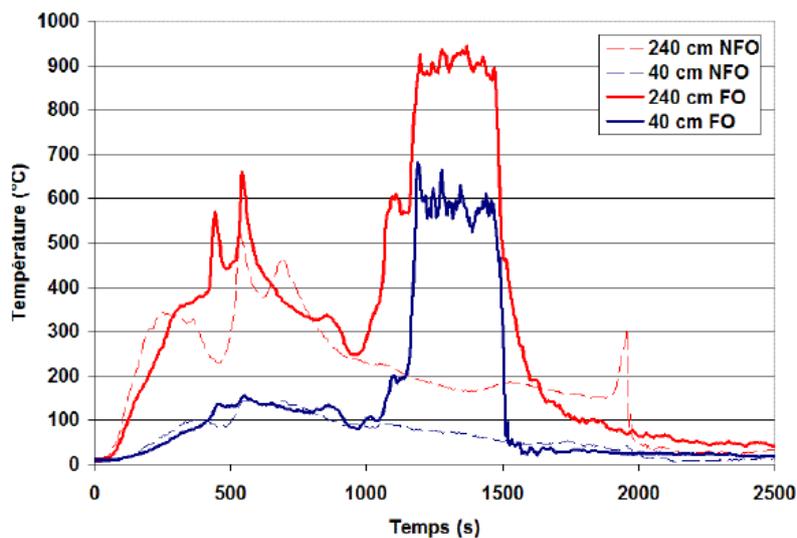


Figure p.1 : Résultats expérimentaux et numériques sur deux incendies de chambres d'hôtel identiques. Extrait de [Suzanne, 2009].

Sur la figure p.1, 240 et 40cm indiquent la hauteur où les températures ont été mesurées et FO signifie « flash over » et NFO « pas de flash over ».

Ces essais montrent une très grande différence des températures entre 1000 et 1500 secondes, alors qu'à l'origine les configurations étaient identiques. De plus, dans un cas l'embrassement généralisé a été atteint (courbe rouge), mais pas dans l'autre (courbe bleu).

- ii. Les modèles sont incomplets ou décrivent mal la physique de la dégradation des solides. En ce sens, les travaux de Steinhaus [Steinhaus, 2009] montrent que si nous essayons de déterminer expérimentalement les valeurs des paramètres physiques présentés dans le tableau p.1, alors les données de sortie des codes de simulation sont éloignées de la réalité. La figure p.2 montre la différence entre les valeurs obtenues par l'expérience (test data), les valeurs obtenues par le modèle avec des paramètres déterminés indépendamment (voir légende : « model data with ipd ») et les valeurs obtenues par le modèle où tous les paramètres ont été optimisés par le modèle (voir légende ; « model data without ipd »).

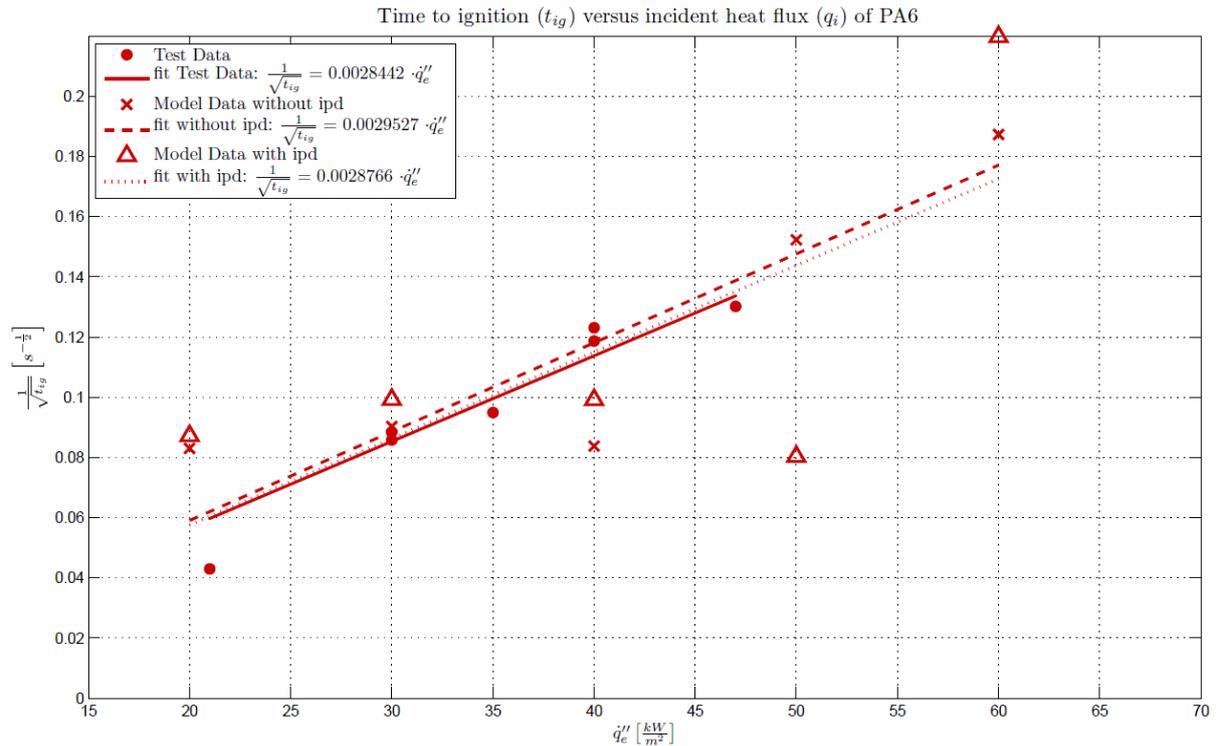


Figure p.2 : Comparaison de plusieurs techniques d'obtention des temps d'ignition. Extrait de la thèse de Steinhaus [Steinhaus, 2009].

Cette figure montre que la simulation donne de meilleurs résultats lorsque tous les paramètres ont été optimisés. Pourtant, le modèle étant « physique », le fait de déterminer des paramètres physiquement devrait améliorer les résultats, ce qui n'est pas le cas. Le tableau suivant présente les valeurs de la figure p.2. Dans ce tableau, dip signifie détermination indépendante des paramètres (soit « independante parameter determination ipd »).

Matériau	Flux de chaleur [kW.m ⁻²]	Temps d'ignition mesuré [s]	Temps d'ignition modélisé	
			Sans dip [s]	Avec dip [s]
PA6	21	541	140	130
	30	128-136	123	101
	35	111	116	93
	40	66-71	74	102
	47	59	48	41

Tableau p.2 : Valeurs obtenues dans la thèse de Steinhaus [Steinhaus, 2009]

Les valeurs du tableau p.2 précisent l'écart constaté sur la figure p.2. Ceux-ci sont particulièrement importants aux faibles flux. En effet, les faibles flux (proches des flux d'ignition des matériaux) sont des conditions très particulières, où la moindre variation d'un phénomène peut modifier le résultat. Ces conditions critiques ou transitoires sont généralement les plus difficiles à modéliser.

De plus, dans ce tableau, les valeurs avec détermination indépendante des paramètres (dip) donnent des résultats plus éloignés des valeurs expérimentales que sans dip, ce qui montre les limites de ces codes.

Les codes permettent de réaliser des prévisions sur le comportement d'un système, mais les problèmes d'incertitudes, de robustesse et de fiabilité ont pour conséquence de réduire

fortement leur capacité à reproduire les résultats expérimentaux [Torero, 2013], avec des paramètres non optimisés. En effet, les codes globaux ont besoin de degrés de liberté pour compenser les limites des simulations. Par conséquent, plus le nombre de degrés de liberté (paramètres à optimiser) est restreint et plus la capacité du code à résoudre le problème avec une bonne finesse diminue. Ainsi, en fixant les valeurs des paramètres avec des données expérimentales, nous augmentons la précision des simulations, mais nous diminuons la capacité du code à compenser ses propres erreurs.

Une étude de Ghorbani *et al* [Ghorbani *et al*, 2013] intitulée « les limites de capacités prédictives des modèles de pyrolyse basées sur une approche semi-empirique calibrée », montre les différences entre les codes de simulation et l'expérience.

Ces codes de simulations optimisent les résultats sur des critères définis par avance comme la vitesse de perte de masse.

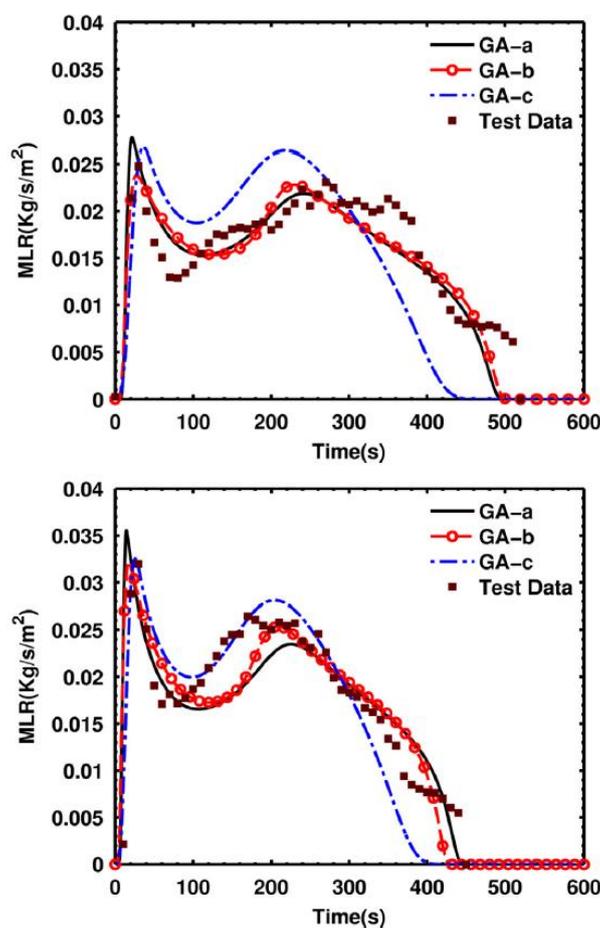


Figure p.3 : Comparaison des résultats de vitesse de perte de masse par différentes techniques d'optimisation (GA – a, b, c) et par méthode expérimentale pour des essais à $75\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ (haut) et $92\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ (bas) [Ghorbani *et al*, 2013].

La figure p.3 montre une bonne correspondance entre la vitesse de perte de masse expérimentale et les vitesses de perte de masse obtenues par le modèle après optimisation. Cependant, les valeurs des paramètres obtenues par optimisation et par l'expérience sont présentées dans le tableau suivant.

	GA-a	GA-b	GA-c	Ref.
ρ_{vs} (kg/m ³)	1729.75	1673.05	2826.51	1430 ± 70
c_{vs} (kJ/kg/K)	1.1113	0.7202	0.734	1.550 ± 0.250
k_{vs} (W/m/K)	0.17046	0.0783	0.182	0.17 ± 0.01
ϵ_{vs}	0.9	0.9	0.9	Not available
ρ_c (kg/m ³)	397.8425	0.03489	28.265	296
c_c (kJ/kg/K)	3.8943	3.9841	0.03634	1.720 ± 0.170
k_c (W/m/K)	0.102	0.1549	0.01	0.26
ϵ_c	0.9	0.9	0.9	Not available
η_v	0.77	0.81	0.99	0.86
ΔH_R (kJ/kg)	291.8	366.3	252.8	Not available
T_{thr} (°C)	230.09	317.89	20.0	Not available
A (1/s)	2.98E+13	9.95E+14	5.98E+03	Not available
E (J/mol)	192886	251583	7.16E+04	Not available

Tableau p.3 : Valeurs des paramètres après optimisation par les algorithmes génétiques d'un modèle de pyrolyse une étape [Ghorbani *et al*, 2013].

Le tableau p.3 montre que même si le modèle reproduit correctement les courbes de perte de masse (le critère d'optimisation), les valeurs des paramètres numériques sont éloignées de la réalité expérimentale.

L'auteur conclut que ces codes sont limités pour prédire le comportement de la pyrolyse des solides.

Finalement, les paragraphes précédent décrivent deux problèmes principaux liés à la description des phénomènes d'incendie.

- Le premier et le plus important est notre connaissance limitée de la dégradation des solides.
- Le second est le développement de lois fondamentales décrivant ces phénomènes. En effet, ces lois s'appuient sur des transpositions appliquées sur d'autres phénomènes en cinétique et ne sont pas nécessairement applicables à la dégradation des solides.

Cela a pour conséquence de limiter les performances des codes de calcul.

Ainsi, il est nécessaire de repartir des phénomènes les plus fondamentaux. Notre choix est donc de se concentrer sur l'identification du mécanisme réactionnel de dégradation des solides ainsi que des paramètres cinétiques associés. L'objectif de ces travaux est de trouver les propriétés intrinsèques de cinétique chimique de décomposition des solides.

Chapitre I

Fondamentaux de la dégradation des solides

1.1.	LA CINETIQUE DES REACTIONS DE DECOMPOSITION	13
1.1.1.	RUPTURES DE LIAISONS A HAUTES TEMPERATURES DANS LES SOLIDES.....	13
1.1.2.	APPROCHE MICROSCOPIQUE.....	16
1.1.3.	APPROCHE MACROSCOPIQUE.....	19
1.1.4.	APPROCHE « MATIERE »	34
1.1.5.	APPROCHE DE TYPE NON ARRHENIUS	40
1.1.6.	CHOIX D'UNE LOI CINETIQUE.....	51
1.1.7.	REPRESENTATION DE LA MASSE LORS DE LA DEGRADATION	53
1.1.8.	LE MODELE CINETIQUE	61
1.2.	LES MECANISMES REACTIONNELS	65
1.2.1.	MODELISATION DES REACTIONS	65
1.2.2.	LES TYPES D'APPROCHE	67
1.2.3.	MODELISATION D'UN MECANISME.....	68
1.2.4.	CREATION D'UN MECANISME REACTIONNEL	69
1.3.	CONCLUSION PARTIELLE	71

1. Fondamentaux de la dégradation des solides

Dans les modèles de pyrolyse, la partie représentant la chimie de dégradation des solides est décrite par une loi cinétique intégrant la loi d'Arrhenius et une fonction de conversion.

Cependant, de nombreuses interrogations demeurent sur ce modèle qui, souvent, est une application simple de la chimie en phase gazeuse. Afin de clarifier l'utilisation de ce type d'approche, nous abordons dans ce chapitre la cinétique des réactions en phase solide, puis les mécanismes réactionnels de dégradation.

1.1. La cinétique des réactions de décomposition

La cinétique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques. Est ici abordée la cinétique de la décomposition thermique des solides, c'est-à-dire les vitesses de décomposition des solides soumis à une énergie thermique. L'objectif est de décrire le comportement global du solide à une température donnée.

De multiples travaux sur la cinétique des réactions chimiques ont été réalisés en phase gazeuse, mais très peu sont disponibles en phase condensée. De plus, les travaux existants consistent majoritairement à appliquer les connaissances et techniques existantes pour les réactions en phase gazeuse à la phase condensée. Dans ce contexte et afin de justifier notre démarche pour une application à la dégradation des solides, sont décrits les phénomènes de décomposition thermique ainsi que la loi cinétique la plus utilisée à ce jour.

Les travaux qui ont été réalisés et sont exposés dans la suite de ce mémoire ne concernent que la cinétique de dégradation des solides et ne prennent pas en compte la partie transfert thermique des modèles de pyrolyse. De plus, dans un premier temps, nous ne prendrons pas en compte l'influence de l'oxygène afin de nous concentrer uniquement sur la problématique de la pyrolyse en atmosphère inerte.

1.1.1. Ruptures de liaisons à hautes températures dans les solides

La décomposition des solides se fait sous l'action de l'énergie thermique. Elle se traduit par une agitation désordonnée des molécules ou des atomes. La mesure de cette agitation donne la température. Ainsi, il est possible de lier la température et l'énergie, par la relation suivante (décrite dans les ouvrages de thermodynamique [Foussard *et al*, 2010]) :

$$Q = m \cdot C_p \cdot T \quad (1.1)$$

Où Q représente l'énergie thermique (en J), T est la température (en K), m est la masse du corps (en kg) et C_p représente la capacité thermique massique à pression constante (en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).

Cette équation (eq 1.1) est valable dans le cas d'une transformation isobare [Stöcker *et al*, 2007].

La capacité thermique est importante dans l'étude de la décomposition des réactifs, quels que soient leurs états (solide, liquide ou gazeux). En effet, le C_p est caractéristique de la quantité d'énergie provoquant ou traduisant un degré d'agitation moléculaire ou atomique. Cette agitation a plusieurs manières de se réaliser selon les degrés de liberté microscopiques de la

matière [McQuarrie *et al*, 2013]. Dans le cas des solides, les degrés de liberté sont ceux de la vibration, ce qui signifie que l'énergie thermique interne au solide provoque des vibrations dans le réseau d'atomes et de molécules constituant ce solide. Pour les gaz, les atomes et les molécules ont des degrés de libertés supplémentaires dus aux possibilités de rotation et de translation [Laidler, 1987 ; Stöcker *et al*, 2007 ; Ngô et Ngô, 2008 ; McQuarrie *et al*, 2012]. Nous nous appuyerons sur ces mêmes principes pour décrire les réactions de pyrolyse par scission de chaîne. En effet, cet aspect de degrés de liberté et d'agitation de la matière en fonction de l'énergie thermique (représenté par le C_p) est à l'origine des phénomènes de craquage thermique de la matière.

La mécanique quantique [Atkins et Friedman, 2005 ; Le Bellac, 2007 ; Stöcker, 2007] et les travaux réalisés par Einstein, Debye ou Dulong et Petit montrent que dans le cas des solides, la capacité thermique massique représente l'état vibratoire de la matière condensée en fonction de l'énergie qui lui est apportée.

Ainsi, les atomes et les molécules se comportent comme des oscillateurs harmoniques quantiques et leurs oscillations se produisent autour de leur position dans la molécule ou dans le solide. Dans les solides, les atomes sont liés ensemble par des forces interatomiques. Par conséquent, l'amplitude et la fréquence des oscillations sont déterminées par le type de liaisons et l'agitation dans laquelle se trouve le solide.

En effet, si nous reprenons la théorie des phonons qui décrit des paquets d'ondes se propageant dans les solides, nous pouvons établir l'équation des oscillateurs harmoniques de la façon suivante [Le Bellac, 2007] :

$$E_v = \frac{1}{2} m f_r^2 X_0^2 \quad (1.2)$$

E_v est l'énergie (en J), m la masse (en kg), f_r le mode propre de vibration (en Hz) qui dépend de la force de rappel et de la masse et X représente l'amplitude (en m).

Cette équation est obtenue à partir de l'énergie totale, qui est considérée comme la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique. L'amplitude des oscillations des vibrations des atomes est fonction de l'énergie apportée, les caractéristiques du solide étant comprises dans le mode propre de vibration. Ces principes et les équations associées aux mouvements harmoniques sont transposables en physique quantique. Ainsi, ces principes sont repris dans l'équation précédente (eq 1.2) ou encore, l'équation d'Alembert concernant le mouvement des ondes [Laidler, 1987].

Le type de liaison et l'organisation des atomes entre eux créent sur chaque atome un potentiel interatomique, selon la théorie de Lennard-Jones présentée de façon générale sur le graphique suivant [TLP Library, 2014] :

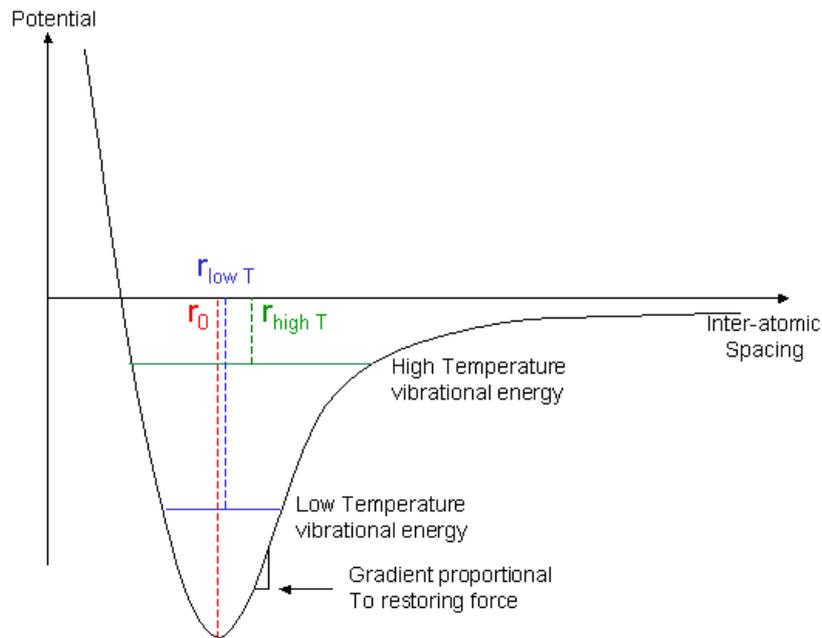


Figure 1.1 : Potentiel de Lennard-Jones [TLP Library, 2014]

Ce graphique (fig 1.1) montre l'énergie potentielle d'interaction engendrée par la distance interatomique entre deux atomes. Il est valable seulement dans le cas où l'énergie potentielle d'interaction est due uniquement à l'écart atome-atome, c'est-à-dire pour des molécules diatomiques ou pour des chaînes linéaires d'atomes [McQuarrie *et al*, 2012]. Dans les cas complexes, les principes restent les mêmes, mais d'autres facteurs peuvent entrer en ligne de compte, comme la géométrie de la chaîne. Le potentiel de Lennard-Jones est calculé comme suit [Stöcker *et al*, 2007] (équation valable pour un gaz non polaire et quasi-sphérique, par exemple liaison ionique NaCl) :

$$V_i(r) = \left(-\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \right) \quad (1.3)$$

Avec a et b des coefficients spécifiques de l'entité considérée, V_i est le potentiel d'interaction et r la distance interatomique.

Nous voyons à travers les travaux de Lennard-Jones, que plus l'interaction entre deux atomes est forte et plus la distance est faible (lecture du graphique de r_i à r_0) jusqu'à la position r_0 . De plus, le système atome-atome est formé d'un ensemble de forces d'attraction (au-delà de la position r) et de répulsion (en deçà de la position r) qui forment un système élastique.

Or, nous avons vu qu'en augmentant la température, l'énergie de vibration augmente. Par conséquent, les amplitudes aussi. Sur le schéma (fig 1.1), la position r_0 est celle du zéro absolu lorsqu'il n'y a aucun mouvement [TLP Library, 2014]. Plus l'agitation (vibration) augmente, plus l'écart interatomique augmente. Les traits pleins horizontaux montrent l'amplitude des oscillations autour d'une position r fixée. Si l'agitation devient très importante, les positions s'éloignent, les interactions interatomiques diminuent et les amplitudes des vibrations augmentent, du fait d'une transition entre les énergies potentielles d'interaction et l'énergie de vibration. Ainsi, ce phénomène peut provoquer un espacement interatomique à l'infini pour de fortes températures, donc une rupture de la liaison et une séparation des atomes [McQuarrie *et al*, 2012].

Dans le cas des molécules contenant plus de deux atomes, il faut tenir compte de la géométrie plus complexe de la molécule. Ainsi, aux écarts entre les molécules s'ajoutent les torsions et le fléchissement dans la chaîne d'atomes. Les principes restent les mêmes, mais des faiblesses (liaisons faibles par exemple) dans les chaînes d'atomes permettent des ruptures préférentielles dans la chaîne et des ensembles moléculaires plus légers sont formés après rupture de liaisons. Les ruptures de liaisons et, par conséquent, la production de gaz, sont dépendantes de l'état énergétique de la matière, de la nature des liaisons et de la configuration spatiale des molécules et de leurs liaisons.

La matière est formée d'un ensemble très grand d'atomes (du même ordre de grandeur que le nombre d'Avogadro : $6,022 \cdot 10^{23}$) en interactions. Le but des modèles de pyrolyse est de modéliser les ruptures de liaisons entraînant la production de gaz en fonction de la température.

Pour cela, une étude bibliographique montre que nous avons le choix entre une vision microscopique qui vise à modéliser à l'échelle moléculaire en représentant strictement toutes les liaisons, et une vision macroscopique qui est une modélisation globale de l'ensemble.

Cette première approche est précise et s'appuie sur la physique quantique et statistique. Nous verrons aussi l'approche phénoménologique.

1.1.2. Approche microscopique

L'approche microscopique est la plus fine pour modéliser la dégradation des solides. En effet, elle considère les phénomènes les plus élémentaires à l'échelle des atomes. Par conséquent, c'est la première approche à aborder.

1.1.2.1. La dynamique moléculaire

Cette première approche est extrêmement précise car elle considère le mouvement des atomes et ainsi, elle est censée représenter exactement les réactions dans une chaîne d'atomes. Pour cela, la physique quantique est utilisée.

Nous venons de définir que la cinétique chimique que nous cherchons à modéliser dépend des vibrations du réseau d'atomes dans le solide. Une manière d'étudier la cinétique de dégradation d'un solide repose alors sur l'étude de la dynamique moléculaire.

Cette méthode consiste à simuler numériquement l'évolution d'un ensemble de particules au cours du temps, par résolution de l'équation classique du mouvement et de la position des atomes [Nyden, 1998]. Toutefois, peu de travaux concernent l'application de la dynamique moléculaire à la dégradation thermique des solides [Minisini *et al*, 2012].

Un ensemble de documents et d'articles sont disponibles sur les travaux du NIST dans la période de 1997 à 2009 [Nyden, 1997 ; Nyden, 1998 ; Stoliarov *et al*, 2003 ; Nyden *et al*, 2004 ; Stoliarov *et al*, 2004 ; Knyazev, 2009]. Ils portent sur la modélisation RMD (Reactive Molecular Dynamics) et la création du programme MD_REACT [Nyden, 1998].

Nyden *et al* [Nyden, 1998] définissent que les mouvements de chaque atome sont classiquement décrits de la façon suivante :

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = - \frac{\partial p_i}{\partial t} \quad (1.5)$$

Avec q_i et p_i respectivement les coordonnées et les moments de chaque atome i .

Avec (eq 1.6) :

$$H_a = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V_{(q_1, q_2, \dots, q_{3N})} \quad (1.6)$$

H_a représente l'hamiltonien correspondant à la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle associée au mouvement moléculaire. L'énergie potentielle, V , est représentée de la façon suivante (eq 1.7) :

$$V = \sum^{n\text{-liaison}} V_{\text{liaison}(r_i)} + \sum^{n\text{-angle}} V_{\text{angle}(\theta_i)} + \sum^{n\text{-torsion}} V_{\text{torsion}(\varphi_i)} + \sum^{n\text{-non-lié}} V_{\text{non-lié}(r_{ij})} \quad (1.7)$$

Chaque valeur de l'énergie potentielle V est ensuite calculée indépendamment, en prenant en compte la torsion, le fléchissement et l'étirement de chaque liaison jusqu'à la rupture. A titre d'exemple la figure suivante montre la molécule initiale de Polyéthylène (PE) [Nyden *et al*, 2004] :

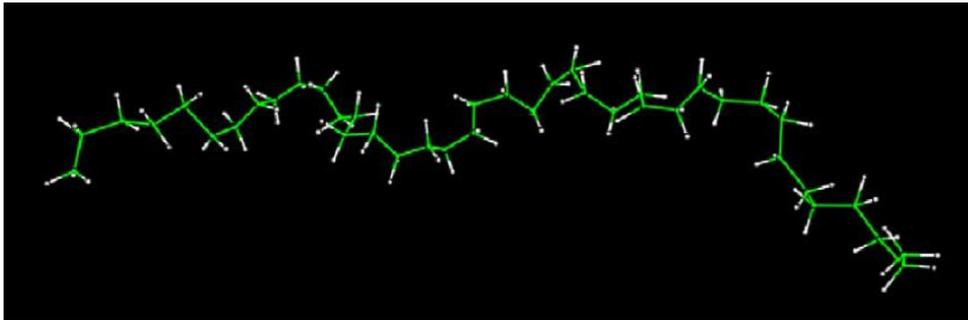


Figure 1.2 : Simulation du PE initial avec MD_REACT [Nyden *et al*, 2004]

Puis, les résultats de simulation du PE à 2700K [Nyden *et al*, 2004] :

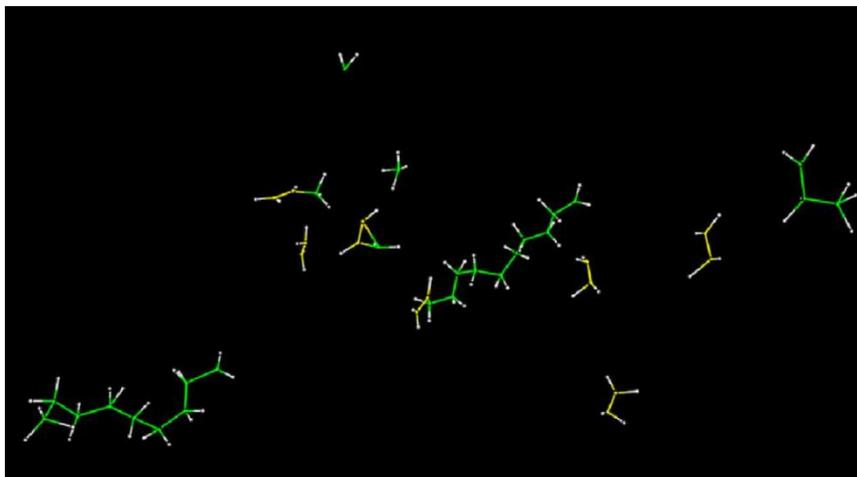


Figure 1.3 : Résultat de la simulation du PE à 2700K avec MD_REACT [Nyden *et al*, 2004]

Avec les résultats de la simulation du logiciel MD_REACT, l'approche de la dynamique moléculaire réactive donne la possibilité de connaître l'enchaînement des ruptures de liaisons et les types de produits de dégradation au cours du temps. Pour la cinétique de dégradation des solides, ces résultats sont intéressants car ils permettent de comprendre la cinétique de dégradation moléculaire et le type de produit dégagé en fonction du temps et de la température. De plus, d'après Nyden *et al* [Nyden *et al*, 2004], ces simulations permettent d'obtenir les valeurs de l'énergie d'activation des réactions de craquage thermique. Elles ont également été réalisées sur d'autres composés comme le PMMA, le PIB, le PP... [Nyden *et al*, 2004].

Les travaux menés par le NIST et autres [Nyden *et al*, 2004], en s'appuyant sur l'approche de la dynamique moléculaire permettent de mieux comprendre les mécanismes et la cinétique de dégradation d'un composé solide. Ils permettent également l'identification numérique des différents composés qui peuvent être émis au cours du temps.

1.1.2.2. Critique de l'approche microscopique

Par contre, dans le cadre d'une étude sur la dégradation des solides, différents problèmes dans l'utilisation de cette technique peuvent être identifiés :

- Elle nécessite de parfaitement connaître la situation initiale, avec une identification précise des réactifs initiaux dans leurs compositions atomiques et spatiales. Ce premier aspect pose problème car, s'il est possible de connaître parfaitement la molécule du PE, dans des polymères plus complexes c'est beaucoup plus difficile. Dans mon exemple d'application, le bois, des polymères différents sont présents (hémicelluloses, celluloses, lignines). De plus, dans ces catégories de polymères, la structure réelle des molécules varie et n'est pas encore entièrement connue [Rousset, 2004].
- Ensuite, lors de la dégradation, des composés sont détruits et d'autres se forment. Il n'est pas encore possible de connaître parfaitement tous les composés intermédiaires créés au cours de la dégradation tant leur nombre est important. Ces composés intermédiaires interagissent entre eux [Drysedale, 2004], ce qui nécessite de bien connaître la composition des molécules et la position des composés du solide.
- Enfin, des changements de phase se produisent [Drysedale, 2004]. En effet, des composés sont produits sous forme de liquides (goudron) [Hosoya *et al*, 2007] qui peuvent migrer à travers les pores du solide et interagir avec d'autres molécules éloignées. Pour modéliser des molécules telles que celles du bois, il faudrait donc notamment inclure dans le modèle, les équations de mécanique des fluides et de transfert de masse.

Malgré tout, cette approche présente des perspectives intéressantes. Elle permet en effet de calculer les composés émis et donc, de caractériser les émissions gazeuses en fonction de la température et du temps, pour des molécules connues. De plus, connaître l'émission gazeuse permet de mesurer la perte de masse et la vitesse de perte de masse de la molécule dégradée. Les deux informations précédentes, modélisées avec des conditions particulières, permettent aussi d'obtenir un complément d'information pour la création des mécanismes réactionnels dont nous allons parler dans le chapitre III. En outre, des travaux plus récents [Minisini *et al*,

2012] viennent confirmer qu'il est possible d'obtenir les énergies de dissociation par la méthode dynamique moléculaire.

Cependant, la dynamique moléculaire offre la possibilité de comprendre très précisément les étapes de déconstruction d'une molécule, les niveaux d'énergie nécessaires à cette déconstruction ainsi que les produits émis. Bien que les études de dynamique moléculaire soient réalisées dans des conditions particulières (une seule molécule étudiée, pas d'environnement), les informations fournies sont essentielles afin de vérifier la conformité de nouvelles approches cinétiques avec la physique des très petites échelles.

Toutefois, une approche aussi précise que la RMD semble difficile à appliquer à la dégradation des solides amorphes tels que le bois car cette dégradation est très complexe du fait du nombre important de réactions et de la grande diversité des réactions.

En résumé, les théories de la dynamique moléculaire s'appliquent à chaque réaction spécifique dans l'espace et dans le temps. Mais, ces théories sont trop difficiles à appliquer à la dégradation d'un solide en raison de leur complexité et du trop grand nombre de réactions impliquées lors de la dégradation. Ce problème peut être simplifié en regroupant toutes les réactions identiques à l'échelle microscopique par une approche statistique qui s'affranchit de l'état ponctuel de la matière et considère des ensembles de réactions identiques pour former des réactions élémentaires.

Il s'agit ainsi d'une loi cinétique globale ou macroscopique qui devra respecter la physique des petites échelles, ou microscopique. Il apparaît alors nécessaire de réaliser un état de l'art des connaissances concernant la phase gazeuse car les réactions élémentaires y sont déjà utilisées.

Dans les parties suivantes l'approche de type Arrhenius pour la modélisation des réactions de décomposition des solides est détaillée.

1.1.3. Approche macroscopique

L'approche macroscopique est statistique, considérant un ensemble très grand de réactions microscopiques. Le fait d'utiliser une approche statistique permet d'augmenter l'échelle utilisée et ainsi de considérer des ensembles très grands de réactions à l'échelle microscopiques.

1.1.3.1. Le taux de réaction : analogie avec les réactions homogènes

La principale difficulté concernant l'étude de la phase condensée, est le peu de publications disponibles, comparativement à celles concernant les réactions en phase homogène gazeuse [Glassman, 1977 ; Williams, 2003 ; Denisov *et al*, 2003]. Dans ce contexte, l'analogie entre la phase gazeuse et la phase solide est classiquement réalisée afin d'utiliser une loi cinétique connue. Le problème de cette analogie, est qu'elle est souvent faite sans critique, ce qui revient à utiliser une fonction mathématique afin de modéliser un résultat expérimental, mais ne constitue en rien une justification physique ou chimique d'un phénomène.

Ainsi, tout au long de mes travaux de thèse, je me suis attaché à vérifier les analogies qui peuvent être faites et à montrer en quoi elles sont applicables dans les solides ainsi que les limites que cela impose.

Étudier la phase gazeuse pour trouver une loi cinétique en phase condensée est utile. En effet, tout comme dans la phase condensée, les molécules ou atomes en phase gazeuse se trouvent dans un état énergétique donné qui varie en fonction de la particule, dans l'espace et dans le temps. Des théories ont été développées pour représenter ces phénomènes.

Concernant les lois cinétiques, la première analogie qui est faite est l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans les solides pour le facteur $k(T)$. Afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse que la loi d'Arrhenius est applicable à la description de la cinétique de décomposition des solides, il convient d'en comprendre l'origine.

Une courte synthèse des travaux en cinétique est réalisée. Pour plus d'informations, le lecteur est invité à se référer aux ouvrages suivants [Laidler et King, 1983 ; Laidler, 1987 ; McQuarrie *et al*, 2012]. Selon les travaux de Laidler et King [Laidler, 1987], l'étude de la cinétique chimique commence avec Van't Hoff en 1884 [Van't Hoff, 1884]. En se basant sur les principes de thermodynamique, Van't Hoff définit l'équation suivante :

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (1.8)$$

Avec K_c la constante d'équilibre, ΔU^0 le changement standard de l'énergie interne (ce changement peut être dépendant de la température), T la température et R la constante des gaz parfaits.

Ainsi, Van't Hoff lie pour la première fois la température, l'énergie de réaction et la constante d'équilibre.

K représente le ratio entre deux taux de réaction pour une réaction à l'équilibre : une réaction k_1 dans le sens 1 et une réaction k_{-1} dans le sens inverse. En s'appuyant sur les travaux de Van't Hoff, l'équation suivante peut être développée (eq 1.9) :

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (1.9)$$

Ensuite (eq 1.10),

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (1.10)$$

Avec $\Delta U = E_1 - E_{-1}$. Cette équation peut être séparée en deux parties (eq 1.11) :

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \text{const} \quad (1.11)$$

Et (eq 1.12) :

$$\frac{d\ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}}{RT^2} - \text{const} \quad (1.12)$$

Van't Hoff trouve expérimentalement que la constante peut-être égale à zéro. Le taux de réaction peut alors s'écrire :

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1.13)$$

Avec E une quantité qui représente l'énergie à apporter à un système pour qu'une réaction se produise.

Cette énergie minimale nécessaire est appelée « énergie d'activation » et est représentée sur la figure 1.4. Finalement, par intégration de l'équation précédente, nous obtenons (eq 1.14) :

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.14)$$

Pour la première fois, une formulation thermodynamique liant une constante de vitesse (k) à la température est définie. Toutefois, dans cette équation, la température est considérée comme constante or, pour la dégradation des solides, dans des conditions anisotherme, c'est une variable. Dans ce cas, l'équation ne prend pas en compte les possibles variations de l'énergie d'activation (considérée comme constante) en fonction de la température et surtout, il n'est pas possible de comprendre ce que représente le facteur préexponentiel.

Suite à cette première contribution (Van't Hoff), Arrhenius en 1884 étudie le taux de réaction de l'hydrolyse du sucre par un acide minéral [Arrhenius, 1884]. Il définit une correspondance entre ses observations et l'équation de Van't Hoff. En effet, Arrhenius démontre qu'il existe des molécules inactivées et activées dans une sorte d'état d'équilibre et que ce phénomène peut être représenté par l'équation de Van't Hoff. De plus, cet état activé peut être décrit par la théorie du complexe activé [McQuarrie *et al*, 2012]. Pour réagir, les molécules doivent passer une barrière énergétique qui est liée à l'énergie consommée pour démarrer la réaction. La figure 1.4 illustre la théorie du complexe activé, état avant lequel une énergie doit être apportée au système pour la réaction et après lequel la réaction se produit.

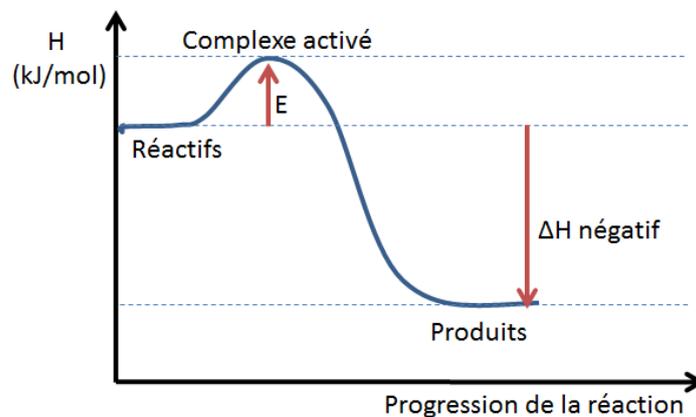


Figure 1.4 : Principe du complexe activé.

Toutefois dans les travaux d'Arrhenius ou dans les travaux de Van't Hoff, il n'est pas possible d'avoir une interprétation du facteur pré-exponentiel, ce type de loi étant phénoménologique. D'autres démarches existent et utilisent la physique quantique et la physique statistique pour interpréter les paramètres cinétiques. En 1916, Trautz, puis en 1918, Lewis [Trautz, 1916 ; Lewis, 1918 ; Laidler et King, 1983] développent la théorie des collisions en phase gazeuse. Pour cela, chaque atome et chaque molécule sont assimilés à une sphère. La réaction vient de la collision de deux sphères, dans des conditions de vitesse et d'orientation propices à la réaction.

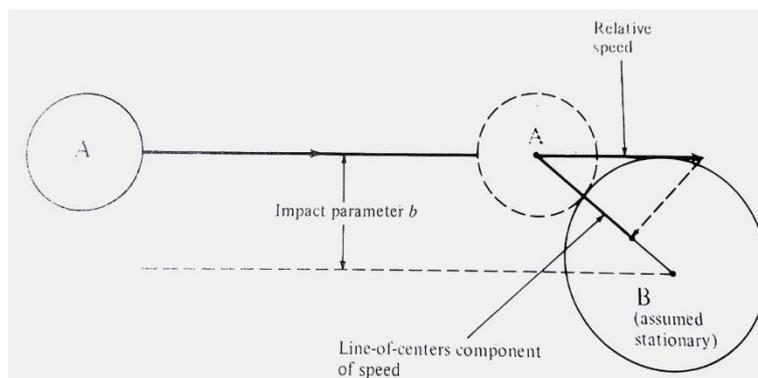


Figure 1.5 : Théorie des collisions selon Lewis et Trautz. Extrait de [Laidler, 1987].

La figure 1.5 représente le schéma de la collision entre l'entité A et l'entité B, selon un angle et une vitesse donnés [Laidler, 1987]. Basée sur cette hypothèse et avec l'approche de la mécanique quantique, la relation suivante est démontrée [Trautz et Wiss, 1906] (eq 1.15) :

$$k(T) = Z_{AB} \rho_{st} e^{-\frac{E}{RT}} \text{ avec } Z_{AB} = N_A \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} \quad (1.15)$$

Avec,

σ_{AB} : Section efficace de collision entre les molécules A et B

N_A : Nombre d'Avogadro

k_B : Constante de Boltzmann

μ_{AB} : Masse réduite des réactifs

ρ_{st} : Facteur stérique ("steric factor" ou "Hinshelwood factor") comme défini par Hinshelwood en 1935 [Hinshelwood, 1935]. Ce facteur représente l'efficacité pour une réaction donnée et s'éloigne en général de 1 quand les molécules A et B se complexifient.

Z_{AB} : Représente le nombre de collisions par unité de temps, probabilité de collision entre A et B.

Finalement, nous obtenons l'expression suivante (eq 1.16) :

$$k = Z_{AB} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.16)$$

Voici une interprétation possible du facteur pré-exponentiel A et de la partie exponentielle de la loi d'Arrhenius. Cette première interprétation est importante, montrant que nous pouvons démontrer cette loi et ouvrant la voie vers de nouvelles théories qui sont développées par la suite à l'aide de la mécanique quantique.

La loi d'Arrhenius permet de représenter les cinétiques des réactions chimiques se produisant dans la phase gazeuse, mais avec cette justification, elle n'est pas applicable aux réactions en phase condensée.

Le problème qui se pose pour justifier de l'utilisation de la loi d'Arrhenius, est l'interprétation que nous donnons aux facteurs de cette loi, en particulier au facteur pré-exponentiel. Nous avons vu précédemment qu'il n'est pas possible d'appliquer les travaux de cinétique des gaz pour les matériaux condensés. Néanmoins, nous pouvons nous appuyer sur la physique

quantique et la thermodynamique pour interpréter et démontrer que la loi cinétique est applicable aux solides.

Dans la suite de ce mémoire, nous verrons dans un premier temps une interprétation des lois cinétiques en nous appuyant sur la physique statistique et la physique quantique. Pour cela nous nous appuyons sur les travaux conduits en phase gazeuse. Ensuite, des exemples possibles d'application de lois phénoménologiques à la dégradation des solides sont présentés.

1.1.3.2. Approche des états de transition pour les réactions en phase condensée

Les théories qui ont suivi celles de Van't Hoff et d'Arrhenius pour les gaz, sont basées sur les principes de thermodynamique ou encore de mécanique statistique, et constituent les prémisses d'une nouvelle théorie basée sur celle conventionnelle des états de transition [Laidler et Wiss, 1983]. Cette dernière approche a été développée par Eyring, Evans et Polanyi en 1935, puis complétée par Glasstone et Laidler en 1941 [Glasstone *et al*, 1941]. Si ces théories sont complexes, elles offrent beaucoup de possibilités.

L'approche TST présente l'intérêt de pouvoir justifier la loi cinétique en se basant sur la physique quantique, la théorie des états de transition, la physique statistique... En effet, ces approches représentent les phénomènes physiques et chimiques survenant lors de la dégradation d'un composé, quel que soit son état (solide, liquide, gazeux).

Aucune démonstration des réactions de type craquage thermique n'est présentée dans les ouvrages de Laidler. Toutefois, l'application de la TST pour les réactions en phase condensée n'est pas nouvelle. En effet, certains auteurs [Glassman, 1977 ; Williams, 1985] décrivent brièvement cette méthode et son application aux solides. Cependant, le lien entre pyrolyse et TST n'est jamais clairement défini.

Dans les paragraphes suivants, je vais essayer de réaliser ces éclaircissements afin d'identifier les hypothèses, les points forts et les points faibles de la loi cinétique utilisée.

Dans les réactions, un réactif (dans notre cas un solide) est converti en produit (gaz). Durant cette réaction, différentes liaisons sont cassées sous l'effet de l'énergie de vibration, laquelle est transformée en énergie de translation. Cette réaction peut être exprimée par le schéma suivant (eq 1.17) :



Avec la théorie du complexe activé [Laidler, 1987], A' est en équilibre avec le complexe activé noté A[‡].



Cette justification est basée sur la théorie du complexe activé, qui représente un état qui possède l'énergie minimale nécessaire pour qu'il y ait réaction [McQuarrie *et al*, 2012], donc que le réactif se transforme en produits. A[‡] représente donc un état de A' qui possède le minimum d'énergie pour se transformer en gaz. Le complexe activé de A' est un état transitoire qu'il n'est pas possible de mesurer expérimentalement ou d'isoler [McQuarrie *et*

al, 2012]. De plus, l'énergie d'activation représente la quantité d'énergie qu'il faut apporter au système pour qu'il puisse passer d'un état A' à un état A' activé. Une fois que le système est activé, il réagit et forme les produits de la réaction. Une première hypothèse est formulée ici : une fois que l'état activé est atteint, la réaction a lieu et le système ne peut pas revenir à son état initial.

Dans l'équation (1.18), la constante d'équilibre peut être exprimée par [McQuarrie *et al*, 2012] (eq 1.19) :

$$K_c^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{N_{A'}} \quad (1.19)$$

Et le taux de réaction peut-être exprimé par (eq 1.20) :

$$v = -\frac{dN_{A'}}{dt} = kN_{A'} \quad (1.20)$$

L'équation suivante est définie comme (eq 1.21) :

$$v = kN_{A'} = k^\ddagger N^\ddagger \quad (1.21)$$

Par résolution, la forme suivante est obtenue (eq 1.22) :

$$k = k^\ddagger K_c^\ddagger \quad (1.22)$$

Pour le développement suivant, les domaines de la thermodynamique, la physique statistique et la physique quantique sont utilisés. En particulier, nous nous appuyons sur la théorie des états de transition, les partitions de fonction et la théorie du complexe activé. Le principe de ce développement repose sur la transformation d'un solide en gaz, ce qui constitue une première hypothèse dans nos travaux.

Comme nous l'avons vu dans l'équation (eq 1.19), l'objectif est de calculer le nombre d'atomes étant dans deux états différents. Le rapport des deux quantités définit le taux d'avancement. Pour calculer cette quantité, nous devons utiliser les travaux de Boltzmann à partir de la formule de l'entropie (eq 1.23) :

$$S = k_b \ln \Omega \quad (1.23)$$

où k est la constante de Boltzmann, S est l'entropie et Ω est le nombre de microétats possibles.

Ceci définit la distribution de Boltzmann, obtenue avec les multiplicateurs de Lagrange [Ngô et Ngô, 2008] :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q_{p(T)}} \quad (1.24)$$

Avec N_i la quantité de particules dans l'état i , N le nombre total de particules, $Q_{p(T)}$ est appelé « somme des états d'une particule ou fonction de partition », β est un des multiplicateurs de Lagrange.

L'équation 1.24 donne la répartition de Boltzmann pour une quantité d'atomes N dans un état énergétique E . β est la constante de Boltzmann. Cette distribution est valable quel que soit l'état de la matière (solide, liquide ou gazeux).

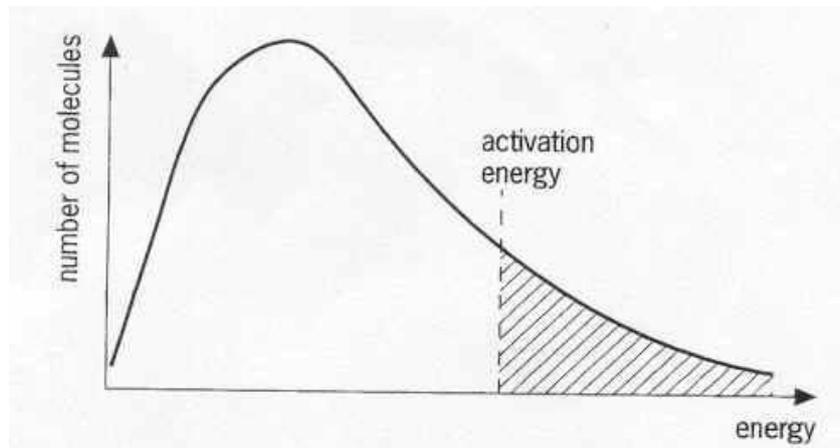


Figure 1.6 : Distribution de l'énergie selon l'approche de Boltzmann [Laidler, 1987]

La figure 1.6 montre qu'à une température donnée, une certaine fraction des molécules atteint un niveau d'énergie supérieur à l'énergie d'activation et, par conséquent, elles réagissent. Cette fraction est décrite par l'équation 1.24. En cas de variation de la température, cette courbe se décale vers des niveaux d'énergie plus élevés. Par conséquent, plus la température est importante et plus, en terme de probabilité, le nombre d'atomes (intégrale de la courbe de l'énergie d'activation de 0 à $+\infty$) ayant franchi la barrière énergétique est important.

L'équation 1.6 représente toutes les répartitions. Or, plusieurs molécules peuvent être dans un même état énergétique. Imaginons que l'on cherche à placer 4 boules dans 2 boîtes, nous avons alors 16 possibilités (eq 1.25) :

$$\Omega_{\text{tot}}^{(2,4)} = 2^4 = 16 \quad (1.25)$$

Mais ce que nous cherchons, c'est la manière dont sont remplies les boîtes, sans distinction des boules. Nous avons donc 5 états possibles :

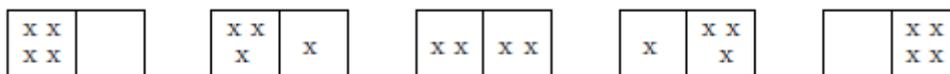


Figure 1.7 : Illustration des états possibles. Extrait de [Sazdjian, 2011]

Assimilons les boules à des molécules et les cases à des niveaux d'énergie. Dans un solide, le nombre de molécules ou d'atomes est très grand par rapport au nombre d'états énergétiques. Par conséquent, le fait de pouvoir avoir plusieurs molécules dans le même état énergétique s'appelle « la dégénérescence », qui se représente de la façon suivante (eq 1.26) :

$$\frac{N_i}{N} = g_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Q_p(T)} \quad (1.26)$$

Où g_i est la dégénérescence.

Considérons N_0 l'état de départ, le passage d'un état d'énergie N_0 à N_i peut se décrire comme (eq 1.27) :

$$\frac{\frac{N_i}{g_i}}{\frac{N_0}{g_0}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{e^{-\beta E_0}} = e^{-\beta(E_i - E_0)} \quad (1.27)$$

Dans un même système, les quantités N et $Z_{(T)}$ sont identiques. Finalement (eq 1.28) :

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{N_0}{g_0} e^{-\beta(E_i - E_0)} \quad (1.28)$$

En thermodynamique, la quantité β est souvent déterminée par (eq 1.29) :

$$\beta = \frac{1}{k_b T} \quad (1.29)$$

Notre objectif est de calculer la quantité N d'atomes dans l'état énergétique considéré. Or, dans cet état énergétique, il existe plusieurs niveaux d'énergie (eq 1.30).

$$N = N_0 + N_1 + \dots + N_i \quad (1.30)$$

Ce qui peut s'écrire selon (eq 1.31) :

$$N = g_0 \frac{N_0}{g_0} + g_1 \frac{N_1}{g_1} + \dots + g_i \frac{N_i}{g_i} \quad (1.31)$$

Avec l'équation 1.30 et 1.31 nous avons (eq 1.32) :

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{N_0}{g_0} e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T} \quad (1.32)$$

Si nous intégrons l'équation 1.31 dans l'équation 1.32, nous obtenons (eq 1.33) :

$$N = \frac{N_0}{g_0} \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T} = e^{-\varepsilon_0/k_B T} \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T} \quad (1.33)$$

Avec l'équation 1.21 et en intégrant l'équation précédente, nous obtenons (eq 1.34):

$$K^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{N_A} = e^{-(\varepsilon_{0^\ddagger} - \varepsilon_{0A})/k_B T} \frac{\sum_i g_i e^{-(\varepsilon_{i^\ddagger} - \varepsilon_{0^\ddagger})/k_B T}}{\sum_i g_i e^{-(\varepsilon_{iA} - \varepsilon_{0A})/k_B T}} \quad (1.34)$$

Ici, ε_i et g_i représentent respectivement l'énergie et la dégénérescence de chaque état de l'énergie. N représente le nombre de molécules, k_b la constante de Boltzmann et T la température.

La partition de fonction Q est représentée par [Laidler, 1987 ; Ngô et Ngô, 2008] (eq 1.35) :

$$Q = \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T} \quad (1.35)$$

Ainsi (eq 1.36) :

$$K^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{N_A} = \frac{Q_p^\ddagger}{Q_{p_A}} e^{-(\varepsilon_{0^\ddagger} - \varepsilon_{0A})/k_B T} \quad (1.36)$$

La fonction de partition Q_p^\ddagger entière est composée de la partition de fonction de la rotation, de la vibration, de la translation et l'électronique [Laidler, 1987], selon la formule (eq 1.37) :

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e \quad (1.37)$$

avec ε l'énergie, t pour translation, r pour rotation, v pour vibration et e pour électronique.

Cette description de l'énergie est importante et présente une hypothèse : dans le solide, seule la partition de fonction de vibration est considérée, car les degrés de liberté des atomes dans un solide sont dus à la vibration [McQuarrie *et al*, 2012]. De plus, durant la réaction, le solide réactif est transformé en produits gazeux par transformation de l'énergie de vibration en énergie de translation.

Le temps moyen d'existence de l'état de transition durant la réaction est donné par (eq 1.38) :

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{v}} \quad (1.38)$$

où τ représente la durée de vie moyenne, δ la longueur de la barrière énergétique, \bar{v} la vitesse moyenne de translation du fragment à la transition.

La figure 1.8 présente une représentation schématique de δ [Laidler, 1987].

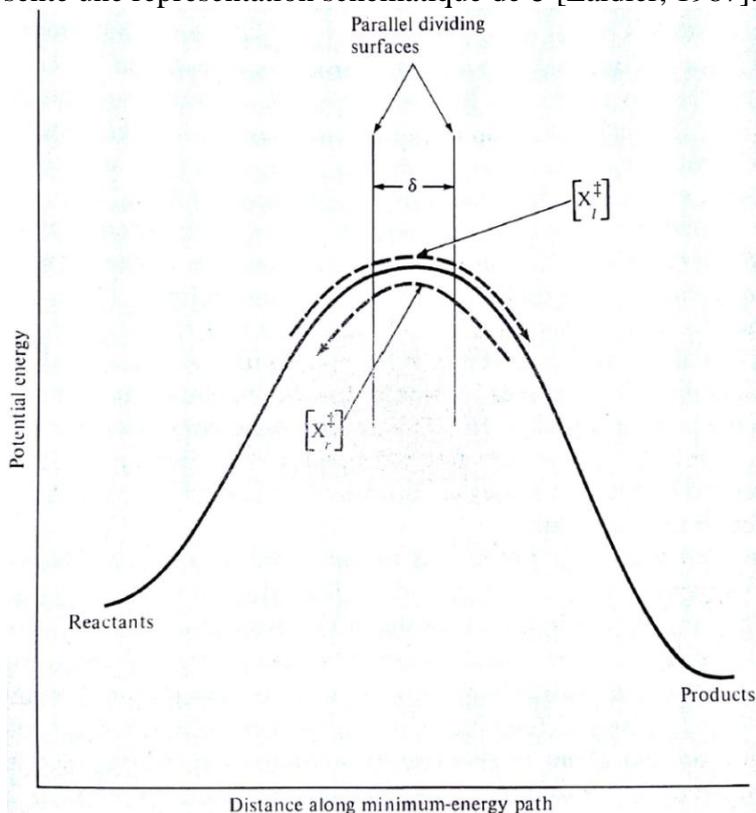


Figure 1.8 : Profil du chemin de minimum énergie montrant deux surfaces séparant la courbe par une distance δ [Laidler, 1987]

La vitesse moyenne est calculée par (eq 1.39) :

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T} dv}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T} dv} \quad (1.39)$$

La résolution de cette équation [Diu *et al*, 2001 ; Ngô et Ngô, 2008] donne (1.40) :

$$\bar{v} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.40)$$

Et (eq 1.41) :

$$\text{rate} = \frac{1}{\delta} \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.41)$$

Lors de la réaction, le solide est transformé en gaz. Par conséquent, l'énergie de la vibration est transformée en énergie de translation. Q_p^\ddagger est composée par toutes les différentes partitions de fonction (rotation, vibration...). Si la partition de fonction de translation est supprimée, l'équation suivante peut être déterminée [Ngô et Ngô, 2008] (eq 1.42) :

$$Q_p^\ddagger = Q_p^{\ddagger'} Q_p^{\ddagger tr} \quad (1.42)$$

Par conséquent [Diu *et al*, 2001 ; Ngô et Ngô, 2008] (eq 1.43) :

$$k = k^\ddagger \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \delta \frac{Q_p^{\ddagger'}}{Q_{p_A}} e^{-\Delta E_0^\ddagger/k_B T} \quad (1.43)$$

Finalement, k est représenté par la réaction suivante (eq 1.44) :

$$k = \frac{1}{\delta} \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \delta \frac{Q_p^{\ddagger'}}{Q_{p_A}} e^{-\Delta E_0^\ddagger/k_B T} \quad (1.44)$$

Avec les travaux de Brandsma, Kohnstamm et Scheffer [Laidler, 1983] (eq 1.45) :

$$K = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (1.45)$$

Où K est la constante d'équilibre.

Avec les eq 1.36, 1.44 et 1.45 :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (1.46)$$

Tenant compte de la thermodynamique [Foussard *et al*, 2010] (eq 1.47) :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (1.47)$$

Puis, avec les équations 1.44 et 1.47, nous obtenons (eq 1.48) :

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (1.48)$$

Cette équation est basée sur le développement fait avec la thermodynamique, la physique statistique et la physique quantique [Diu *et al*, 2001 ; Stöcker *et al*, 2007]. Elle repose sur les principes décrits par Arrhenius, à savoir la théorie du « complexe activé ». Il est alors nécessaire de faire le parallèle entre l'équation d'Arrhenius et l'équation 1.49.

$$\frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = A(T) \quad (1.49)$$

Le fait de remplacer une partie de l'équation 1.48 par A ne pose aucun problème car, les variations d'entropie étant inconnues, nous ne pouvons pas connaître la valeur exacte de cette partie tout comme la valeur de A. Dans la littérature [Galwey, 1994 ; Bustamante Valancia, 2009 ; Fateh, 2011 ; Camillo, 2013], les valeurs de A sont classiquement comprises entre 10^6 et 10^{13} . Un calcul rapide avec la partie de gauche de l'équation (eq 2.37) ($k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 50 \text{ J.K}^{-1}$ valeurs arbitraires respectant les ordres de grandeur habituels [McQuarrie *et al*, 2013] ; $R = 8,31 \text{ m}^2 \cdot \text{kg.s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 700 \text{ K}$ température moyenne de réaction [Fateh, 2011]), permet d'obtenir un ordre de grandeur de 10^{10} . Par conséquent, en utilisant A, nous respectons bien les ordres de grandeur classiques. Ajoutons que A est souvent appelé « facteur de collision », mais dorénavant nous l'appellerons « facteur de fréquence », ce qui permet de l'appliquer dans les solides, les liquides ou les gaz.

De plus, ΔH^\ddagger n'est pas exactement la valeur de l'énergie d'activation E_a , mais peut être considérée comme proche. Cette approximation entraîne une nouvelle hypothèse. En effet, si on regarde le profil évolutif d'une réaction endothermique (typiquement une réaction de craquage thermique), nous obtenons [McQuarrie *et al*, 2012] :

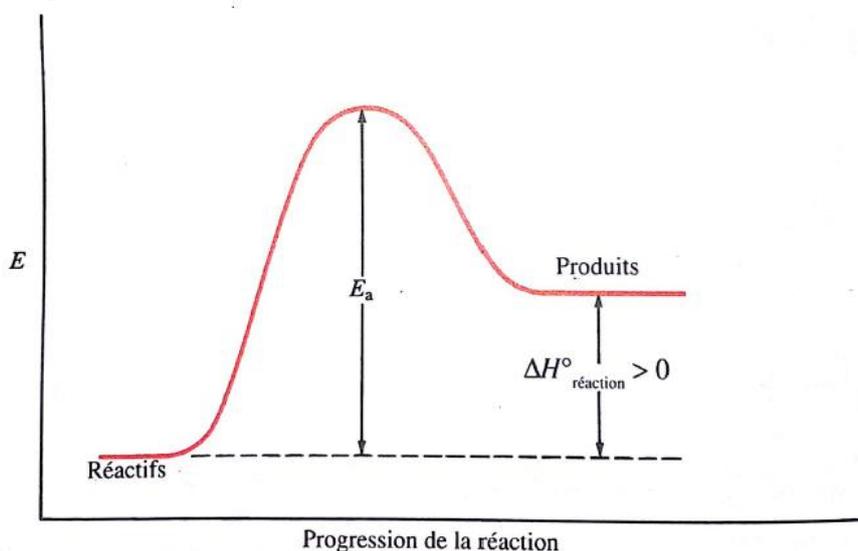


Figure 1.9 : Progression d'une réaction endothermique [McQuarrie *et al*, 2012].

La figure 1.9 montre l'évolution de l'énergie en fonction de la progression d'une réaction endothermique et permet de définir l'énergie d'activation et l'enthalpie de la réaction. Considérer que l'énergie d'activation est presque égale à l'enthalpie de réaction, consiste à prendre l'hypothèse que dans les réactions de pyrolyse, il n'y a pas ou très peu de réactions de réorganisation ou de création de nouvelle liaison interatomique. En effet, si nous reprenons

l'équation de réaction (eq 1.17), le gaz produit est assimilé à un gaz parfait, c'est-à-dire sans interaction avec son environnement. Nous verrons dans la partie suivante les limites de ce raisonnement.

Cette figure montre aussi que l'énergie d'activation est relative à l'état de départ des réactifs, puisqu'elle représente une quantité d'énergie à apporter au système pour activer la réaction. Cette quantité est d'autant plus faible que notre système est dans un état énergétique proche de l'état activé. Par conséquent, l'énergie d'activation est aussi une fonction de la température et ce qui est constant, c'est uniquement l'état énergétique de la réaction (valeurs du pic sur l'axe des ordonnées).

La loi de variation de la vitesse d'une réaction (k) peut alors être exprimée sous la forme d'une loi :

$$k_{(T)} = A_{(T)} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.50)$$

Dans cette équation (eq 1.50), A dépend de la température et représente deux aspects :

- Le premier est statistique et exprime la probabilité de rupture de liaison, sous l'effet de l'énergie de vibration dans le solide.
- Le second représente l'entropie de la réaction.

L'exponentielle de cette fonction représente l'énergie nécessaire pour briser la liaison dans la molécule.

Toutefois, notons que retrouver la constante des gaz parfaits R peut être surprenant dans une utilisation de cette équation pour les solides.

Dans beaucoup d'études, le facteur préexponentiel A est souvent pris comme constant, alors que les calculs montrent sa dépendance à la température. Sestak *et al* [Sestak *et al*, 1971] décrivent précisément que cette approximation peut être faite avec succès dans des cas où la température varie faiblement. La température est alors prise comme constante et intégrée dans le facteur A . Toutefois, lorsque les variations de température sont fortes, A doit être multiplié par un terme de température souvent pris comme T^m (avec $0 \leq m \leq 1$) et qui peut varier en fonction des applications de $k_{(T)}$. Classiquement, lors des essais de décomposition thermique, la température évolue entre 20°C (température ambiante) et 1000°C [Bustamante Valancia, 2009 ; Fateh, 2011 ; Camillo, 2013]. Par conséquent, si l'approximation d'une température moyenne constante intégrée dans A est prise, il convient de faire attention aux possibles erreurs générées.

Tout ceci est valable pour une entité (atome ou molécule), mais en réalité ce sont de grands ensembles composés d'un nombre très important d'entités qui sont étudiés. Il s'agit de la différence d'approche entre la vision microscopique et macroscopique. L'approche macroscopique sur de grands ensembles est possible à partir des probabilités et de l'équation (eq 1.38). Cependant, l'application de la théorie des états de transition, pour des réactions chimiques se produisant dans des molécules complexes comme les polymères repose sur différentes hypothèses, les plus importantes étant [Laidler, 1987 ; Galwey et Brown, 2002]:

1. Le système moléculaire qui a passé le col ne peut revenir en arrière et former à nouveau un réactif.
2. Il est possible de séparer le mouvement du système après réaction des autres mouvements associés au complexe activé.
3. Les réactions chimiques peuvent être traitées de façon satisfaisante en terme de mouvement classique, après la barrière énergétique ; les effets quantiques peuvent être ignorés.

4. La distribution énergétique dans le réactif (molécule) est en accord avec la distribution de Maxwell-Boltzmann.

Le développement précédent présente une justification possible à la forme de la loi d'Arrhenius pour des réactions chimiques plus complexes que celles en phase gaz. Ainsi, cette approche est capable de prendre en compte des énergies de vibration et de rotation, et plus seulement des énergies de translation. Elle est différente de ce qui est appliqué dans la théorie des collisions. Bien que cette justification semble montrer que la forme de la loi d'Arrhenius est applicable à la dégradation thermique de solides, certains problèmes se posent. Une critique de cette application de la TST aux solides est ainsi réalisée au sein des paragraphes suivants.

1.1.3.3. Les limites de l'approche TST

La justification de la forme de la loi d'Arrhenius, pour modéliser la cinétique des réactions de pyrolyse peut être abordée avec la théorie des états de transition décrite par Laidler [Laidler, 1987]. Le problème de cette justification provient des hypothèses sur lesquelles elle repose, en particulier celle de la distribution énergétique dans le réactif. D'après l'hypothèse n°4, la distribution énergétique doit suivre la loi de Maxwell-Boltzmann.

Certains auteurs [Galwey *et al*, 2002 ; L'Vov, 2007] émettent des critiques sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans les solides. Pour Galwey [Galwey *et al*, 2002] : « *La réserve principale exprimée est que : la distribution énergétique le long du constituant immobilisé du réactif cristallin n'est pas représentée par l'équation de Maxwell-Boltzmann qui n'est applicable que dans les systèmes homogènes gazeux.* »

Galwey s'appuie sur l'exemple de plusieurs développements essayant de montrer l'application de la loi d'Arrhenius aux solides. Un des arguments développé par l'auteur est que la loi cinétique intégrant une forme Arrhenius ne peut pas être expliquée en utilisant la distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette argumentation est reprise par différents auteurs [Galwey *et al*, 2002 ; L'Vov, 2007] et pour la vérifier, il est nécessaire de détailler la physique statistique et les théories de Maxwell et de Boltzmann.

Plus que la distribution de Maxwell-Boltzmann, ce sont les détails de calculs des fonctions de partition et la valeur des coefficients sur lesquels s'appuie la statistique de Maxwell-Boltzmann qui sont intéressants. La fonction de partition, notée Z ou Q, est une grandeur fondamentale qui dépend de la température et du niveau énergétique de chaque particule. À partir de celle-ci et selon la distribution de Boltzmann, il est possible d'obtenir la probabilité d'avoir un nombre de molécules N_i dans un état énergétique E [Ngô et Ngô, 2008 ; Sazdjian, 2011]. Ainsi, nous obtenons la partition de fonction sous la forme (eq 1.51):

$$Q = \sum_i g_i e^{-\beta(\epsilon_i - \epsilon_0)} \quad (1.51)$$

Cette forme est indépendante de l'état de la matière considérée. Par contre, la valeur de β est déterminée en calculant l'énergie cinétique du gaz [Sazdjian, 2011] (eq 1.52) :

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.52)$$

Finalement, la forme de la partition de fonction présentée dans la partie précédente est retrouvée. Toutefois, la forme de β pose problème car sa valeur est calculée avec l'énergie cinétique des particules dans l'espace tandis que nous allons utiliser cette formulation pour la dégradation des solides.

Deux possibilités permettent alors de montrer qu'il est possible d'utiliser une forme ou une autre de la valeur de β .

La première possibilité, consiste à recalculer sa valeur avec, non plus l'énergie cinétique des gaz selon (eq 1.53) :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.53)$$

Mais de considérer une énergie de vibration calculée à partir de l'équation de Schrödinger, pour un oscillateur harmonique quantique. Toutefois, la plupart de nos modélisations se font avec des solides amorphes, ce qui rend difficile l'application des équations d'énergie sur les oscillateurs harmoniques ou la théorie de phonons qui étudient les quanta d'énergie de vibration dans les solides cristallins [Ziman, 1960]. Par conséquent, nous utilisons la deuxième possibilité, dont l'hypothèse nous permet de simplifier les calculs.

La deuxième possibilité assimile les énergies cinétiques aux énergies potentielles de vibration. D'après l'approximation de Born-Oppenheimer [Le Bellac, 2007], l'énergie de vibration et de translation peut être considérée indépendamment de l'énergie des électrons. Ainsi, lors de la transformation, l'énergie faisant la liaison entre les atomes est redistribuée dans le cortège électronique de chaque entité produite et entraîne, soit des changements dans les orbitales, soit une émission de rayonnement [McQuarrie *et al*, 2012]. Par conséquent, nous ne prenons en compte que les effets mécaniques des vibrations.

Ensuite, comme la vibration disparaît au profit de la translation du produit gazeux, alors l'énergie de vibration avant réaction peut être assimilée à l'énergie de translation après réaction, selon (eq 1.54) :

$$\varepsilon_{n(B_s)\text{vibration}} = \varepsilon_{n(B_g)\text{translation}} \quad (1.54)$$

En physique, les exemples sont nombreux d'un passage d'une énergie potentielle (ici, sous forme de vibration) à une énergie cinétique (ici, sous forme de translation) ; nous appliquons les mêmes principes dans le cas des réactions de pyrolyse.

Ainsi, une hypothèse forte nous permet de comparer deux états énergétiques, avant et après réaction, avec les mêmes descriptions (équation). Cette approche entraîne d'autres difficultés qui sont abordées dans les paragraphes suivants.

Une critique importante peut être faite sur l'utilisation de la physique statistique et, plus précisément, sur les théories de Boltzmann. En effet, Cohen [Cohen, 2005] décrit la différence de point de vue entre la statistique de Boltzmann et la dynamique soutenue par Einstein ; ce problème n'a pas été résolu à ce jour.

Une des principales interrogations qui se pose avec la justification de la loi d'Arrhenius par la théorie des états de transition vient du postulat initial. En effet, la première ligne des équations décrit une transformation d'un solide en gaz, selon le schéma de la figure 1.10 qui montre le passage d'un état solide, où tous les atomes sont liés entre eux, à un état gazeux, où un des

atomes s'est désolidarisé après réaction. Le gaz ainsi créé est considéré comme gaz parfait. Or, la deuxième critique des travaux de Galwey *et al* [Galwey et Brown, 2002] dit : « Si un mélange local survient, un volume restreint de liquide peut venir s'interposer entre les réactifs et les produits. » :

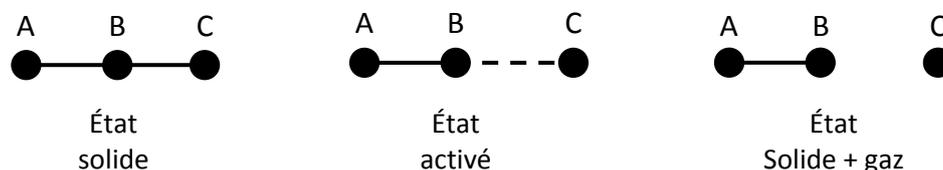


Figure 1.10 : Schéma de transformation considéré dans nos hypothèses

Effectivement, lors de la pyrolyse des solides, des phases liquides peuvent être créées [Bustamante Valancia, 2009 ; Hosoya *et al*, 2007 ; Di Blasi, 2007 ; Fateh, 2011 ; Camillo, 2013]. Celles-ci influencent la dégradation, soit en favorisant certaines réactions chimiques, soit en favorisant l'évaporation et donc la perte de masse. La dégradation des solides sous l'effet de la température est complexe et il est impossible de faire une liste précise de toutes les réactions se produisant [Drysdale, 2004]. Nous avons défini précédemment que la réaction principale vient du craquage des liaisons interatomiques sous l'effet de l'énergie de vibration. Mais d'autres réactions surviennent et peuvent avoir une influence non négligeable sur la dégradation thermique des solides, comme les réactions de changement de phase. Ces réactions physiques possibles sont décrites succinctement par Drysdale [Drysdale, 2004] :

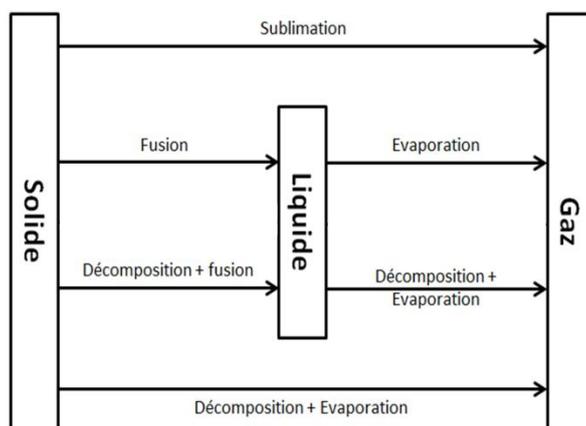


Figure 1.11 : Différents modes pour lesquels du gaz est généré à partir d'un matériau solide [Drysdale, 2004].

La figure 1.11 montre les différentes réactions possibles qui permettent de passer d'un état solide à un état gazeux, par des réactions de craquage, de réarrangement chimiques, physiques... [Drysdale, 2004]. Nous n'avons pas tenu compte de ce type de réactions jusqu'à présent. En effet, la réaction sur laquelle nous nous sommes appuyés pour l'application de la TST est la sublimation ou le passage direct d'un solide à un gaz.

Synthèse : L'application de la forme de la loi d'Arrhenius à la dégradation des solides peut être faite en prenant certaines hypothèses. Cependant, les transformations dans les solides sont complexes et ne se composent pas seulement de réactions de craquage suivies d'une production directe de gaz monoatomique parfait (sublimation). Pour appliquer cette équation aux solides, il faut également tenir compte des multiples réactions se produisant simultanément lors de la dégradation thermique.

Pour cela, en utilisant les mêmes principes et techniques détaillés dans la partie précédente, Laidler et d'autres ont réalisé des travaux [Brennan *et al* ; Glasstone *et al*, 1941 ; Laidler, 1987] portant sur l'application de la loi d'Arrhenius à différents types de réactions, comme, par exemple, à l'évaporation des liquides, en Biologie ou encore en Médecine. Ces travaux permettent d'établir l'hypothèse d'universalité de la loi d'Arrhenius, qui permet de généraliser la forme de la loi d'Arrhenius à tous types de réactions comportant une barrière énergétique et ceux, sur la base du développement présenté dans la partie précédente.

Par contre, pour une réaction spécifique de craquage, nous pouvons avoir une interprétation des paramètres cinétiques mais, dans le cas où nous généralisons la forme de la loi d'Arrhenius, cette interprétation n'est plus valable. Par conséquent, il faut la redéfinir dans le cas d'une généralisation de la démonstration.

1.1.4. Approche « matière »

Nous venons d'étudier comment modéliser des réactions se produisant dans un ensemble de molécules ou d'atomes constituant un solide lors de sa pyrolyse. Ces premiers travaux reposent sur ceux d'Arrhenius sur la cinétique et pour des réactions de transformation directe du solide en gaz. Afin de déterminer une loi cinétique applicable à la dégradation des solides et de pouvoir la justifier, il est nécessaire d'appliquer les travaux précédents aux solides. Pour cela, deux problématiques sont à traiter : la première vient du nombre important de types de réactions différents se produisant dans un solide (cf partie précédente) ; la deuxième vient du nombre important de réactions mises en jeu, ne permettant pas d'avoir une équation par réactions réelles. De plus, notons que l'identification de chacune de ces réactions n'est pas possible à cause de cette grande diversité de réactions dans les solides.

1.1.4.1. Prise en compte de la diversité des réactions :

La première problématique vient de la diversité des réactions intervenant lors de la dégradation des solides puisque celle-ci ne s'accompagne pas seulement d'une sublimation du solide, mais aussi de transitions de phase [Drysdale, 2004]. A l'intérieur de ces différentes phases, d'autres réactions se produisent et doivent être prises en compte dans le modèle.

La diversité des réactions peut être abordée sous deux angles :

- Les réactions physiques, à savoir de transition de phase solide, liquide, gazeuse. Ces réactions et leurs influences sur la dégradation vont dépendre des caractéristiques du matériau comme le degré de cristallinité...
- Les réactions chimiques, dans les solides et sous atmosphère inerte (thermolyse). Selon Guillaume [Guillaume, 2013], trois grandes familles de réactions existent :
 - Réactions de décomposition par scission de chaîne. Ce type de réaction a été présenté en détail dans les parties précédentes, en particulier la partie 1.1.3.2. Les réactions de scission de chaîne peuvent être en début, aléatoires ou en fin de chaîne [Hirschler et Morgan, 2008]. La loi d'Arrhenius représente ces réactions par des probabilités. Mais, d'autres réactions très différentes des scissions de chaînes se produisent.
 - Réactions de réarrangement ou de transposition provoquant un changement de structure et de liaisons dans une chaîne. Ces réactions se produisent principalement dans des structures carbonées d'une molécule pour donner un isomère de constitution (seulement des changements dans l'enchaînement des

atomes). Le réarrangement permet de déplacer une partie d'une molécule et de créer une nouvelle structure, mais en conservant la même formule brute.

- Réactions de réticulation, qui consistent en la création de nouvelles liaisons entre plusieurs chaînes ou dans une même chaîne [Hirschler et Morgan, 2008].

Les deux dernières familles de réactions décrites peuvent avoir une dépendance très forte au temps. Certains travaux abordent cette problématique de comportement ne suivant pas la loi d'Arrhenius [Celina *et al*, 2005], et sont présentés en détail dans la partie « alternatives à la loi d'Arrhenius ».

A ce stade de notre étude, l'utilisation de la loi d'Arrhenius pour la phase condensée fait l'hypothèse que le temps « thermique » est dominant devant le temps « chimique ». En effet, dans ce cas, les réactions les moins rapides n'ont pas le temps de se produire et la dégradation est pilotée par la thermique et les réactions de scissions de chaînes.

Par conséquent, pour justifier de l'application de la forme de la loi d'Arrhenius aux solides par la théorie des états de transition, deux possibilités existent :

- La première est de considérer que la dégradation est entièrement pilotée par la thermique, dans ce cas nous pouvons considérer seulement les réactions de scissions de chaîne.
- La deuxième est de considérer que la loi d'Arrhenius représente aussi les réactions autres que celles de scissions de chaînes car les temps chimiques sont suffisants pour d'autres types de réactions.

Laidler, Glasstone ont travaillé sur l'application de la théorie des états de transition sur un ensemble de réactions différentes [Glasstone *et al*, 1941 ; Laidler, 1987], telles que :

- Réactions élémentaires en solution, sous l'effet de solvants, les réactions de collision dans les solutions, les réactions entre ions... Sont inclus dans ces travaux le rôle de la pression, de la diffusion des espèces...
- Réactions de surface, adsorption, chemisorption...
- Réactions en phase gazeuse, unimoléculaire ou plurimoléculaire.

La forme de la loi d'Arrhenius est retrouvée dans les travaux cités ci-dessous. Seules la justification de la loi et l'interprétation notamment du facteur de fréquence changent. Ainsi, les principes exposés sont utilisés dans des cas variés et la forme de la loi d'Arrhenius est retrouvée systématiquement. Ainsi, la forme de la loi d'Arrhenius est universelle pour les réactions à barrière énergétique et peut être utilisée pour des réactions élémentaires se produisant dans les solides.

De plus, Brennan *et al* reprennent cette idée d'universalité de la loi d'Arrhenius en l'appliquant à des réactions d'évaporation [Brennan *et al*].

Laidler sous-entend cette idée d'universalité en postulant que les réactions chimiques et les autres procédés sont caractérisés par des coordonnées de réaction, telles qu'elles ont été exposées sur les figures 1.4, 1.6, 1.8 et 1.9.

Ainsi, ces auteurs font l'hypothèse que le lien exponentiel entre la constante de vitesse et la température existe dans les réactions chimiques et certaines réactions physiques. Cette hypothèse est intéressante dans le cas de la dégradation des solides, car elle signifie que nous pouvons utiliser la loi d'Arrhenius dans le cas de la dégradation thermique des solides comme cela est fait dans la majorité des études [Drysdale, 2004 ; Lutemberger, 2007 ; Torero, 2008 ; Bustamante Valencia, 2009 ; Marquis, 2010 ; Fateh, 2011 ; Camillo, 2013 ; Guillaume, 2013].

Ainsi, reprenant l'hypothèse d'universalité de la forme de la loi d'Arrhenius, il est possible de modéliser toutes les réactions élémentaires se produisant dans un solide par l'intermédiaire de cette loi.

1.1.4.2. Prise en compte du nombre de réactions

Le deuxième problème rencontré lors de l'étude de la cinétique de décomposition des solides vient du nombre de réactions élémentaires mises en jeu. En effet, la loi d'Arrhenius peut s'appliquer à toutes les réactions élémentaires, mais le nombre très important et la diversité des réactions lors de la dégradation rend impossible cette application.

Ainsi, la multiplicité des réactions se pose avec la vision microscopique que nous avons détaillée précédemment, car celle-ci conduit au besoin de prendre en considération toutes les réactions similaires. Par conséquent, l'étude globale de la dégradation d'un solide à l'échelle microscopique n'est pas réalisable.

Dans la partie précédente, nous venons de justifier l'application de la forme de la loi cinétique intégrant une partie en forme d'Arrhenius aux solides pour des réactions élémentaires. Il convient dorénavant de définir la quantité de matière pour obtenir une vitesse de réaction. Sur le même principe que d'autres équations de cinétiques, comme la désintégration nucléaire [Stöcker *et al*, 2007], la quantité N représente le nombre de moles de l'espèce réactive. La formule suivante est obtenue (eq 1.55) :

$$\frac{dN}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}N \quad (1.55)$$

Cette forme de l'équation montre que par une approche statistique basée sur les principes à l'échelle microscopique, la loi cinétique s'affranchit de l'utilisation « classique » des concentrations (cf théorie cinétique en phase gaz), en utilisant N. Ainsi, l'utilisation de ces concentrations n'est qu'une interprétation de la loi cinétique dans le cas des gaz, mais d'autres interprétations sont possibles pour des cas différents.

Toutefois, cette équation n'est valable que pour des réactions élémentaires dont nous connaissons parfaitement les espèces réactives et produites. Or, la complexité des phénomènes due au grand nombre de réactions et des différents types de réaction ainsi que des phénomènes de compétition entre les espèces nous impose une vision plus large de la dégradation des solides.

Par conséquent, l'étude globale de la dégradation d'un solide à l'échelle microscopique n'est pas réalisable.

Ainsi, le taux de réaction représentant les réactions chimiques doit être global ou équivalent afin de se concentrer sur la conservation de la masse et non sur les réactions « réelles » qui se produisent.

Il s'agit de passer d'une approche microscopique à une approche macroscopique. Il est alors nécessaire de définir la cinétique des réactions et la technique que nous allons utiliser pour modéliser les réactions élémentaires dans le solide.

Pour être précis sur les termes que nous emploierons dans la suite de ce mémoire, les définitions suivantes s'imposent :

- Une réaction élémentaire pour la physique statistique représente un ensemble de réactions identiques réelles.
- Une réaction apparente est composée d'un ensemble de réactions microscopiques élémentaires qui, prises ensemble, semblent former une réaction macroscopique spécifique et indivisible. Ce terme est volontairement différent du terme « global » en chimie qui correspond à des réactions idéales dans lesquelles nous avons un état initial, (les réactifs) qui, dans les conditions parfaites de stœchiométrie, donne l'état final (les produits). Ces réactions globales représentent la cinétique et sont déterminées à partir des réactions élémentaires par une méthode stricte [Luche, 2003]. De plus, le terme de réaction apparente est intéressant, car il s'agit de réactions perceptibles avec les outils expérimentaux actuels (comme l'ATG, la DSC ou les analyseurs de gaz) et qui servent à reproduire la masse perdue au cours de temps.

La complexité la plus importante concernant la cinétique de dégradation ne vient pas de la justification de la forme de la loi d'Arrhenius, mais de l'utilisation de cette loi lors du passage des réactions élémentaires aux réactions apparentes. En effet, avec les théories de Laidler et le principe d'universalité de la loi d'Arrhenius, l'équation obtenue est justifiée dans le cas de réactions élémentaires mais ne l'est pas pour des réactions apparentes. Cependant, chacune des réactions élémentaires peut se représenter avec une réaction apparente.

Une réaction apparente est basée sur une approche probabiliste comme dans le cas des réactions élémentaires. Par contre, la justification de la loi et des paramètres cinétiques abordée dans l'approche macroscopique n'est plus valable à l'échelle supérieure et doit être corrigée. En effet, à l'échelle apparente, la loi d'Arrhenius considère dans une même réaction un nombre de réactions élémentaires important et ainsi qu'une diversité de celles-ci.

Pour cela, la loi cinétique apparente est déterminée et justifiée avec une approche probabiliste afin de répondre à la problématique de la complexité de la dégradation des solides selon le même raisonnement que celui exposé dans la partie approche microscopique. La définition et les principes de construction des réactions apparentes ainsi que la transition échelle élémentaire à échelle apparente se traduisent de la façon suivante :

$$k(T) = \sum_{n=1}^N f(T) = \sum_{n=1}^N A_{n(T)} e^{-\frac{E_{n(T)}}{RT}} \quad (1.56)$$

Dans cette équation, $k(T)$ représente la réaction apparente qui prend en compte N réactions élémentaires $f(T)$. Chacune des n réactions est représentée par une loi d'Arrhenius conformément aux travaux précédents et à l'équation 1.55.

Pour résumer, une réaction apparente est composée de plusieurs réactions élémentaires qui semblent former une réaction spécifique et indivisible. Afin de trouver une expression de $k(T)$ avec la définition d'une réaction apparente, le principe suivant est nécessaire : toutes les réactions élémentaires prises ensemble peuvent être décrites par une unique réaction apparente qui a la même forme d'équation.

Avec ce principe, l'équation suivante est obtenue :

$$k(T) = \sum_{n=1}^N A_{n(T)} e^{-\frac{E_{n(T)}}{RT}} = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.57)$$

Dans cette nouvelle équation, les paramètres cinétiques apparents A et E sont représentatifs de tous les paramètres cinétiques A_n et E_n . Ainsi, si nous prenons $\theta_{n(T)} = [A_{n(T)} ; E_{n(T)}]$, dans la transition entre l'échelle élémentaire et l'échelle apparente, alors nous obtenons :

$$\theta = \sum_{k=1}^K \theta_{n(T)} \quad (1.58)$$

La conséquence de cette transition est que tous les paramètres apparents sont constants. Ces paramètres sont donc globaux et une justification doit être trouvée afin de les interpréter à l'échelle apparente.

Ainsi, nous pouvons nous servir des théories abordées précédemment pour les réactions élémentaires afin de comprendre ce que peut représenter les paramètres cinétiques dans une forme plus globale de la fonction de type Arrhenius. Ainsi, nous rejoignons la problématique de Van't Hoff et de Boltzmann sur l'interprétation des facteurs de l'équation d'Arrhenius. Il est possible d'aborder cette interprétation avec tous les travaux précédemment présentés.

La forme de la loi d'Arrhenius est basée sur des probabilités de réactions qui sont fonction de l'état énergétique du système (partie exponentielle), mais aussi d'autres facteurs (compris dans le facteur pré-exponentiel) qui varient selon les configurations. Dans le cas des gaz, le facteur pré-exponentiel est interprété par la théorie des collisions, tandis que dans le cas des réactions de scission de chaîne, c'est la TST qui donne l'interprétation de ce facteur... Dans le cas global des réactions apparentes de dégradation des solides, la description de l'état énergétique avec la même structure exponentielle est possible. En effet, l'utilisation d'une barrière énergétique fictive caractéristique d'une réaction apparente constituée d'un ensemble de réactions élémentaires ayant une barrière énergétique propre est possible : la barrière énergétique apparente est représentative de l'ensemble des barrières énergétiques de chacune des réactions élémentaires. Par contre, pour le facteur pré-exponentiel, nous devons rechercher, avec tout ce que nous avons vu jusqu'ici, une autre interprétation.

Le facteur pré-exponentiel utilisé dans les réactions élémentaires, que ce soit dans les gaz ou pour les autres réactions (par exemple : scission de chaîne), s'exprime en s^{-1} . Cette expression est, par conséquent, assimilée à une fréquence de réaction qui est valable dans les gaz, les liquides et les solides. Ainsi, nous cherchons une fonction de probabilité qui représente la fréquence pour que la réaction apparente ait lieu.

En s'appuyant sur les travaux précédents et sur le problème du passage des réactions élémentaires aux réactions apparentes, trois facteurs qui influencent les probabilités de réactions peuvent être identifiés :

- Le premier est repris dans la dynamique moléculaire et les scissions de chaînes. Ce facteur concerne la nature et la répartition des énergies de liaisons de chaque atome entre eux.
- Le deuxième facteur vient aussi de la dynamique moléculaire et représente l'influence de la géométrie d'une chaîne de polymère.
- Le troisième facteur découle d'une vision plus large avec les réactions apparentes. Ce facteur représente l'influence des interactions des chaînes de polymères entre elles. En effet, un solide est constitué d'un ensemble très grand de chaînes de polymères et des interactions se produisent entre celles-ci. Un schéma présentant des chaînes de polymères comprises dans une matrice solide est présenté ci-dessous à titre d'exemple :

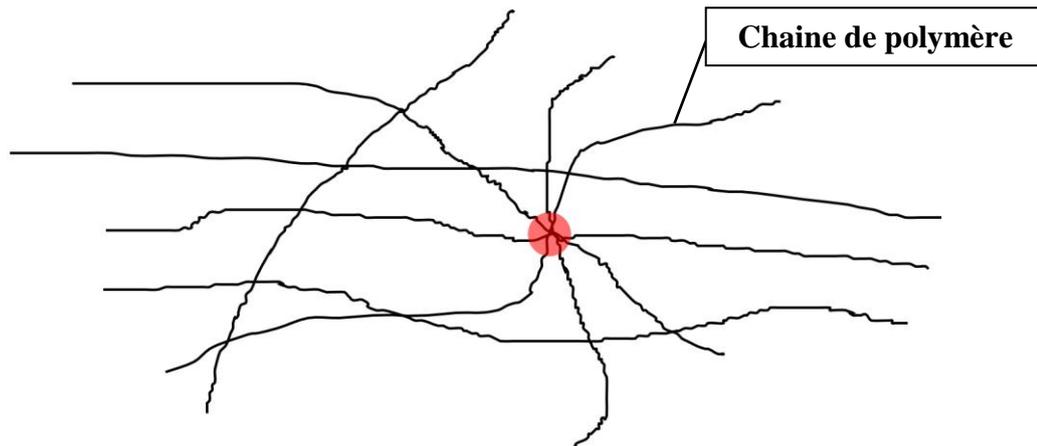


Figure 1.12 : Chaines de polymère dans une matrice solide amorphe

La figure 1.12 montre des chaînes de polymère dans une structure solide amorphe et la zone rouge montre le croisement de plusieurs chaînes de polymère. Lorsque les chaînes se croisent, des zones de tensions particulières peuvent se former et ainsi créer des points de rupture préférentiels dans le solide. À ce niveau, les probabilités traduisent ces interactions entre les chaînes. Plusieurs facteurs entrent en compte, comme le degré de polymérisation du solide, le degré de cristallisation ou d'amorphisation...

Ces trois facteurs influencent les probabilités de réaction à un état énergétique donné et dépendent fortement de la température : l'augmentation de celle-ci change le matériau et par conséquent les probabilités. Ces changements sous l'effet de la température peuvent être, par exemple : dilatation, décomposition, dégradation...

Ainsi, A peut être interprété comme la probabilité d'une réaction apparente dans un solide. Mais, cette interprétation n'est possible qu'avec le changement d'échelle lors du passage des réactions élémentaires aux réactions apparentes. En effet, l'interprétation des facteurs de la loi d'Arrhenius ne peut pas se faire sur telle ou telle réaction élémentaire que nous avons abordée dans les parties précédentes, mais sur l'ensemble des réactions entraînant l'apparition d'une réaction apparente. Par conséquent, les paramètres de la loi cinétique représentent des probabilités apparentes de réaction pour un état énergétique et pour un ensemble grand de réactions élémentaires.

Toutefois, il apparaît difficile de trouver une formulation aux paramètres cinétiques de la loi d'Arrhenius appliquée à la dégradation des solides. Pour cela, des travaux sont indispensables pour réaliser une synthèse des différentes équations utilisées pour modéliser cette cinétique, comme par exemple celles décrites par Laidler [Laidler, 1987] pour traduire des probabilités pour un type de réaction élémentaire dans les solides.

En attendant ce type de travaux, nous devons estimer ces probabilités par des moyens numériques qui sont présentés dans le chapitre suivant.

Avec une vision plus large, qui vise à modéliser des réactions apparentes et non-plus l'ensemble des réactions élémentaires une par une, se pose la question de la représentation des compétitions entre réactions. En effet, la réaction apparente est unique et indivisible. Or, le comportement d'un ensemble de réactions élémentaires dépend de la température, mais aussi du temps d'exposition à cette température. Par conséquent, il est nécessaire de prendre en compte ces variations de comportement.

Passant des réactions élémentaires à une réaction apparente, il n'est plus possible d'utiliser N . Pourtant, il faut représenter une quantité qui va réagir. Pour cela, nous pouvons utiliser la masse et se concentrer sur sa conservation. Par conséquent, puisque la masse représente globalement le solide et son évolution, alors ce paramètre représente la quantité de matière réactive de l'ensemble des réactions élémentaires dans la réaction apparente.

De plus, comme la masse ne représente plus les plus petites variations dans les réactions élémentaires (exemple des réactions de compétition) mais les variations d'ensemble avec une réaction apparente, alors nous devons déterminer, non plus strictement la masse, mais sa fonction ($f(m)$). Celle-ci représente les variations de la matière en fonction de la température et du temps et la relation est le modèle du comportement de l'ensemble des réactions élémentaires dans la réaction apparente.

Nous abordons la formulation de ces modèles dans la partie « représentation de la masse lors de la dégradation ».

Ainsi, si la loi d'Arrhenius peut être appliquée à la dégradation des solides, une analyse critique doit être réalisée sur l'utilisation de cette forme de loi et sur ce que doit représenter la réaction apparente afin de vérifier ces conditions d'utilisation et les éventuels défauts du modèle.

1.1.5. Approche de type non Arrhenius

1.1.5.1. Etude critique de l'utilisation de la loi d'Arrhenius

Afin de bien comprendre la problématique liée à la modélisation de la décomposition thermique des solides, il convient de replacer la loi d'Arrhenius dans son contexte. Par conséquent, je vais exposer ici cette problématique en simplifiant le problème de transfert thermique.

Faisons un bilan rapide d'énergie au sein d'une petite partie du solide dans laquelle le gradient de température est négligeable. Par simplification du schéma de Torero [Torero, 2008], le schéma d'un volume de contrôle typique représentant notre problématique est obtenu.

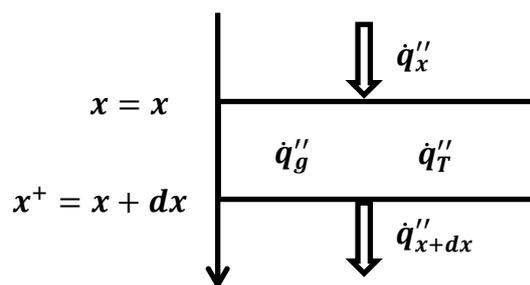


Figure 1.13 : Bilan d'énergie dans un volume de contrôle représentant notre problématique

La figure 1.13 présente un bilan d'énergie du problème auquel nous sommes confrontés pour modéliser la dégradation des solides. q''_x représente l'énergie entrante ou sortante du volume de contrôle au point x , q''_g représente l'énergie de gazéification et q''_T représente l'énergie interne du solide. Ces termes sont définis par les équations suivantes (eq 1.59 et 1.62) :

$$q''_g = \Delta H_r \dot{\omega}_r'' dx \quad (1.59)$$

$$\dot{q}_T'' = \rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} dx \quad (1.60)$$

Avec :

- ΔH_r : Chaleur de réaction
- $\dot{\omega}_r''$: Vitesse de réaction
- ρ : Masse volumique
- C_P : Capacité thermique

L'équation de bilan s'écrit (eq 1.61) :

$$\dot{q}_{x+dx}'' - \dot{q}_x'' + \dot{q}_g'' = \dot{q}_T'' \quad (1.61)$$

Soit (eq 1.62) :

$$\frac{d\dot{q}''}{dx} + \Delta H_r \dot{\omega}_r'' = \rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.62)$$

Avec l'équation 1.62, prenons l'exemple d'un apport d'énergie fourni au solide sans augmentation de sa température interne. L'énergie fournie est alors consommée par les réactions dans le solide. Or, ces réactions sont représentées par le modèle cinétique qui est actuellement principalement déterminé à partir des vitesses de perte de masse obtenues en ATG. Ainsi, pour que le bilan d'énergie soit correct, tout apport d'énergie dans le solide ne s'accompagnant pas d'une augmentation de température proportionnel à ρC_P doit s'accompagner d'une perte de masse. Mais, les réactions peuvent aussi représenter des changements dans la matière par exemple : cristallisation ou encore transitions de phase. Dans ce dernier cas, le bilan d'énergie serait faux. D'où l'intérêt d'utiliser des critères différents de seulement la vitesse de perte de masse pour la détermination des modèles cinétiques.

Dans tous les cas, si nous faisons l'hypothèse de l'universalité de la loi d'Arrhenius, alors toutes les réactions peuvent être représentées.

L'étude de ce bilan donne trois phases possibles de dégradation, rappelons que le solide est placé dans des conditions inertes et que les réactions sont principalement endothermiques :

- Première phase : l'énergie restante dans le solide est grande devant l'énergie consommée par les réactions ce qui entraîne une augmentation de la température. C'est par exemple le cas des essais en ATG au cours desquels l'énergie apportée est égale à l'énergie consommée par les réactions, plus l'énergie nécessaire à l'augmentation de température du solide. Cela définit le cas d'une énergie infinie et quoi qu'il se passe dans le solide, nous aurons une augmentation conforme à la rampe de température fixée.
- Deuxième phase : c'est le cas isotherme où l'apport d'énergie est égal à la quantité consommée par les réactions. Ainsi, la température ne varie pas.
- Troisième cas : l'énergie apportée est inférieure à l'énergie consommée par les réactions. Deux possibilités existent alors : soit les réactions ne se produisent pas, soit l'énergie des réactions vient de la température du solide qui, par conséquent, diminue.

Dans ces trois descriptions, seules les première et troisième phases ont des variations de température (anisotherme).

Les réactions se produisant dans un solide lors de sa dégradation nécessitent des temps plus ou moins grands devant la vitesse de variation de l'énergie apportée ou de la température.

Par conséquent, les conditions et les phases dans lesquelles nous allons travailler doivent être parfaitement décrites, car la cinétique de dégradation varie de façon importante en fonction de celles-ci.

Pour illustrer ces propos, prenons l'exemple numérique suivant : une loi cinétique intégrant une forme de loi d'Arrhenius est multipliée par la masse à la puissance de l'ordre de réaction (nous verrons cette équation dans les parties suivantes). Les résultats présentés ici sont uniquement numériques et fictifs. Ils permettent seulement de caractériser la loi d'Arrhenius dans deux cas, un cas anisotherme où la montée en température se fait à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et un cas où l'évolution de la température est en deux parties, une anisotherme selon la même rampe et une isotherme à une température égale à 150°C comme représenté sur la figure 1.14.

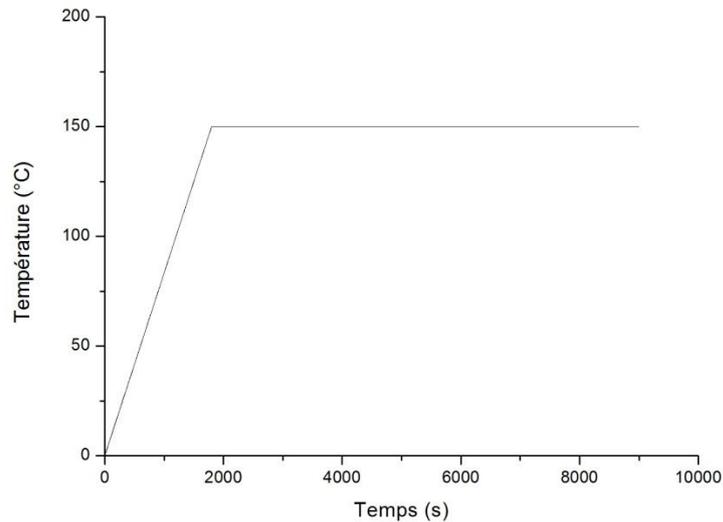


Figure 1.14 : Rampe de température en anisotherme puis isotherme.

Les résultats concernant l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température sont présentés figure 1.15.

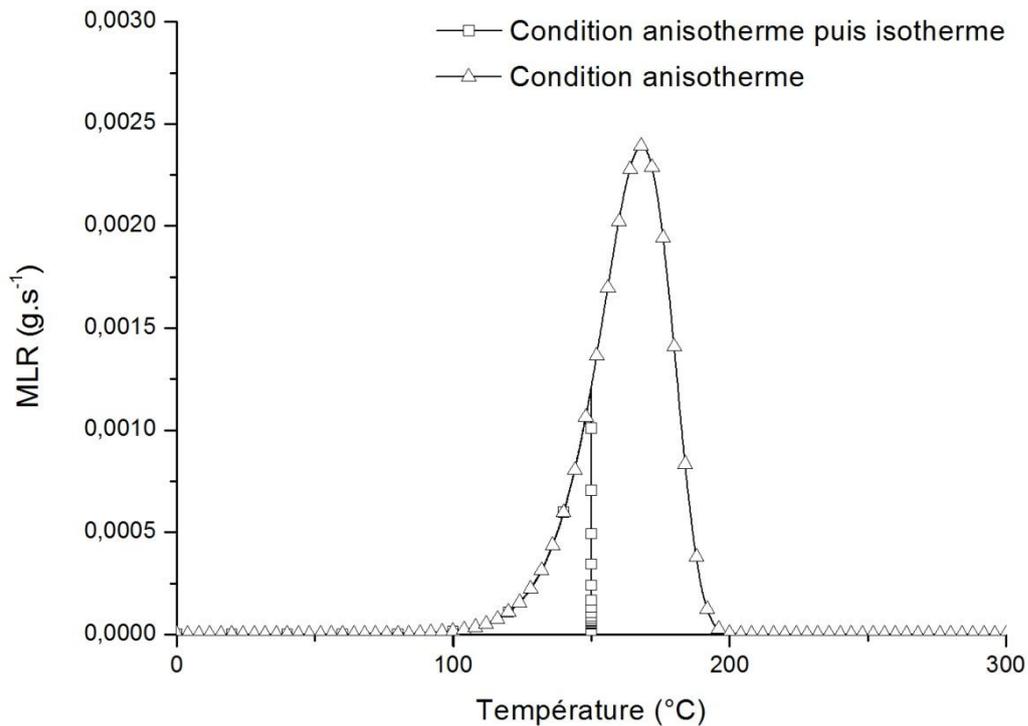


Figure 1.15 : Evolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température en condition isotherme et anisotherme.

Dans le cas d'une température constante, une fois les 150°C atteints, la vitesse de perte de masse en fonction de la température est nulle car la température n'augmente plus. Par contre, la perte de masse se poursuit en fonction du temps, voir figure 1.16. En effet, les réactions apparentes se produisant avec une probabilité qui est fonction de la température, alors, à température fixée, la perte de masse se poursuit en fonction du temps.

En effet, si nous prenons l'équation utilisée dans cette étude :

$$\frac{dm(t)}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}m} \quad (1.63)$$

Avec la température (T) constante cela donne :

$$\frac{dm(t)}{dt} = C^{st}_1 e^{C^{st}_2 \cdot t} \quad (1.64)$$

Où C^{st}_1 et C^{st}_2 sont des constantes.

L'équation 1.64 montre que lorsque la température est constante, la vitesse de perte de masse en fonction du temps devient une décroissance exponentielle est représentée sur la figure suivante.

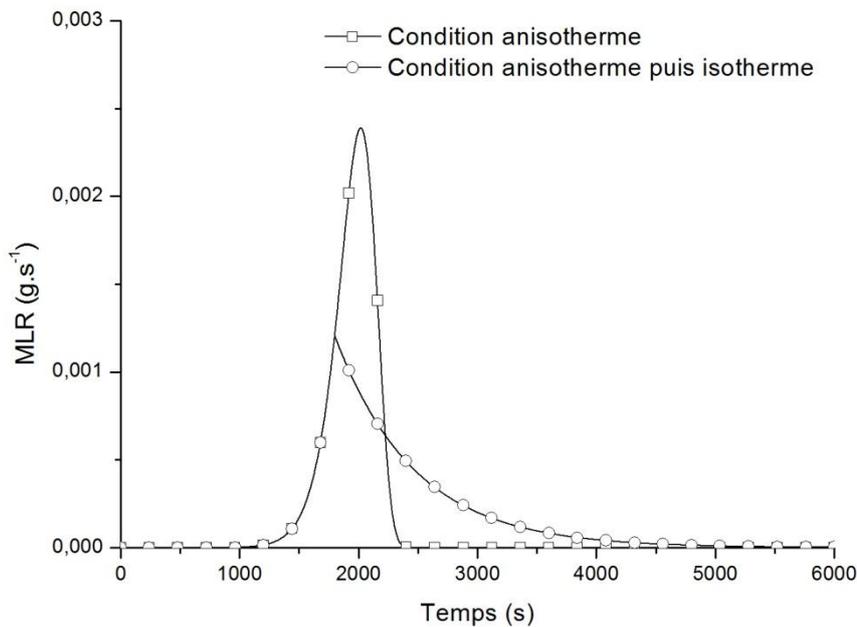


Figure 1.16 : Evolution de la vitesse de perte de masse en fonction du temps en condition isotherme et anisotherme.

La figure 1.16 montre que la vitesse de perte de masse se poursuit même avec une variation de la rampe de température nulle (température fixée à 150°C), tel que le prévoit l'équation 1.64 de bilan d'énergie. En effet, pour maintenir une température constante, le système apporte de l'énergie proportionnellement aux réactions qui se produisent ($\Delta H_r \dot{\omega}_r''$).

Par contre, le temps qui est accordé à chaque réaction est grand. Par conséquent, ce comportement peut être justifié dans le cas de réactions élémentaires pour lesquelles lorsque k est constant à température constante, le seul facteur d'influence est la quantité de réactions réelles restantes. Or dans notre cas, nous cherchons à modéliser des réactions apparentes qui sont constituées d'un ensemble de réactions élémentaires en interaction.

Ainsi, il convient d'être prudent lorsque nous utilisons un modèle comme celui d'Arrhenius pour des réactions apparentes et en dehors des conditions pour lesquelles ce modèle a été défini.

Cependant, ce phénomène est intéressant et nous permet d'expliquer le décalage des courbes de vitesse de perte de masse en fonction de la rampe chauffage (cf figure 1.23).

Si le cas précédent est cohérent pour des réactions élémentaires par rapport aux probabilités de réactions (comportement à étudier plus en détails), reprenons les cas où la température est dynamique et non statique.

Pour mettre en lumière un des problèmes les plus importants concernant la loi d'Arrhenius, imaginons la situation où nous avons 1kg d'H₂O (eau pure) liquide maintenu uniformément à 100°C. Cette eau pure est placée dans une atmosphère normale de pression et de composition, excepté qu'elle est maintenue parfaitement sèche. Ces conditions sont maintenues tout au long de l'expérience, malgré les réactions d'évaporation. Deux conditions à ce test peuvent exister : la première est sans apport d'énergie et la seconde, pour laquelle l'énergie nécessaire à l'évaporation uniforme de la masse d'eau est apportée brusquement.

Deux types de réactions élémentaires sont alors possibles :

- Le premier type est fonction de l'agitation des molécules de l'eau à l'état liquide. Le degré d'agitation des molécules est fonction de la température et l'énergie dans chaque molécule suit une répartition de Boltzmann. Par conséquent, il arrive (avec une certaine probabilité) qu'une molécule puisse traverser la surface liquide avec une énergie supérieure à l'énergie de tensions de surface et de liaison de polarité avec les autres molécules. Ainsi, des molécules d'eau peuvent se vaporiser en dessous de 100°C pour devenir du gaz. Ce sont les réactions de tension de vapeur [McQuarrie *et al*, 2012], lesquelles sont fortement dépendantes du temps (probabilité stochastique).
- Pour le deuxième type, une énergie suffisante est apportée à toutes les molécules pour qu'elles puissent rompre leurs liaisons de polarité avec les autres molécules d'eau et la masse liquide se vaporise. Ce processus est lui aussi dépendant du temps car il est fonction de la quantité d'énergie apportée au cours de celui-ci.

Maintenant, si nous nous plaçons dans le cas sans apport d'énergie, l'évaporation se fait très progressivement par le premier type de réaction. Ainsi, la vitesse de perte de masse de l'eau est très lente. Par contre, si de l'énergie est apportée, nous contraignons notre système avec le deuxième type de réactions qui ne laisse pas le temps au premier de se produire. Ainsi, si nous voulons représenter ce phénomène par une réaction unique et apparente représentant les deux réactions élémentaires, celle-ci doit prendre en compte la compétition entre ces deux réactions.

Cette expérience montre que, si la loi d'Arrhenius peut représenter les réactions élémentaires, elle ne peut pas représenter la compétition des réactions élémentaires dans le cas de son utilisation pour des réactions apparentes et dans un processus dynamique. Dans certaines conditions, des réactions peuvent en masquer d'autres, qui se produiraient elles-mêmes dans d'autres conditions. De ce fait, une importance particulière doit être apportée à l'identification des réactions apparentes (nous retrouvons ce problème dans l'étude des mécanismes réactionnels).

Des critiques ont été formulées sur les limites de la loi d'Arrhenius [Jones et Newman, 2003 ; Gillen *et al*, 2005], notamment pour les comportements cinétiques ne suivant pas une loi de type Arrhenius. Toutefois, ces études sont très peu nombreuses et concernent principalement des phénomènes de thermo-oxydation que nous avons exclus de notre domaine d'étude qui concerne uniquement les réactions sous atmosphère inerte. D'autres travaux portant sur le vieillissement des matériaux composites abordent la difficulté de représenter la dégradation sur des périodes de temps très longues avec une loi de type Arrhenius [Celina *et al*, 2005 ; Trabelsi, 2006]. L'aspect particulièrement intéressant de ces travaux réside dans le fait que cette difficulté vient d'une concurrence des réactions se produisant.

Cette problématique est proche de la nôtre. En effet, comme nous l'avons présenté précédemment, pour des montées en température très faibles, en isotherme ou sur des diminutions de température, le temps chimique ne peut plus être négligé devant le temps thermique.

L'étude de Celina *et al* [Celina *et al*, 2005] apporte comme solution la création d'une nouvelle loi cinétique comportant, pour un modèle à deux réactions, deux constantes de réactions, comme présenté dans l'équation suivante :

$$k_{\text{somme}} = k_1 + k_2 \quad (1.63)$$

Avec k_1 la constante de réaction 1 et k_2 pour la réaction 2.

Ensuite, les travaux de Trabelsi [Trabelsi, 2006] reprenant ceux de Hilaire et Verdu [Hilaire et Verdu, 1995] et Bowles et Meyers [Bowles et Meyers, 1986] aboutissent à une cinétique de deux réactions concurrentes et proposent un processus de premier ordre suivi d'un processus d'ordre zéro à plus long terme. Le modèle ainsi défini donne :

$$y = y_0(1 - e^{-k_1 t}) + k_2 t \quad (1.64)$$

avec y la perte de masse et t le temps.

Cette équation permet de représenter la concurrence qui peut exister entre deux réactions en fonction du temps d'exposition du solide à une température fixée.

Les travaux de MacCallum [MacCallum, 1985] portent sur l'analyse thermogravimétrique de polymères lors de leur dégradation thermique en milieu inerte et isotherme. Ces conditions ne sont pas satisfaites dans les études de Celina, Hilaire et Trabelsi, abordées précédemment [Trabelsi, 2006]. De plus, MacCallum utilise la fonction d'Arrhenius ainsi que la fonction de conversion que nous utilisons dans la suite de ce mémoire. Finalement, dans son étude, l'auteur détermine pour des réactions concurrentes un k « apparent » en utilisant la forme de l'équation 1.64 ($k_1 + k_2$).

Un point particulièrement important dans le cadre de cette étude est qu'en fonction des conditions de test et surtout en fonction du temps qui est laissé aux réactions chimiques, celles qui se produisent et qui influencent la dégradation peuvent être différentes. Une technique qui peut être utilisée pour représenter cette compétition est celle présentée dans les équations précédentes.

Par conséquent, il apparaît que le plus important n'est pas forcément la loi cinétique qui est utilisée mais plutôt le mécanisme réactionnel, composé des réactions apparentes. Or, ces réactions dépendent largement des conditions dans lesquelles le mécanisme est déterminé. En effet, le rôle de chacune des réactions va être d'absorber de l'énergie que ce soit dans les réactions de perte de masse ou dans d'autres réactions de transformation de la matière.

Des réactions très diverses peuvent se produire lors de la dégradation d'un solide. Des auteurs montrent que ces réactions peuvent être modélisées avec une loi d'Arrhenius, mais d'autres montrent le comportement non-Arrhenius de certains phénomènes [Jones et Newman, 2003 ; Gillen *et al*, 2005 ; Celina *et al*, 2005 ; Silva *et al*, 2013].

Il apparaît ainsi nécessaire d'étudier des alternatives à la loi d'Arrhenius, que ce soit dans l'ensemble ou pour des réactions très spécifiques.

1.1.5.2. Alternative à la loi d'Arrhenius.

Nous allons présenter les alternatives possibles (ou l'absence d'alternative possible) à l'utilisation d'une loi de la forme de celle d'Arrhenius.

Afin d'identifier des alternatives à la loi d'Arrhenius, plaçons nous à l'échelle microscopique, similaire à celle d'Arrhenius. Dans les premières parties de ce chapitre, nous avons présenté une alternative en utilisant l'échelle microscopique avec la dynamique moléculaire. Dans les parties suivantes, nous verrons d'autres alternatives se plaçant à des échelles supérieures comme les lois phénoménologiques.

Rappelons que le principal problème vient de la modélisation des réactions apparentes.

Tout d'abord dans le domaine de la combustion ou du feu, je n'ai identifié aucune alternative à la loi d'Arrhenius dans les lois cinétiques.

Elargissant mes recherches aux domaines des sciences physique ou chimique utilisant également des lois cinétiques, aucune alternative pouvant être utilisée en cinétique n'a pu être trouvée.

1.1.5.2.1. Loi d'action de masse

En cinétique, un terme revenant très souvent est la « loi d'action de masse » (appeler dans certains cas « loi d'action des concentrations »). Ces lois sont très utilisées en cinétique chimique, comme en témoignent les ouvrages généraux dans ce domaine [Laidler, 1987 ; McQuarrie, 2012]. La question est de savoir si les travaux portant sur la loi d'action de masse utilisent des alternatives à la loi de type Arrhenius abordée jusqu'ici. En effet, les lois d'action de masse intègrent une fonction de représentation des variations de la vitesse des réactions.

Pour y répondre, l'historique de la cinétique chimique, détaillé dans les parties précédentes, doit être complété, notamment par les travaux de Denisov, Sarkisov et Likhtenshtein [Denisov *et al*, 2003].

1850 : L. W. Wilhelmy étudie l'action d'un acide sur la canne à sucre. L'auteur définit la relation suivante :

$$-\frac{dZ}{dt} = mZS \quad (1.65)$$

1862 : M. Berthelot et L. Pean de Saint Gilles étudient la réaction d'estérification entre un acide et de l'éthanol. La relation suivante est obtenue :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(1-x)}{1} \quad (1.66)$$

1864-67 : C'est la généralisation des études de cinétique avec la loi d'action de masse proposée par C. M. Guldberg et P. Waage, basée sur les travaux de Berthelot et Pean. Ces auteurs développent le principe d'état d'équilibre, de réversibilité, de collision entre les particules...

1865-67 : V. Harcourt et W. Esson introduisent l'idée de taux de réaction.

1879 : Une loi cinétique générale est créée en 1879, basée sur les travaux précédents :

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^g \quad (1.67)$$

1884 : J. Van't Hoff travaillant sur l'étude de la dynamique chimique, définit notamment la dépendance suivante :

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{A}{T^2} + C^{st} \quad (1.68)$$

1889 : Arrhenius interprète cette dépendance comme :

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.69)$$

Cet historique est un résumé très rapide des travaux qui ont abouti aux lois connues et utilisées actuellement. Il montre que la loi d'action de masse ou les travaux réalisés à cette période constituent la base des travaux de Van't Hoff et d'Arrhenius. Ainsi, les lois d'action de masse en cinétique chimique ne sont pas des alternatives. Voici une liste non exhaustive de domaines de cinétique chimique dans lesquels sont utilisées soit des lois d'Arrhenius soit des formes similaires :

- Dans les gaz, deux approches principales couplées avec la théorie des collisions :
 - o Van't Hoff, Arrhenius [Laidler, 1983]
 - o TST [Laidler, 1987]
- Dans les liquides :
 - o Approche de Frenkel [Frenkel, 1946]
 - o TST [Laidler, 1987]
- Dans les solides :
 - o TST dans des solides particuliers (type cristallin) [Laidler, 1987]
 - o Approche L'Vov dans des solides particuliers (type cristallin) [L'Vov, 2007]

Dans certains cas, la littérature [Laidler, 1987 ; Denisov *et al*, 2003] présente des lois cinétiques différentes de celle d'Arrhenius. Toutefois, ces différences sont liées au fait que dans des conditions particulières, les facteurs les plus influents de la dégradation ne sont pas la cinétique chimique, mais d'autres aspects comme les transferts thermiques (thermodynamique), la diffusion d'espèces...

Ainsi, dans le domaine de la cinétique chimique, il apparait que seules des lois de la forme d'Arrhenius sont utilisées.

Finalement, deux possibilités permettent de modéliser la dégradation des solides malgré la grande complexité des réactions :

- La première repose sur l'utilisation de réactions apparentes dont le modèle cinétique s'appuie sur la physique quantique et la physique statistique.
- La deuxième est de définir une loi cinétique plus générale ou phénoménologique.

1.1.5.2.2. Lois de type phénoménologique.

Les lois précédemment décrites, que ce soit avec le RMD s'appuyant sur la physique quantique ou de la forme d'Arrhenius couplée avec la TST et s'appuyant sur la physique quantique et la physique statistique, représentent strictement la dégradation. Elles se basent sur des théories de l'atome ou de la molécule, à l'échelle microscopique. D'autres visions peuvent être utilisées pour la modélisation de la dégradation des solides, s'appuyant sur une description phénoménologique de la dégradation.

Dans ce sens, plusieurs travaux [Torero, 2012] définissent des relations polynomiales entre le taux de réaction k et la température T . Un exemple de relation possible est le suivant [Mackay *et al*, 2006] (eq 1.70) :

$$\ln k = a + \frac{b}{T} + c \cdot \ln T + d \cdot T \quad (1.70)$$

Où a , b , c et d sont des coefficients.

Torero [Torero, 2012] définit une loi différente dont la partie représentant la loi de variation de la vitesse s'écrit comme (eq 1.71) :

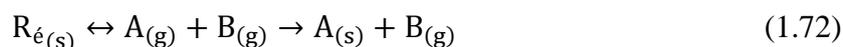
$$k = \left(\frac{T}{T_0}\right)^b \quad (1.71)$$

avec b un coefficient.

Ces lois phénoménologiques permettent de reproduire des courbes et des résultats expérimentaux, mais ne sont pas justifiées physiquement. De plus, pour Laidler, les corrélations polynomiales entre température et taux de réaction à partir de données expérimentales aboutissent à une impasse théorique [Laidler et King, 1983]. En effet, aucune étude à ce jour, ne permet de trouver une signification réelle aux paramètres utilisés dans ces lois polynomiales. Elles permettent ainsi de seulement reproduire des résultats expérimentaux à l'aide d'une fonction mathématique mais ne peuvent être justifiées autrement que par leur capacité à modéliser un phénomène.

L'idée d'une loi phénoménologique reste cependant intéressante. D'autres auteurs comme L'Vov ont ainsi déterminé des lois qui représentent la dégradation dans des cas spécifiques. Une présentation rapide de l'approche de L'Vov est faite, toutefois celle-ci est prévue pour des produits qui fondent puis se vaporisent ou se subliment, autrement dit, pour une vaporisation sans rupture des liaisons chimiques. Le lien est ainsi fait dans son ouvrage avec la structure cristalline.

Dans sa théorie, L'Vov pose la réaction suivante (eq 1.72) :



Un réactif solide R_{ϵ} va se transformer en produits solide A et gazeux B . Cette réaction se fait en passant par un état théorique intermédiaire où tous les produits sont à l'état gazeux. Dans cet exemple, A subit ensuite une condensation pour revenir à l'état solide. Cette réaction théorique permet d'appliquer les formules de calcul des pressions à l'équilibre. L'auteur définit alors le taux absolu de décomposition comme (eq 1.73) :

$$J_B^i = \frac{\gamma M_B D_B}{zRT} \frac{\beta}{(p_B^{\text{ext}})^a} \exp \frac{\Delta_r S_T^0}{aR} \exp \left(-\frac{\Delta_r H_T^0}{aRT} \right) \quad (1.73)$$

Avec, J le taux absolu de vaporisation pour l'espèce B , a et b des coefficients stœchiométriques, H l'enthalpie de la réaction, S l'entropie, T la température, R la constante des gaz parfaits, M la masse molaire et D le coefficient de diffusion.

Si nous prenons l'égalité suivante (eq 1.74) :

$$A = \frac{\gamma M_B D_B}{zRT} \frac{\beta}{(p_B^{\text{ext}})^a} \exp \frac{\Delta_r S_T^0}{aR} \quad (1.74)$$

Nous retrouvons une forme proche de la forme de la loi d'Arrhenius. La démonstration de L'Vov s'appuie aussi sur une description microscopique des phénomènes, qu'il généralise par la suite. En ce sens, cette théorie se rapproche de ce que nous avons vu avec la TST.

Ces travaux présentent une méthode différente de ce qui a été vu jusqu'ici. L'Vov et Galwey présentent cette théorie comme étant une réponse aux défauts de l'explication microscopique du taux de réaction par la physique quantique et statistique. Toutefois, jusqu'à présent, cela n'a été appliqué et développé que pour des solides passant par une phase liquide puis une évaporation, ce qui n'est pas le cas dans les réactions de pyrolyse. Des travaux supplémentaires doivent donc être menés pour appliquer ces travaux à la décomposition thermique des solides.

Cependant, un aspect intéressant est que L'Vov utilise la théorie des tensions de vapeur pour parvenir à une loi cinétique de dégradation. Ainsi la question se pose de savoir s'il n'existe pas des phénomènes modélisés par cette approche et sur lesquels nous pourrions nous appuyer pour déterminer une loi cinétique. En ce sens, la loi de Clausius-Clapeyron pourrait être intéressante [Drysdale, 2004 ; Mackay, 2006] (eq 1.75) :

$$\frac{d(\ln P^S)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad (1.75)$$

Où P^S représente la pression de vapeur et $\Delta_{\text{vap}}H$ l'enthalpie de vaporisation.

L'équation précédente donne par intégration (eq 1.76):

$$\ln P^S = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + C \quad (1.76)$$

Finalement (eq 1.77):

$$P^S = A e^{-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT}} \quad (1.77)$$

La pression de vapeur représente un état d'équilibre entre deux phases. Si deux phases, solide et gaz sont considérées, alors la forme de la loi d'Arrhenius est retrouvée dans l'équation précédente. Toutefois, tout comme pour les équations d'Arrhenius et de Van'tHoff, se pose la question de savoir quelle interprétation physique est donnée au facteur pré-exponentiel. Pour

répondre à cette question, il faut retourner sur une approche quantique et statistique telle que celle développée par Laidler.

A ce jour, aucun travail allant dans ce sens n'a été identifié.

1.1.6. Choix d'une loi cinétique

Nous avons présenté au sein des paragraphes précédents les différentes approches identifiées au sein de la littérature afin de modéliser la cinétique de décomposition thermique des solides. Pour chacune de ces approches, nous avons défini leurs domaines d'applications, les hypothèses sur lesquelles elles reposent ainsi que leurs limites.

Il convient alors de faire une synthèse permettant de définir l'approche qui semble la plus adaptée.

L'étude bibliographique montre deux familles de possibilité pour la modélisation de la cinétique des réactions en phase condensée et en l'absence d'oxygène :

- La première est de décrire les phénomènes mis en jeu par l'intermédiaire de lois phénoménologiques, qui peuvent être :

- o polynomiales
- o basées sur la théorie de L'Vov ou de Clausius-Clapeyron

L'utilisation des polynômes génère des difficultés de justification physique ou chimique. Par conséquent, elle est contraire à la démarche adoptée dans ce mémoire et qui consiste à démontrer la capacité d'une loi à représenter la décomposition thermique d'un solide et de la justifier physiquement et chimiquement.

Parmi les lois phénoménologiques, existe la théorie de L'Vov ou d'autres possibilités d'interprétation par l'utilisation, par exemple, des travaux de Clausius-Clapeyron. Dans ces travaux, une forme proche de celle de la loi d'Arrhenius peut être trouvée.

- Une autre vision, qui part de l'échelle atomique, décrit les réactions microscopiques et macroscopiques. Cette possibilité peut être divisée en deux sous-approches :
 - o La première repose sur l'idée que nous devons encore diminuer notre échelle et étudier la cinétique à partir de l'échelle de la molécule et non plus à l'échelle d'une faible quantité de matière, vision microscopique (approche RMD).
 - o La seconde reprend l'hypothèse de l'universalité et s'appuie sur les théories développées à partir des années 1935, vision macroscopique (approche TST).

La première technique que nous avons étudiée est microscopique et représente les réactions qui ont réellement lieu dans le solide. En s'appuyant sur la mécanique quantique, les travaux réalisés par le NIST [Nyden, 1998] montrent que les réactions se produisant dans des polymères tels que le polyéthylène peuvent être modélisées. Ainsi, l'état vibratoire de la molécule est modélisé en fonction de l'énergie thermique et les ruptures de liaisons sont déduites à partir des simulations.

Cette méthode permet d'avoir une modélisation très précise des phénomènes qui surviennent lors de la dégradation des solides et non une modélisation globale. En ce sens, il semble préférable d'utiliser cette vision. L'inconvénient principal vient de la complexité des phénomènes mis en jeu lors de la dégradation des solides. Cette complexité rend impossible, pour le moment, toute modélisation de la dégradation des solides avec ce niveau de précision tout en prenant en compte l'ensemble de phénomènes chimiques et physiques. De plus, si à

l'avenir, des codes parviennent à ce degré de précision, ils seront beaucoup trop gourmands en temps de calcul. Ces constats montrent l'importance d'avoir une loi cinétique macroscopique représentant un ensemble de réactions. Cette nécessité de passage d'une échelle microscopique à une échelle macroscopique est à l'origine de la physique statistique. Cependant, la précision de la méthode microscopique permettra à l'avenir de vérifier l'adéquation entre les modèles à l'échelle microscopique et les modèles à l'échelle macroscopique. En ce sens, les travaux en RMD présentent un grand intérêt.

La deuxième approche consiste en l'utilisation d'une loi de variation de la vitesse de réaction, la plus utilisée actuellement pour la dégradation des solides étant celle d'Arrhenius. Toutefois cette loi est souvent le fait d'une application directe des théories cinétiques en phase gazeuse, ce qui rend très difficile sa justification pour les solides puisque les paramètres inconnus sont présentés sans que nous ne sachions réellement ce qu'ils représentent.

De plus, la loi d'Arrhenius présente une dépendance exponentielle entre la variation de la vitesse d'une réaction et la température. Si celle-ci est justifiée et démontrée dans les gaz, elle ne l'est pas pour les solides.

Se basant sur les principes d'universalité de la loi d'Arrhenius et sur une justification avec la théorie des états de transition, nous avons toutefois montré comment justifier cette forme de loi cinétique et la représentation de chacun des paramètres. Cette démonstration repose sur un ensemble d'hypothèses dont les principales sont :

1. Le système moléculaire qui a passé la barrière énergétique ne peut revenir en arrière et former à nouveau un réactif.
2. Il est possible de séparer le mouvement du système après réaction des autres mouvements associés au complexe activé. Dans un exemple où le système est une molécule quelconque et le complexe activé peut être un ion OH^- qui s'est séparé du système après craquage thermique.
3. Les réactions chimiques peuvent être traitées de façon satisfaisante en termes de mouvement classique après la barrière énergétique, les effets quantiques peuvent être ignorés.
4. La distribution énergétique dans le réactif (molécule) est en accord avec la distribution de Maxwell-Boltzmann.
5. Les paramètres inconnus sont des constantes (non fonction de la température).
6. Les variations d'enthalpie sont du même ordre de grandeur que les énergies d'activation.

Il est à noter que l'application de la loi d'Arrhenius ne peut se faire à l'échelle microscopique et n'est alors possible qu'en considérant des réactions apparentes. En effet, l'utilisation d'une cinétique intégrant une fonction de type loi d'Arrhenius représentant l'ensemble des réactions élémentaires est, tout comme l'approche microscopique, impossible à réaliser du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu. Ainsi, il est nécessaire de diminuer encore la précision de l'échelle et d'utiliser une approche macroscopique, encore plus globale. C'est l'approche par réactions apparentes, couplées à un mécanisme de dégradation.

Cette solution a été envisagée dans de nombreux travaux [Bustamante Valancia, 2009 ; Fateh, 2011 ; Camillo, 2013] et montre une bonne correspondance entre expérimentation et numérique. Néanmoins, la complexité des mécanismes et le nombre de paramètres inconnus obligent à utiliser des techniques d'optimisation qui rendent difficile le fait de conclure sur la pertinence du modèle d'un point de vue physique ou chimique. Le travail réalisé à Edinburg au sein de l'équipe du Pr Torero [Steinhaus, 2009 ; Ball, 2012] montre ces difficultés et nous y reviendrons dans la partie numérique de ce mémoire.

Il apparaît clairement que l'approche très détaillée à l'échelle microscopique est trop lourde à mettre en place. Beaucoup de travaux restent à réaliser pour une future application à la dégradation des solides. L'approche macroscopique est ainsi nécessaire.

Malgré toutes les réserves que nous pouvons émettre et toutes les hypothèses sur lesquelles cette application repose, la loi d'Arrhenius pour des réactions apparentes apparaît, à ce jour, comme la seule méthode de modélisation de la dégradation des solides que nous puissions argumenter avec des principes fondamentaux de la cinétique chimique. De plus, l'hypothèse d'universalité de la loi d'Arrhenius montre que, quelles que soient l'interprétation ou les théories utilisées, elle peut être utilisée.

Par contre, les visions microscopique et macroscopique ne sont pas antagonistes mais complémentaires. En effet, la vision macroscopique permet à la fois de valider notre modèle mais aussi de donner des possibilités de valeurs des paramètres cinétiques tandis que la vision microscopique permet d'appliquer les théories quantiques à des échelles plus grandes (échelle de la matière).

La différence entre le point de vue microscopique/macroscopique et phénoménologique porte surtout sur l'interprétation que nous allons donner aux paramètres cinétiques et en particulier à la signification du facteur pré-exponentiel A .

Dans la suite de mes travaux, la forme de la loi cinétique que nous utilisons intègre une loi de variation de la vitesse de forme Arrhenius. Trois aspects motivent ce choix :

- Nous voulons une interprétation stricte des paramètres cinétiques et nous voulons justifier physiquement la loi utilisée, ce qui élimine les formes polynomiales.
- Nous voulons que cette loi soit applicable à la pyrolyse des composées solides, ce qui élimine la théorie de L'Vov et la RMD.
- Nous faisons le choix d'une interprétation microscopique afin de comprendre finement les phénomènes mis en jeu, ce qui écarte les lois phénoménologiques de type Clausius-Clapeyron. Pour autant, ce point de vue reste très intéressant et doit faire l'objet de plus de recherche notamment sur d'autres formes de lois qui pourront être utilisées.

Ainsi, l'interprétation que nous ferons des paramètres cinétiques s'appuie sur la physique quantique et la physique statistique.

Les précédents paragraphes nous ont permis de définir une loi cinétique que nous allons pouvoir utiliser. Il est alors nécessaire de définir comment construire le mécanisme réactionnel de dégradation des solides, c'est-à-dire comment identifier les réactions mises en jeu.

1.1.7. Représentation de la masse lors de la dégradation

Le passage des réactions élémentaires à une réaction apparente impose d'avoir une description de l'évolution de la masse au cours du temps. Celle-ci, généralement faite par une fonction de conversion [Guillaume, 2013], doit représenter le comportement global du solide lors de la dégradation.

Dans cette partie du mémoire, nous allons définir comment est réalisée l'analogie avec les gaz, les limites de cette technique et nous établissons une méthode applicable à la dégradation des solides.

1.1.7.1. La cinétique dans les gaz

Comme pour les lois cinétiques, la modélisation des réactions en phase condensée résulte d'une application des techniques et des connaissances en phase gazeuse.

Dans les gaz, la vitesse des réactions chimiques dépend de la concentration de chacun des réactifs. La loi de vitesse qui représente la dépendance entre la vitesse et les concentrations des réactifs s'écrit [McQuarrie *et al*, 2012] (eq 1.78) :

$$\text{Vitesse} = k[A']^\alpha[B']^\beta \quad (1.78)$$

Avec A et B 2 réactifs, α et β les ordres de réaction partiels et k la constante de vitesse qui est représentée par une loi d'Arrhenius, conformément à la description que nous venons de réaliser dans la partie précédente.

Dans la partie gaz, un lien est établi entre la concentration des réactifs et la vitesse de réaction. En effet, si les réactions sont dépendantes de la probabilité de collision entre deux réactifs alors, à pression et à température constantes, le mélange idéal (mélange pour lequel les probabilités de réaction sont les plus fortes à une température et une pression fixées) est celui dont les concentrations sont conformes à la stœchiométrie.

Ainsi, si nous prenons une réaction d'ordre 1 décrivant la transformation suivante (eq 1.79) :



L'équation suivante est obtenue [McQuarrie *et al*, 2012] (1.80) :

$$\text{Vitesse} = -\frac{\Delta[A']}{\Delta t} = k[A']^\alpha[B']^\beta \quad (1.80)$$

Dans cette équation, notons la dépendance de la vitesse à la concentration des réactifs A' et B'.

1.1.7.2. Application à la cinétique dans les solides

Pour des réactions élémentaires, la partie probabiliste de la loi cinétique représente la probabilité qu'il y ait réaction dans les conditions données (par exemple la probabilité de rupture de liaison carbone/carbone). Cette première partie peut être couplée à un nombre d'entité N qui représente la quantité de réaction possible (dans l'exemple, quantité de liaison carbone/carbone). Mais, ce n'est pas le cas pour des réactions apparentes. Il convient alors de définir comment représenter la masse réactive.

Dans les solides, trois grands types d'approche existent : l'approche modélistique, l'approche iso-conversionnelle et l'approche à modèle imposé [Bustamante Valencia, 2009 ; Guillaume, 2013].

- L'approche isoconversionnelle a été créée par Kissinger en 1957 [Blaine et Kissinger, 2012] et améliorée par Friedman en 1963 [Atkins et Friedman, 2005]. Son intérêt est

qu'elle permet d'obtenir une évolution de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement de la réaction et ce, sans fixer au préalable un mécanisme réactionnel. Toutefois, elle est applicable seulement pour des schémas réactionnels à une seule étape ou alors avec des étapes distinctes les unes des autres. Elle ne sera donc pas présentée dans le détail, puisque mes travaux portent sur la modélisation de tous les types de solides et souvent, la dégradation thermique ne peut pas être décrite par des mécanismes à une seule étape. Le lecteur est invité pour plus d'information à se reporter aux références suivantes [Vyazovkin et Charles, 1998 ; Guillaume, 2013].

- L'approche modélistique consiste à sélectionner un modèle adapté aux comportements du matériau, dans une liste de modèles déterminés. Cette approche est, à l'origine, applicable seulement pour des mécanismes à une seule étape, mais elle a été ensuite améliorée pour aboutir à l'approche par modèle imposé. Ohlemiller a développé cette approche pour des mécanismes multi-étapes et ses travaux ont ensuite été apportés dans le domaine de l'incendie par Rein [Rein, 2005] et Lautenberger [Lautenberger, 2007], puis développés et améliorés conjointement par l'équipe et le LNE [Bustamante Valencia, 2009 ; Marquis, 2010 ; Fateh, 2011 ; Camillo, 2013]. Dans cette partie du rapport, nous allons aborder la partie fonction de conversion et dans la partie suivante, nous abordons les mécanismes réactionnels multi-étapes.

Dans ce cas, le modèle est imposé. Pour des réactions apparentes, la vitesse est décrite par la multiplication de la constante de vitesse k par une fonction de conversion $f(\alpha)$ [Guillaume, 2013], dans laquelle α représente le coefficient de conversion et est défini comme [Lautenberger, 2007] (1.81) :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (1.81)$$

Avec m_0 la masse initiale, m_f la masse finale et m_t la masse à l'instant t . Les masses sont celles des espèces intermédiaires.

Cette forme de α est souvent employée sans que nous puissions savoir d'où elle provient ni sur quelles hypothèses elle a été définie. Sestak et Berggren décrivent en 1971 [Sestak et Berggren, 1971] une fonction α comme (eq 1.82) :

$$\alpha = \frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0} \quad (1.82)$$

Avec V la masse.

D'après les auteurs, le problème est de savoir quelle forme de α peut représenter l'état du système étudié. Ainsi, la forme précédente n'est en fait qu'une méthode thermoanalytique basique de représentation [Sestak et Berggren, 1971]. Dans l'équation 1.78, la conversion des réactifs en produits est représentée par les concentrations mais, dans un solide, l'utilisation des concentrations n'a pas de sens. Pour cette raison, la fonction α a été déterminée. α est un terme adimensionné appelé degrés de conversion. C'est par conséquent, là aussi, une volonté de transposer les méthodes en phase gazeuse qui a conduit à définir ce degré de conversion.

Ensuite, dans les techniques actuelles, à α correspond une fonction $f(\alpha)$ (fonction de conversion) qui représente « un modèle hypothétique de mécanisme de réaction » [Sestak et Berggren, 1971].

L'enjeu des études est de choisir la fonction de conversion applicable dans le cas particulier étudié. Une liste importante de fonction de conversion existe, les plus courantes étant résumées dans le tableau 1.1 [Dickinson(a) et Heal, 2009 ; Dickinson(b) et Heal, 2009] :

No.	Code	$g(\alpha)$	$F(\alpha)$	Name of equation
Diffusion equations				
1	D1	α^2	$1/(2\alpha)$	One dimension (parabolic)
2	D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$-1/\ln(1-\alpha)$	Two dimension (Valensi-Barrer)
3	D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$1.5(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Three dimension (Jander)
4	D4	$[1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}]$	$1.5/[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	(Ginstling-Brounshtein)
5	D5	$[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^2$	$1.5(1-\alpha)^{4/3}/[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]$	(Zhuravlev)
6	D6	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$1.5(1+\alpha)^{2/3}/[(1+\alpha)^{1/3}-1]$	(Anti-Jander)
7	D7	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = \log(t)$	$\{1.5(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]\}/t$	(Kroger-Ziegler)
8	D8	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$	$(1-\alpha)^{1/2}/[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	Two dimension (Jander)
9	D9	$[(1+\alpha)^{1/2}-1]^2$	$(1+\alpha)^{1/2}/[(1+\alpha)^{1/2}-1]$	Two dimension (Anti-Jander)
10	D10	$[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]$	$3(1-\alpha)^{4/3}$	Interfacial transfer
11	D11	$1/(1-\alpha)^{1/3}-1+1/3\ln(1-\alpha)$	$3/[(1-\alpha)^{-4/3}-(1-\alpha)^{-1}]$	Transfer and diffusion
12	D12	$1/5(1-\alpha)^{-5/3}-1/4(1-\alpha)^{-4/3}+1/20$	$3/[(1-\alpha)^{-8/3}-(1-\alpha)^{-7/3}]$	Two direction diffusion
Avrami-Erofeev (JMA) nucleation and growth				
13	A1	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	(Avrami-Erofeev)
14	A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	(Avrami-Erofeev)
15	A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	(Avrami-Erofeev)
16	A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$4/3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$	(Avrami-Erofeev)
17	A5	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	(Avrami-Erofeev)
Order/interface				
18	F0	α	Constant	Zero order
19	F1	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$	1st order
20	F2	$1/(1-\alpha)-1$	$(1-\alpha)^2$	2nd order
21	R2	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	$2(1-\alpha)^{1/2}$	Contracting area
22	R3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	Contracting volume
23	R4	$[1-(1-\alpha)^{2/3}]$	$3/2(1-\alpha)^{1/3}$	Contracting interface
Power/exponential				
24	P2	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$	Power law (half)
25	P3	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$	Power law (third)
26	P4	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$	Power law (quarter)
27	E1	$\ln(\alpha)$	α	Exponential

Tableau 1.1 : Les fonctions de conversion [Dickinson(b) et Heal, 2009]

Dans ce tableau, est présentée la fonction $g(\alpha)$ qui est définie comme [Bustamante Valencia, 2009] (eq 1.83) :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha \quad (1.83)$$

Ainsi, d'après Brown [Brown, 1988] deux types d'approche peuvent être utilisées pour construire le modèle de dégradation thermique des solides.

- La méthode différentielle, dans laquelle est utilisée la fonction $f(\alpha)$.
- La méthode intégrale, dans laquelle est utilisée la fonction $g(\alpha)$.

Si la forme $g(\alpha)$ est couramment rencontrée, dans les travaux concernant la dégradation des solides, c'est la forme $f(\alpha)$ qui est la plus utilisée.

Sestak et Berggen [Sestak et Berggen, 1971] ont travaillé sur un système d'équations qui permet de prendre en compte plusieurs aspects de la dégradation. Ces travaux sont peu utilisés pour le moment dans le domaine de l'incendie, pourtant ils présentent l'avantage d'avoir des modèles différents selon le type de réaction. En effet, ces auteurs groupent les types de modèles de réactions en trois catégories :

- Le modèle de décélération où le taux de réaction est maximum au départ et diminue progressivement (eq 1.84) :

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (1.84)$$

- Le modèle d'autocatalyse où le taux de réaction est maximum aux valeurs intermédiaires (eq 1.85) :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^n \quad (1.85)$$

- Le modèle d'accélération où le taux maximum de réaction est en fin de processus (eq 1.86) :

$$f(\alpha) = n\alpha^{(1-\frac{1}{\alpha})} \quad (1.86)$$

La figure suivante présente les différents modèles de réaction présentés ci-dessus [Guillaume, 2013].

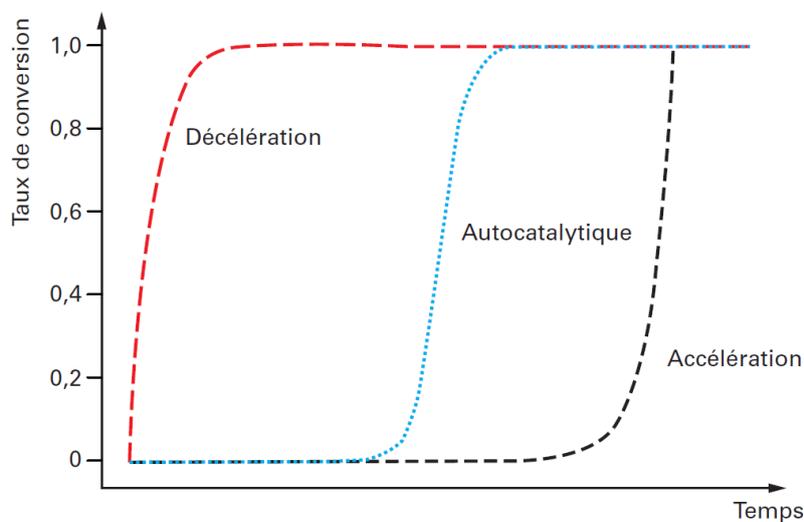


Figure 1.17 : Les différents modèles de réaction [Guillaume, 2013].

La figure 1.17 présente les trois grandes catégories des modèles de réaction. Elles sont représentées par les équations 1.84, 1.85 et 1.86, mais toutes les équations du tableau 1.1 peuvent être réparties au sein de ces trois catégories.

Si nos réactions suivent ces trois types de cinétique, alors la réaction suivante peut être considérée (eq 1.87) :

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (1.87)$$

Dans cette équation, les exposants représentent la contribution de chaque partie de l'équation dans la fonction $f(\alpha)$. Au sein de cette approche, présentée par Sestak et Berggren, l'interprétation de « n » est particulièrement intéressante pour la suite de mes travaux. En effet, dans la plupart des études, le coefficient « n » est présenté comme étant l'ordre de la réaction [Guillaume, 2013] et peut être interprété comme étant un moyen de représenter l'influence de chaque masse sur le modèle global. Toutefois, le sens accordé aux ordres de réaction dans les solides n'est pas clairement défini. Par contre, le principe d'influence de chaque masse est intéressant et nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Les fonctions de conversion sont aussi des applications de pratiques réalisées pour la phase gazeuse [Guillaume, 2013]. Ainsi, Sestak et Breggren [Sestak et Breggren, 1971] précisent bien que leurs travaux sont des applications très simplifiées de la cinétique en phase homogène.

En effet, ces fonctions de conversion sont créées afin de représenter un hypothétique mécanisme de réaction. Pourtant, le passage de réactions élémentaires à une réaction apparente conduit au besoin d'une fonction qui puisse représenter le comportement de la masse lors de la dégradation.

Des travaux complémentaires restent à réaliser afin de préciser les comportements et la capacité de ces fonctions à les représenter. De plus, une liste complète doit être établie afin d'aider à déterminer le type de fonction qui peut être associé au type de dégradation. Dans un premier temps et avant que ces travaux ne puissent être réalisés, nous utilisons les fonctions du tableau 1.1.

Elles représentent un pseudo-mécanisme de comportement de la masse, mais ne doivent en aucun cas être confondues avec le mécanisme de dégradation du solide. En effet, ces pseudo-mécanismes ne doivent pas pallier à des erreurs ou des omissions lors de la construction du mécanisme cinétique. Afin d'éviter ce type de problème, il faut dans un premier temps déterminer le mécanisme global de dégradation du solide étudié et ensuite, établir la loi cinétique utilisée pour chacune des réactions apparentes identifiées.

Aujourd'hui, le modèle de fonction de conversion le plus utilisé est défini équation 1.84 [Lautenberger, 2007]. En effectuant le changement de variable de l'équation 1.84, nous obtenons (eq 1.88) :

$$f(m) = \left(\frac{m - m_f}{m_0 - m_f} \right)^n \quad (1.88)$$

Rappelons que du fait de la complexité des réactions dans les solides, nous travaillons sur la conservation de la masse. Pour cette raison, α représente la masse m de la réaction dans l'équation précédente. Si nous considérons que le matériau ne produit pas de résidu, alors $m_f = 0$ et (eq 1.89) :

$$f(m) = \left(\frac{m}{m_0} \right)^n \quad (1.89)$$

Cependant, dans notre modèle, c'est la représentation de la masse de l'espèce qui réagit qui est intéressant. Ainsi, nous pouvons prendre $\alpha = m$ avec alpha représentant la quantité de matière réactive de l'espèce intermédiaire dans la réaction.

La fonction de conversion la plus courante est la suivante (eq 1.90) :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (1.90)$$

Or, ici aussi, cette fonction est en fait une version extrêmement simplifiée de fonctions de conversion utilisées dans la cinétique en phase gazeuse [Flynn et Wall, 1966 ; Sestak et Breggren, 1971].

La fonction de conversion conduit à normaliser la masse par la masse initiale. De plus, dans beaucoup d'études [Torero, 2012] utilisant les travaux de Lautenberger [Lautenberger, 2007] sur les méthodes d'optimisation, c'est la forme où $m_f = 0$ qui est choisie, y compris lorsque la dégradation produit du résidu, ce qui est contraire à la définition du facteur de conversion.

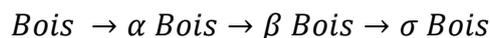
À travers cette étude, nous voyons que plusieurs problèmes se posent. Ils peuvent être résumés ainsi :

- 1) Les modèles de fonction de conversion sont des applications des équations utilisées en cinétique chimique gazeuse alors que nous travaillons sur la conservation de la masse en phase condensée.
- 2) Le fait que la masse soit normalisée force à prendre en compte les conditions initiales dans le calcul de la vitesse de réaction.

Au regard de ces deux problèmes, des études plus approfondies de la fonction de représentation de la masse doivent être réalisées. En effet, pour justifier les modèles cinétiques avec la physique et la chimie de la dégradation, il faut être précis sur ce modèle et sur le mécanisme global. Ensuite, la masse est normalisée dans la plupart des études [Lautenberger, 2007 ; Bustamante Valencia, 2009 ; Fateh, 2011] du fait de l'utilisation du facteur de conversion α . Or, rien oblige à l'utilisation d'une masse normalisée, au contraire, c'est la vitesse à laquelle toute la masse d'un volume de contrôle se dégrade qui est intéressante. Toutefois, par simplification et pour des besoins de comparaison d'essais, il est effectivement plus pratique de normaliser la masse à 1. Ainsi, dans les futurs travaux de ce mémoire nous utilisons une masse de 1 mais ce n'est pas une contrainte du modèle.

Dans la suite de ces travaux, le modèle utilisé est celui le plus couramment rencontré, soit $f(m) = m^n$. Afin de montrer l'intérêt de l'utilisation d'un pseudo-mécanisme pour représenter la masse, prenons l'exemple d'un mécanisme de dégradation du bois. L'objectif de ce travail n'est pas de travailler sur les résultats expérimentaux ou sur le mécanisme en tant que tel mais sur la loi cinétique. Pour cela, je vais m'appuyer sur les travaux de Fateh [Fateh, 2011] et appliquer son mécanisme de dégradation du bois pour modéliser la dégradation du sapin lors d'essais en ATG.

Le mécanisme proposé par Fateh [Fateh, 2011] pour la dégradation du bois sous atmosphère inerte est le suivant :



Avec ce mécanisme et en prenant $f(m) = m^n$, les résultats de simulation donnent :

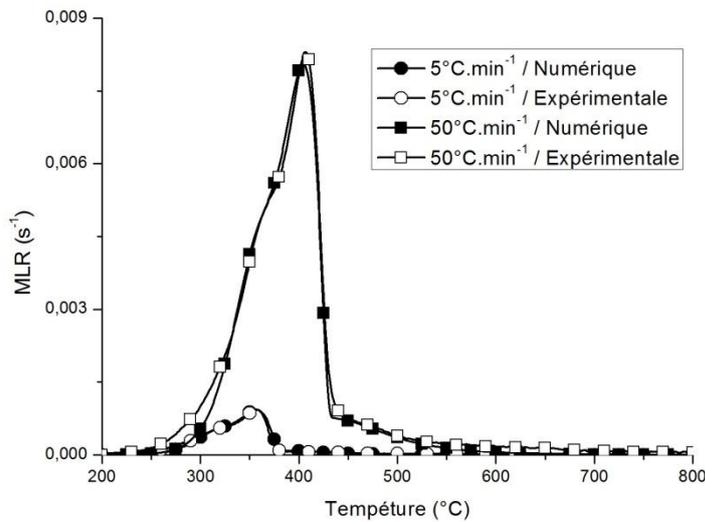


Figure 1.18 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques lors de la dégradation du bois

La figure 1.18 montre une très bonne correspondance entre les courbes numériques obtenues avec un pseudo-mécanisme simplifié et les courbes expérimentales. La figure 1.19 trace les mêmes données mais en utilisant simplement $f(\alpha) = (1 - \alpha)$.

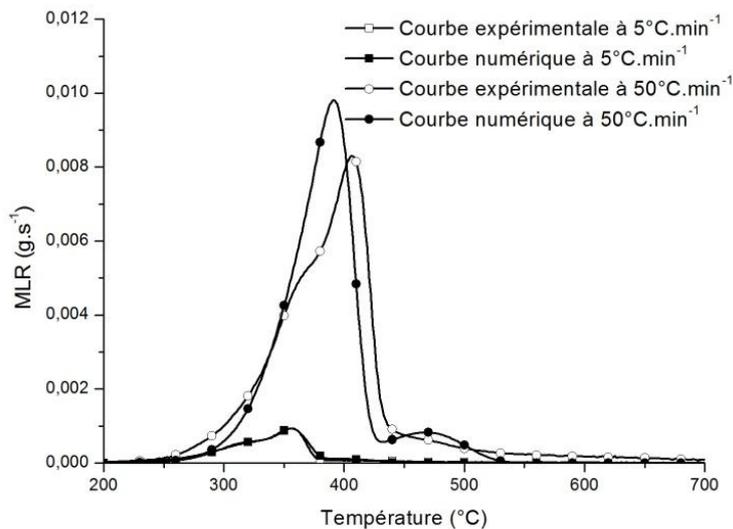


Figure 1.19 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de la dégradation du bois sans pseudo-mécanisme

Les résultats de la figure 1.19 montrent une bonne correspondance entre les courbes numériques et expérimentales à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et à $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Par rapport aux résultats de la figure 1.18, seule la chute brutale du deuxième pic est moins bien représentée dans le cas sans pseudo-mécanisme. Cet aspect sera étudié plus en détail dans la partie analyse de sensibilité où nous verrons le rôle de n . Ainsi, nous utiliserons les formes d'équation $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ et $f(\alpha) = (1 - \alpha)$.

La différence la plus importante vient d'une dérive progressive de notre modèle sans pseudo-mécanisme lorsque la rampe de température augmente. En effet, sur la figure 1.18 nous

observons que le modèle conserve sa capacité à représenter la courbe expérimentale avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.

Ces deux figures illustrent l'importance d'utiliser un pseudo-mécanisme dans la loi cinétique représentant des réactions apparentes. Dans le cas contraire (sans pseudo-mécanisme), le modèle n'est plus en mesure de représenter les évolutions de courbe. Ces pseudo-mécanismes représentent ainsi bien l'évolution globale des réactions élémentaires en fonction du temps qui leur est accordé pour se réaliser.

Par contre, si nous incluons un pseudo mécanisme, nous agissons aussi sur les valeurs des paramètres cinétiques. Par conséquent, il convient d'être très vigilant sur la justification de ces pseudo-mécanismes.

Les travaux qui ont été réalisés jusqu'à présent représentent la dégradation d'un solide sous l'effet de l'augmentation de sa température. En effet, les réactions se produisent en milieu inerte, sans influence de l'oxygène. Par conséquent, ce qui a été décrit dans les paragraphes précédents sur les fonctions de conversion est valable pour les réactions en milieu inerte, mais pas forcément pour les réactions sous influence de l'oxygène de type combustion.

Nous avons maintenant une fonction complète constituée d'une loi cinétique et de la représentation de la quantité de matière mise en jeu. Dans la partie suivante, nous étudions le fonctionnement du modèle choisi.

1.1.8. Le modèle cinétique

Nous avons dans un premier temps travaillé sur la loi de variation de la vitesse de la réaction et dans un second temps sur la fonction de conversion. Dans cette partie du mémoire, nous choisissons le modèle final de dégradation des solides et nous étudions son fonctionnement.

1.1.8.1. Choix d'un modèle

Nous avons vu comment justifier la loi de variation de la vitesse et nous avons confirmé que la forme de la loi d'Arrhenius pouvait, considérant les hypothèses et les limites établies, être utilisée pour représenter la décomposition thermique des solides. La forme suivante est retenue (eq 1.88) :

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.88)$$

Une forme simplifiée pour la seconde partie de la loi cinétique peut être utilisée (1.89) :

$$f(m) = m^n \quad (1.89)$$

Avec m la masse de solide réactive et « n » un degré de liberté supplémentaire nécessaire à la modélisation.

Pour la modélisation de la dégradation d'un solide, nous obtenons ainsi la loi cinétique suivante (eq 1.90) :

$$\dot{\omega} = k(T).f(m) = A.e^{-\frac{E_a}{RT}}.m^n \quad (1.90)$$

Cette équation représente une réaction apparente et est représentée classiquement par $\dot{\omega}$.

1.1.8.2. Étude du modèle choisi

Nous allons étudier comment sont représentées les probabilités de réaction ainsi que la masse perdue en fonction de la température. Cela permet de définir comment le modèle représente les phénomènes physiques de dégradation des solides.

Repardons de l'équation 1.90 précédente. Galwey [Galwey, 1994] montre que la gamme des valeurs est comprise entre 10^6 et 10^{13} s^{-1} pour A et entre 100 et 250 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour E_a .

La figure 1.20 représente l'évolution de $k(T)$ en fonction de la température, pour des valeurs arbitraires : $A=10^{11} \text{ s}^{-1}$; $E_a=148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $n=1$. La vitesse de chauffage est de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

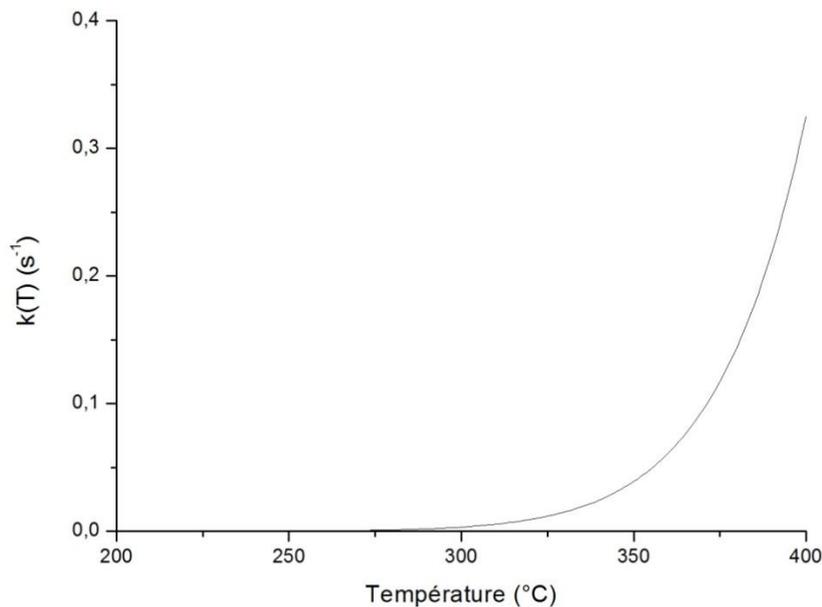


Figure 1.20 : Exemple d'évolution $k(T)$ en fonction de la température.

La dépendance exponentielle entre la loi de variation de la vitesse et la température est clairement identifiée sur cette figure. La courbe représente l'augmentation des réactions de craquage aboutissant à la production de gaz à cause de l'énergie de vibration à l'intérieur de la matrice solide (attention aux hypothèses liées au développement de cette équation).

La figure 1.21 représente la fonction de conversion $f(m)$ pour de mêmes valeurs de paramètres.

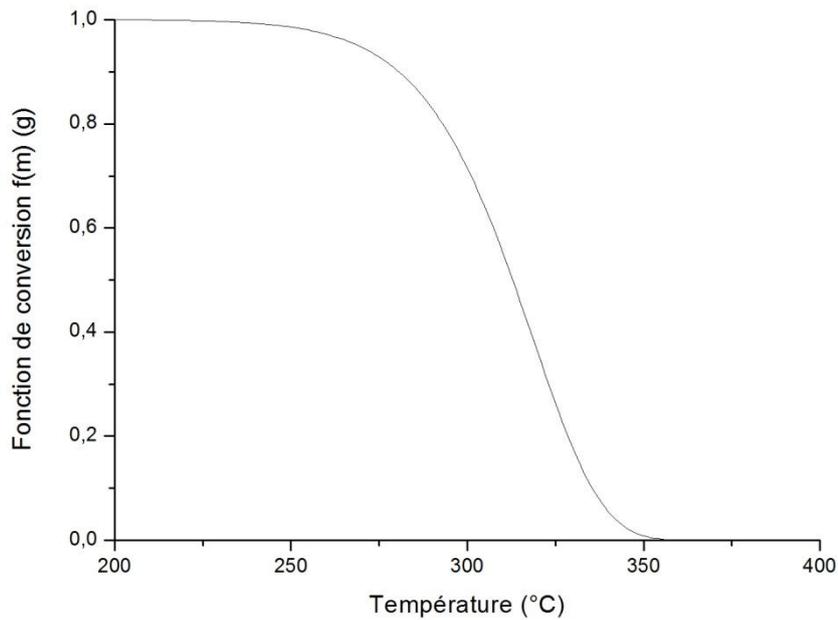


Figure 1.21: Exemple d'évolution de la fonction de conversion en fonction de la température.

La fonction de conversion représente la masse réactive restante et son comportement pendant la dégradation. Sur cette figure, la masse est de 1, car lors du traitement des résultats expérimentaux, la masse est normalisée à 1.

Sur la figure 1.22, la cinétique d'une réaction est obtenue par multiplication de la constante de réaction avec la fonction de conversion.

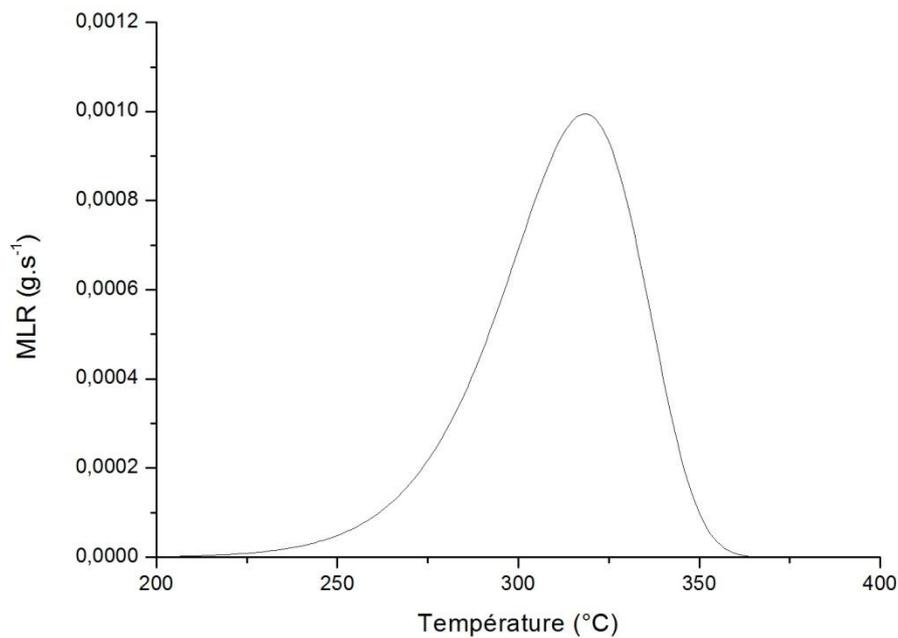


Figure 1.22: Exemple d'évolution de la cinétique d'une réaction obtenue avec le modèle en fonction de la température.

Ce résultat est obtenu pour une réaction apparente et sans production de résidu. La correspondance entre une dégradation réelle d'un solide et ce modèle est réalisée à la fin de cette partie en intégrant les travaux sur les mécanismes réactionnels.

Cette équation est prévue pour fonctionner avec plusieurs vitesses de chauffage et la figure 1.23 suivante montre ces résultats.

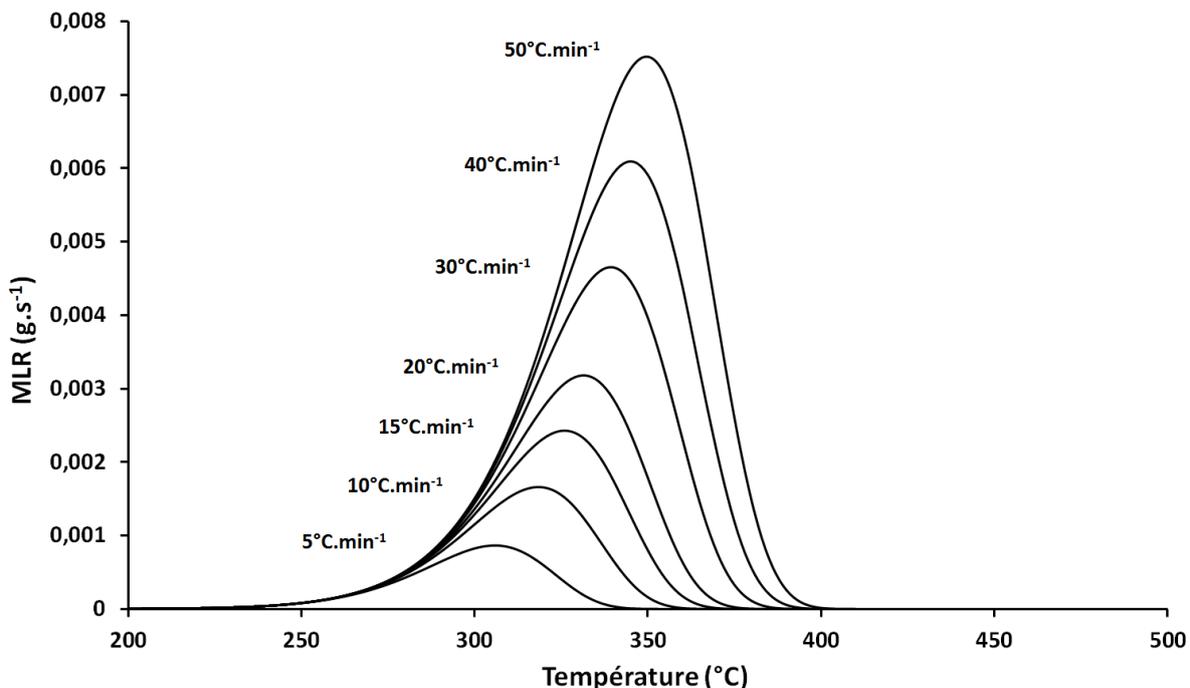


Figure 1.23 : Calcul de la cinétique d'une réaction pour plusieurs vitesses de chauffage en fonction de la température.

La figure 1.23 montre les courbes des cinétiques de réactions calculées avec des vitesses de chauffage de 5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50°C.min⁻¹. Sur cette figure, il y a un décalage important vers les plus fortes températures en fonction de l'augmentation des vitesses de chauffage.

Afin d'expliquer ce phénomène, il faut repartir de l'analyse la figure 1.16. La loi cinétique comprenant une loi de variation de la vitesse de forme Arrhenius prévoit que dans les pas de température dT, la perte de masse se poursuit. Ainsi, plus le temps de séjour d'une espèce à une température est grand et plus cette espèce perd de la masse à cette température. Par conséquent, la masse étant plus dégradée aux faibles températures, pour des faibles vitesses de chauffage, plus un décalage des pics se forme.

De plus, l'intégrale de ces courbes n'a pas les mêmes valeurs alors que la masse initiale est la même. En fait, la figure 1.23 présente les courbes de perte de masse dans une seule dimension, la température, alors qu'en réalité, ces courbes dépendent aussi du temps. Ainsi, si dans le même temps, l'augmentation de température est plus rapide, la cinétique de la réaction est plus importante.

Les courbes de la figure 1.24 représentent alors l'évolution de la cinétique de la réaction pour différentes vitesses de chauffage, mais en fonction du temps.

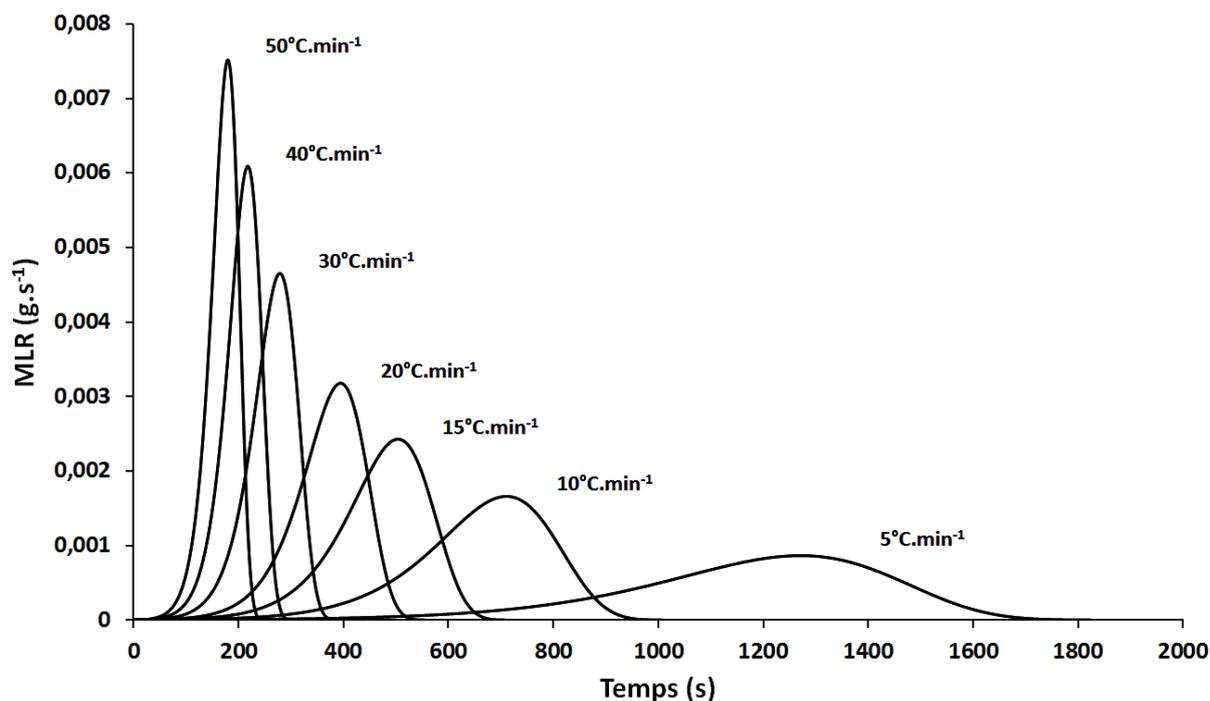


Figure 1.24 : Calcul de vitesse de perte de masse pour plusieurs vitesses de chauffage en fonction du temps.

Sur cette figure, les valeurs des intégrales de chaque courbe donnent la valeur initiale de la masse multipliée par le coefficient stœchiométrique. Ce calcul permet de vérifier que des erreurs n'ont pas été commises dans notre modèle.

Maintenant que nous avons une loi cinétique représentant une réaction apparente, nous avons besoin d'un mécanisme réactionnel pour modéliser la dégradation d'un solide entier. Sa définition est l'enjeu du paragraphe suivant.

1.2. Les mécanismes réactionnels

La complexité et le nombre des réactions rendent la construction d'un mécanisme réactionnel représentant chacune des réactions élémentaires impossible. Pour cela, nous utilisons des réactions apparentes regroupant un ensemble de réactions élémentaires. Nous allons définir maintenant comment construire ces mécanismes, malgré la complexité de la dégradation des solides.

1.2.1. Modélisation des réactions

Une dégradation massique classique à une seule réaction est définie par le schéma suivant :

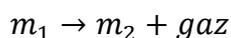


Figure 1.25 : schéma réactionnel classique à une étape.

Dans ce schéma réactionnel, $m_2 = \nu m_1$, avec ν le « coefficient stœchiométrique ». Cette transformation est modélisée avec une loi de type Arrhenius comportant trois inconnues, auxquelles s'ajoute le coefficient stœchiométrique de la réaction, lui aussi inconnu.

Dans un mécanisme complexe, de deux étapes ou plus, les réactions s'enchainent. Cet enchainement de réactions peut être découpé en quatre possibilités :

- Réactions consécutives : ce sont des réactions qui viennent l'une après l'autre dans un schéma linéaire. Elles permettent de modéliser un état intermédiaire de la matière après transformation. Dans ce type de mécanisme, la masse finale est la masse initiale ayant subi une ou plusieurs transformations, avec ou sans perte de masse (perte de masse dans le solide c'est-à-dire transformation en gaz). Le schéma ci-dessous montre un exemple de réactions consécutives :



Figure 1.26 : Schéma réactionnel à deux étapes consécutives.

Avec m la masse, i pour initiale, int pour intermédiaire et f pour finale.

Ainsi, la masse initiale va être transférée pour créer de la masse intermédiaire qui elle-même va être transférée pour créer la masse finale.

- Réactions en parallèles : ce sont des réactions indépendantes l'une de l'autre, qui peuvent se produire en même temps ou à des moments différents. Ces réactions ont chacune une espèce initiale propre. Ce type de réactions est utilisé quand des transformations n'ont pas de lien direct. Voici un exemple de réactions en parallèles :

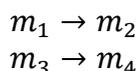


Figure 1.27 : Schéma réactionnel à deux étapes en parallèle.

- Réactions de séparation : ce sont des réactions liées par l'espèce initiale. La transformation d'un solide peut se faire avec deux réactions différentes (dont les paramètres cinétiques et stœchiométriques sont différents) et aboutir à la formation de deux espèces différentes. Ces réactions sont complexes à modéliser, car une réaction peut prendre le pas sur l'autre en consommant toute la masse réactive. Voici un exemple de réactions de séparation :

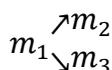


Figure 1.28 : Schéma réactionnel à deux étapes de séparation.

- Réactions de fusion : ce sont des réactions avec une même espèce finale. Lors des réactions dans un solide, deux espèces peuvent, en interactions, former une même troisième espèce. Nous avons vu précédemment que les réactions de réticulations peuvent former des liaisons entre deux polymères différents et ainsi produire une nouvelle masse. Existente aussi les réactions physiques de liquéfaction qui peuvent mélanger deux produits issus de deux espèces différentes. C'est notamment ce type de réaction qui permettent de modéliser des interactions lors de transformations des différents constituants dans un solide. Voici un exemple de réactions de fusion :

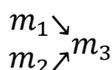


Figure 1.29 : Schéma réactionnel à deux étapes de fusion.

L'utilisation d'une catégorie ou d'une autre doit être justifiée lors de la création d'un mécanisme réactionnel entier.

1.2.2. Les types d'approche

La complexité et le nombre des réactions obligent à utiliser des réactions apparentes comprises dans un mécanisme réactionnel représentant la dégradation du solide. Nous allons alors déterminer les possibilités que nous avons pour créer ces mécanismes réactionnels, l'objectif principal étant de justifier notre démarche au regard de la physique de dégradation des solides.

Dans la littérature, les mécanismes réactionnels (ou schéma réactionnel) peuvent se décomposer en trois grandes catégories :

- Approche LPA : c'est l'approche dite paramagnétique intégrée (LPA – Lumped Parameter Approach) [Guillaume, 2013]. Elle considère le matériau comme un ensemble homogène et il faut déterminer les grandes phases lors de la dégradation du solide. Par exemple : transition goudrons-charbon, deux états d'un polyester insaturé lors de sa dégradation [Marquis, 2011]. La figure suivante donne un exemple d'approche LPA.

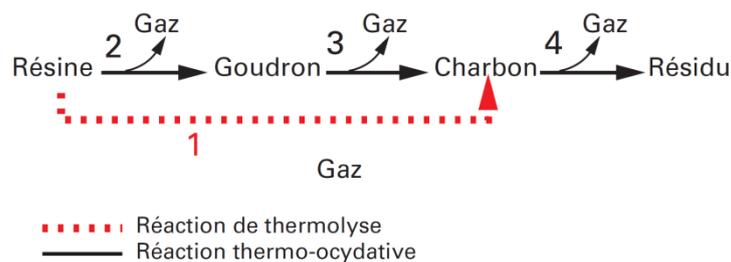


Figure 1.30 : Schéma réactionnel de décomposition thermique d'un polyester insaturé par l'approche LPA [Guillaume, 2013].

- Approche globale : dans la suite de ce mémoire, je l'appellerai « approche par constituants » pour éviter toute confusion avec l'approche mixte que je vais définir ensuite et qui est aussi une approche globale. Cette approche consiste à étudier chacun des constituants du solide et d'identifier indépendamment leur contribution dans la dégradation globale. Cette approche fait l'hypothèse de l'additivité des dégradations c'est-à-dire, que la somme des dégradations de chacun des constituants du matériau indépendamment donne le même résultat que la dégradation du solide entier. La figure suivante donne un exemple d'approche par constituants pour le bois [Di Blasi, 1993]

$$\text{BIOMASS} = \alpha \text{ CELLULOSE} + \beta \text{ LIGNIN} + \gamma \text{ HEMICELLULOSE}$$

Figure 1.31 : Représentation de la dégradation du bois par une approche globale [Di Blasi, 1993].

- Approche par groupements fonctionnels : cette approche est « adaptée aux produits dont les fragmentations sont exclusives et bien connues » [Guillaume, 2013]. De ce fait, je n'ai pas utilisé cette approche.

Ces trois grandes catégories sont celles utilisées actuellement [Guillaume, 2013]. L'approche LPA est intéressante, car elle est très simplifiée et dans certains cas elle permet d'obtenir une représentation suffisante de la dégradation d'un solide. Par contre, du fait d'une simplification très importante, beaucoup d'informations sur les réactions qui se produisent lors de la dégradation des solides sont perdues. De plus, la complexité de la dégradation de certains matériaux comme le bois ne peut pas être représentée par des approches simplifiées. Par conséquent, il peut être nécessaire d'adopter une approche plus détaillée comme l'approche globale.

Celle-ci est une approche analytique qui considère chacun des constituants indépendamment et fait l'hypothèse de l'additivité. Le problème de cette approche est qu'elle ne peut pas prendre en compte le cas où les constituants sont en interaction lors de la dégradation. En effet, dans un solide, les constituants de la matière sont compris dans une matrice et lors de la dégradation, des influences peuvent survenir. Ces influences sont invisibles avec l'approche par constituant.

Cette approche reste cependant très intéressante dans le sens où il est possible de déterminer très précisément le rôle de chacun des constituants. Par contre, à cette approche analytique, il est nécessaire d'ajouter une approche systémique (globale) dont le rôle va être d'étudier les interactions entre les constituants. Ainsi, nous avons une première partie par constituant qui, avec une grande précision, étudie la dégradation de chacun des constituants et ensuite nous avons une partie systémique qui identifie chacune des interactions possibles afin d'obtenir la dégradation complète du solide. J'appellerai ce couplage entre approches analytique et systémique « approche mixte ». Nous voyons dans la troisième partie de ce mémoire comment nous pouvons appliquer cette approche mixte à des matériaux complexes comme le bois.

1.2.3. Modélisation d'un mécanisme

Les types de réaction et les types d'approche qu'il est possible d'utiliser pour représenter la dégradation d'un solide étant définis, il convient de déterminer comment les modéliser.

Pour cela, la figure 1.32 montre un mécanisme fictif de dégradation d'un solide :

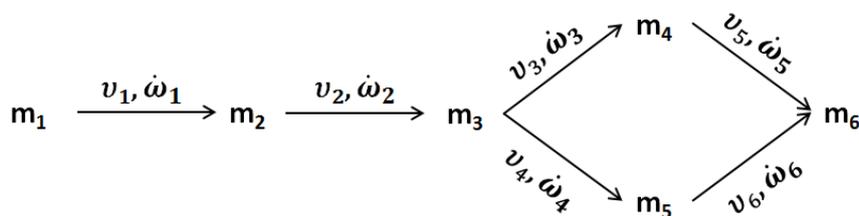


Figure 1.32 : Mécanisme fictif de dégradation d'un solide

Les variations massiques d'une espèce dans un mécanisme de ce type, peuvent être modélisées en fonction de la production de masse (due à la réaction précédente) moins la vitesse de consommation (due aux réactions suivantes).

Ainsi, pour des réactions linéaires, nous avons (eq 1.94) :

$$\frac{dm_2}{dt} = v_1\dot{\omega}_1 - \dot{\omega}_2 \quad (1.94)$$

Dans cette équation (eq 1.94), l'évolution de la masse est égale à la masse produite par la réaction 1 moins la masse consommée par la réaction 2.

Pour des réactions de séparation :

$$\frac{dm_3}{dt} = v_2\dot{\omega}_2 - \dot{\omega}_3 - \dot{\omega}_4 \quad (1.95)$$

Dans cette équation (eq 1.95), l'évolution de la masse est égale à la masse produite par la réaction 2 moins la masse consommée par les deux réactions 3 et 4.

Pour des réactions de fusion (eq 1.96) :

$$\frac{dm_6}{dt} = v_5\dot{\omega}_5 + v_6\dot{\omega}_6 \quad (1.96)$$

Dans cette réaction, les deux réactions produisent la masse m_6 .

Dans les équations 1.94, 1.95 et 1.96, $\dot{\omega}_i$ représente le taux de réaction, c'est-à-dire la vitesse de transformation d'une masse i et v_i représente le pourcentage de la masse réactive i restant sous forme solide ou liquide après réaction (coefficient stœchiométrique).

Finalement :

$$\frac{dm_t}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{dm_i}{dt} \quad (1.97)$$

Avec n le nombre de réactions.

Ainsi, chaque mécanisme a une équation globale qui lui est propre et le nombre d'inconnues qui composent cette équation globale est égale à $4n$, soit 4 par réaction.

Les mécanismes sont ainsi constitués de réactions apparentes qui doivent être déterminées tout comme les mécanismes pour représenter la dégradation d'un solide.

1.2.4. Création d'un mécanisme réactionnel

Dans une démarche de justification des valeurs des paramètres et de compréhension du modèle utilisé, la partie mécanisme est essentielle. Beaucoup de rigueur doit être apportée lors de la réalisation des modèles et du choix des réactions apparentes. C'est pourquoi, une interrogation importante est de savoir si le mécanisme proposé et déterminé est le bon. Définir si un modèle est « bon » doit commencer par définir les critères d'évaluation du modèle. A cette question des réponses, sont données en partie dans les paragraphes suivant et dans la partie III, application à la dégradation du bois.

Lors de la construction d'un mécanisme en phase gazeuse, comme, par exemple, le méthane avec l'oxygène, la démarche consiste à identifier toutes les réactions possibles et ensuite, par des méthodes chimiques et mathématiques, à réduire ces mécanismes afin de garder seulement les réactions influentes dans les conditions expérimentales testées.

Dans les solides, il nous est impossible de déterminer toutes les réactions pouvant se produire. Par conséquent, nous ne pouvons pas appliquer strictement la même démarche.

Les étapes suivantes, qui font partie de la démarche de compréhension de la dégradation d'un solide, découlent de tout le travail fondamental effectué dans les parties précédentes. Ces étapes sont décrites avec des actions ou des études à mener, mais la liste de ces étapes ou actions n'est pas exhaustive et dépend fortement du type de phénomène à caractériser.

La première étape consiste à trouver le maximum d'information concernant les matériaux, en dehors de toute dégradation thermique :

- Structure chimique : Les polymères présents, le taux de cristallinité, le type de liaison...
- Structure physique : Porosité, conductivité, capacité thermique, les changements de phase...

Cette première étape permet d'établir la situation initiale.

La deuxième étape consiste à trouver un maximum d'information sur le solide durant sa dégradation thermique. Les données qui vont suivre doivent être mesurées pour le solide entier et pour chacun de ses constituants indépendamment, pour différentes conditions. Cette étape comprend :

- Une étude de l'évolution de la masse et de la vitesse de perte de masse durant la dégradation en fonction du temps et de la température.
- Une étude des variations d'énergie durant la dégradation (énergie absorbée et libérée).
- Une étude des composés gazeux émis lors de la dégradation qui permet de mieux comprendre la chimie de la dégradation.
- Une étude des composés intermédiaires et des composés finaux du solide lors de sa dégradation.

A ces quatre premiers points s'ajoute une étude numérique de la dégradation en s'appuyant, par exemple, sur la dynamique moléculaire.

Les quatre points qui composent cette étape doivent être confrontés en étudiant, par exemple, les énergies pendant la dégradation et de manière couplée à la perte de masse. L'utilisation de tous ces points permet une meilleure identification des réactions apparentes et par conséquent, de réduire les incertitudes du modèle.

La troisième étape consiste à utiliser les données issues de l'expérience, afin de construire un modèle de dégradation représentant les phénomènes mis en jeu. Cette étape comprend la validation et la justification du modèle cinétique utilisé (partie développée précédemment). De plus, vient s'ajouter toute la construction du mécanisme réactionnel, qui est une partie complexe et essentielle des modèles de dégradation.

Les aspects pris en compte pour créer un mécanisme justifié physiquement à partir de réactions apparentes, sont très importants. Ceux-ci peuvent être (liste non exhaustive) :

- Les courbes de perte et de vitesse de perte de masse. Ces données sont nos références principales pour déterminer les réactions apparentes, car nous souhaitons les modéliser par la suite. Toutefois, ces analyses ne doivent pas être les seules si nous voulons justifier le mécanisme physiquement.

- Les températures de début, de fin et de pics de la dégradation globale du matériau ainsi que de chacun de ces constituants et pour chacune des réactions apparentes.
- Les courbes des énergies absorbées et libérées. Ces données permettent d'identifier des réactions apparentes ou de séparer des réactions apparentes alors que cela n'apparaît pas sur les courbes de perte de masse.
- Les gaz émis, car la production et le type d'espèces gazeuses émises dépendent directement du type de réaction donc du composé et de la cinétique de dégradation.

Nous réutilisons ces aspects dans la partie numérique, car toutes les informations sur la dégradation constituent des critères de validation des paramètres cinétiques.

La quatrième étape consiste à utiliser toutes les caractéristiques expérimentales et à les confronter avec les lois physiques et chimiques comprises dans les modèles, afin de :

- Vérifier l'adéquation des modèles avec les phénomènes réels.
- Caractériser ou valider des phénomènes qui ne sont pas accessibles par l'expérience.

Cette étape permet de vérifier la compréhension des phénomènes de dégradation et de vérifier la validité du modèle construit.

Que ce soit dans la deuxième ou dans la troisième étape, nous avons vu que différents facteurs sont à identifier. Cette identification se fait à partir :

- D'essais expérimentaux nécessaires.
- D'une étude bibliographique approfondie car souvent, les études expérimentales ne sont pas suffisantes afin d'obtenir toutes les informations.

Dans les cas où, malgré l'étude bibliographique et les expériences menées, des informations restent manquantes alors le mécanisme va comporter des incertitudes. Moins nous avons d'information pour le construire, plus le modèle est approximatif.

1.3. Conclusion partielle

La première partie de ce mémoire de thèse traite d'aspects fondamentaux de la dégradation des solides, par une brève description des réactions qui se produisent lors de la dégradation. Ensuite, nous avons étudié comment modéliser ces réactions, avec deux grandes approches :

- Une approche détaillée s'appuyant sur la physique quantique (approche microscopique) ou sur la physique quantique et la physique statistique (macroscopique).
- Une approche phénoménologique présentant une description globale du phénomène.

Dans le but de modéliser la dégradation des solides, l'approche qui ressort en particulier est celle d'une loi cinétique intégrant une variation de la vitesse de la forme de la loi d'Arrhenius. Bien que cette approche paraisse aujourd'hui la plus aboutie pour expliquer la cinétique des réactions, nombre de problèmes demeurent et beaucoup de questions restent sans réponse pour l'instant. Un travail reste à réaliser sur ces aspects fondamentaux, nécessitant une meilleure compréhension des phénomènes micro et macroscopiques. De plus, certaines techniques comme la RMD peuvent permettre d'apporter à l'avenir des réponses sur l'applicabilité de ces modèles cinétiques.

Ensuite, nous avons abordé la problématique des réactions apparentes et des mécanismes réactionnels qui sont déterminant par rapport à la cinétique de dégradation. Ils permettent de justifier physiquement ou chimiquement les modèles de dégradation des solides. Par contre, dans ces travaux de thèse et comme nous le verrons dans le chapitre application, j'ai travaillé

sur des mécanismes réactionnels dans des conditions anisothermes où l'évolution de la température suit une rampe linéaire. Ainsi, des études restent à réaliser que ce soit sur la forme de la loi d'Arrhenius, ou sur les pseudo-mécanismes de représentation du comportement de la masse ou encore sur les mécanismes réactionnels.

Le schéma suivant permet de faire un résumé de ce que nous avons vu dans cette première partie du mémoire. Il présente les lois que nous avons abordées ainsi qu'une brève description de la problématique associée. Les fonctions suivent un axe allant de l'approche la plus fine (microscopique) à la plus large (pour les grandes échelles).

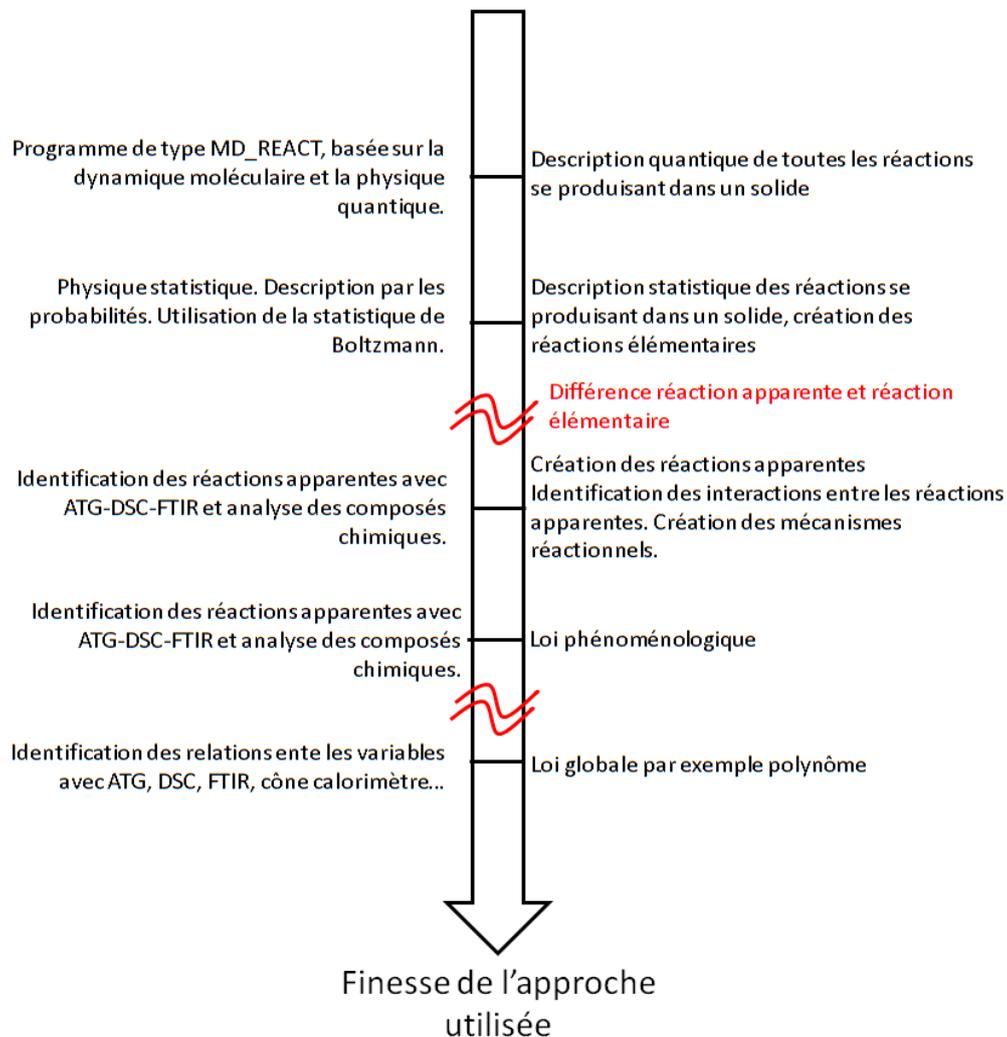


Figure 1.33 : Schéma des approches possibles de modélisation de la cinétique de dégradation des solides en fonction de la précision de ces approches.

La figure 1.33 montre que l'approche la plus précise est celle de la dynamique moléculaire. Toutefois, cette précision la rend très difficilement applicable dans les cas complexes de la dégradation des solides.

Ensuite, ne pouvant se servir des lois et des théories de type RMD, il est nécessaire d'utiliser des lois probabilistes pour représenter la physique de la dégradation des solides. La loi probabiliste qui est très utilisée dans le cas de réactions élémentaires en phase gazeuse est celle d'Arrhenius. Elle est applicable pour des réactions élémentaires dans les solides. Mais, tout comme la dynamique moléculaire est trop complexe à utiliser pour les solides,

l'utilisation de réactions élémentaires ne peut s'appliquer à notre problématique. En effet, le très grand nombre et la diversité du type de réactions rend impossible l'utilisation d'une vision microscopique.

Par conséquent, l'approche probabiliste doit être appliquée non plus seulement pour représenter un type de réaction élémentaire, mais pour tout un ensemble constituant une réaction apparente. Le passage de réactions élémentaires à des réactions apparentes nécessite d'utiliser à la fois une fonction de conversion (représentant un pseudo mécanisme de comportement de la masse d'une espèce) dans la loi cinétique et un mécanisme réactionnel. La fonction de conversion représente l'évolution des réactions élémentaires (donc de la masse d'une espèce) dans la réaction apparente tandis que le mécanisme représente l'articulation des réactions apparentes lors de la dégradation des solides. Ce niveau de finesse constitue le premier applicable à un modèle de dégradation d'un solide. Toutefois, sur des modélisations à très grande échelle, ce modèle peut être encore trop précis et donc, trop gourmand en temps de calculs.

Dans ce cas, des modèles de type global (forme polynomiale) peuvent être utilisés. Mais, il convient de vérifier que le modèle représente la dégradation comme propriété intrinsèque du solide. Par conséquent, le modèle est valable quelle que soit la situation dans laquelle la dégradation est réalisée.

Les modèles « globaux » de cinétique ne font pas partie des travaux sur lesquels j'ai travaillé. Cependant, une vision plus large peut présenter de nombreux intérêts (par exemple, réduction des temps de calcul) d'où l'importance de poursuivre les études et d'améliorer ces types de modèles, notamment, sur l'utilisation de lois polynomiales. Ainsi, il pourrait être intéressant de pouvoir coupler une approche « physique » telle que celle développée dans cette étude et une approche par modélisation globale telle que l'utilisation de polynômes afin de créer une technique robuste, facile à implémenter dans les codes de calculs et proche de la réalité de la dégradation des solides.

De plus, dans certaines conditions, il peut exister des simplifications des modèles. Tout ceci représente la physique et la chimie des réactions de dégradation du solide. Les méthodes que nous avons présentées permettent de représenter cette dégradation. Une bonne compréhension de ces mécanismes et de leur construction est nécessaire et doit être une condition *sinequanone* à toute étude intégrant la cinétique de dégradation des solides. Cependant, la dégradation des solides est la conséquence de phénomènes chimiques et de phénomènes thermiques (cf introduction). Or, dans les conditions sortant des limites dans lesquelles les études ont été réalisées, les mécanismes de dégradation thermique et les lois cinétiques associées peuvent être soit faux, soit leur emploi non-justifié. En effet, dans des conditions où l'apport énergétique est très important, la dégradation du solide sera pilotée quasiment entièrement par la thermique et la chimie pourra être considérée comme infiniment rapide. Dans ce cas, les mécanismes de réactions apparentes pourront être simplifiés en fonction des conditions de la dégradation.

Dans la suite des travaux présentés, nous nous plaçons dans le cas où la chimie n'est pas infiniment rapide. Par conséquent, nous pouvons utiliser des moyens expérimentaux de type analyse thermogravimétrique et des schémas complexes de cinétique chimique.

II. Aspects numériques

2.1.	METHODE DE RESOLUTION.....	77
2.1.1.	ANALYSE DES METHODES DE RESOLUTION ITERATIVE.....	77
2.1.2.	LES METHODES DE RESOLUTION ANALYTIQUE	83
2.1.3.	COMPARAISON DES TECHNIQUES ITERATIVES ET ANALYTIQUES.....	87
2.2.	LES ANALYSES DE SENSIBILITE.....	89
2.2.1.	METHODE D'ANALYSE DE SENSIBILITE	90
2.2.2.	ANALYSE PRELIMINAIRE	93
2.2.3.	ANALYSE DE SENSIBILITE GLOBALE DES PARAMETRES : MECANISME SIMPLIFIE.	94
2.2.4.	ANALYSE DE SENSIBILITE LOCALE DES PARAMETRES : MECANISME A UNE ETAPE	99
2.2.5.	ANALYSE DE SENSIBILITE LOCALE SPECIFIQUE AUX PARAMETRES A ET E_A	100
2.2.6.	ANALYSE DE SENSIBILITE APPLIQUEE AUX INCERTITUDES DES PARAMETRES	104
2.2.7.	DETERMINATION DE A ET E_A EN CONSIDERANT L'ANALYSE DE SENSIBILITE	106
2.2.8.	MODELE DE DEGRADATION DES SOLIDES	109
2.2.9.	ANALYSE DE SENSIBILITE GLOBALE POUR UN MECANISME MULTITAPE	110
2.3.	METHODE D'OPTIMISATION	112
2.3.1.	L'OPTIMISATION	112
2.3.2.	LES METHODES DIRECTES D'OPTIMISATION	118
2.3.3.	LA METAHEURISTIQUE POUR L'OPTIMISATION COMPLEXE	120
2.3.4.	ETUDE COMPARATIVE AG-PSO	126
2.3.5.	METHODE D'OPTIMISATION MULTICRITERE	128
2.4.	CONCLUSION PARTIELLE	129

2. Aspect numérique

Malgré des problèmes associés à l'application des différentes approches au domaine de la décomposition thermique des solides, une description microscopique des phénomènes physiques permet de justifier la loi cinétique que nous allons utiliser par la suite.

Dans cette partie du mémoire, nous allons développer trois points importants concernant l'application du modèle numérique de dégradation à la petite échelle. Le premier consiste en la résolution du modèle physique (loi d'Arrhenius et mécanisme réactionnel) qui aboutit à la création du modèle numérique. La deuxième concerne l'étude de ce modèle numérique, l'influence de chacun des paramètres ainsi que des réactions dans le mécanisme. Enfin, la troisième partie concerne les méthodes d'optimisation à utiliser pour déterminer les valeurs de chacun des paramètres, alors inconnus.

2.1. Méthode de résolution

Un état de l'art spécifique aux méthodes de résolutions directes ou itératives utilisées dans le domaine de la décomposition des solides est réalisé. Ensuite, les travaux concernant le développement et le choix de nouvelles techniques à utiliser en fonction de la situation, sont abordés.

2.1.1. Analyse des méthodes de résolution itérative

Pour modéliser la dégradation des solides, il est nécessaire de résoudre une équation différentielle. Pour cela, des méthodes itératives sont aujourd'hui utilisées, comme le Runge-Kutta, des développements limités ou autres [Jedrzejewski, 2005].

2.1.1.1. Présentation des méthodes itératives

Les solveurs existant actuellement sont créés à partir d'un modèle type différence finie qui permet d'obtenir l'équation suivante :

$$m_{(t+\Delta t)} = m_{(t)} + \dot{\omega}\Delta t \quad (2.1)$$

Ce qui donne :

$$m_{(t+\Delta t)} = m_{(t)} - Ae^{-\frac{E}{RT}}m_{(t)}^n \Delta t \quad (2.2)$$

La vitesse de perte de masse, au pas de temps suivant, est calculée selon :

$$\frac{\Delta m_{(t+\Delta t)}}{\Delta t} = Ae^{-\frac{E}{RT}}m_{(t+\Delta t)}^n \quad (2.3)$$

Ce type de techniques de résolution est simple à mettre en place et peu gourmand en temps de calcul comparativement aux autres techniques itératives. Par contre, les équations de type Arrhenius et les mécanismes associés entraînent d'importants problèmes de raideurs, particulièrement sur des mécanismes complexes ainsi que dans certaines gammes de

paramètres. Ils interviennent quand la solution est perturbée par une erreur initiale ou par des erreurs d'arrondi pendant la résolution [Jedrzejewski, 2005 ; Poitevin, 2012].

Pour répondre à ces problèmes d'arrondis, nous pouvons :

- Soit diminuer le pas itératif utilisé, ce qui augmente la précision et diminue les instabilités. Par contre, le temps de calcul devient plus important.
- Soit, il existe des techniques spécifiques [Jedrzejewski, 2005] comme la méthode de Runge-Kutta, la méthode d'Euler... qui sont utilisées dans de nombreux solveurs, tels que ODE15s de Matlab.

Le solveur ODE15s a été utilisé par Lautenberger [Lautenberger, 2007] et Bustamante Valencia [Bustamante Valencia, 2009] lors de leurs travaux sur les algorithmes génétiques, ce solveur étant dédié aux problèmes raides de résolution des équations différentielles. Pour cela, il utilise une méthode Runge-Kutta d'ordre 1,5 avec la technique des matrices Jacobiennes [Ashino *et al*, 2000]. De plus, un système permet dans ce type de solveur d'avoir un pas d'itération adaptatif en fonction des problèmes de raideur rencontrés lors de la résolution.

Ainsi, une réaction de dégradation d'un solide, qu'elle soit élémentaire, équivalente ou apparente, peut être résolue avec une méthode itérative. Toutefois, la description de la dégradation demande l'utilisation de mécanismes complexes (cf chapitre II).

Ceux-ci sont constitués de plusieurs réactions apparentes dans lesquelles la masse évolue et se transmet d'une réaction à une autre. Ainsi, nous pouvons utiliser les mêmes techniques que dans les paragraphes précédents en ajoutant le mécanisme multiétape.

Dans un mécanisme multiétape, les liens entre les réactions rendent plus importants les problèmes de raideur, car si, des instabilités apparaissent pour une réaction, alors ce sont toutes les réactions suivantes qui sont impactées. Par conséquent, plus il y a de réactions et plus l'instabilité du code est grande, mais, ce ne sont pas les seules sources d'instabilité.

2.1.1.2. Problèmes liés aux méthodes de résolution itératives

Les méthodes itératives permettent de résoudre des équations qui n'ont pas de solution analytique mais elles peuvent générer des problèmes.

Pour cela, étudions le solveur ODE15s qui est spécifique à ce type de résolution et qui a été utilisé dans des travaux précédents [Lautenberger, 2007]. Afin d'étudier les problèmes de solveur, Bustamante-Valencia utilise un programme [Bustamante Valencia, 2009] qui génère aléatoirement des jeux de paramètres qui sont ensuite implantés dans le système de résolution comprenant le solveur. Sur certaines gammes de paramètres, l'auteur identifie des incapacités de son programme à résoudre l'équation, ce qui se traduit par des temps de calcul infinis. La figure 2.1 suivante est extraite de la thèse de Bustamante-Valencia [Bustamante Valencia, 2009] et illustre cette situation. Elle montre le tracé des énergies d'activation en fonction de l'ordre de réaction. En rouge, les valeurs qui ont fonctionné et en bleu les valeurs qui n'ont pas fonctionné. Dans ce test, l'auteur utilise un mécanisme multiétape à deux étapes consécutives dans lequel une réaction étudiée est influente sur la vitesse de perte de masse (figure du haut) et une autre est faiblement influente sur la vitesse de perte de masse (figure du bas).

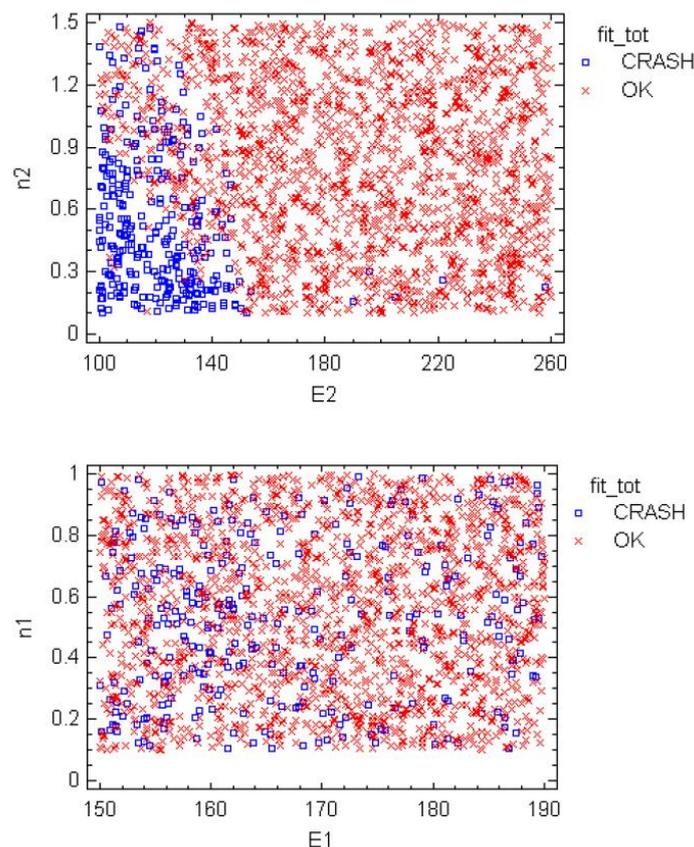


Figure 2.1 : Tracés des ordres de réaction en fonction de l'énergie d'activation. Premier graphique pour la réaction numéro deux et deuxième graphique pour la réaction 1. Extrait de [Bustamante-Valencia, 2009]

Nous observons clairement que lorsque la réaction est influente, il apparaît une zone dans laquelle le programme génère des erreurs tandis que lorsque la réaction n'est pas influente, la distribution des valeurs entraînant des erreurs est aléatoire. En effet, si la réaction est peu influente, alors les instabilités dues à celle-ci impactent très peu le résultat final. Par conséquent, les instabilités ne sont pas dues à cette réaction.

Par contre, dans le cas où la réaction est influente, une autre étude est nécessaire. Pour cela, un programme a été créé sur le même principe que pour l'étude précédente. Il sélectionne aléatoirement des paramètres dans la gamme suivante, représentative des valeurs couramment utilisées dans la littérature :

Paramètres	Valeurs minimales	Valeurs maximales
Log A	6	13
E	80	260
n	0.5	3
ν	0.3	0.9

Tableau 2.1 : Gammes de variations des paramètres dans le programme statistique (Attention, les valeurs pour la constante préexponentielle sont exprimées en log (A) car celle-ci est pratique à utiliser).

La gamme choisie est très grande dans le but de tester les zones d'instabilités possibles dans un espace le plus grand possible. Dans un premier temps, ce programme a été testé sur un mécanisme multiétape constitué de trois étapes linéaires dont le coefficient stœchiométrique est fixé à 0,5 pour chaque réaction. La figure 2.2 présente alors les résultats des tests statistiques réalisés sur un mécanisme multiétape avec de très larges gammes de variations des paramètres. Le mécanisme multiétape est présenté dans la figure suivante :



Figure 2.2 : Mécanisme multiétape ayant servi pour les tests statistiques.

Le mécanisme présenté dans la figure 2.2 est linéaire, constitué de trois réactions consécutives.

Le temps moyen de calcul lorsque le programme fonctionne normalement est de 0,1-0,14 seconde. Un temps de calcul supérieur à 10 secondes est le critère alors retenu nous permettant de définir l'instabilité d'un jeu de paramètres.

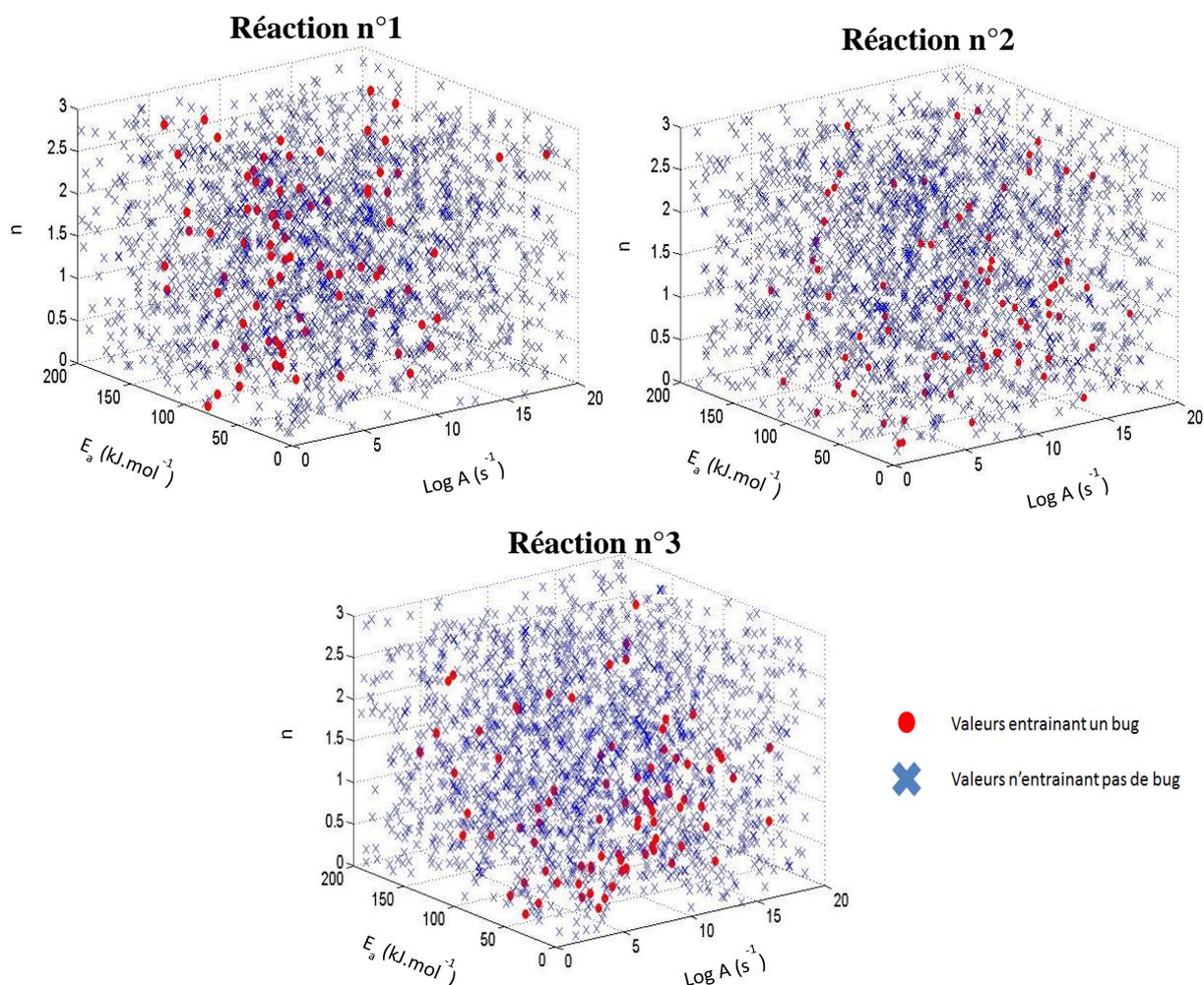


Figure 2.3 : Résultats des tests statistiques sur les paramètres.

Les résultats obtenus montrent que dans les mécanismes complexes, de façon aléatoire, certains jeux de paramètres entraînent une non convergence du programme.

Ce phénomène est purement numérique. En effet, pour certaines réactions et valeurs de paramètres, la masse de la réaction est consommée instantanément. Dans ces cas, le solveur raffine le pas de temps, mais, comme la masse a été consommée instantanément alors $\Delta t \rightarrow 0$. Ce type de problèmes se pose seulement pour des mécanismes multiétape, tous les tests que j'ai pu effectuer sur des mécanismes simplifiés convergent.

Ce type d'instabilité semble être un problème interne au solveur Matlab, qui a des difficultés à résoudre ce type d'équation par une méthode itérative et pour certaines valeurs. Toutefois, il est difficile de savoir exactement quelle réaction n'a pas fonctionné et précisément quels jeux de paramètres entraînent une instabilité, du fait de « l'opacité » des solveurs ODE et de la difficulté à comprendre leur fonctionnement.

Il est également intéressant de faire le même type de tests sur un mécanisme simplifié en fixant des critères pour lesquels les résultats obtenus sont aberrants. Aberrant signifie que les résultats obtenus n'ont aucun sens du point de vue physique. Par exemple, il est possible d'obtenir des pics de vitesse de perte de masse de plusieurs grammes en une seconde alors que la masse dégradée est de l'ordre de quelques milligrammes.

Pour cela, le critère du temps de calcul est conservé et un critère sur la dérivée de la vitesse de perte de masse est ajouté afin d'identifier les variations trop importantes.

Pour définir ce critère, nous prenons la courbe de la partie 1.22 du chapitre I pour une vitesse de chauffage de $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. C'est une courbe classique dont la dérivée donne une valeur maximale de $2,5\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ (masse normalisée à 1). Afin de montrer les valeurs aberrantes, j'ai fixé un critère 10 000 fois supérieur : quand la dérivée de la vitesse de perte de masse est supérieure à 1 le programme indique une erreur.

La figure 2.4 montre les valeurs des paramètres ayant servi à calculer les courbes de vitesse de perte de masse. Les points bleus représentent les paramètres pour lesquels la dérivée de la vitesse de perte de masse admet un maximum inférieur à 1s^{-1} et les points rouges représentent les paramètres pour lesquels la dérivée de la vitesse de perte de masse est supérieure à 1s^{-1} .

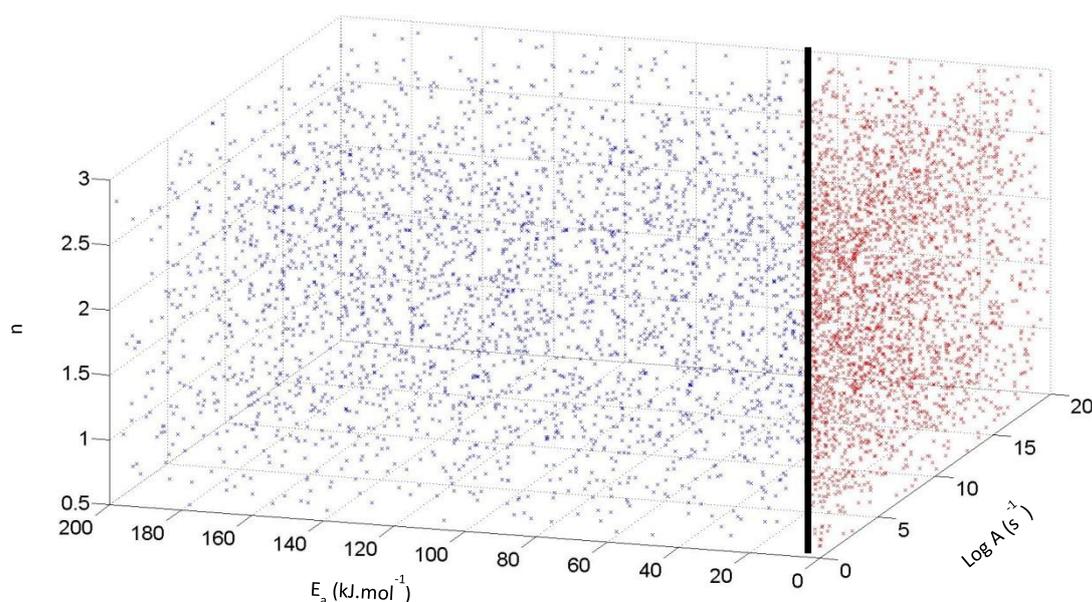


Figure 2.4 : Résultats des simulations d'instabilité avec un mécanisme simple.

Nous observons clairement qu'il y a une zone rouge dans laquelle tous les jeux de paramètres entraînent des erreurs. De plus, n semble ne pas influencer les résultats. Ce sont, par conséquent, les paramètres A et E qui, en interaction, semblent entraîner des instabilités sur certaines de leurs valeurs. Pour bien comprendre ce qui se passe lorsque le programme ne converge pas, la figure 2.5 montre une courbe de vitesse de perte de masse calculée avec des paramètres dans la zone rouge de la figure précédente. Précisons que les essais ont commencé à -100°C et fini à 1000°C . Ce graphique est représentatif des autres résultats obtenus.

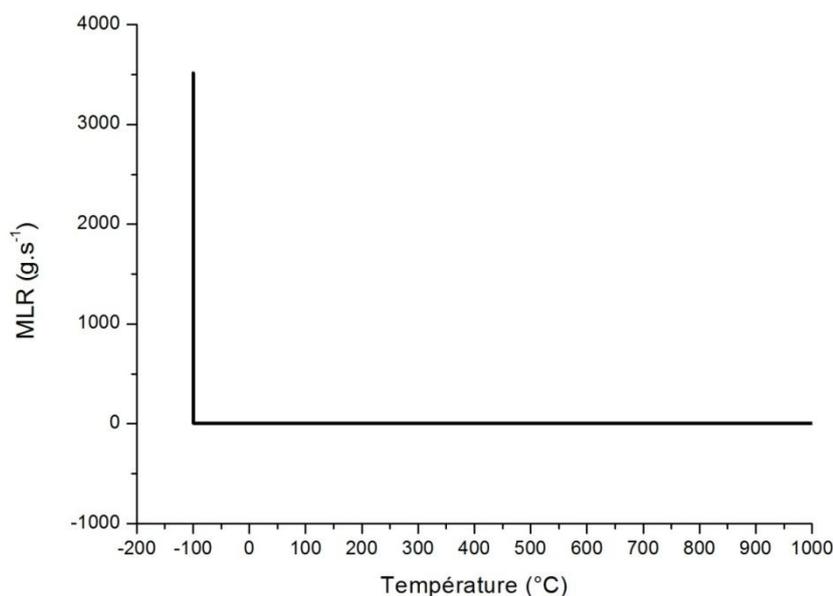


Figure 2.5 : Résultat (vitesse de perte de masse) représentatif des jeux de paramètres entraînant des erreurs dans le code.

Cette courbe montre que pour certains jeux de paramètres, la perte de masse devrait se situer bien avant les -100°C c'est-à-dire avant le début des calculs. Ceci fait qu'au début de la simulation, toute la masse est consommée instantanément et le programme ne converge pas, car il va raffiner le pas d'itération à l'infini.

Dans un mécanisme complexe, le résultat est le même. Quand de la masse arrive dans une réaction, elle est consommée instantanément, la résolution de l'équation ne peut alors être réalisée.

En conclusion, deux types de problème se posent :

- Les problèmes d'instabilité sont dus aux pas d'itération choisis lors des calculs réalisés par les méthodes de résolution itérative. Il y a deux manières de solutionner ce premier type de problème. La première est de travailler sur le solveur afin de résoudre les instabilités numériques. La deuxième, est de trouver une solution analytique pour les mécanismes complexes.
- Le jeu de paramètres choisi entraîne des courbes de vitesse de perte de masse aberrantes. Ainsi, une analyse plus détaillée sur la sensibilité des paramètres est nécessaire. Toutefois, le plus important, est de bien définir les critères de sélection de ces paramètres afin qu'ils puissent représenter des réactions apparentes réelles.

2.1.2. Les méthodes de résolution analytique

La méthode de résolution analytique permet de résoudre directement l'équation sans passer par un système de solveur. Dans notre cas, cette approche est intéressante, car l'équation différentielle (Equation type Arrhenius) et le mécanisme sont complexes. Par conséquent, une résolution analytique permet de supprimer les problèmes d'instabilité et de gagner en temps de calcul.

Des travaux allant dans ce sens ont déjà été réalisés dans le passé.

En ce qui concerne les méthodes d'analyse des données thermogravimétriques, Ozawa [Ozawa, 1965] présente une nouvelle méthode de résolution à partir d'une loi de forme Arrhenius. Elle reprend l'équation suivante :

$$-\frac{dx}{dt} = A e^{-\frac{\Delta E}{RT}} g(x) \quad (2.4)$$

Avec x la quantité de matière qui va réagir.

L'auteur précise aussi que x peut représenter une fraction massique, un constituant, un ensemble de liaisons... Ce qui va dans le sens d'une application universelle de la loi d'Arrhenius. Par intégration de l'équation 2.4, l'auteur obtient :

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_{t_0}^t e^{-\frac{\Delta E}{RT}} dt \quad (2.5)$$

x_0 représente x à t_0 .

Quand l'augmentation de la température suit une rampe linéaire :

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{a} \int_{T_0}^T e^{-\frac{\Delta E}{RT}} dT \quad (2.6)$$

Avec « a » le taux constant de variation de la température en fonction du temps, T la température et T_0 la température à l'instant 0.

Pour résoudre cette équation, l'approximation suivante est faite :

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{\Delta E}{RT}} dT = \int_0^T e^{-\frac{\Delta E}{RT}} dT \quad (2.7)$$

Elle n'est valable que si la température T_0 est faible. En effet, entre la température 0 et T_0 , les réactions sont négligeables. Pour résoudre la partie droite de l'équation 2.7, Ozawa utilise la technique de Doyle [Ozawa, 1965] avec la fonction p , ce qui donne :

$$\frac{\Delta E}{R} p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) = \int_0^T e^{-\frac{\Delta E}{RT}} dT \quad (2.8)$$

Ensuite, si $\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$ est plus grand que 20, alors $p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$ peut-être approximé par l'équation suivante :

$$\log p \left(\frac{\Delta E}{RT} \right) \cong -2,315 - 0,4567 \left(\frac{\Delta E}{RT} \right) \quad (2.9)$$

Avec cette fonction et pour des valeurs données de la masse (représentée dans x), il est possible de résoudre l'équation. Cependant, cette résolution n'est pas complètement analytique, car il faut connaître les valeurs de la masse pour la résoudre. De plus, cette technique est basée sur des hypothèses fortes. Ozawa travaille également sur d'autres techniques d'intégration utilisant la formule de l'exponentielle intégrale, cependant ces travaux donnent une approximation des résultats et non le résultat direct.

Au cours de mon doctorat, des travaux ont été réalisés afin d'obtenir une résolution analytique des équations, en partenariat avec Anthony Collin (LEMETA UMR 7563 CNRS) [Batiot, 2014].

Comme dans le cas d'Ozawa, un mécanisme simplifié à une seule étape est utilisé dans un premier temps. Il n'est valable que dans les cas où la dégradation apparente d'un matériau peut se modéliser avec une seule réaction. Nous pouvons représenter schématiquement la réaction sous forme du processus de dégradation suivant :

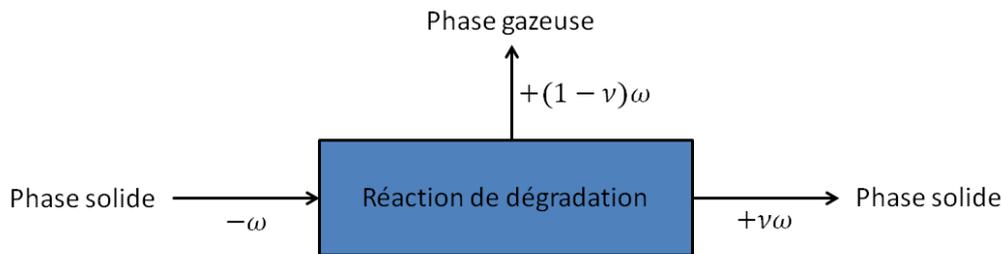


Figure 2.6 : Représentation schématique d'un mécanisme à une étape

Avec m la masse, ν le coefficient stœchiométrique et ω la cinétique de la réaction.

En s'appuyant sur les principes fondamentaux du chapitre précédent, nous pouvons modéliser cette réaction de la façon suivante :

$$MLR(t) = - \left(\frac{dm_1(t)}{dt} + \frac{dm_2(t)}{dt} \right) = (1 - \nu)\omega(t) \quad (2.10)$$

En utilisant la loi cinétique de type Arrhenius définie au chapitre précédent, nous obtenons :

$$MLR(t) = A(1 - \nu)m_1^n(t)e^{-\frac{E}{RT(t)}} \quad (2.11)$$

Dans cette équation, la MLR dépend du temps, de quatre paramètres (A , E , n et ν) et de la masse. Dans le cas des analyses thermogravimétriques, la rampe de température est linéaire, ce qui permet de simplifier les calculs car ce paramètre est connu. Ainsi, prenons :

$$T(t) = T_0 + \beta_r t \quad (2.12)$$

Où T représente la température, t le temps, T_0 la température initiale et β_r la rampe en $K.s^{-1}$ ($^{\circ}C.min^{-1}$ est couramment utilisée).

Maintenant que nous avons défini exactement le cadre de la résolution, voici une présentation de la méthode de résolution analytique de l'équation.

Dans le but de définir une solution analytique, il faut d'abord procéder à un changement de variable avec τ pour permettre l'intégration de l'eq (2.11), ce qui donne :

$$\tau = \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0 + \beta t} \quad (2.13)$$

Si nous prenons :

$$T = \frac{1}{\tau} \Rightarrow dT = -\frac{d\tau}{\tau^2} \quad (2.14)$$

Avec la définition $\beta = \frac{dT}{dt}$, la forme différentielle de l'eq 2.14 donne :

$$dt = -\frac{d\tau}{\beta\tau^2} \quad (2.15)$$

τ est ainsi considéré comme l'inverse de la température. Après un changement de variable, l'équation $\frac{dm_1(t)}{dt} = m_1^n(t) A e^{-\frac{E}{RT(t)}}$ devient :

$$\frac{dm_1}{m_1^n} = -\frac{A}{\beta\tau^2} e^{-\frac{E}{R}\tau} d\tau \quad (2.16)$$

La solution analytique de l'équation est obtenue par intégration de chaque membre de l'eq 2.16 dans leurs propres domaines. Pour la partie droite de l'eq 2.16, la fonction doit être continue dans son domaine d'intégration, défini entre $\tau(0)$ et $\tau(t)$.

$\tau(0)$ est l'inverse de la température initiale de l'échantillon et $\tau(t)$ est l'inverse de la température de l'échantillon à un temps donné t . Comme τ ne peut pas atteindre 0, la fonction de droite de l'eq 2.16 est continue entre $[\tau(0), \tau(t)]$. De même, pour la partie de gauche, la fonction n'est pas continue quand m_1 atteint 0. Sous cette condition, l'eq 2.16 peut être intégrée entre $m_1(0) = 1$ jusqu'à un temps t_{max} où $m_1(t)_{t \rightarrow t_{max}} \rightarrow 0$.

De plus, en prenant en compte la valeur de n , la solution analytique de l'eq 2.16 peut avoir différentes expressions. Par conséquent, il est important de bien différencier le cas où n est égal à 0 du cas où il est différent de 0.

2.1.2.1. Cas où $n = 1$

Si n est fixé à 1, l'intégrale de la partie de gauche de l'équation 2.16 devient :

$$\int_0^t \frac{dm_1}{m_1} = \ln \left(\frac{m_1(t)}{m_1(0)} \right) \quad (2.17)$$

Pour la partie de droite, l'intégration donne :

$$\int_0^t -\frac{A}{\beta\tau^2} e^{-\frac{E}{R}\tau} d\tau = \frac{A}{\beta} \left(\frac{E}{R} \left(\varepsilon_1 \left(\frac{E\tau(t)}{R} \right) - \varepsilon_1 \left(\frac{E\tau(0)}{R} \right) \right) - \frac{1}{\tau(t)} e^{-\frac{E}{R}\tau(t)} + \frac{1}{\tau(0)} e^{-\frac{E}{R}\tau(0)} \right) \quad (2.18)$$

Avec :

$$\varepsilon_1(x) = \int_x^{+\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (2.19)$$

La fonction ε_1 est exponentielle intégrale. Finalement, les eq 2.17 et 2.18 donnent :

$$\ln \left(\frac{m_1(t)}{m_1(0)} \right) = \frac{A}{\beta} \left(\frac{E}{R} \left(\varepsilon_1 \left(\frac{E\tau(t)}{R} \right) - \varepsilon_1 \left(\frac{E\tau(0)}{R} \right) \right) - \frac{1}{\tau(t)} e^{\left(-\frac{E}{R}\tau(t) \right)} + \frac{1}{\tau(0)} e^{\left(-\frac{E}{R}\tau(0) \right)} \right) \quad (2.20)$$

Si nous prenons une masse normalisée pour simplifier le calculs ($m_1(0) = 1$), l'expression de la masse 1 en fonction du temps est obtenue par :

$$m_1(t) = e^{\frac{A}{\beta} \left(\frac{E}{R} \left(\varepsilon_1 \left(\frac{E}{RT(t)} \right) - \varepsilon_1 \left(\frac{E}{RT(0)} \right) \right) - T(t) e^{\left(-\frac{E}{RT(t)} \right)} + T(0) e^{\left(-\frac{E}{RT(0)} \right)} \right)} \quad (2.21)$$

Nous pouvons aussi définir la même équation en fonction de la température, selon :

$$m_1(T) = e^{\frac{A}{\beta} \left(\frac{E}{R} \left(\varepsilon_1 \left(\frac{E}{RT} \right) - \varepsilon_1 \left(\frac{E}{RT_0} \right) \right) - T e^{\left(-\frac{E}{RT} \right)} + T_0 e^{\left(-\frac{E}{RT_0} \right)} \right)} \quad (2.22)$$

Avec l'expression précédente, la vitesse de perte de masse s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{dm_1}{dt} = A m_1(T) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.23)$$

Nous avons maintenant une solution analytique pour résoudre l'équation de la réaction à une seule étape pour un $n=1$. Toutefois, dans la majorité des cas, des valeurs de n différentes de 1 sont utilisées.

2.1.2.2. Cas où $n \neq 1$

Dans la majorité des études, n prend des valeurs différentes de 1, souvent comprises entre 0,5 et 3. Par conséquent, une nouvelle forme analytique doit être définie.

Dans l'eq 2.16, le membre de droite reste le même, par contre, le membre de gauche doit être intégré avec les nouvelles conditions.

$$\int_0^t \frac{dm}{m^n} = \frac{1}{1-n} m^{1-n} - \frac{1}{1-n} \quad (2.24)$$

L'ensemble de l'intégration s'écrit alors :

$$\frac{1}{1-n} m^{1-n} - \frac{1}{1-n} = \frac{A}{\beta} \left(\frac{E}{R} \left(E_1 \left(\frac{E_t(t)}{R} \right) - E_1 \left(\frac{E_t(0)}{R} \right) \right) - \frac{1}{\tau(t)} e^{\left(-\frac{E}{R}\tau(t) \right)} + \frac{1}{\tau(0)} e^{\left(-\frac{E}{R}\tau(0) \right)} \right) \quad (2.25)$$

Et finalement, $m(t)$ devient :

$$m(t) = \left(\left(\frac{A}{\beta} \left(\frac{E}{R} \left(E_1 \left(\frac{E_t(t)}{R} \right) - E_1 \left(\frac{E_t(0)}{R} \right) \right) - \frac{1}{\tau(t)} e^{\left(-\frac{E}{R} \tau(t) \right)} + \frac{1}{\tau(t)} e^{\left(-\frac{E}{R} \tau(0) \right)} \right) \right) (1-n) + 1 \right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (2.26)$$

Avec l'expression précédente, nous pouvons exprimer la vitesse de perte de masse de la façon suivante :

$$\frac{dm_1}{dt} = Am_1^n(T) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.27)$$

Nous avons ainsi une solution analytique pour résoudre l'équation de la réaction à une seule étape et pour un $n \neq 1$.

2.1.3. Comparaison des techniques itératives et analytiques

La résolution d'un mécanisme à une seule étape avec une méthode itérative a été présentée précédemment. La figure 2.7 suivante compare la méthode itérative et la méthode analytique pour résoudre notre mécanisme avec une loi de type Arrhenius. Les paramètres utilisés sont : $E = 160 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $A = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\nu = 0$. Ces valeurs sont représentatives de celles fréquemment rencontrées dans la littérature et les résultats obtenus pour ces conditions particulières sont représentatifs de ceux obtenus pour d'autres jeux de données.

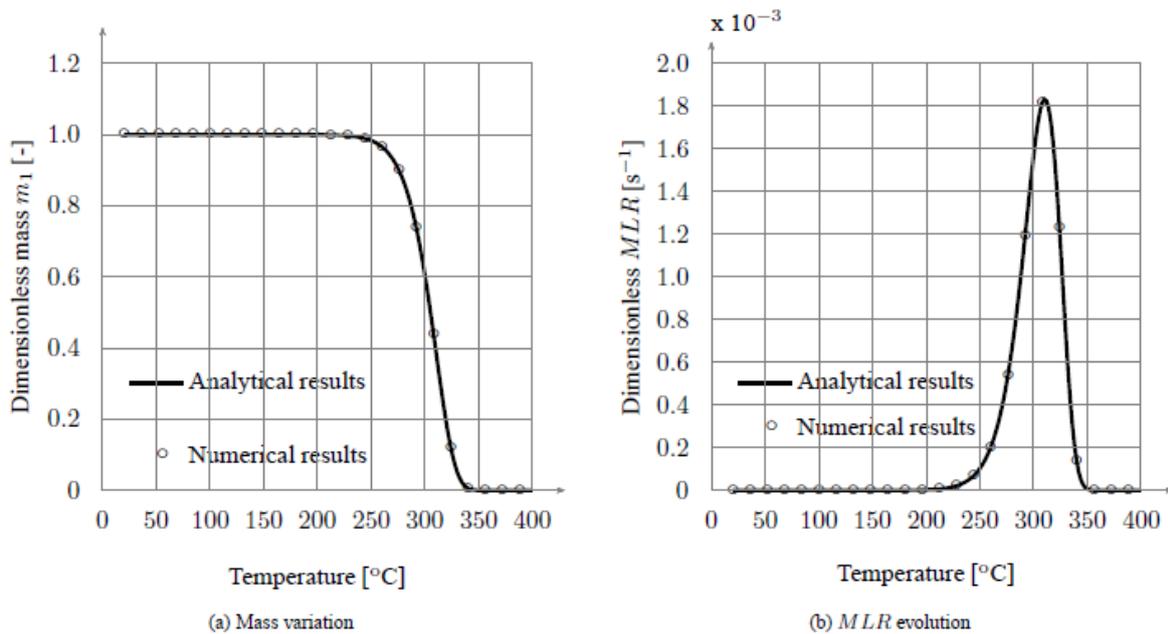


Figure 2.7 : Comparaison de la méthode analytique et itérative (numérique) avec $n = 1$.
Extrait de [Batiot *et al*, 2014].

La figure 2.7 montre une correspondance parfaite entre la méthode numérique et analytique pour une résolution avec $n = 1$. Cette correspondance est très bonne car le pas de temps utilisé est très petit. De même, la figure 2.8 montre la correspondance itérative/analytique pour $n \neq 1$. Les paramètres cinétiques sont les mêmes que précédemment à l'exception de n dont la valeur est 0,5.

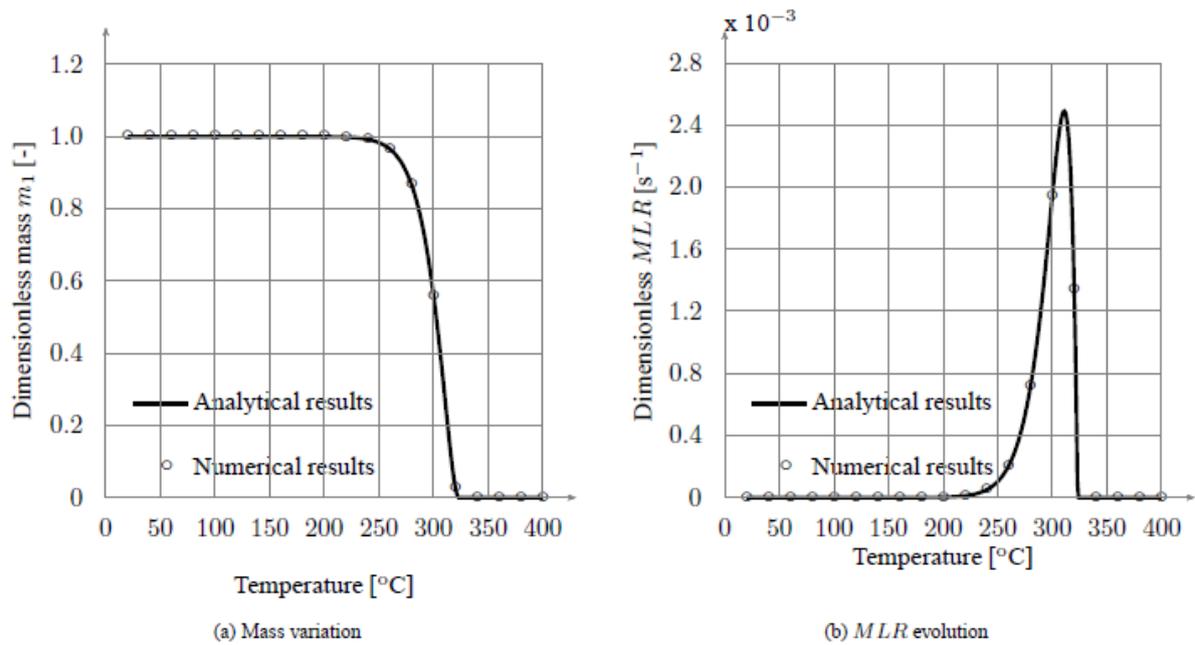


Figure 2.8 : Comparaison de la méthode analytique et itérative (numérique) avec $n \neq 1$.
Extrait de [Batiot *et al*, 2014].

La figure 2.8 montre des résultats identiques dans le cas itératif et analytique. L'erreur relative des deux courbes est inférieure à 2% pour un pas de temps de 1s. Plus le pas de temps est petit et plus l'erreur relative entre les deux méthodes est faible.

Deux avantages de la solution analytique sont :

- Nous n'avons pas besoin de prendre des pas de temps très faibles et nous supprimons les problèmes d'instabilité du code (problème de raideur).
- Le temps de calcul gagné. Ce dernier avantage n'est pas le plus important.

Pour montrer le gain de temps, un programme a été réalisé afin de calculer des valeurs aléatoires des paramètres A , E , n et ν . Ces paramètres entrent ensuite dans un système de résolution analytique et numérique et les temps de calcul sont mesurés puis comparés. Afin de pouvoir obtenir des comparaisons proches de la réalité et indépendantes des paramètres, le code calcule 10 000 jeux de paramètres. Par conséquent, la comparaison se fait sur le temps pris pour calculer 10 000 courbes de MLR. Les paramètres varient dans les gammes suivantes :

Paramètres	Valeurs minimales	Valeurs maximales
Log (A)	6	13
E	80	260
n	0.5	3
ν	0.3	0.9

Tableau 2.2 : Gammes de variation des paramètres.

Avec ces gammes de variation, le temps de calcul en résolution analytique est divisé par 15 par rapport à ceux en résolution numérique.

Ainsi, les méthodes analytiques sont directes et ne dépendent pas des pas de calcul utilisés. L'intérêt de ce gain de temps est important dans des méthodes où un grand nombre de courbes de vitesse de perte de masse est calculé, par exemple dans des méthodes d'analyse de sensibilité utilisant du Monte-Carlo.

Par contre, la méthode analytique développée jusqu'à présent n'est valable que pour des mécanismes à une seule étape réactionnelle et doit donc être développée pour une application à des mécanismes multiétapes, complexes.

2.2. Les analyses de sensibilité

Les valeurs des paramètres cinétiques apparents ne sont pas directement accessibles par des méthodes expérimentales (cf chapitre aspects fondamentaux). Par conséquent, afin d'identifier les valeurs de ces paramètres, nous devons utiliser des méthodes indirectes. Il apparaît alors nécessaire de bien comprendre le fonctionnement du modèle et des paramètres qui le composent. Pour cela, une étude de sensibilité a été menée.

L'objectif de ce travail est de comprendre le rôle et l'influence de chaque paramètre dans l'équation de modélisation de la dégradation des solides, mais aussi de déterminer une incertitude des paramètres ainsi que l'unicité de la solution obtenue.

L'analyse de sensibilité est un outil précieux qui permet d'étudier la réponse d'un modèle en fonction des variables d'entrée [Jacques, 2005]. L'analyse permet ainsi de déterminer :

- 1) « *Si le modèle est bien fidèle au processus qu'il modélise* » : vérifier qu'un paramètre qui a une forte influence physique a bien le même type d'influence dans le modèle. Dans notre cas, cette partie est difficile étant donné que nous ne connaissons pas vraiment l'influence réelle de chacun des paramètres.
- 2) « *Quelles sont les variables qui contribuent le plus à la variabilité de la réponse du modèle ?* » : améliorer la qualité du modèle. En effet, si nous connaissons les paramètres d'entrée les plus influents, alors nous pouvons diminuer au maximum les erreurs sur les variables de sortie.
- 3) « *Quelles sont les variables les moins influentes ?* » : en connaissant les paramètres les moins influents, nous pouvons, soit limiter la recherche de leurs valeurs soit, les supprimer du modèle.
- 4) « *Quelles variables ou quels groupes de variables interagissent avec quels(lles) autres ?* » : mieux comprendre le fonctionnement du modèle et le phénomène étudié en faisant ressortir les interactions entre chaque paramètre.

Un certain nombre de publications sont disponibles sur les objectifs des analyses de sensibilité, Jacques donne un aperçu de cette littérature [Jacques, 2005].

Pour étudier l'influence des différents paramètres sur les courbes de vitesse de perte de masse, une analyse de sensibilité est l'outil le mieux adapté. En effet, ces études permettent de déterminer comment les valeurs des paramètres d'entrée influencent la variable de sortie à l'intérieur du modèle numérique.

Plusieurs techniques d'analyse de sensibilité existent. Elles peuvent être divisées en trois classes [Saltelli *et al*, 2000] :

- Criblage (screening) : méthode qualitative.
- Locale : méthode quantitative qui fait varier les paramètres un par un autour d'une valeur nominale.
- Globale : méthode quantitative qui fait varier tous les paramètres ensembles en considérant leurs gammes de variations.

Dans le cadre de l'étude de notre modèle, une méthode globale a été choisie, car elle permet d'obtenir l'influence de tous les paramètres avec leurs interactions. Dans les méthodes de sensibilité globales, quatre groupes peuvent être identifiés :

- Fiabiliste : principalement utilisée dans les domaines de gestion des risques.
- Bayésienne : méthode probabiliste.
- Graphique.
- Étude de la décomposition de la variance : méthode statistique.

La méthode statistique a été choisie ici. En effet, celle-ci est basée sur l'étude de la variance et elle permet d'identifier le rôle des variations de chaque paramètre sur l'évolution de la vitesse de perte de masse. Plusieurs méthodes existent pour l'étude de la variance :

- Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST) [Saltelli *et al*, 2000 ; Jacques, 2005].
- Random Balance Design (RBD) [Saltelli *et al*, 2000; Jacques, 2005].
- Approche de McKay [Sobol, 1993 ; Saltelli *et al*, 2000].
- Technique de Monte-Carlo [Sobol, 1993 ; Saltelli *et al*, 2000].
- Expansion des polynômes du chaos [Sobol, 1993 ; Saltelli *et al*, 2000].

Elles sont toutes basées sur l'estimation des indices de Sobol. La méthode de Sobol [Cukier *et al*, 1973 ; Sobol, 1993 ; Saltelli *et al*, 2000] a été choisie, car elle permet d'obtenir une analyse complète de chaque paramètre et de leurs interactions (dans le cas où tous les indices sont calculés).

2.2.1. Méthode d'analyse de sensibilité

La sensibilité des paramètres cinétiques du modèle (A , E , n et ν) est étudiée. Pour cela, un mécanisme simplifié, à une seule étape, a été étudié afin de pouvoir isoler l'importance des paramètres sans une quelconque influence des réactions entre elles. Le modèle a été décrit dans les parties précédentes.

Si différentes méthodes d'analyse de sensibilité existent [Sobol, 1993 ; Saltelli *et al*, 2000], nous avons choisi une méthode de Monte-Carlo [Sobol, 1993]. La technique que nous allons utiliser s'appuie sur la décomposition de la variance (ANOVA). Son but est d'analyser l'influence de la variation des paramètres d'entrée (les paramètres cinétiques) sur la variance des données de sortie (la MLR) au travers des indices de Sobol. La figure 3.9 montre les principes de l'analyse de sensibilité appliquée à la dégradation des solides:

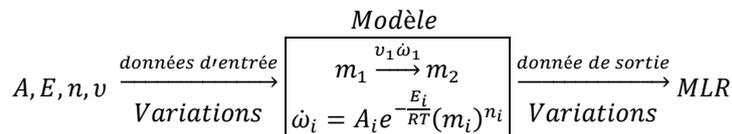


Figure 2.9 : Principe de l'analyse de sensibilité

A gauche, sont représentés les paramètres d'entrée du modèle de dégradation et qui varient durant l'analyse de sensibilité. Ainsi, les variations des paramètres d'entrée sont mesurées afin d'identifier l'influence de ces perturbations sur les données de sortie (MLR) représentées à droite de ce schéma. Pour cela, nous utilisons la technique suivante.

N-échantillons de paramètres d'entrée sont considérés (x_1, \dots, x_p) :

$$\tilde{X}_{(N)} = (x_{k1}, \dots, x_{kp})_{k=1 \dots N} \quad (2.28)$$

$\tilde{X}_{(N)}$ est considéré comme le jeu de variables indépendantes choisies aléatoirement. MLR = $Y(\tilde{X}_{(N)})$, nous assumerons que cette fonction est deux fois intégrable. Par conséquent, la décomposition ANOVA est unique [Cukier *et al*, 1978] et Y peut être exprimée par :

$$Y(\tilde{X}) = Y_0 + \sum_{i=1}^N Y_i(x_i) + \sum_{j>i}^N Y_{ij}(x_i, x_j) + \dots + Y_{1 \dots N}(x_1, \dots, x_N) \quad (2.29)$$

Avec $Y_0 = E_s[Y(\tilde{X})]$, $Y_0 + Y_i(x_i) = E_s[Y(\tilde{X}|x_i)]$, $Y_0 + Y_i(x_i) + Y_j(x_j) = E_s[Y(\tilde{X}|x_i, x_j)]$, ... et chaque fonction Y_i^0 est orthogonale aux autres et ainsi $E_s[Y_i \times Y_j] = V_i^a \delta_{ij}$ où V_i^a est la variance partielle de Y due à x_i .

En estimant la variance de Y et en utilisant les propriétés d'orthogonalité précédemment rappelées, l'eq (2.29) devient :

$$V^a = \sum_{i=1}^N V_i^a + \sum_{j>i}^N V_{ij}^a + \dots + V_{1 \dots N}^a \quad (2.30)$$

Avec V^a la variance totale de Y, V_i^a la variance partielle de Y due seulement à x_i et V_{ij}^a la variance partielle de Y due aux interactions entre x_i et x_j .

En divisant l'eq(2.30) par la variance totale de Y, Sobol définit les indices de sensibilité par :

$$1 = \sum_{i=1}^N S_i^b + \sum_{j>i}^N S_{ij}^b + \dots + S_{1 \dots N}^b \quad (2.31)$$

S_i^b mesure les effets de x_i paramètres seuls sur la variance totale. L'espérance de Y et sa variance totale sont estimées par :

$$\hat{f}_0 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f(x_{k1}, \dots, x_{kp}) \quad (2.32)$$

$$\widehat{V}^a = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f^2(x_{k1}, \dots, x_{kp}) - \hat{f}_0^2 \quad (2.33)$$

La technique de Monte-Carlo consiste à calculer les indices de sensibilité. L'estimation de ces indices, compris entre 0 et 1, a besoin d'une estimation de l'espérance de la variance conditionnelle. Plus l'indice est proche de 1 et plus le paramètre est influent sur les données de sortie.

La technique suivante est une estimation de Sobol [Sobol, 1993]. L'estimation de l'indice de sensibilité de premier ordre consiste à estimer la quantité (eq (2.34)) :

$$V_i^a = V^a(E_s[Y|X_i]) = E_s[E_s[Y|X_i]^2] - E_s[E_s[Y|X_i]]^2 = U_i - E_s[Y]^2 \quad (2.34)$$

Dans le but d'estimer l'espérance au carré de l'espérance de Y conditionnellement à X_i , Sobol [Sobol, 1993] propose d'estimer la quantité \hat{U}_i en utilisant deux échantillons des variables d'entrée notées $\widehat{X}_{(N)}^{(1)}$ et $\widehat{X}_{(N)}^{(2)}$ où x_i prend la même valeur pour les deux échantillons.

$$\hat{U}_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f\left(x_{k1}^{(1)}, \dots, x_{k(i-1)}^{(1)}, x_{ki}^{(1)}, x_{k(i+1)}^{(1)}, \dots, x_{kp}^{(1)}\right) f\left(x_{k1}^{(2)}, \dots, x_{k(i-1)}^{(2)}, x_{ki}^{(1)}, x_{k(i+1)}^{(2)}, \dots, x_{kp}^{(2)}\right) \quad (2.35)$$

Les indices de sensibilité du premier ordre sont estimés par :

$$\hat{S}_i^b = \frac{\hat{v}_i^a}{\hat{v}^a} = \frac{\hat{U}_i - \hat{f}_0^2}{\hat{v}^a} \quad (2.36)$$

L'indice de premier ordre représente seulement la contribution du paramètre x_i .

Le calcul de l'indice de sensibilité de deuxième ordre qui représente les interactions entre les paramètres x_i et x_j est donné par :

$$\hat{S}_{ij}^b = \frac{v_{ij}^a}{v^a} \quad (2.37)$$

Où :

$$v_{ij}^a = V^a(E_s[X_i, X_j]) - V_i^a - V_j^a = U_{ij} - E_s[Y]^2 - V_i^a - V_j^a \quad (2.38)$$

La quantité U_{ij} est estimée elle par :

$$U_{ij} = E_s[E_s[Y|X_i, X_j]^2] \quad (2.39)$$

En faisant varier chaque variable, exceptées x_i et x_j , nous pouvons écrire :

$$\hat{U}_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f\left(x_{k1}^{(1)}, \dots, x_{k(i-1)}^{(1)}, x_{ki}^{(1)}, x_{k(i+1)}^{(1)}, \dots, x_{k(j-1)}^{(1)}, x_{kj}^{(1)}, x_{k(j+1)}^{(1)}, \dots, x_{kp}^{(1)}\right) f\left(x_{k1}^{(2)}, \dots, x_{k(i-1)}^{(2)}, x_{ki}^{(1)}, x_{k(i+1)}^{(2)}, \dots, x_{k(j-1)}^{(2)}, x_{kj}^{(1)}, x_{k(j+1)}^{(2)}, \dots, x_{kp}^{(2)}\right) \quad (2.40)$$

L'indice de deuxième ordre est alors estimé par :

$$\hat{S}_{ij}^b = \frac{\hat{U}_{ij} - \hat{f}_0^2 - \hat{v}_i^a - \hat{v}_j^a}{\hat{v}^a} \quad (2.41)$$

Pour les indices suivants, la même technique de calcul est utilisée.

Le dernier indice est celui de sensibilité total qui représente la contribution des paramètres x_i avec toutes les interactions entre x_i et les autres paramètres. L'indice de sensibilité total peut être estimé directement par :

$$S_{Ti}^b = \frac{v^a(E_s[Y|X_{\sim i}])}{v^a(Y)} = 1 - \frac{v_{\sim i}^a}{v^a} \quad (2.42)$$

Où, $V^a(E_s[Y|X_{\sim i}])$ représente l'espérance de Y conditionnellement à toutes les autres variables exceptées x_i . C'est la même technique que pour l'indice de premier ordre, mais seulement x_i varie.

$$V_{\sim i}^a = E_s[E_s[Y|X_{\sim i}]^2] - E_s[E_s[Y|X_{\sim i}]]^2 = U_{\sim i} - E_s[Y]^2 \quad (2.43)$$

Avec :

$$\hat{U}_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f(x_{k1}^{(1)}, \dots, x_{k(i-1)}^{(1)}, x_{ki}^{(1)}, x_{k(i+1)}^{(1)}, \dots, x_{kp}^{(1)}) \quad (2.44)$$

Finalement, l'indice total de sensibilité est défini comme :

$$\hat{S}_{Ti}^b = \frac{\hat{U}_{\sim i} - \hat{f}_0^2}{\hat{V}^a} \quad (2.45)$$

Les indices d'ordres différents représentent seulement les interactions des paramètres étudiés. Par exemple, \hat{S}_{ij}^b représente seulement les interactions entre les paramètres x_i et x_j .

Les analyses de sensibilité sont basées sur des techniques statistiques. Des tests préliminaires sont alors nécessaires afin de garantir la bonne représentativité de la réalité de notre étude.

2.2.2. Analyse préliminaire

Avant de commencer l'analyse de sensibilité, une analyse préliminaire est nécessaire afin de déterminer combien de données de sortie sont nécessaires (courbes de vitesse de perte de masse) pour obtenir une étude représentative. De plus, chaque indice varie dans une gamme spécifique qui doit être déterminée avec attention. Plus l'espace de variation est grand et plus le paramètre concerné sera influent. En effet, la gamme d'un seul paramètre est augmentée, alors nous accroissons artificiellement son influence.

A partir de l'étude fondamentale et des travaux menés dans notre équipe [Bustamante Valencia, 2009 ; Fateh, 2011 ; Camillo, 2013], il est possible de déterminer une gamme de variations raisonnable des paramètres.

Paramètres	Gamme de variation	Unités
A	$[10^6 ; 10^{13}]$	s^{-1}
E_a	[100 ; 260]	kJ.mol^{-1}
n	[0.5 ; 3]	/
v	[0.3 ; 0.9]	/

Tableau 2.3 : Gamme de variations raisonnable des paramètres pour l'analyse de sensibilité

Le programme créé pour l'analyse de sensibilité du modèle de dégradation des solides utilise la gamme de variations présentée dans la table 2.3 précédente.

Le deuxième test consiste à déterminer la taille de l'échantillon (le nombre de courbes de vitesse de perte de masse qui doivent être calculées) dans le but d'avoir une étude

représentative. Pour cela, des groupes de 100 à 10 000 courbes (taille de l'échantillon) ont été calculés avec une courbe moyenne de l'ensemble. Ensuite, nous considérons que l'étude est stable à partir du moment où la variance de la moyenne de chaque groupe est proche de zéro, ce qui signifie que, quel que soit le groupe, les résultats sont les mêmes. La variance des moyennes est effectuée sur le calcul de 10 groupes (nombre d'échantillon). Ainsi, nous avons une taille d'échantillon variant de 100 à 10 000 et un nombre d'échantillons de 10.

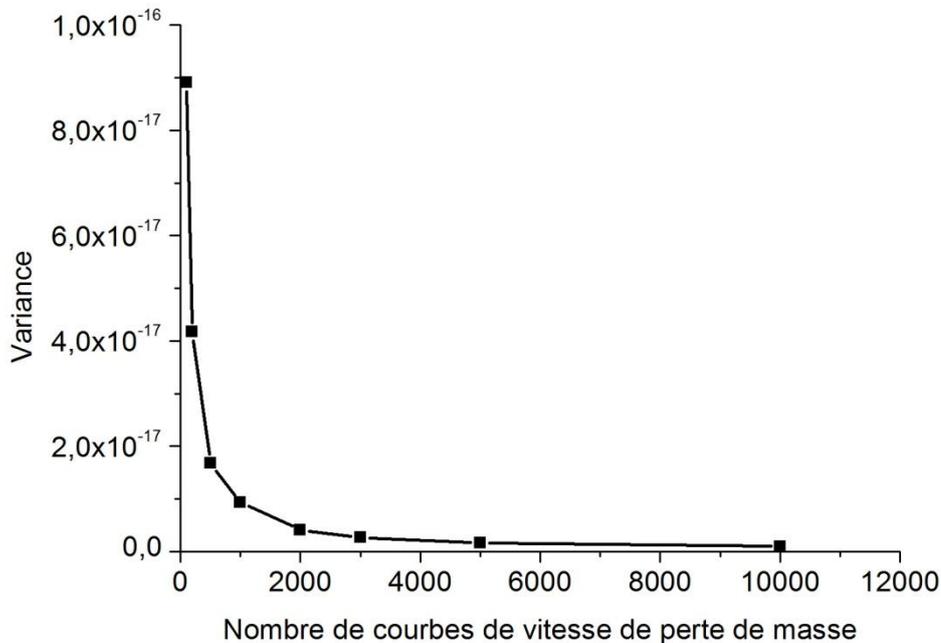


Figure 2.10 : Variance de la moyenne de chaque courbe de vitesse de perte de masse, pour chaque groupe, en fonction de la taille des groupes.

La figure 2.10 montre que la variance des moyennes des courbes de vitesse de perte de masse varie peu avec l'augmentation du nombre de courbes à partir de 2 000 courbes calculées et varie extrêmement peu à partir de 10 000. Suite à cette étude, les analyses de sensibilité qui sont présentées dans les parties suivantes sont réalisées avec des groupes de 10 000 courbes pour avoir une très bonne représentativité. De plus, chaque test a été réalisé deux fois afin de vérifier la stabilité des résultats et à chaque fois les résultats ont été identiques (erreur inférieure à 5%).

2.2.3. Analyse de sensibilité globale des paramètres : mécanisme simplifié.

Le mécanisme simplifié (à une seule étape réactionnelle) utilisé est présenté dans la partie fondamentale de ce mémoire. Il s'agit d'un mécanisme à une seule étape réactionnelle comprenant tous les paramètres (A , E , n et ν).

Quand tous les paramètres varient dans leurs gammes de variation (voir table 2.3), la variance globale obtenue est présentée sur la figure suivante.

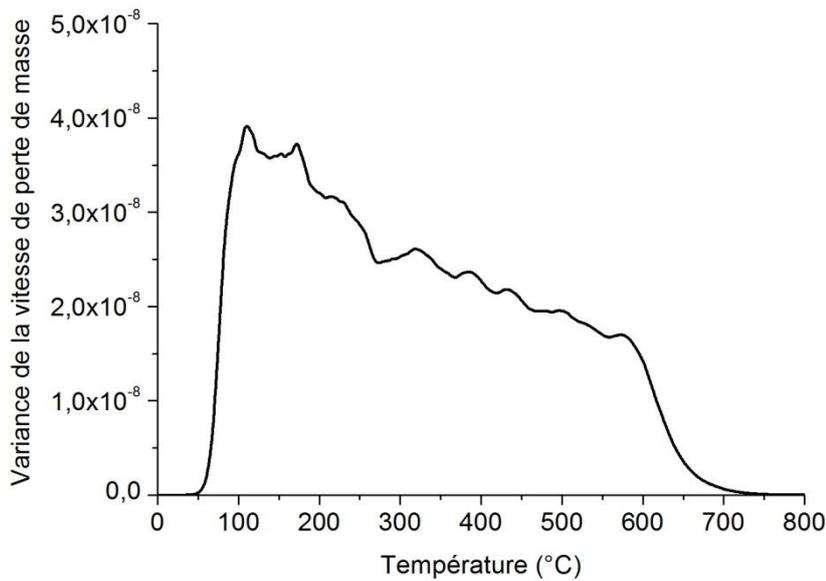


Figure 2.11 : Variance de MLR sur un échantillon de 10 000 individus

La figure 2.11 montre la variance des courbes de vitesse de perte de masse en fonction de la température quand tous les paramètres varient. Ainsi, l'intervalle de variation commence à 50°C et finit à 700°C, avec un maximum de variations entre 100°C et 600°C. La gamme de 50°C à 700°C constitue la limite de notre analyse, car avant et après ces valeurs, les variations des courbes de vitesse de perte de masse sont négligeables. Par contre, les variations les plus importantes pour notre étude sont comprises dans la gamme de variation de 100°C à 600°C.

L'étude suivante représente les indices calculés. S_{x_i} représente le premier ordre pour x_i , S_{x_i, x_j} représente l'indice de second ordre pour x_i et x_j et ST_{x_i} représente l'indice total pour x_i .

La figure 2.12 montre les résultats obtenus pour les indices les plus importants (supérieurs à 0,05). La limite de 0,05 a été fixée car, en dessous de cette valeur, l'influence peut être considérée comme négligeable et aussi, parce que l'incertitude numérique sur les calculs est comprise entre 0,02 et 0,05.

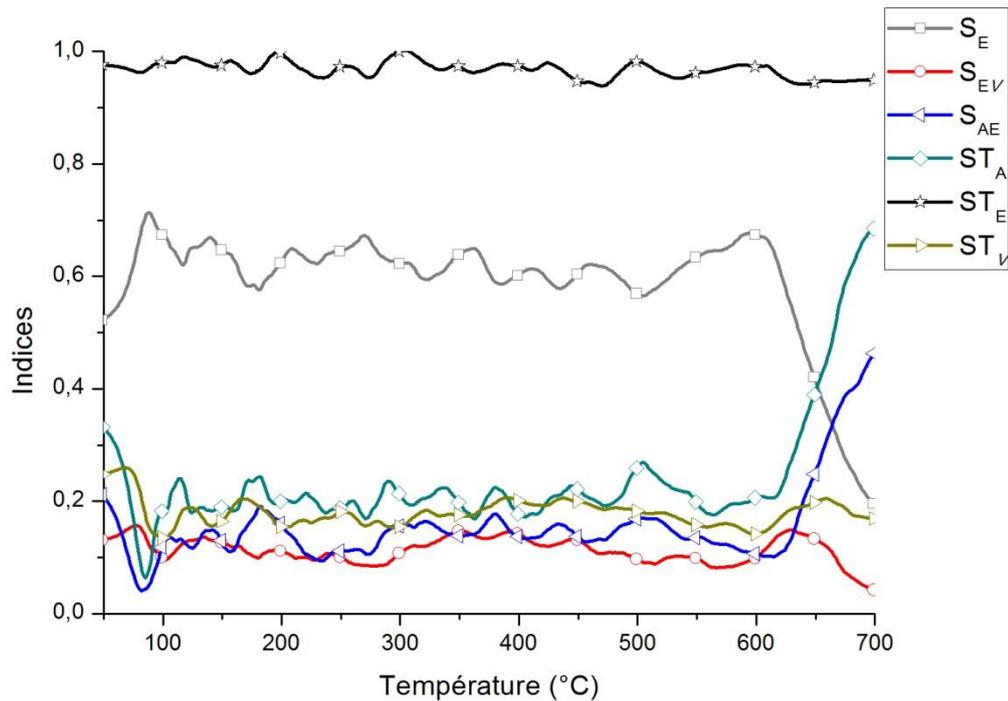


Figure 2.12 : Indices les plus influents en fonction de la température

La figure 2.12 montre les indices de sensibilité en fonction de la température du test. L'influence de chaque indice est presque stable dans la gamme de température la plus importante (100°C et 600°C). Par conséquent, il est possible de réaliser notre analyse en utilisant des valeurs moyennes. L'ensemble des résultats suivants sont obtenus dans la gamme de température la plus large, de 50°C et 700°C.

Les tableaux suivants (2.4 à 2.6) présentent les indices supérieurs à 0,05. Dans ces tableaux, le premier ordre est d'abord présenté afin de déterminer les paramètres les plus influents, indépendamment des autres. Ensuite, l'ordre total est présenté afin de définir si les interactions de chaque paramètre sont importantes ou non. La différence entre le premier ordre et l'ordre total permet d'évaluer l'importance des interactions entre les paramètres. Enfin, les ordres partiels sont présentés afin de décomposer le type d'interaction et son importance.

Indices	1 ^{er} ordre	Ordre total				2 ^{ème} ordre	
	S_E	ST_A	ST_E	ST_n	ST_v	S_{AE}	S_{Ev}
Moyenne	0,59	0,24	0,97	0,08	0,18	0,16	0,11
Max	0,71	0,69	1,00	0,19	0,26	0,47	0,16
Min	0,19	0,06	0,94	0,01	0,14	0,04	0,04

Tableau 2.4 : Indices principaux pour un mécanisme une étape.

L'indice de premier ordre caractérise l'influence de chaque paramètre un par un, ce qui montre que seulement S_E est important (0,59). La valeur de l'indice de premier ordre de E est très élevée comparativement aux autres indices de premier ordre, qui sont proches de zéro. Ce comportement du modèle est intéressant, car seule la valeur de E est importante par rapport

aux autres variables. Par contre, pour A, n et ν , il est nécessaire d'identifier leurs influences en caractérisant s'il y a des interactions entre les paramètres.

Pour cela, l'indice total montre l'importance des différents paramètres pris individuellement et (aussi) leurs interactions avec les autres. En comparaison avec l'indice de premier ordre, les valeurs de l'indice total sont beaucoup plus grandes. Ainsi, le résultat obtenu pour l'indice total montre l'importance des interactions entre les paramètres de notre modèle et en particulier dans le cas de A et de E : ST_A est égal à 0,24 et ST_E à 0,97. Maintenant que nous avons montré l'importance des paramètres, nous devons analyser ces interactions et les liens entre les paramètres.

L'indice de deuxième ordre montre l'interaction entre deux paramètres. Dans le tableau 2.4, S_{AE} est important (0,11), les autres indices sont négligeables ou très faibles. Ces résultats montrent également l'importance de la relation entre A et E.

Ainsi l'analyse de sensibilité du mécanisme simplifié que nous avons menée montre l'importance des paramètres A et E, et principalement de leur interaction qui est à l'origine des variations les plus importantes des courbes de vitesse de perte de masse. Toutefois, nous avons remarqué que les variations de A ont plus d'influence sur les courbes de vitesse de perte de masse pour des valeurs basses de ce paramètres ($\sim 10^7$) que pour des valeurs hautes ($\sim 10^{12}$).

Par conséquent, la distribution que nous avons utilisée précédemment n'est pas représentative de l'utilisation réelle que nous faisons des codes de calcul. C'est-à-dire que la sélection, sur une échelle linéaire, des valeurs de A, compris entre 10^6 et 10^{13} , représente mal le comportement de ce paramètre car le poids des valeurs basses est important par rapport aux valeurs hautes.

Une nouvelle étude avec une répartition logarithmique de A doit alors être réalisée. Ce comportement peut s'expliquer avec les équations suivantes :

Nous avons :

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.46)$$

Si nous prenons :

$$k = 10^{h_a} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.47)$$

L'eq 2.47 précédente peut se transformer en :

$$k = e^{(-\frac{E}{RT} + h_a \ln 10)} \quad (2.48)$$

Ainsi, dans cette nouvelle étude, nous prenons $A = 10^{h_a}$, avec $h_a \in [6; 13]$. Le tableau 2.5 suivant montre les résultats obtenus.

Indices	1 ^{er} ordre		Total ordre				2 ^{ème} ordre	3 ^{ème} ordre	
	S _E	S _{ha}	ST _{ha}	ST _E	ST _n	ST _v	S _{haE}	S _{haEv}	S _{haEn}
Moyenne	0,12	0,07	0,83	0,90	0,08	0,18	0,56	0,11	0,06
Max	0,20	0,15	0,95	1,00	0,13	0,36	0,70	0,27	0,11
Min	0,03	-0,03	0,76	0,83	0,05	0,13	0,46	0,05	0,02

Tableau 2.5 : Principaux indices pour un mécanisme à une étape avec une nouvelle distribution de A

Dans cette seconde étude, le premier indice pour E est beaucoup diminué (de 0,59 à 0,12), montrant la faible influence des paramètres seuls. Cependant, la valeur indépendante de E reste la plus influente sur les variations globales. Comme dans l'étude précédente, si nous comparons l'indice de premier ordre à l'indice d'ordre total, nous constatons que les valeurs sont beaucoup plus fortes avec la prise en compte des interactions, principalement pour A (0,83) et pour E (0,90) dont la différence entre les valeurs est très grande.

Si nous effectuons une analyse précise de ces interactions, nous observons que S_{hE} à une valeur élevée (0,56), montrant une nouvelle fois le rôle très influent de l'interaction entre les paramètres A et E. Pour mieux comprendre le rôle de ces deux paramètres, une autre étude est toutefois nécessaire, celle-ci est présentée dans la partie suivante de ce mémoire.

Les résultats du tableau 2.5, montrent également le rôle très faible de n et de v et qui est principalement lié à A et à E.

L'étude définit que l'influence de n est faible sur les variations globales des courbes de vitesse de perte de masse. Une analyse de sensibilité a alors été conduite, avec n égal à 1. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.6.

Indices	1 ^{er} ordre	Ordre total			2 ^{ème} ordre	3 ^{ème} ordre
	S _E	ST _{ha}	ST _E	ST _v	S _{haE}	S _{haEv}
Moyenne	0,10	0,86	0,96	0,18	0,71	0,14
Max	0,18	0,96	1,01	0,29	0,77	0,29
Min	0,03	0,77	0,88	0,11	0,50	0,04

Tableau 2.6 : Principaux indices pour un mécanisme simplifié utilisant la nouvelle distribution de A et avec n fixé à 1.

Les valeurs des tableaux 2.5 et 2.6 sont très proches. Ainsi n est peu influent au regard des critères (basés sur la variance) de notre analyse de sensibilité et il semble qu'il puisse être fixé à 1. Par contre, nous le verrons dans l'étude suivante, selon d'autres critères, il est difficile de négliger le rôle de n.

L'analyse de sensibilité qui a été réalisée permet de connaître globalement le rôle de chaque paramètre, mais il est difficile d'avoir une représentation de leurs rôles exacts. Pour cela, une étude locale doit être réalisée.

De plus, le paramètre n est très peu influent en comparaison des autres, cependant, l'étude fondamentale montre l'importance de l'utilisation d'une fonction de conversion dans laquelle n est présent. Ainsi, une étude complémentaire est nécessaire afin de vérifier si localement, n est aussi négligeable ou non.

2.2.4. Analyse de sensibilité locale des paramètres : mécanisme à une étape

Le rôle de chaque paramètre est caractérisé avec une analyse de sensibilité locale. Celle-ci doit être couplée avec l'analyse de sensibilité globale pour avoir une analyse complète de sensibilité des paramètres.

L'analyse de sensibilité locale est réalisée avec $E = 160\text{s}^{-1}$, $A = 10^{11}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $n = 1.4$ et $\nu = 0,6$. Dans une analyse locale, seule la valeur du paramètre considéré varie.

La figure 2.13 montre l'évolution de la courbe de vitesse de perte de masse en fonction de la température, pour différentes valeurs de A, E, n et ν .

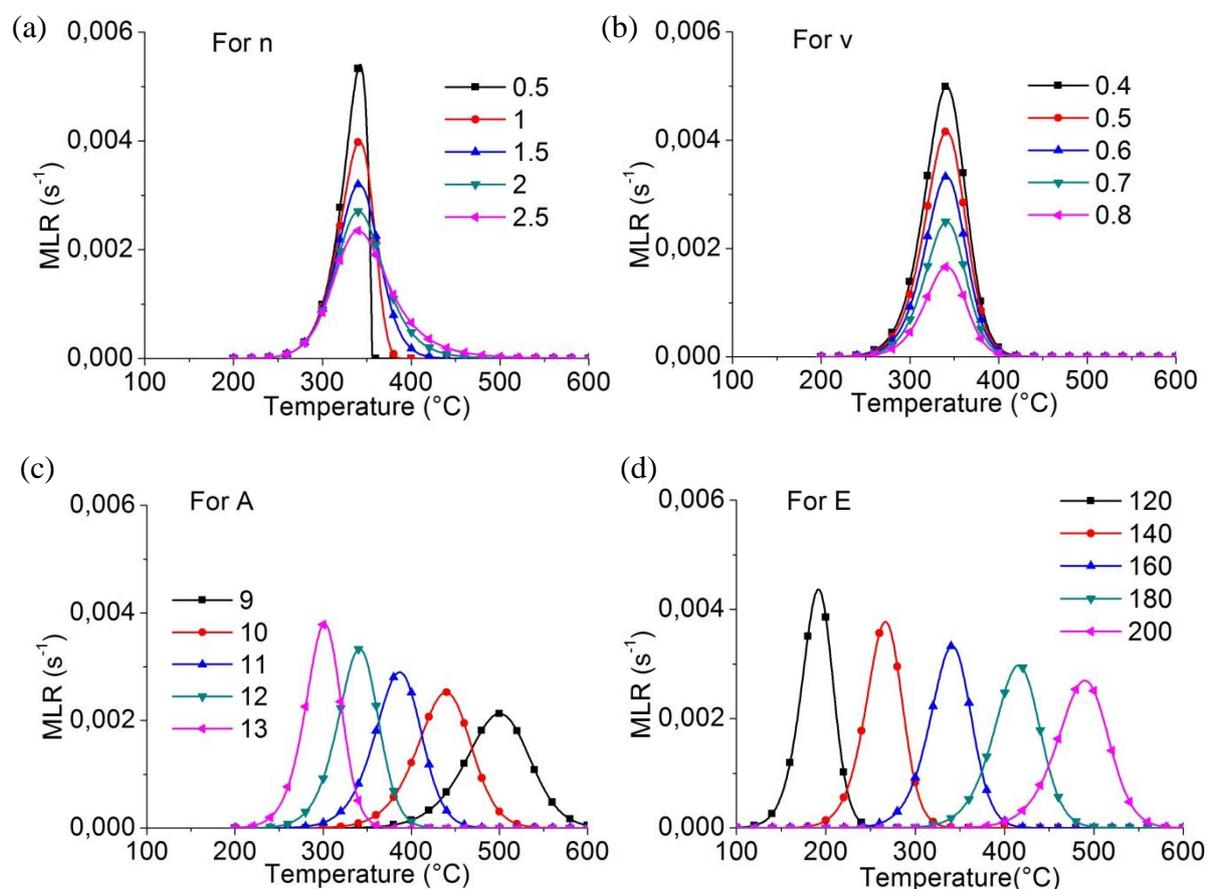


Figure 2.13 : Influence de ν (a), n (b), A (c) et E(d) pour un mécanisme à une étape.

La figure 2.13(a) présente les influences du paramètre n quand tous les autres paramètres sont fixes. n est l'exposant de la masse dans l'équation de modélisation de la dégradation des solides.

L'augmentation de la valeur de n entraîne une diminution de l'intensité, mais aussi un changement dans la phase de décroissance après le pic. Plus n diminue et plus la pente de la courbe après le pic est importante. Avec n, la symétrie et l'intensité sont ainsi influencées.

Le facteur n est, plus globalement, compris dans la fonction de représentation de la masse réactive ($f(m)$). Or, cette fonction (contenant n) peut avoir différentes formes selon le type de réaction de dégradation apparente identifié. Ainsi, n a un rôle très spécifique et comme le

montre Guillaume [Guillaume, 2013], dans certains cas, la suppression ou une utilisation erronée de la fonction de la masse peut entraîner une impossibilité de modéliser correctement les courbes de vitesse de perte de masse.

Ainsi, si n a une influence très faible au regard d'une analyse de sensibilité globale, l'analyse locale montre que son influence est très spécifique. Par conséquent, dans le cadre de la modélisation de réactions apparentes, nous ne pouvons pas supprimer n ou plus généralement la fonction de la masse ($f(m)$).

A partir de la figure 2.13(b), nous remarquons que le paramètre ν a seulement une influence sur le pic de MLR, c'est-à-dire sur l'intensité des courbes. Ainsi, une diminution de ν entraîne une augmentation de l'intensité de la courbe de vitesse de perte de masse. Dans ce sens, il n'y a aucune modification de la gamme de température de la dégradation du solide. Ce comportement est normal, car ν représente le coefficient stœchiométrique et n'influence pas la cinétique, mais la quantité de matière qui va être transformée en gaz.

La figure 2.13(c) montre l'évolution de la courbe de vitesse de perte de masse avec l'évolution de la valeur du facteur préexponentiel, A . Sur cette courbe, la légende considère $A = 10^{h_a}$ avec $h_a \in [9; 13]$. Contrairement aux facteurs précédents, avec l'augmentation de A les courbes se décalent vers les valeurs hautes des températures. De plus, quand la valeur de A augmente, l'intensité diminue et la dispersion des valeurs augmente.

La figure 2.13(d) montre les variations de la courbe avec les variations des valeurs de l'énergie d'activation, E . La comparaison du comportement de la MLR en fonction de E ou de A est contradictoire. En effet, plus E augmente, plus la courbe de perte de masse se décale vers les basses températures et plus la dispersion et l'intensité diminue.

L'analyse de sensibilité locale montre une relation contradictoire entre A et E et l'analyse de sensibilité globale montre que c'est A et E qui ont la plus grande influence sur les courbes de vitesse de perte de masse. De par ce rôle, une analyse plus détaillée, spécifiquement sur ces deux paramètres, doit être réalisée.

2.2.5. Analyse de sensibilité locale spécifique aux paramètres A et E

L'analyse de sensibilité globale montre une interaction très forte entre les paramètres A et E sur les courbes de vitesse de perte de masse. Cette partie a pour but d'analyser plus en détail ce lien avec une analyse de sensibilité locale.

La figure suivante montre les variations de A et de E pour l'analyse de sensibilité qui a été menée.

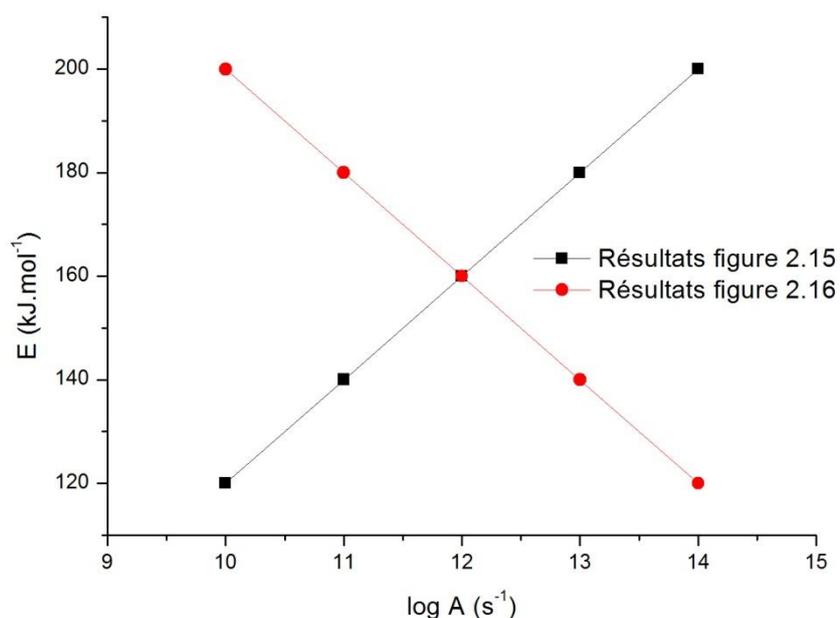


Figure 2.14 : Variations de A et E pour l'étude de sensibilité locale de A et E

L'objectif de cette étude n'est plus de faire varier de façon indépendante les paramètres comme dans la partie précédente, mais, de faire varier A et E ensemble. Pour cela, en premier, nous faisons varier les paramètres dans le même sens (droite noire), c'est-à-dire, nous augmentons les valeurs des deux paramètres en même temps. Ensuite, nous faisons varier de façon contradictoire les paramètres (droite rouge), c'est-à-dire, quand nous augmentons la valeur d'un paramètre, nous diminuons la valeur du second.

Les figures 2.15 et 2.16 montrent l'impact de l'évolution des deux paramètres, d'abord pour une évolution dans le même sens puis pour une évolution dans le sens opposé.

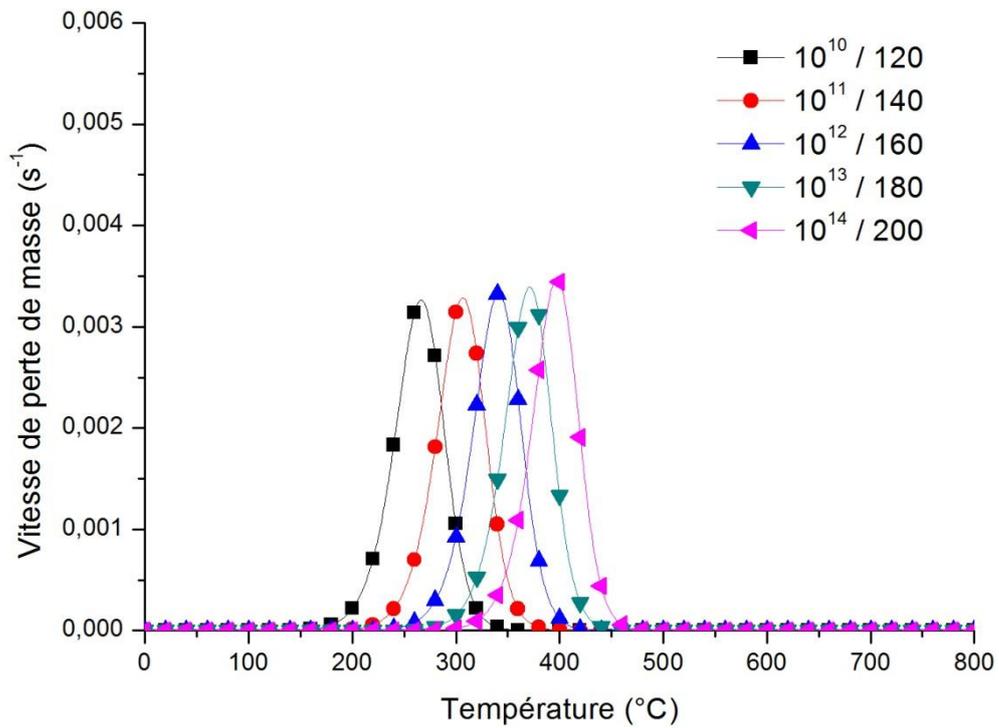


Figure 2.15 : Influence de A et de E pour une évolution dans le même sens de ces paramètres

La figure 2.15 montre l'évolution des courbes de vitesse de perte de masse avec l'augmentation conjointe des deux paramètres. Les courbes de vitesse de perte de masse calculées se différencient uniquement par un déphasage, l'intensité et la dispersion étant très proches.

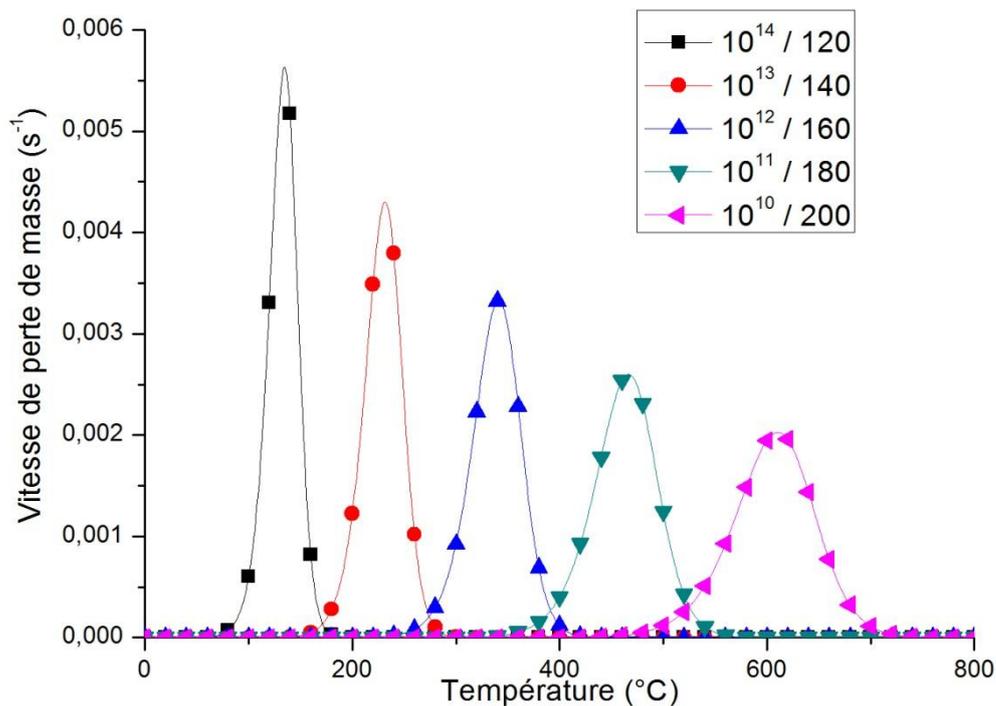


Figure 2.16 : Influence de A et de E pour une évolution contraire de ces paramètres.

La figure 2.16 montre une forte évolution des courbes de vitesse de perte de masse quand l'évolution des paramètres A et E est contradictoire. Cette forte évolution se produit sur l'intensité, sur le décalage en température et sur la dispersion des valeurs.

Le comportement de A et de E et l'interaction entre ces deux paramètres sont intéressants car les variations les plus grandes viennent de cette interaction et particulièrement quand l'évolution est contradictoire. De plus, quand les paramètres varient dans le même sens, la courbe de perte de masse évolue très peu.

L'analyse de sensibilité locale et globale permet de bien comprendre l'influence et le type d'influence que peut avoir chaque paramètre sur la courbe de vitesse de perte de masse. Par rapport aux objectifs des analyses de sensibilité :

- Nous avons identifié les paramètres les plus importants qui sont A et E. Il faut maintenant déterminer si cette influence a une interprétation physique.
- Il faut se concentrer principalement sur A et E lors de la détermination de la valeur des paramètres. De plus, la valeur de E semble être la plus influente, puis A peut être déterminé en fonction de E.
- n et ν sont les paramètres les moins influents. ν représente le coefficient stœchiométrique et n a une influence très spécifique en influençant la pente de la décroissance des courbes de vitesse de perte de masse.
- Les groupes de variables en interaction et la nature de ces interactions ont été identifiés.

Par conséquent, les analyses réalisées ne permettent pas de supprimer un paramètre, mais de mieux comprendre le modèle et son fonctionnement.

En plus de ces objectifs, l'analyse de sensibilité a permis de caractériser le comportement de chacun des paramètres, ce qui est utile pour la suite de cette étude notamment concernant l'optimisation des paramètres inconnus.

L'évolution très faible des courbes de perte de masse quand les deux paramètres (A et E) augmentent en même temps, pose la question de savoir s'il existe un phénomène de compensation de ces paramètres :

- Si nous augmentons par exemple le paramètre A, existe-t-il une valeur de E_a qui permet d'obtenir la même courbe de vitesse de perte de masse ?
- Ensuite, existe-t-il une réalité physique à ce possible effet de compensation ?

En 1974, Nikolaev *et al* [Nikolaev *et al*, 1974] décrivent le phénomène de compensation entre le paramètres A et E et définissent une relation de la forme :

$$\ln A = bE + c \quad (2.49)$$

Où b et c sont des constantes.

Mais, les auteurs ne parviennent pas à définir un sens physique à ce comportement. Inversement, Marquis *et al* [Marquis, 2013] démontrent eux l'unicité de la solution concernant la valeur des paramètres.

Une analyse de ce phénomène de compensation, ses limites par rapport à l'unicité des solutions et l'intérêt d'utiliser les résultats de l'analyse de sensibilité est réalisée dans les paragraphes suivants.

2.2.6. Analyse de sensibilité appliquée aux incertitudes des paramètres

Pour cette étude, la gamme de variation est la même que celle utilisée pour les figures 2.16 et 2.17. La courbe de référence pour la modélisation est obtenue avec les paramètres suivants : $A=10^{11}\text{s}^{-1}$, $E=160\text{kJ.mol}^{-1}$, $n= 1$ and $\nu=0,5$. Le but est double :

- Étudier le mécanisme de compensation décrit dans [Nikolaev *et al*, 1974 ; Galwey et Brown, 1997].
- Étudier les erreurs relatives des paramètres. Afin de permettre, à terme, d'associer à une incertitude sur les données expérimentales, une incertitude sur les paramètres cinétiques obtenus à partir de ces données.

Pour répondre à ces deux objectifs, nous allons chercher les jeux de paramètres qui permettent de reproduire une même courbe de vitesse de perte de masse.

Pour cela, dans un premier temps, il faut chercher une relation entre A et E du type de celle décrite dans l'équation 2.49.

Par contre, les recherches visant à trouver une relation entre A et E et qui permettent d'obtenir des jeux de paramètres reproduisant une même courbe de vitesse de perte de masse, n'ont pas abouti.

Ainsi, l'objectif est maintenant de chercher des jeux de paramètres qui permettent de reproduire une même courbe de vitesse de perte de masse avec une faible erreur relative. Pour cela, un nouveau programme permet de faire varier aléatoirement les paramètres et désélectionner uniquement ceux qui permettent d'obtenir une courbe de vitesse de perte de masse comprise dans une gamme limitée de valeurs de l'erreur relative (figure 2.18).

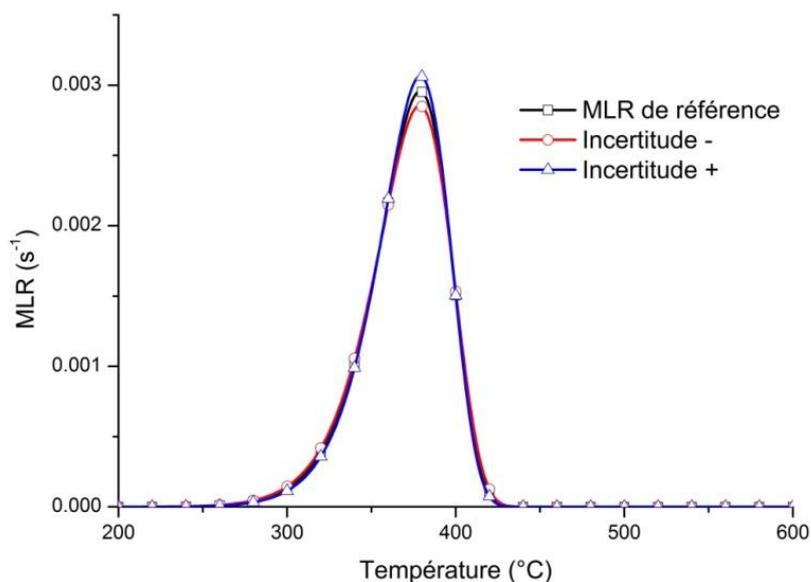


Figure 2.17 : Courbe de vitesse de perte de masse avec les courbes d'incertitude

La figure 2.17 montre la courbe de référence que nous essayons de reproduire et les courbes minimum et maximum qui encadrent la courbe de référence et représentent les erreurs relatives à ne pas dépasser. Ainsi, la zone entre la courbe minimum et maximum représente l'erreur relative acceptable.

Tous les couples (200 calculés) de A et E, capables de modéliser une courbe comprise entre les courbes d'incertitude, sont présentés sur la figure suivante.

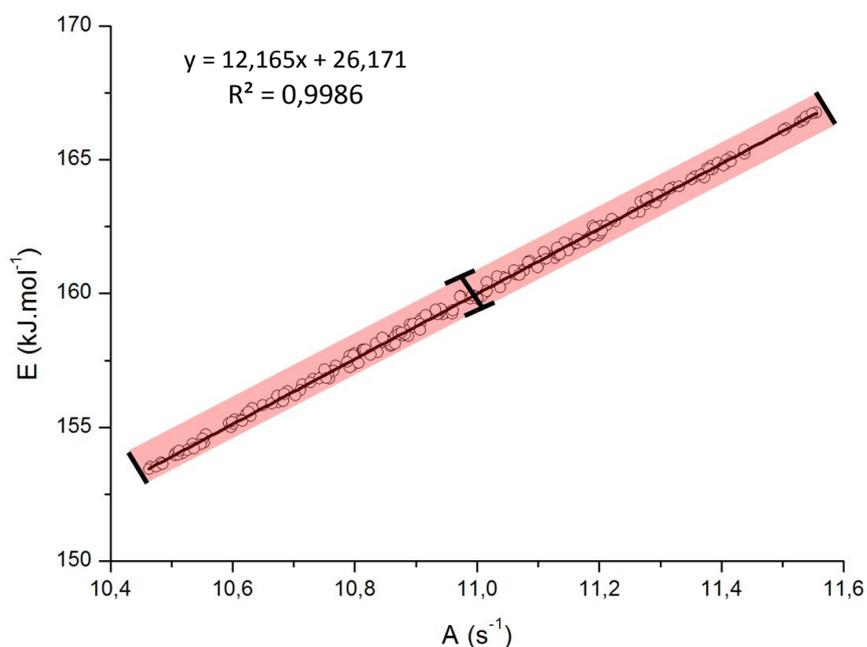


Figure 2.18 : Couples de A et de E pour des valeurs dont l'erreur relative est acceptable

La figure 2.18 montre les valeurs possibles de A et de E pour lesquelles les courbes de vitesse de perte de masse calculées sont proches (dont l'erreur relative est acceptable) de la courbe de référence.

Le résultat obtenu est conforme aux études précédentes à propos des analyses de sensibilité. En effet, si A et E varient ensemble le long du segment de droite, alors les variations par rapport à la courbe de référence sont très faibles. Par contre, si l'évolution de A et de E est perpendiculaire au segment de droite, alors les variations de la vitesse de perte de masse sont très fortes. Ce résultat montre bien que pour une courbe de vitesse de perte de masse, il n'existe qu'un jeu de paramètres, mais qu'à une incertitude près, nous pouvons établir un ensemble de jeux de paramètres.

Si nous considérons les courbes des erreurs relatives présentées dans la figure 2.17 comme les incertitudes expérimentales alors, la figure 2.18, présente les incertitudes associées sur les valeurs du couple de paramètre A et E. Cette incertitude sur les paramètres n'est pas indépendante pour chaque paramètre, mais dépend des interactions entre les paramètres.

2.2.7. Détermination de A et E en considérant l'analyse de sensibilité

Avec l'analyse de sensibilité globale et locale, le comportement de chaque paramètre et leurs interactions ont été caractérisés. Ainsi, n et ν ont une influence spécifique sur les variations de la vitesse de perte de masse et leur comportement ne peut pas être compensé par d'autres paramètres. Par contre, ces paramètres ont une influence faible comparativement à A et E. Par conséquent, il est possible de déterminer la valeur de A et de E directement à partir des courbes. Pour cela, l'étude suivante lie la température du pic (ou l'intensité de ce pic de vitesse de perte de masse) aux valeurs des paramètres A et E dans le but de préciser l'influence de ces paramètres.

Dans un premier temps, la figure 2.19 montre la température du pic de la vitesse de perte de masse pour 10 000 couples de paramètres A et E.

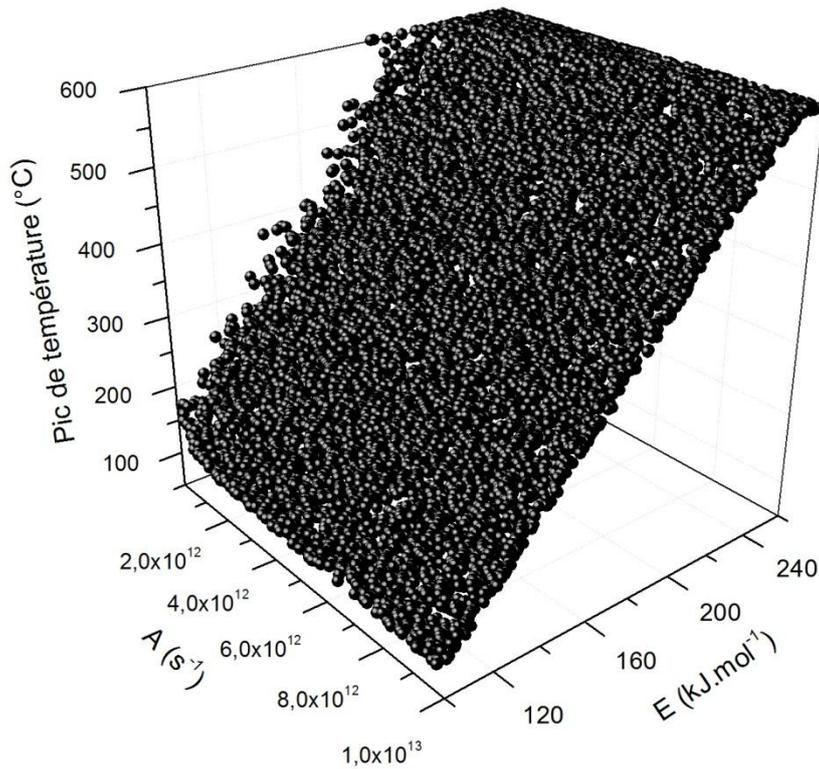


Figure 2.19 : Température au pic de vitesse de perte de masse pour 10 000 couples de paramètres A et E

La figure 2.19 montre la relation entre les valeurs des paramètres A et E et la température du pic. Les points définis par les 10 000 couples de A et E et la température de pic de MLR forment une surface.

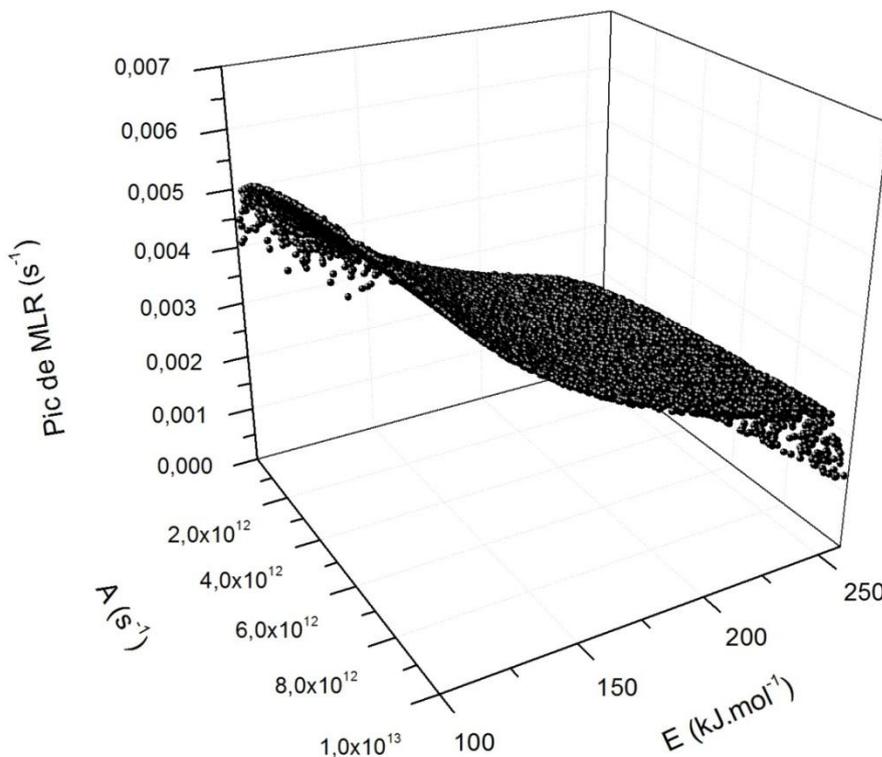


Figure 2.20 : Intensité du pic de vitesse de perte de masse pour 10 000 couples de paramètres A et E.

De même, la figure 2.20 montre la relation entre les valeurs des paramètres A et E et la valeur de la MLR du pic. Les points définis par les 10 000 couples de A et E et la valeur du pic de MLR forment une surface.

Les résultats obtenus permettent de mieux identifier la relation non linéaire qui existe entre les paramètres A et E. De plus, une corrélation entre les paramètres A et E est possible.

Sur les figures 2.19 et 2.20, le comportement change rapidement quand les valeurs de A deviennent proches des faibles valeurs utilisées ($A = 10^6 \text{s}^{-1}$). C'est pour cette raison que dans la partie concernant la sensibilité globale, la distribution logarithmique de A permet une meilleure représentation des influences de ce paramètre. Ce comportement est visible sur la figure suivante.

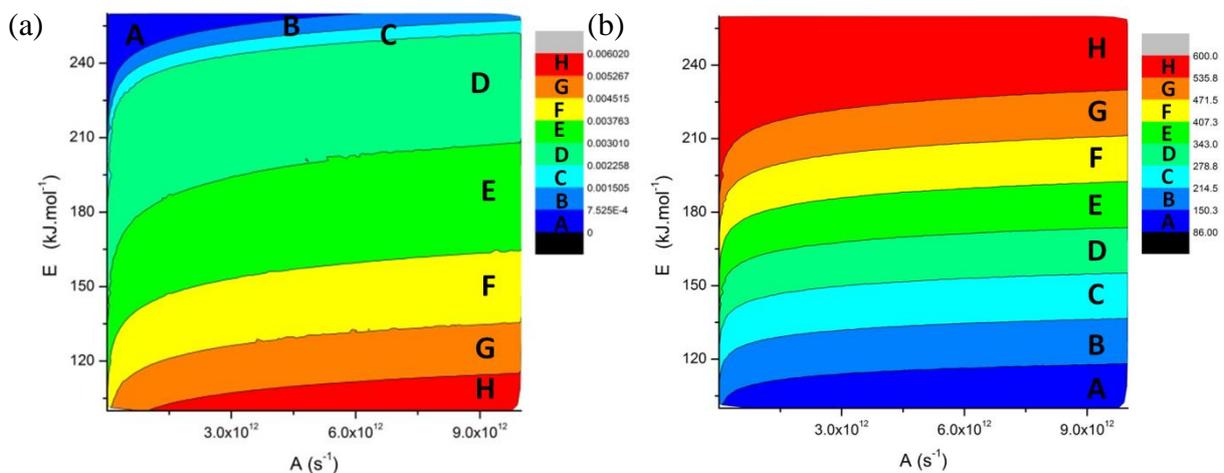


Figure 2.21 : Détermination des valeurs de A et E en fonction du pic de MLR (a) et du pic de température (b)

La figure 2.21 présente le comportement de A et de E en fonction du pic de MLR et du pic de température et confirme les résultats obtenus sur les figures 2.19 et 2.20. Pour une température de pic ou pour une intensité de la MLR, plusieurs couples de paramètres existent et suivent un comportement spécifique. Ce comportement est aussi fonction de n et ν , mais n a une faible influence et ν peut être calculé directement à partir des courbes de MLR.

Les courbes ont été obtenues avec $n=1$ et $\nu=0,5$. À partir de ces résultats, nous voyons que l'évolution des courbes, donc les relations entre A et E, présentée sur la figure 2.21a et 2.21b n'est pas identique, ce qui confirme le travail de Marquis *et al* [Marquis *et al*, 2013] concernant l'unicité des solutions. En effet, tous les paramètres ont un comportement très spécifique qui ne peut pas être compensé par un autre paramètre, même en considérant les interactions possibles. La figure 2.22 présente un exemple d'unicité de solution, avec comme valeur un pic de température (T_p) de 300°C et un pic d'intensité (MLRp) de 0.33%.

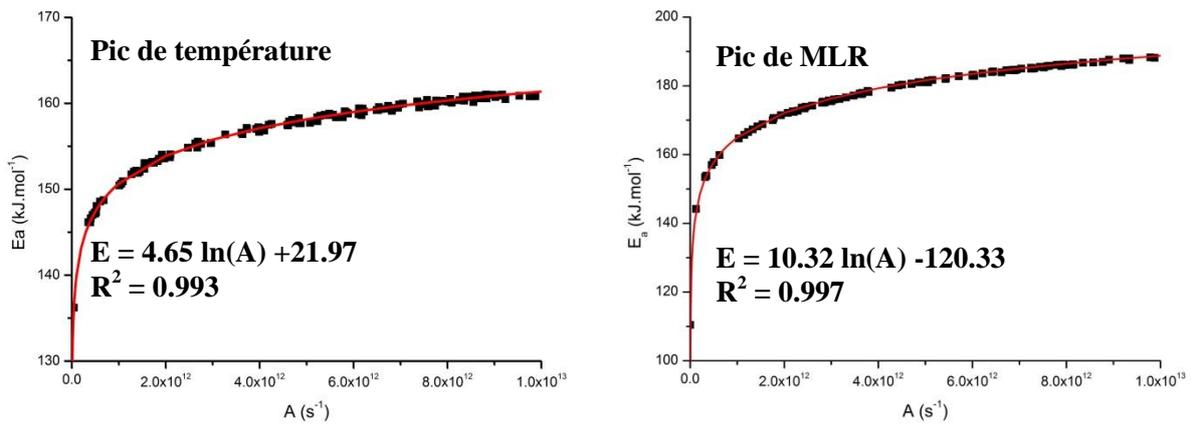


Figure 2.22 : Exemple d'unicité de la solution

La figure 2.22 présente un exemple d'unicité de la solution pour une courbe obtenue avec $T_p \approx 300^\circ\text{C}$ et $\text{MLR}_p \approx 0.33\%$. L'intérêt de ces courbes est de calculer leur point de croisement et ainsi, d'obtenir les valeurs de A et de E correspondantes. Ces travaux rejoignent ceux déjà réalisés [Nikolaev *et al*, 1974 ; Galwey et Bown, 1997] concernant le lien qui existe entre A et E_a dans l'équation d'Arrhenius. Par contre, ils montrent qu'il existe souvent un mécanisme de compensation entre les paramètres A et E . Or, ce mécanisme de compensation est réel si nous considérons seulement la loi de variation de la vitesse mais faux si nous prenons aussi en considération la fonction de conversion (c'est-à-dire la masse). Par conséquent, dans la loi cinétique, il n'y a pas de mécanisme de compensation entre les paramètres.

Finalement, il est possible de déterminer une solution unique pour un mécanisme simplifié si nous connaissons le pic de température et le pic d'intensité de la MLR. En considérant ces résultats, une autre étude peut être réalisée sur les techniques de détermination des valeurs des paramètres.

Les paramètres influençant la loi cinétique utilisée dans les modèles de dégradation des solides ont été identifiés.

Les modèles de dégradation des solides se composent de la loi cinétique, mais aussi du mécanisme de dégradation. Nous allons dorénavant définir l'influence des réactions sur la modélisation des vitesses de perte de masse.

2.2.8. Modèle de dégradation des solides

Pour la suite de ces travaux concernant l'étude de l'influence des réactions dans un mécanisme réactionnel multiétape (mécanisme complexe), nous allons étudier deux types de modèle.

Le premier est entièrement constitué de réactions linéaires, de la forme :

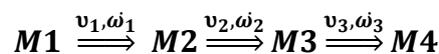


Figure 2.23 : Schéma linéaire d'un mécanisme multiétape

Le second est constitué de réactions en parallèles :

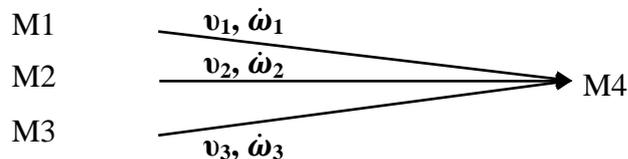


Figure 2.24 : Schéma parallèle d'un mécanisme multiétape

Ces mécanismes complexes sont composés de trois réactions chacun, ce choix permettant :

- D'avoir une réaction initiale, une réaction finale et une réaction intermédiaire. Ainsi, nous avons un modèle représentatif du type de réaction que nous pouvons être amené à modéliser.
- De limiter les temps de calcul et les problèmes d'instabilité du fait que ces mécanismes ont une complexité limitée (seulement trois étapes réactionnelle). Si ce n'était pas le cas, cela pourrait rendre les études de sensibilité difficiles à réaliser.
- De bien représenter les possibilités d'enchaînement des réactions possibles.

Dans ces mécanismes, chaque masse peut être représentée par les équations présentées dans [Guillaume, 2013]. La masse totale s'écrit alors :

$$\frac{dm_t}{dt} = \sum_{i=1}^l \frac{dm_i}{dt} \quad (2.50)$$

Avec m_t la masse totale, m_i la masse des composés intermédiaires et l le nombre d'espèces intermédiaires.

Dans le cas des analyses de sensibilité, la loi cinétique décrite dans la partie fondamentale est utilisée. A savoir, une loi d'Arrhenius apparente couplée avec une fonction simplifiée de la masse, soit : $f(m) = m^n$.

La technique retenue pour les analyses de sensibilité des réactions cinétiques est la même que dans le cas des analyses de sensibilité des paramètres cinétiques d'une réaction particulière. Par conséquent, dans cette nouvelle analyse, les données d'entrée sont les groupes de paramètres cinétiques de chaque réaction et non plus, chaque paramètre cinétique d'une réaction. Par exemple, prenons l'indice 1 de la méthode de Sobol, tous les paramètres de la réaction 1 (A_1 , E_1 , n_1 et v_1) varient.

2.2.9. Analyse de sensibilité globale pour un mécanisme multiétape

Le tableau 2.7 présente les résultats de l'analyse de sensibilité sur un mécanisme complexe linéaire. Comme précédemment, seuls les résultats des indices supérieurs à 0,05 sont présentés. De plus, les gammes de variations des paramètres sont présentées dans le tableau 2.3.

Indices	1 ^{er} ordre		2 ^{ème} ordre	3 ^{ème} ordre	Ordre total		
	S ₁	S ₂	S ₁₂	S ₁₂₃	ST ₁	ST ₂	ST ₃
Moyennes	0,56	0,06	0,06	0,31	0,92	0,44	0,31
Max	1,00	0,46	0,28	1,14	1,01	1,00	1,00
Min	0,00	-0,01	-0,33	-0,22	0,55	0,00	-0,16

Tableau 2.7 : Résultats de l'analyse de sensibilité sur un mécanisme linéaire

La lecture des premiers indices montre une très forte influence de la première réaction ($S_1 = 0,56$ et $ST_1 = 0,92$). Ce comportement est normal, car les paramètres ν représentent la quantité de masse passant d'une réaction à une autre et fluctuant dans les mêmes gammes de valeurs pour toutes les réactions ($0,3 \leq \nu \leq 0,9$), avec une moyenne de 0,6. Par conséquent, la première réaction bénéficie en moyenne de la plus grande quantité de masse pour influencer sur le résultat. En effet, si nous prenons la valeur moyenne de ν pour l'ensemble des 10 000 réactions (valeur = 0,6), alors la première réaction consomme à elle seule 40% de la masse, la seconde 24% et la troisième 14% (la masse résiduelle est égale à 22%). Par conséquent, la première réaction est forcément la plus importante.

Finalement, dans un mécanisme complexe, l'influence de chacune des réactions vient principalement de la quantité de masse qui est affectée à chaque réaction. Donc, contrairement au mécanisme simplifié de l'étude précédente, dans un mécanisme complexe, ν est un facteur influent sur la vitesse de perte de masse. En effet, c'est ν qui détermine la proportion de masse « solide » perdue à chaque réaction. Par conséquent, en fonction du coefficient stœchiométrique des réactions, ces réactions seront plus ou moins prépondérantes sur la quantité de masse solide perdue.

Un autre aspect vient souligner ces résultats. L'indice de troisième ordre montre que l'influence entre les réactions est importante ($S_{123} = 0,31$). En effet, chacune des réactions consomme de la masse et la masse restante est ensuite envoyée dans la réaction suivante. Par conséquent, l'influence de chacune des réactions est grande et cela est dû aux transferts de masse entre chaque réaction.

Ainsi, dans cette étude, il est important de bien conserver la stœchiométrie dans chacune des réactions. De plus, les mécanismes linéaires présentent de fortes influences entre chaque réaction. Par conséquent, ce type de mécanisme ne peut être utilisé que dans le cas où les réactions apparentes sont liées.

Le second mécanisme testé dans le cadre des analyses de sensibilité est un mécanisme avec des réactions en parallèle. Le principe de l'analyse appliquée est le même que dans les études précédentes.

Indices	1 ^{er} ordre			Ordre total		
	S ₃	S ₂	S ₁	ST ₁	ST ₂	ST ₃
Moyennes	0,340	0,319	0,335	0,338	0,322	0,343
Max	0,409	0,366	0,400	0,399	0,363	0,401
Min	0,290	0,283	0,298	0,300	0,280	0,303

Tableau 2.8 : Résultats de l'analyse de sensibilité sur un mécanisme parallèle

Pour rappel :

- seules les valeurs des paramètres supérieures à 0,05 sont présentées.
- De plus, chaque réaction possède une masse initiale de 1 (masse normalisée).

Chaque indice de premier ordre et d'ordre total (tableau 2.8) est égal à 0,33. Ces résultats n'ont rien d'étonnant, car, dans un mécanisme où les réactions sont en parallèles, celles-ci sont indépendantes les unes des autres. Ainsi, les réactions n'ont aucune influence entre elles mais ont chacune leur influence propre sur la vitesse de perte de masse.

En comparaison avec les réactions du mécanisme linéaire, le mécanisme à réactions en parallèle ne peut être utilisé que dans les cas où les réactions apparentes n'ont aucune influence entre elles.

Nous venons de définir comment résoudre le modèle et quelles réponses apportées aux problèmes liés à cette résolution, puis le fonctionnement de ce mécanisme d'un point de vue numérique. Nous avons ainsi présenté le rôle du mécanisme et de ces paramètres cinétiques et le rôle des réactions dans un mécanisme global de dégradation.

Reste toutefois une difficulté importante qui est celle de la détermination des paramètres cinétiques du modèle. Pour cela des méthodes d'optimisation sont utilisées.

2.3. Méthode d'optimisation

Chaque paramètre de chaque réaction apparente ne peut pas être déterminé directement par l'expérience. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser une méthode de détermination et d'optimisation permettant d'obtenir ces valeurs indirectement.

2.3.1. L'optimisation

L'objectif de l'optimisation, appliquée à la dégradation des solides, est de pouvoir déterminer, avec une méthode indirecte, les paramètres cinétiques qui composent le modèle. Le nombre de paramètres cinétiques peut être grand, chaque réaction comportant 4 paramètres cinétiques inconnus.

Afin de déterminer les paramètres cinétiques apparents et n'ayant pas de moyen direct de caractérisation, nous devons définir ce qu'est un paramètre cinétique correct.

Les mécanismes ont pour objectif de représenter correctement la fonction de perte de masse tout en satisfaisant la conservation de cette masse. Par conséquent, c'est sur la masse et la vitesse de perte de masse que nous allons travailler principalement. Mais, certaines réactions ne produisent pas de gaz donc, nous intégrons aussi l'analyse de l'énergie dans nos études. Ainsi, nous utilisons les données ATG et DSC.

L'optimisation porte alors sur :

- L'allure globale des courbes de perte de masse, qui permet de vérifier si la masse résiduelle calculée est identique à celle des expériences et si les temps caractéristiques de la dégradation sont respectés. Par contre, la perte de masse n'est pas suffisamment précise pour bien identifier la cinétique.
- L'allure globale des courbes de vitesse de perte de masse qui permet de bien représenter la cinétique en considérant chacune des variations lors de la perte de masse.

- Les caractéristiques de dégradation de chacune des réactions apparentes. Ces données ne sont pas toujours possibles à obtenir, mais quand c'est le cas, nous devons prendre en compte les temps et températures caractéristiques des réactions apparentes ainsi que les masses dégradées.
- L'allure des courbes d'énergie. Ces données permettent de valider les réactions apparentes sans production de gaz, qui par définition sont invisibles en ATG.

Cette liste est non-exhaustive et elle dépend fortement du type de matériaux utilisé, des moyens expérimentaux à disposition et des études précédentes. Le chapitre « application » permettra de voir un cas d'application au bois.

Un ensemble de données permet de valider les paramètres cinétiques calculés. Ainsi, un paramètre est jugé correct en fonction de ce qui est vu expérimentalement et des incertitudes associées. Par conséquent, trouver un mécanisme et une loi cinétique associée qui soient capables de reproduire une courbe de vitesse de perte de masse est facile si un très grand degré de liberté est pris. Toutefois, l'objectif est de réduire au maximum l'incertitude des résultats obtenus, en prenant en compte un maximum d'information expérimentale.

Dans ce contexte, nous allons présenter le fonctionnement des algorithmes d'optimisation d'un point de vue très général, les techniques d'optimisation possibles ainsi que le choix de la meilleure technique à appliquer dans le cas particulier de la dégradation des solides.

Le schéma suivant permet de comprendre les algorithmes d'optimisation pour des résolutions complexes. D'autres types de méthodes pour lesquelles ce schéma n'est pas valable existent également.

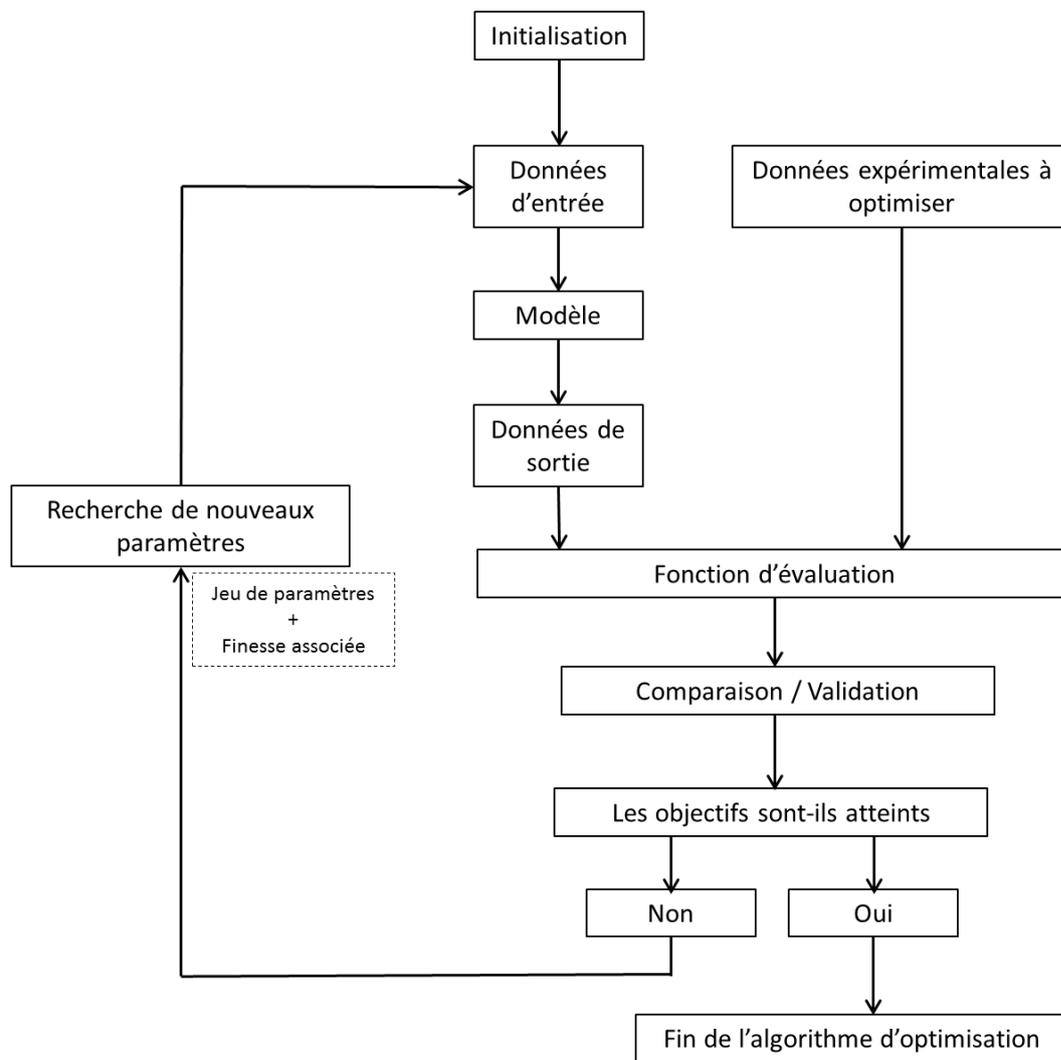


Figure 2.25 : Schéma de fonctionnement général des algorithmes d'optimisation

La figure 2.25 présente le principe de fonctionnement d'un algorithme d'optimisation. Les explications qui suivent, sont un résumé du fonctionnement de ce type de code. Des ouvrages spécifiques le présentent plus en détail [Siarry *et al*, 2003].

La première étape du code d'optimisation commence par l'initialisation. Elle a pour but de choisir un certain nombre de jeux de paramètres pour pouvoir commencer l'optimisation. En général, le choix des paramètres de départ se fait aléatoirement. L'opérateur choisit le nombre de jeux de départ en fonction de l'algorithme et de ces objectifs.

Ces jeux de paramètres forment les données d'entrée du modèle qui dans notre cas, sont celles présentées dans la partie fondamentale. Avec ces données d'entrée, le modèle calcule des données de sortie comme la vitesse de perte de masse.

Les données de sortie (courbes de vitesse de perte de masse) sont ensuite comparées aux résultats expérimentaux à l'aide d'une fonction d'évaluation. Dans cette étape de comparaison et de validation, chaque jeu de paramètres est associé à une performance obtenue par la fonction d'évaluation.

Ensuite, si les critères fixés dans l'étape d'initialisation sont atteints, alors le code met fin à l'optimisation. Les critères d'arrêt peuvent être de plusieurs natures :

- Sur un critère de performance. Dès que la fonction d'évaluation attribue une performance acceptable à un jeu de paramètres, alors le code s'arrête. Dans notre cas, ce critère est difficile à utiliser, car nous ne pouvons pas savoir a priori quelle va être la performance du modèle.
- Sur un critère de temps. Une limite de temps à ne pas dépasser est fixée et le code s'arrête même s'il n'a pas convergé vers une solution acceptable.
- Sur le nombre d'itérations. Ce critère possède les mêmes caractéristiques que le critère de temps.

Lors de la construction de l'algorithme, l'opérateur peut choisir un des critères précédents ou une combinaison de plusieurs.

Lors d'une itération, si les objectifs n'ont pas été atteints, le code transmet les jeux de paramètres avec leur évaluation dans un sous-programme dont le rôle est d'agir sur les paramètres afin de trouver le plus rapidement possible une solution acceptable. Ce sous-programme définit de nouveaux jeux de paramètres en considérant la performance des anciens, qui sont ensuite renvoyés en données d'entrée.

Deux problèmes importants peuvent apparaître durant l'optimisation :

- Le premier est de définir la stratégie de l'algorithme pour qu'il puisse trouver le plus rapidement possible la solution la plus acceptable.
- Le second, est de trouver la fonction d'évaluation, ou de coût, la plus adaptée à notre problème. Ainsi, la performance de l'optimisation est fonction de la stratégie définie et de la fonction d'évaluation.

En premier, nous allons aborder les types de stratégies possibles pour l'optimisation du modèle de dégradation des solides.

Afin de déterminer les paramètres cinétiques, plusieurs méthodes d'optimisation existent. Peu d'informations étant disponibles dans la littérature, ce qui est présenté est l'aboutissement de recherches effectuées sur internet et à partir de cours. Cependant, une description large des méthodes existantes est disponible dans [Siarry *et al*, 2003].

Certaines méthodes de résolution sont très simples et sont applicables dans des cas très particuliers. Comme pour :

- Un système où le nombre d'équations est égal au nombre d'inconnues.
- Un changement de variable.
- Une recherche du zéro gradient.
- Les équations du second degré.
- ...

Ces méthodes sont connues, mais non applicables dans notre cas car le nombre d'inconnues est grand ou ces méthodes ne sont tout simplement pas adaptées à la résolution d'une équation non-linéaire à plusieurs inconnues.

Les quatre grandes catégories de méthodes de résolution applicables à la présente problématique sont :

1. Les méthodes de résolution directes, que nous appliquons dans le cas d'un mécanisme simplifié à une seule étape, en utilisant la méthode de résolution directe abordée dans la partie précédente.
2. Les techniques d'optimisation combinatoire qui visent à essayer toutes les solutions possibles, à les comparer et à identifier la meilleure. Dans notre cas, nous avons une équation possédant un grand nombre d'inconnues et fortement non linéaire. La moindre variation dans les données d'entrée peut générer de grandes perturbations sur les données de sortie. Il apparaît que ce type de méthode n'est ainsi pas applicable.
3. Les méthodes heuristiques et métaheuristiques sont créées pour des problèmes d'optimisation difficile. Les méthodes heuristiques sont conçues pour des problèmes particuliers et ne sont pas adaptées à des situations présentant plusieurs minima locaux. Ainsi, nous préférons utiliser des techniques de métaheuristique car les équations étant fortement non-linéaires, plusieurs minima locaux peuvent apparaître et le code doit alors trouver le minimum global. Ainsi, il semble que dans le cas d'un mécanisme complexe où les méthodes directes ne fonctionnent pas, les méthodes métaheuristiques soient les mieux adaptées.
4. La méthode d'optimisation multiobjectif est particulière, car elle utilise les méthodes précédentes, mais la fonction coût est composée de plusieurs objectifs à minimiser. Le couplage métaheuristique/multiobjectif est très intéressant. En effet, il permet de se concentrer sur plusieurs aspects du modèle comme la masse, la vitesse de perte de masse, l'énergie... Mais ces analyses multiobjectif ou multicritère s'appuient sur une méthode objective de tri et de classement. Or, dans notre cas, comment pondérer tel ou tel aspect des modèle par rapport aux objectifs ? La réponse dépend du modèle, des données d'entrée, des incertitudes sur ces données... Cette complexité rend difficile l'automatisation de ce type d'étude par un algorithme, mais nous verrons comment réaliser une optimisation multiobjectif autrement.

Parmi ces méthodes, seulement trois sont retenues :

- La première est valable uniquement dans des mécanismes simplifiés à une seule étape, c'est la méthode directe.
- La deuxième est valable pour les mécanismes complexes dont l'optimisation peut se faire avec un seul critère. Dans ce cas, c'est la méthode métaheuristique qui est utilisée.
- Enfin, pour des mécanismes et des dégradations très complexes dont l'optimisation ne peut se faire qu'avec plusieurs critères, nous utilisons une méthode particulière basée sur de l'analyse multicritère.

Nous allons aborder maintenant le deuxième problème lié à l'optimisation, la fonction d'évaluation.

La plus simple et la plus couramment utilisée est une erreur quadratique qui est égale à la somme des différences au carré :

$$Err = \sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2 \quad (2.51)$$

Avec, y_i représente la valeur numérique au point i , x_i la valeur expérimentale au point i et n le nombre total de points calculés.

Cette fonction présente l'intérêt d'être facile à implémenter et très rapide en termes de temps de calcul. Par contre, un des problèmes de l'optimisation sur les courbes vient du déphasage : une forte différence en intensité peut être sous-estimée par rapport à un léger déphasage, comme le montre la figure suivante :

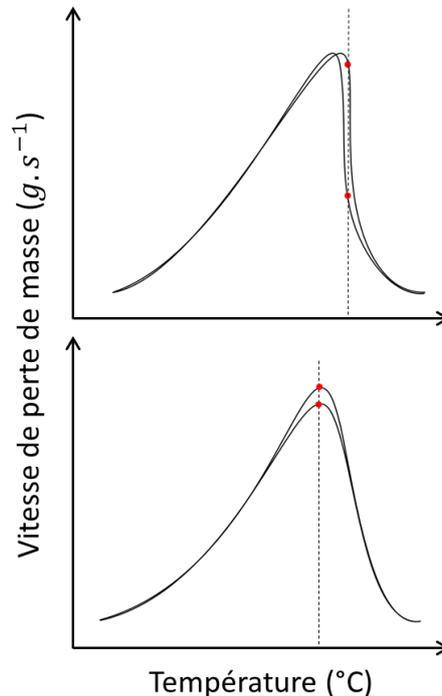


Figure 2.26 : Problème de la fonction d'évaluation classique

La figure 2.26 montre deux types de décalage entre des courbes proches, mais pour lesquelles la fonction d'évaluation ne donne pas le même résultat. Cet exemple souligne aussi l'importance de bien définir les critères de sélection des paramètres avant l'optimisation.

Pour répondre à ces problèmes de déphasage, Peacock *et al* [Peacock *et al*, 1999] ont créé une fonction d'évaluation spécifique pour les modèles « feu ». Cette fonction a été reprise dans la norme ISO 16730 et est décrite dans le détail dans [Bustamante Valancia, 2009 ; Marquis *et al*, 2013] :

$$\phi = \sum_{\beta=1}^c \left[\cos[\angle(\vec{x}, \vec{y})] \cdot \left[\frac{\|\vec{x} - \vec{y}\|}{\|\vec{x}\|} \right]^{-1} \right]_{\beta} \quad (2.52)$$

Avec :

$$\mathbf{x} = \frac{dm^{exp}}{dT} \quad (2.53)$$

$$\mathbf{y} = \frac{dm^{num}}{dT} \quad (2.54)$$

Avec cette fonction d'évaluation, deux termes sont calculés : la partie « cosinus » compare les décalages des deux courbes et l'autre partie compare les valeurs. Ainsi, cette fonction prend en considération à la fois la différence entre les valeurs des données expérimentales et numériques et le déphasage entre les courbes expérimentales et numériques.

Malgré l'intérêt de cette fonction d'évaluation, pour le moment, les études qui ont été réalisées dans le cadre de ces travaux de thèse montrent peu de différences sur les résultats finaux de l'optimisation. A noter que des études sont également en cours dans le département « Feux » du LNE pour améliorer la capacité de cette fonction à prendre en compte les déphasages de courbes.

Comme cela a été dit précédemment, l'optimisation se compose de deux parties, la fonction d'évaluation, mais aussi la stratégie d'optimisation. Nous verrons dans les parties suivantes qu'en utilisant des méthodes d'optimisation particulières, nous pouvons réduire aussi le problème de déphasage des courbes.

Maintenant que nous avons abordé le fonctionnement des algorithmes d'optimisation, les objectifs de l'optimisation et les problèmes associés, nous allons présenter les différentes méthodes applicables à la dégradation des solides par rapport aux modèles définis dans la partie fondamentale.

2.3.2. Les méthodes directes d'optimisation

Les méthodes directes d'optimisation permettent d'obtenir les valeurs des paramètres cinétiques directement à partir des données expérimentales à modéliser, comme les courbes de vitesse de perte de masse. L'intérêt de ces méthodes est que nous obtenons les valeurs cinétiques sans passer par des techniques statistiques lourdes en temps de calcul. Cependant, ces méthodes directes sont bien des méthodes d'optimisation et il ne s'agit en aucun cas de mesures expérimentales directes des valeurs des paramètres.

Par conséquent, ces techniques directes ne constituent pas une démonstration de la réalité physique ou chimique des paramètres et du modèle cinétique mais sont le moyen d'obtenir la valeur la plus efficacement possible pour que corresponde un modèle aux données expérimentales.

Plusieurs travaux ont été menés sur l'utilisation d'une méthode directe de résolution permettant d'optimiser les paramètres cinétiques. Ainsi, nous pouvons citer les travaux portant sur l'équation de Kissinger et détaillés dans l'article de Roura et Farjas [Rouraa et Farjas, 2009] qui analysent en détail ces méthodes directes.

En nous appuyant sur les travaux précédents, nous présentons les travaux de recherche appliqués au développement d'une méthode directe de résolution du modèle de dégradation des solides (voir partie fondamentale).

Le modèle de conversion que nous avons choisi est $f(m) = m$. Ainsi, nous pouvons définir :

$$\frac{dMLR(t)}{dt} = -(1 - \nu) \frac{d^2m_1(t)}{dt^2} = -A(1 - \nu)m_1(t)e^{-\frac{E}{RT(t)}} \left(Ae^{-\frac{E}{RT(t)}} - \frac{E\beta}{RT^2(t)} \right) \quad (2.55)$$

L'équation 2.55 présente la dérivée de la vitesse de perte de masse en fonction du temps. Comme démontré dans la partie analyse de sensibilité, il est possible de déterminer la valeur des paramètres en fonction de la température du pic de la courbe de vitesse de perte de masse. Or, la valeur de la vitesse de perte de masse est maximale quand la dérivée est nulle. Donc, dans le cas où $T = T_{pic}$, nous pouvons aussi vérifier les conditions suivantes :

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT_{pic}}\right) - \frac{E\beta}{RT_{pic}^2} = 0 \quad (2.57)$$

La première remarque concernant cette équation est que les valeurs de A et de E ne dépendent pas de ν . Ce type de relations a été identifié dans les analyses de sensibilité et proposé par Ozawa [Osawa, 1975], mais sans tenir compte de la résolution analytique présentée précédemment. Par conséquent, T_{pic} est déterminée pour une combinaison non-linéaire de E, A et β . De plus, en exprimant l'équation différemment, le paramètre A devient une fonction de E, β et T_{pic} .

$$A = \frac{E\beta}{RT_{pic}^2} \exp\left(\frac{E}{RT_{pic}}\right) \quad (2.58)$$

Dans cette équation, pour une T_{pic} fixée, il n'existe qu'un seul couple de A et E. Ce résultat confirme l'analyse de sensibilité et ajoute un argument supplémentaire contre les mécanismes de compensation des paramètres A et E (pour plus de détail voir partie analyse de sensibilité). La figure 2.27 représente l'évolution de A en fonction de E avec différentes valeurs de β . Une échelle logarithmique a été utilisée pour représenter A, car cette distribution est plus représentative du facteur pré-exponentiel.

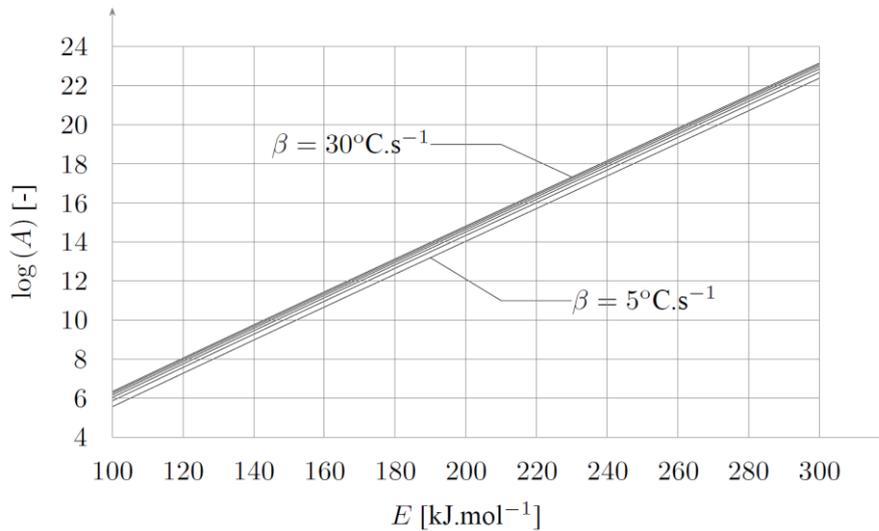


Figure 2.27 : évolution du $\log(A)$ en fonction de E pour une gamme de variation de β de 5 à 30 °C.min⁻¹ par étape de 5°C.min⁻¹ et une $T_{pic} = 639K$.

L'observation principale qui peut être réalisée avec cette figure, est que β ne semble pas être un facteur très influent comparé à E. De plus, $\log(A)$ est une fonction monotone de E.

L'équation 2.58 peut être réécrite de la façon suivante :

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT_{pic}}\right) = \frac{E\beta}{RT_{pic}^2} \quad (2.59)$$

Alors, la valeur maximum obtenue à T_{pic} peut être estimée avec :

$$MLR_{pic} = (1 - \nu)m_{(T_{pic})} \frac{E\beta}{RT_{pic}^2} \quad (2.60)$$

Ce qui par transformation donne :

$$E = \frac{MLR_{pic}RT_{pic}}{\beta(1-\nu)m_{(T_{pic})}} \quad (2.61)$$

Avec l'ensemble des équations précédentes, en utilisant les valeurs de température de pic, de l'intensité du pic et de β , nous pouvons trouver directement, à partir des courbes de vitesse de perte de masse, les valeurs des paramètres A et E dans le cas d'un mécanisme simplifié à une seule étape.

Cette méthode donne de très bons résultats mais n'est applicable qu'aux mécanismes simplifiés à une seule étape de dégradation. Par conséquent, pour des mécanismes complexes à deux étapes ou plus, d'autres méthodes d'optimisation sont nécessaires.

2.3.3. La métaheuristique pour l'optimisation complexe

Pour la majorité des solides, seul un mécanisme complexe peut représenter la dégradation. Dans ce cas et comme abordé dans le chapitre général sur l'optimisation, nous pouvons utiliser les techniques de métaheuristique pour l'optimisation difficile.

Il existe quatre grandes catégories d'algorithmes d'optimisation métaheuristique :

- Le recuit simulé.
- La recherche avec tabous.
- L'algorithme évolutionnaire.
- L'algorithme comportemental.

Les méthodes les plus utilisées pour la métaheuristique sont décrites dans les détails dans [Siarry *et al*, 2003].

Le recuit simulé, est une méthode empirique qui s'appuie sur des techniques de métallurgie. Elle est utilisée en physique statistique, où elle permet de décrire l'évolution d'un système thermodynamique en s'appuyant sur l'algorithme de Metropolis-Hastings. Le fonctionnement de cette méthode utilise des cycles qui ont pour but de minimiser la fonction d'évaluation. Par conséquent, elle est efficace mais très gourmande en temps de calcul. De plus, chaque cycle est défini par de petites variations sur les conditions initiales, ce qui impose de bien définir ces conditions [Siarry *et al*, 2003].

Dans le cas de notre modèle, les instabilités du code, la non-linéarité du modèle et l'absence de données précises sur les gammes de variations des paramètres rendent difficile l'application de ce type d'algorithme.

La recherche avec tabou consiste, à partir d'une position donnée dans l'espace de recherche, à explorer les positions voisines de celles de départ afin de minimiser la fonction coût. Ce type d'algorithmes est basé sur la mémoire à plus ou moins long terme, ce qui permet d'enregistrer les positions déjà visitées, afin d'explorer au maximum l'espace et de sortir des minimums locaux.

Dans notre cas, plusieurs problèmes peuvent se poser. Ils viennent principalement de la forte instabilité du code qui, parfois pour de très faibles variations, peut fortement augmenter la fonction coût et parfois non. De plus, cette technique nécessite d'enregistrer les informations ce qui, sur un grand domaine de recherche, peut être difficile à réaliser.

La description de ces deux premiers types d'algorithme est très sommaire, car nous allons nous concentrer sur les deux autres types de méthodes qui utilisent des phénomènes biologiques pour l'optimisation. En effet, les algorithmes de type évolutionnaire ou de type comportemental semblent particulièrement bien adaptés aux problèmes d'optimisation difficiles sur des modèles fortement non-linéaires et très instables. De plus, ces méthodes possèdent de nombreuses variantes qui permettent d'obtenir facilement des informations de types minimums locaux : minimum global...

Jusqu'à maintenant, l'algorithme utilisé pour la modélisation des essais d'analyse thermogravimétrique est l'algorithme génétique [Rein, 2005 ; Lautenberger *et al*, 2006 ; Lautenberger, 2007 ; Bustamante Valencia, 2009 ; Marquis, 2010 ; Fateh, 2011 ; Camillo, 2013] qui fait partie des algorithmes évolutionnaires.

L'optimisation entraîne plusieurs problèmes sur les courbes modélisées, identifiés suite à de nombreux essais de simulation réalisés durant ces travaux de thèses. Ces problèmes sont notamment :

- Le déphasage des courbes présentées dans la partie « optimisation ».
- Les courbures mal représentées, comme le montre la figure 2.28 ci-dessous.

Nous admettons que ces problèmes de déphasage et de représentation des courbures ne sont pas le fait d'une mauvaise identification du mécanisme réactionnel ou de la loi cinétique.

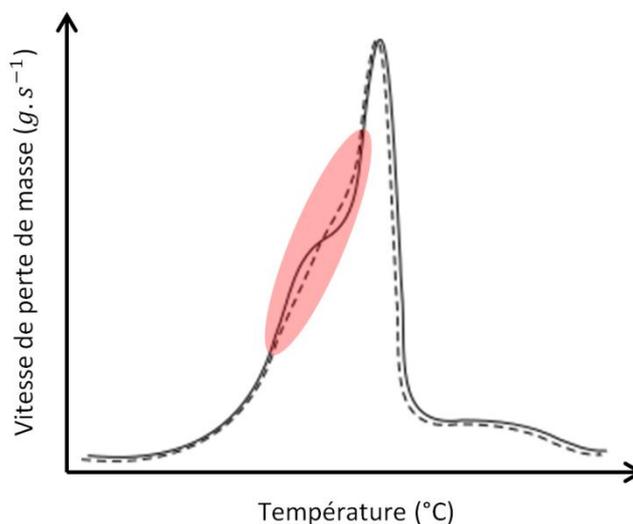


Figure 2.28 : Problème de modélisation des changements de pente de la vitesse de perte de masse avec les ATG.

A ces problèmes s'ajoutent des temps de calcul très longs qui, sur des domaines de variations de paramètres très étendus, peuvent être supérieurs à la semaine et peuvent aussi empêcher le programme de converger vers une solution acceptable.

Afin de répondre à ces problèmes et d'améliorer la recherche des paramètres, deux solutions sont possibles :

- Soit améliorer la fonction coût.
- Soit améliorer les algorithmes utilisés.

La première solution fait l'objet de recherche au laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE) et est décrite dans [Bustamante Valencia, 2009]. Par conséquent, nous allons nous concentrer maintenant sur l'étude des algorithmes de type comportemental et évolutionnaire.

Les algorithmes génétiques (AG) font partie des algorithmes évolutionnaires et sont les plus utilisés dans cette catégorie [Siarry *et al*, 2003].

La version des algorithmes génétiques utilisée pour identifier les paramètres du modèle de dégradation des solides a été initialement décrite dans Houck *et al* [Houck *et al*, 1995] et reprise dans les travaux de Rein et Lautenberger [Rein, 2005 ; Lautenberger *et al*, 2006 ; Lautenberger, 2007], puis, [Bustamante Valencia, 2009]. L'objectif n'est pas de décrire à nouveau ces algorithmes, mais seulement d'en rappeler les principes généraux [Houck *et al*, 1995 ; Siarry *et al*, 2003]. La figure suivante présente sommairement ces principes :

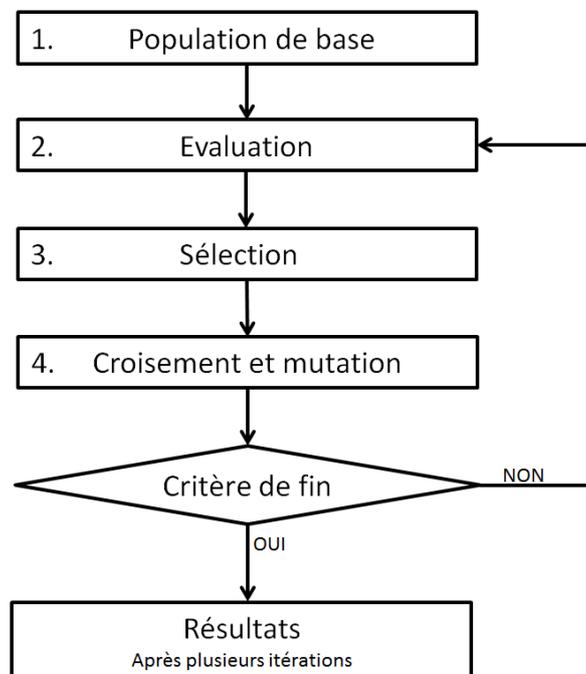


Figure 2.29 : Principes des algorithmes génétiques

Les AG permettent de tester plusieurs jeux de paramètres, en réalisant un certain nombre d'opérations sur les paramètres initiaux. L'ensemble des jeux de paramètres représente une population, un jeu de paramètres représente un individu et chaque paramètre représente un gène. L'objectif de ce code est de modifier, à chaque nouvelle génération de population, le code génétique de chaque individu en fonction de la fonction coût et selon les principes de la sélection naturelle. En effet, la sélection naturelle vise à sélectionner les individus les plus adaptés à leur environnement. Il s'agit des jeux de paramètres dont la fonction coût est la plus intéressante. La définition de chaque nouvelle population se fait par une suite d'opérations qui s'apparente à une reproduction, des croisements, des mutations de chaque gène.

Cependant, ces algorithmes présentent quelques défauts d'efficacité. Afin d'y remédier, nous avons d'abord codé une nouvelle version d'algorithme évolutionnaire avec un code fortran en

lien avec le LEMTA. Ce programme appelé Oxypyro [Collin, 2011] utilise les principes du « Shuffled Complex Evolution (SCE) » détaillé dans [Duan et Gupta, 1993]. Dans le cadre de cet échange, A. Collin a développé le programme basé sur la méthode SCE, que nous avons ensuite appliqué à la dégradation des solides pour réaliser une étude comparative entre les deux méthodes évolutionnaires. La figure 2.31 montre les résultats obtenus par AG et par SCE sur la dégradation de la mousse polyéther polyuréthane sous atmosphère inerte. Les données de références ont été obtenues dans [Bustamante-Valencia, 2009] tout comme les résultats des AG. Les résultats du SCE ont été obtenus avec le programme Oxypyro.

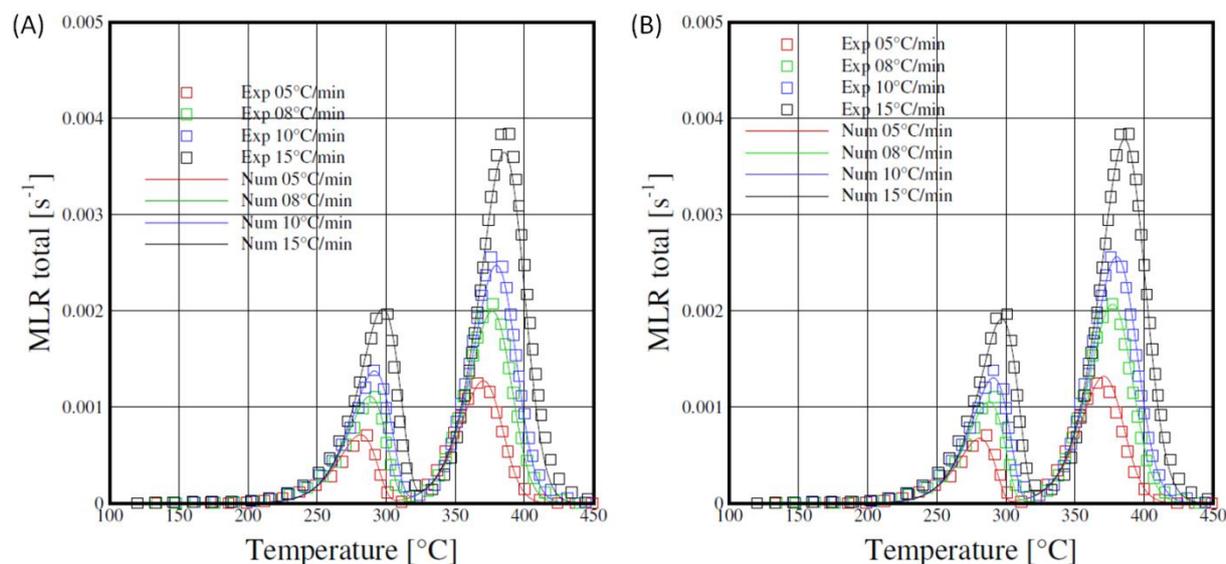


Figure 2.30 : Comparaison des algorithmes génétiques (A) et de l’algorithme SCE (B)

Les résultats obtenus montrent que les deux types d’algorithmes donnent des résultats très similaires. Cependant, le programme SCE semble un peu plus performant, en particulier pour décrire l’intensité du second pic de dégradation.

Les valeurs des paramètres de chaque optimisation sont les suivantes :

Mode	Réaction	A	E	n	ν
AG	1	$6,09 \cdot 10^{13}$	169,9	0,91	0,69
Oxypyro		$6,05 \cdot 10^{14}$	169,7	0,83	0,72
AG	2	$4,42 \cdot 10^{17}$	243,9	1,26	0,10
Oxypyro		$5,99 \cdot 10^{17}$	245,6	1,31	0,09

Tableau 2.9 : Valeurs des paramètres optimisés

Les résultats présentés dans le tableau 2.9 sont proches, que ce soit pour une optimisation avec Oxypyro ou avec les AG.

D’après les travaux de cette première étude, la comparaison entre les AG et le SCE donne des résultats très proches. Par conséquent, si nous souhaitons améliorer l’optimisation à la fois sur la finesse des résultats et sur les temps de calcul, nous devons trouver d’autres types d’algorithmes.

Le type algorithme comportemental semble correspondre à nos problématiques. Dans ces algorithmes comportementaux, les « colonies de fourmis » sont les plus courantes [Siarry *et al.*, 2003]. Ils s’appuient sur le comportement de systèmes biologiques pour répondre à une

problématique donnée. Des individus (fourmis ou autres) sont placés dans un espace limité, ou non, et leurs déplacements sont calculés par des lois de comportement. Les nouvelles positions dans l'espace sont déterminées à partir des déplacements et chaque position est évaluée afin de déterminer rapidement les chemins ou les lieux les plus intéressants. Ces algorithmes présentent de nombreux intérêts et notamment le fait qu'ils sont extrêmement robustes et efficaces.

Afin de pouvoir sélectionner une méthode particulière parmi cette famille d'algorithmes, une étude bibliographique est nécessaire. En effet, les algorithmes sont très spécifiques et le choix d'un algorithme plutôt qu'un autre diffère selon le problème posé.

L'étude d'Elbeltagi *et al* [Elbeltagi *et al*, 2005] compare cinq algorithmes différents :

- Les algorithmes génétiques.
- Les algorithmes mémétiques.
- L'algorithme des essaims de particules.
- L'algorithme des colonies de fourmis.
- L'algorithme des grenouilles sautantes.

Les conclusions de cette étude sont que la méthode par essaims de particules a été généralement identifiée comme la plus performante en comparaison des autres algorithmes, au regard des temps de calcul et de la qualité du résultat obtenu.

Elle est la plus performante à la fois sur la vitesse de calcul et sur la finesse des résultats obtenus. De plus, elle est extrêmement robuste. Finalement, cette méthode semble particulièrement adaptée à notre problématique et nous allons maintenant l'étudier en détail.

L'optimisation par essaims de particules [Eberhart *et al*, 1995] est basée sur l'étude des déplacements collectifs des animaux [Siarry *et al*, 2003], s'appuyant ainsi sur les théories de socio-psychologiques.

Un algorithme basé sur la technique des essaims de particules a été conçu au cours de mon doctorat dans le but spécifique d'optimiser les paramètres cinétiques des modèles de dégradation des solides. Afin de comprendre le fonctionnement de cet algorithme, prenons le comportement d'une population d'abeilles. Initialement, elles sont disposées aléatoirement dans l'espace et elles sont organisées en sous-groupes de fonctionnement. Imaginons que chaque groupe d'abeilles doit trouver le plus rapidement possible l'endroit dans l'espace où se trouve la plus grande concentration de pollen. Au départ, chaque abeille va alors se déplacer aléatoirement dans l'espace et à chaque nouvelle position, elles vont sonder la concentration de pollen disponible. Ensuite, l'information est partagée avec chaque membre du groupe puis un nouveau déplacement de chaque individu est effectué. Les nouveaux déplacements tiennent compte du vecteur vitesse, de la position précédente (inertie), des recherches de chaque individu et des informations partagées par le groupe. Ainsi, à chaque pas de temps, une nouvelle position est définie et l'algorithme se termine quand les abeilles ont trouvé la meilleure place possible.

Cette version du comportement des particules est très primitive. La description peut être rendue plus complexe en intégrant, par exemple, des variations comportementales de chaque individu. Cependant, nous souhaitons un code robuste et rapide en temps de calcul. Pour cela, une description simple du comportement des particules a été choisie.

Les travaux qui vont suivre s'appuient sur les publications de Clerc [Clerc, 2006]. Dans notre cas, l'espace où vont évoluer les particules est à n dimensions, n représentant le nombre de paramètres inconnus.

Le programme d'optimisation, qui va être décrit dans les paragraphes suivants est du type essaims de particules (PSO : Particule Swarm Optimization).

Le code créé dans le cadre de ce travail se décompose en plusieurs grandes phases, dont la première est l'initialisation. Cette phase consiste à définir :

- le nombre de particules,
- le nombre de groupes de particules,
- les caractéristiques de chaque particule,
- les positions dans l'espace,
- les vitesses initiales,
- le classement initial de chaque particule en fonction de la fonction d'évaluation.

Cette phase de préparation permet de lancer l'optimisation que nous allons détailler dans la suite. Les caractéristiques intrinsèques de chaque particule sont données par les travaux de Clerc [Clerc, 2006] et permettent de définir la nouvelle vitesse de chaque particule. Celle-ci dépend de la vitesse précédente, de la meilleure performance et de la meilleure performance des voisins. Ainsi, nous devons définir des critères qui reflètent trois tendances [Clerc, 2006] :

- tendance à suivre sa propre voie (inertie),
- tendance conservative (revenir sur ses pas),
- tendance « panurgienne » (suivre le meilleur voisin).

Le poids accordé à chaque facteur est déterminé selon les travaux de Clerc [Clerc, 2006] sur les coefficients de constriction. Ainsi, un certain poids est accordé à l'inertie (C_1) et un indice de confiance (C_{max}) est accordé au voisin selon la formule :

$$C_{max} = \frac{(C_1+1)^2}{2} \quad (2.62)$$

Par défaut, l'équation 2.62 donne la valeur de C_{max} et C_1 est égal à 0,6. Ces critères peuvent varier en fonction de la problématique, mais dans notre cas et après de nombreux essais, les valeurs par défaut donnent de bons résultats.

$$v(t + 1) = C_1 \times v(t) + C_2(p_i - x(t)) + C_3(p_g - x(t)) \quad (2.63)$$

Dans l'équation 2.63 de la vitesse de chaque particule, C_2 et C_3 sont calculés aléatoirement entre 0 et C_{max} . Ainsi, le calcul de la nouvelle position se fait par un simple développement limité d'ordre 1. L'équation donne :

$$x(t + 1) = x(t) + v(t + 1) \quad (2.64)$$

Beaucoup de variantes peuvent exister sur les calculs de vitesse, de voisinage social ou d'autres aspects du code, mais, cette formulation très basique rend le code très robuste et très rapide en temps de calcul.

Par contre, il arrive souvent que les particules prennent, soit des vitesses trop importantes soit, sortent de l'espace. Par conséquent, nous devons borner les valeurs que peuvent prendre les particules. Dans notre cas, il n'est pas nécessaire de limiter la vitesse des particules qui se fait de façon automatique. Par contre, dans d'autres cas et pour d'autres conditions que celles utilisées lors de ce travail, il peut être nécessaire d'ajouter ces limites de vitesse. Les limites de l'espace sont fixées en fonction des bornes inférieures et supérieures de chaque paramètre cinétique et chaque fois qu'un individu franchit ces limites, alors sa position est ramenée à cette limite franchie et sa vitesse est recalculée selon :

$$v'(t + 1) = -0,5 \times v(t + 1) \quad (2.65)$$

Ensuite, chaque nouvelle position donne un nouveau jeu de paramètres qui permet de calculer une nouvelle courbe de vitesse de perte de masse qui est évaluée selon la fonction d'évaluation choisie. Ainsi, à chaque position est affectée une valeur d'efficacité. Les meilleures positions de chaque particule et de chaque groupe sont enregistrées et servent aux calculs à chaque itération. Dans la suite de ces travaux 6 groupes de 10 particules seront utilisés soit un total de 60 particules.

Finalement, nous devons maintenant comparer la performance de l'algorithme par essaims de particules (PSO) avec l'algorithme génétique (AG) utilisé jusqu'à maintenant.

2.3.4. Etude comparative AG-PSO

L'objectif de cette partie est de réaliser une étude comparative des performances de deux types d'algorithmes d'optimisation, et non de critiquer les résultats expérimentaux ou le choix du modèle ou encore la méthode globale d'optimisation. Nous comparons les algorithmes génétiques jusqu'ici classiquement utilisés pour les modèles de décomposition des solides et les algorithmes par essaims de particules qui semblent prometteurs. Les critères de performance retenus sont le résultat numérique, la courbe de référence et le temps de calcul. Contrairement à ce qui se fera ensuite, nous optimisons sur une seule courbe de référence.

Pour réaliser cette étude, nous optimisons une courbe de référence représentant des résultats types de dégradation du bois en fonction de la température. Le mécanisme qui est utilisé est celui défini dans [Fateh, 2011] et décrit dans le chapitre suivant. C'est un mécanisme à trois étapes linéaires. Dans un premier temps, une gamme de paramètres très large a été testée :

Paramètres	Gammes de variations	Unités
A	$[10^6 ; 10^{13}]$	s^{-1}
E	[80 ; 260]	kJ.mol^{-1}
n	[0.5 ; 3]	/
v	[0.3 ; 0.9]	/

Tableau 2.10 : Gamme de variation raisonnable des paramètres (premier test)

Le mode opératoire consiste à lancer l'algorithme PSO sur une optimisation à 5°C.min^{-1} et de relever le temps nécessaire ainsi que la performance et de regarder ensuite, à temps égal, la performance obtenue par l'algorithme génétique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

	AG	PSO
Résultat	/	15,235

Tableau 2.11 : Résultats sur une grande gamme de variations

Aucune valeur n'est obtenue pour les AG alors que le code PSO donne des valeurs. Ce résultat est la conséquence des instabilités numériques abordées précédemment et de l'impossibilité du code des AG créé par Rein à traiter ce type de problème, ce que PSO, plus robuste peut faire. Afin de traiter les problèmes d'instabilité numérique, a été ajouté dans le

code un système de gestion des erreurs dues aux phénomènes numériques décrits précédemment.

Afin d'obtenir des valeurs sur ce type de comparaison, nous sommes obligés de raffiner « manuellement » les gammes de valeurs des codes d'optimisation. Evidemment, cette solution n'est pas acceptable dans le cadre d'une réelle optimisation car l'objectif des méthodes numériques est justement de s'affranchir de l'intervention d'un opérateur. Ainsi, la nouvelle gamme de valeurs utilisée est la suivante :

Paramètres	Gamme de variation	Unités
A	$[10^{10} ; 10^{12}]$	s^{-1}
E	[150 ; 170]	$kJ.mol^{-1}$
n	[0.5 ; 3]	/
v	[0.4 ; 0.8]	/

Tableau 2.12 : Gamme de variation raisonnables des paramètres (deuxième test)

Avec cette nouvelle gamme très réduite de paramètres, nous allons réitérer le test selon la même méthode que précédemment. Les temps de chaque algorithme sont d'environ 15 minutes et les résultats obtenus sont présentés figure suivante.

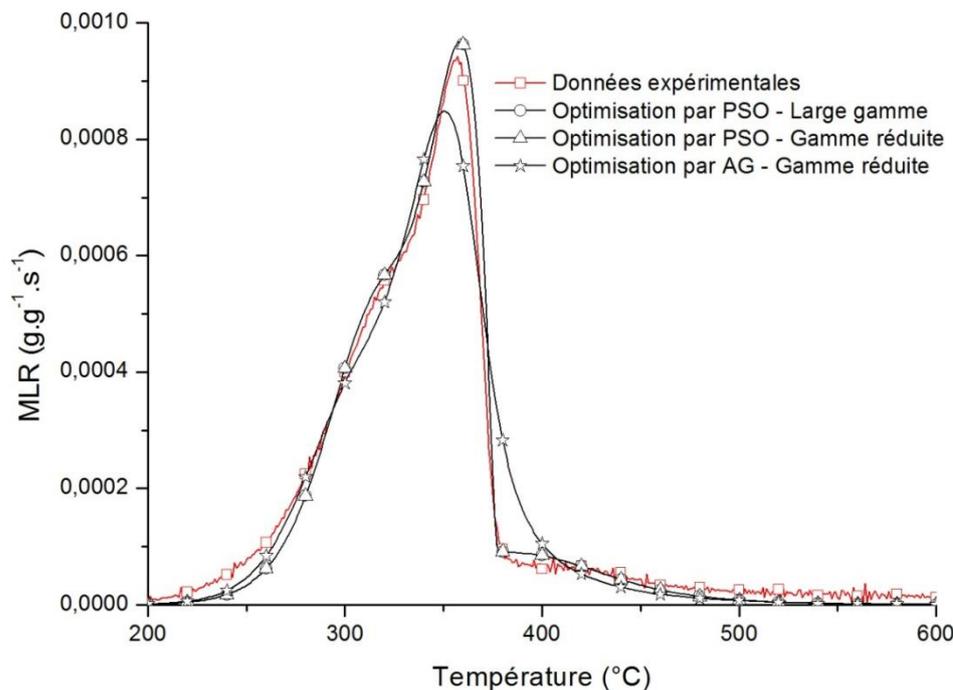


Figure 2.31 : Résultats des algorithmes PSO et AG avec la courbe de référence.

En utilisant la fonction coût (eq 2.51), la comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe obtenue avec PSO donne $4,40.10^{-7}$ et la comparaison avec la courbe obtenue par AG donne $9,52.10^{-7}$. Ainsi, selon ce critère de comparaison (équation 2.51), PSO est deux fois plus performant.

Les résultats montrent que la méthode d'optimisation PSO permet l'obtention de résultats qui sont meilleurs que ceux obtenus par AG et ceux, même si la gamme de paramètres est fortement réduite dans le cas des AG. Par conséquent, dans ce cas, la méthode la plus adaptée

est celle PSO. En effet, la méthode est plus robuste, moins gourmande en temps de calcul et donne des résultats plus performants. De plus, que la gamme de paramètres soit très grande ou réduite, l'algorithme trouve les mêmes résultats.

Suite à toute cette étude, l'algorithme par essais de particules est choisi pour les méthodes d'optimisation des paramètres cinétiques. Par contre, ces algorithmes d'optimisation fonctionnent sur le seul et unique critère de la vitesse de perte de masse. Or, si dans les cas où le mécanisme est relativement simple, le seul critère de la vitesse de perte de masse peut suffire, pour des mécanismes particulièrement complexes, comme nous le verrons dans le prochain chapitre, il faut prendre en compte beaucoup plus de critères pour l'optimisation.

Il est difficile de donner une définition stricte pour fixer la limite d'utilisation de l'optimisation avec seulement la vitesse de perte de masse. Toutefois, après plusieurs essais, il apparaît que lorsque des réactions sont en parallèles, le code ne fait pas toujours les meilleurs choix et préfère parfois supprimer une réaction en jouant sur les paramètres cinétiques.

Dans ces cas, des techniques d'optimisation multicritères sont nécessaires. Nous allons dans la partie suivante aborder les méthodes d'optimisation multicritères, spécifiques à la dégradation des solides.

2.3.5. Méthode d'optimisation multicritère

L'optimisation multiobjectif permet de prendre en compte des objectifs d'optimisation multiples et souvent contradictoires. La façon la plus simple de traiter le problème de l'optimisation multicritère est de trouver un critère global de comparaison. Ainsi, nous pouvons définir la fonction suivante [Siarry *et al*, 2003] :

$$G(x) = \sum_{i=1}^c w_i f_i(x) \quad (2.66)$$

L'équation 2.66 montre comment le problème de l'optimisation multicritère peut être représenté. Dans cette équation, w_i représente les coefficients de pondération, $f_i(x)$ le critère et $G(x)$ le critère global. L'enjeu de cette équation est de trouver les coefficients de pondération. Or, lors de ces travaux de thèse, ce type de technique a été utilisé sur la base de deux critères : la perte de masse et la vitesse de perte de masse. Toutefois, les coefficients de pondération ne peuvent être choisis que de façon arbitraire, ce qui n'est pas satisfaisant.

De plus, selon les critères que nous avons définis dans ce chapitre, ce type d'équations donne des résultats peu satisfaisants. Plusieurs raisons peuvent être évoquées :

- Les critères sont de nature différente et trouver un lien peut s'avérer impossible.
- Les critères peuvent évoluer en fonction du type de comparaison expérimentale/numérique. Par exemple, nous accordons plus d'importance à la vitesse de perte de masse au moment des changements brutaux de cinétique et moins d'importance en fin de dégradation où seul le respect de la quantité de masse résiduelle compte.
- Les critères changent en fonction du matériau et par conséquent les règles de comparaison aussi.
- Les critères changent en fonction des informations disponibles et de leur fiabilité.
- ...

Ces différents points montrent qu'un travail important est nécessaire pour parvenir à une analyse multiobjectif, si cela est possible dans notre cas. De plus, à chaque test différent, cette même étude devra certainement être reconduite.

De nombreux travaux ont été réalisés sur des systèmes beaucoup plus complexes d'optimisation multicritère [Berro, 2001 ; Collette et Siarry, 2002 ; Siarry *et al*, 2003] et il est possible, qu'à l'avenir, une solution analytique à ce problème puisse être trouvée.

Cependant, dans le cadre de mes travaux : l'optimisation des mécanismes, trop complexe, doit être réalisée par un opérateur qui, sur la base des travaux fondamentaux d'identification d'un mécanisme de dégradation, doit trouver les valeurs de paramètres cinétiques en fonction des critères qu'il a clairement exprimés au préalable.

Afin d'aider à réaliser l'optimisation de mécanismes complexes, les travaux réalisés dans la partie analyse de sensibilité apportent des informations sur le rôle de chacun des paramètres. En effet, avec une connaissance du rôle de chacun des paramètres, de leurs interactions, du lien entre chaque réaction et du fonctionnement global des mécanismes, nous pouvons réaliser une optimisation en prenant en compte tous les critères fixés.

Par contre, il est intéressant de pouvoir coupler les deux démarches. Dans un premier temps, une présélection des gammes de variations des paramètres peut être réalisée par l'opérateur afin de limiter les erreurs possibles dues à l'optimisation. Ensuite, lorsque les gammes de variations ont été fortement réduites, nous pouvons utiliser un algorithme afin d'améliorer le résultat final.

2.4. Conclusion partielle

Dans les chapitres fondamentaux des modèles de dégradation des solides, nous avons défini la loi cinétique et le mécanisme réactionnel. L'ensemble de lois cinétiques contenues dans le mécanisme réactionnel constitue le modèle. Trois points importants doivent être soulevés pour pouvoir appliquer ces travaux dans des cas réels.

Le premier concerne la méthode de résolution des équations. Deux cas se présentent :

- Dans les mécanismes simples à une seule étape, nous pouvons utiliser un système de résolution analytique qui permet de réduire les temps de calcul et surtout, de supprimer les problèmes d'instabilité et de raideur.
- Dans le cas des mécanismes complexes, pour l'instant, seules les méthodes de résolution itératives donnent de bons résultats. Par contre, ces méthodes sont très instables. Des travaux sont actuellement menés afin de trouver une solution analytique pour des mécanismes multi-étape.

Ainsi, nous avons maintenant les moyens de résoudre les équations pour tous types de mécanismes réactionnels.

Le second point concerne l'étude du modèle et son mode de fonctionnement. Pour réaliser cette étude, la méthode de Monte-Carlo a été utilisée avec les indices de Sobol. Les points suivants ont été identifiés :

- Chaque paramètre dans le modèle a un rôle spécifique qui ne peut être compensé strictement par d'autres paramètres. Les mécanismes de compensation ne peuvent se produire que dans une gamme d'incertitude donnée.
- Les paramètres les plus influents sont A et E et cette influence vient en particulier de l'interaction qui existe entre eux. Par contre, n est aussi important, non pas quantitativement, car son influence est limitée, mais, qualitativement car il permet de mieux raffiner les résultats. Ce dernier point montre l'importance de bien choisir la

fonction de représentation de la masse telle que nous l'avons définie dans le chapitre fondamental.

- Le choix des réactions et surtout de l'enchaînement des réactions, doit être justifié au regard de la dégradation physique et chimique des solides, car cet enchaînement est représentatif des transferts de masse que nous voulons modéliser.

Finalement, ces résultats nous permettent de mieux comprendre le fonctionnement du modèle et de confirmer l'importance de justifier à chaque étape de construction du modèle de dégradation, les décisions prises.

Le troisième point concerne l'optimisation. En effet, les paramètres représentent en réalité des réactions apparentes. Par conséquent, les paramètres cinétiques sont eux aussi apparents et dépendent donc des techniques d'identification utilisées. La conséquence de la création des réactions apparentes, représentant un ensemble de réactions élémentaires en interactions, est que la valeur de chaque paramètre cinétique n'est pas déterminable directement par des essais expérimentaux. Nous devons alors utiliser des techniques d'optimisation.

Trois cas de figure sont possibles :

- Pour des mécanismes à une seule étape, les paramètres sont disponibles avec des techniques d'optimisation directe.
- Dans le cas des mécanismes à plusieurs étapes réactionnelles où, soit le mécanisme reste « relativement » simple, soit les informations disponibles sont très limitées, nous pouvons utiliser des techniques d'optimisation métaheuristiques. Dans ces techniques, une a été retenue, car elle est robuste, simple d'utilisation et rapide en temps de calcul. Il s'agit de la méthode des essaims de particules développée durant ces travaux de thèse sur la base des travaux de Siarry *et al* [Siarry *et al*, 2003] et de Clerc [Clerc, 2006].
- Dans le cas des mécanismes à plusieurs étapes réactionnelles où, soit nous avons un « haut niveau » de complexité, soit nous avons accès à beaucoup de critères de sélection, nous devons utiliser des techniques multiobjectifs. Par contre, les techniques multiobjectif par algorithmes semblent difficilement applicables dans notre cas. Les analyses du fonctionnement du modèle donnent des informations qui permettent à tous opérateurs de réaliser une optimisation sans passer par des algorithmes.

Finalement, la réalité de la représentation des paramètres cinétiques optimisés quelle que soit la méthode, va dépendre énormément du nombre de critères disponibles et des incertitudes sur ces critères. Ce dernier point s'ajoute à tous les travaux de justification détaillés préalablement, chapitre I.

L'ensemble des travaux réalisés dans ce chapitre permet de rendre applicable les travaux présentés dans le chapitre « aspects fondamentaux » de la dégradation des solides. De plus, nous avons maintenant une démarche générale de construction d'un modèle de pyrolyse à l'échelle de la matière.

Dans le chapitre suivant, nous allons définir comment appliquer tous ces travaux à un exemple concret de comportement d'un solide sous l'effet d'une augmentation de température.

Chapitre III :

Application à la décomposition thermique du bois

3.1.	CARACTERISTIQUES DU BOIS	133
3.1.1.	LA STRUCTURE PHYSIQUE	134
3.1.2.	LA STRUCTURE CHIMIQUE	135
3.1.3.	ANALYSE DETAILLEE DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DU BOIS	136
3.2.	LES MECANISMES GLOBAUX DE DEGRADATION THERMIQUE DU BOIS.....	139
3.2.1.	LA DEGRADATION THERMIQUE DU BOIS.....	139
3.2.2.	PRINCIPES DES MECANISMES DE DEGRADATION THERMIQUE DU BOIS.....	143
3.3.	APPROCHE PAR CONSTITUANTS	145
3.3.1.	LA DEGRADATION DE LA CELLULOSE.....	146
3.3.2.	LA DEGRADATION DES HEMICELULOSES ET DE LA LIGNINE	148
3.4.	AUTRE APPROCHE	149
3.5.	CREATION D'UN MECANISME DE DECOMPOSITION DU BOIS : APPROCHE SYSTEMIQUE	151
3.6.	ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU BOIS DE SAPIN	153
3.6.1.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	153
3.6.2.	PROTOCOLE OPERATOIRE	155
3.6.3.	TRAITEMENTS ET ANALYSES DES RESULTATS DE DECOMPOSITION THERMIQUE EN ATG	156
3.7.	OPTIMISATION DU MODELE NUMERIQUE PAR LA METHODE CLASSIQUE.....	161
3.7.1.	RESULTATS DE L'OPTIMISATION	161
3.7.2.	ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS PAR OPTIMISATION	162
3.8.	OPTIMISATION DES PARAMETRES CINETIQUES : METHODE MULTICRITERE CONTROLEE	164
3.8.1.	CRITERE SUR LES REACTIONS INTERMEDIAIRES	164
3.8.2.	CRITERE SUR LA PRODUCTION DE CHARBON	167
3.8.3.	CRITERE SUR LA PERTE DE MASSE ET LA VITESSE DE PERTE DE MASSE	168
3.9.	CONCLUSION PARTIELLE	171

3. Application à la décomposition thermique du bois

Les aspects fondamentaux de la dégradation des solides ont été abordés dans le chapitre II de ce mémoire. Le modèle décrivant les phénomènes se produisant dans un solide lorsque celui-ci est soumis à de forts flux d'énergie se compose d'une loi cinétique et d'un mécanisme réactionnel.

L'objectif du présent chapitre est de mettre en application les connaissances ainsi acquises sur un exemple concret, celui de la dégradation thermique du bois de sapin. Les travaux ont été réalisés uniquement pour des réactions sous atmosphère inerte.

Plusieurs raisons nous ont conduits à choisir le bois comme matériau de référence pour notre application :

- La complexité de la dégradation du bois nous permet de valider l'ensemble de notre démarche et de montrer certaines de ses limites sur des cas complexes.
- C'est un matériau largement étudié qui offre la possibilité de compléter l'étude expérimentale par une étude bibliographique dans le but de tester un maximum de critères de sélection.
- Il est très répandu dans la construction et l'ameublement.

A travers le matériau bois, il s'agit de tester une démarche de validation d'un modèle de pyrolyse pour un solide en général.

Finalement, plus que l'étude du bois, ce chapitre constitue un exemple de développement de la méthodologie qui découle des travaux concernant la partie fondamentale et la partie numérique de mes travaux.

3.1. Caractéristiques du bois

Il convient de bien connaître la structure physique et chimique du bois. Pour cela, nos travaux s'appuient sur les études de Rousset [Rousset, 2004].

Le bois est constitué de tissus cellulaires dont la densité varie en fonction de l'espèce. Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser un bois tendre. La figure suivante représente une vue des différentes parties du bois, à différentes échelles.

3.1.1. La structure physique

La figure 3.1 présente différentes parties du bois [Rousset, 2004].

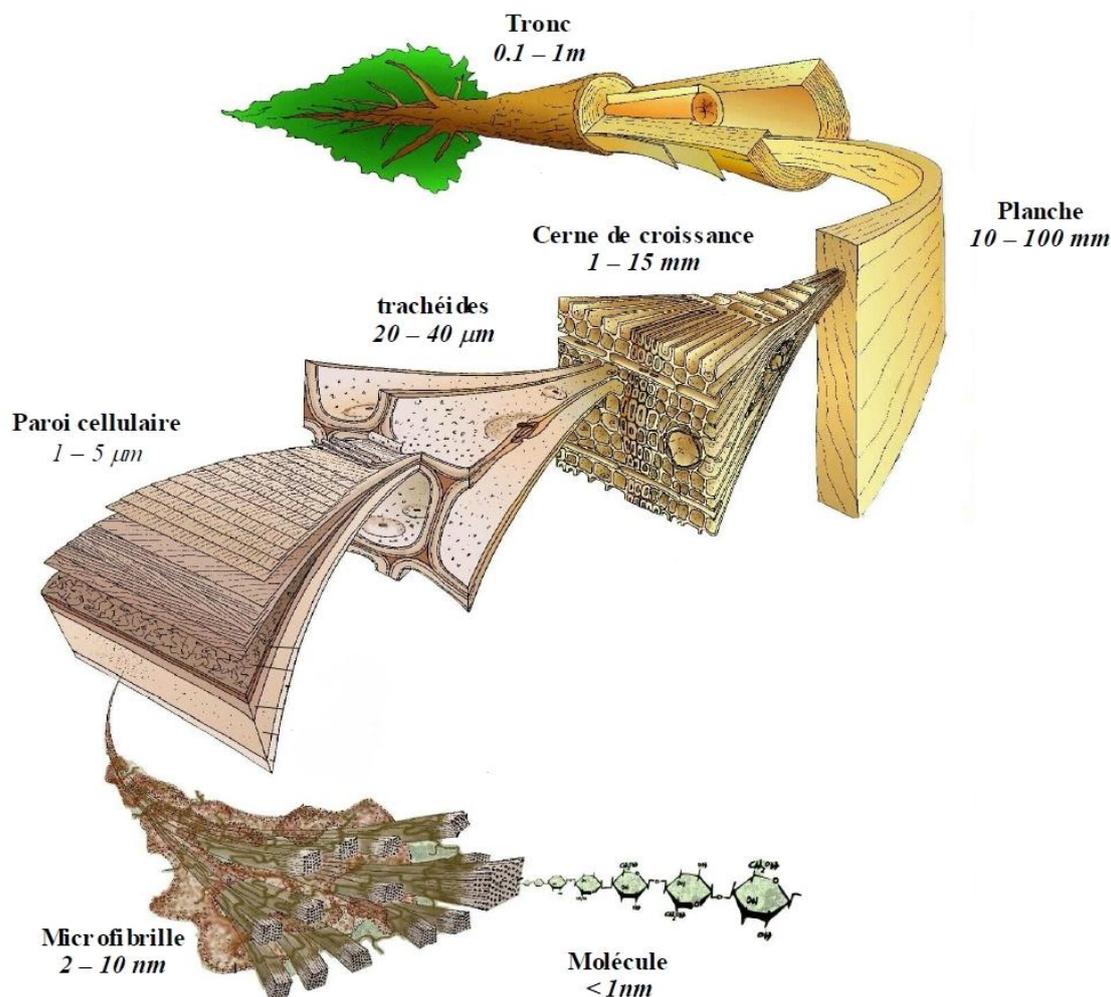


Figure 3.1 : Détails de la structure du bois à différentes échelles pour un bois brut résineux, d'après Harrington [Rousset, 2004].

A l'intérieur du tronc se trouve l'aubier qui constitue la partie du tronc dans laquelle les planches sont extraites. Ensuite, à des échelles encore plus fines, sont présentes les cernes de croissance, les trachéïdes, les parois cellulaires, les microfibrilles et enfin les molécules constituées d'atomes.

L'échelle qui nous intéresse pour l'étude de la cinétique de dégradation est intermédiaire, entre les cernes de croissance et la planche. Cela définit toute la complexité de représenter des réactions se produisant à l'échelle de la molécule, quand seules des informations à l'échelle des cernes de croissance ou des planches sont disponibles. Par conséquent, l'application des réactions apparentes couplées avec un mécanisme de dégradation apparaît comme la démarche à appliquer.

La figure 3.1 présente la structure physique du bois à l'intérieur de laquelle existent des variations d'humidité, de porosité, de structure de fibres... Par contre, d'autres schémas sont

nécessaires pour analyser la structure chimique du bois à l'échelle de la molécule. En effet, l'échelle moléculaire permet d'avoir des informations utiles pour l'analyse de la cinétique de décomposition thermique et d'émission des produits gazeux.

3.1.2. La structure chimique

Les constituants chimiques principaux du bois sont : la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. En moyenne, le bois est généralement composé de 50% de cellulose, 25% d'hémicelluloses et 25% de lignine [Di Blasi, 1993].

Toutefois la composition chimique varie de façon importante en fonction de nombreux facteurs, comme les essences de bois, le lieu de culture, la saison de coupe... Par conséquent, une très grande hétérogénéité dans les constituants est observée [Shafizadeh, 1982 ; Yang *et al*, 2007 ; Di Blasi, 2007], telle que présentée dans le tableau 3.1 [Sjostrom, 1993].

Constituant	Résineux	Feuillus
Cellulose	42 ± 2	45 ± 2
Hémicellulose	27 ± 2	30 ± 5
Lignines	28 ± 3	20 ± 4
Extractibles	3 ± 2	5 ± 4

Tableau 3.1 : Répartition des constituants du bois [Sjostrom, 1993].

Les fibrilles du bois sont constituées de trois composés principaux : la lignine, la cellulose et les hémicelluloses. Ces trois composés sont compris dans la même matrice solide et sont en interaction entre eux, comme le montre dans le détail la figure 3.2 suivante [Smook, 2002].

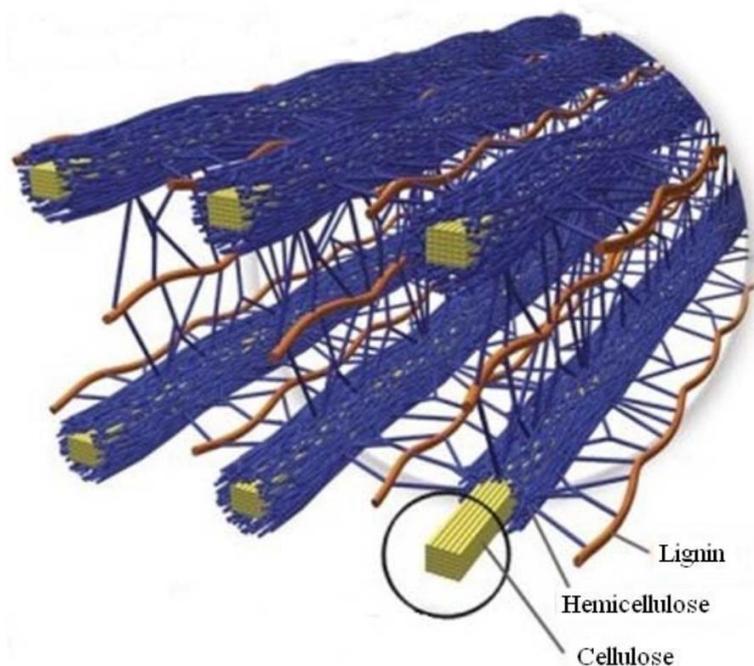


Figure 3.2 : Organisation de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine dans le bois selon Smook [Smook, 2002]

Ainsi, lors de la dégradation du bois, nous devons être attentifs à cette proximité qui peut entraîner de fortes interactions entre les constituants : la lignine joint les fibres de bois entre

elles, les hémicelluloses joignent la lignine à la cellulose. D'autres types de polymères comme les pectines et les protéines HRGP (HydroxyprolineRichGlycoProteins) peuvent également être présentes, mais de manière minoritaire [Rousset, 2004].

Il est ainsi nécessaire d'étudier la dégradation thermique de chacun des constituants dans un premier temps, puis la dégradation du bois dans son ensemble (ensemble des constituants) dans un deuxième temps.

Une autre information importante est la composition élémentaire. En ce sens, une analyse élémentaire des échantillons de bois brut non traité de sapin de la présente étude a été réalisée. Les analyses ont été répétées 4 fois et ont conduit à une erreur de $\pm 0.4\%$. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau suivant et comparés aux résultats issus des travaux de [Dumon et Gelus, 1982 ; Beaumont, 1985] sur du sapin brut :

Composition (% massique)			
Éléments	Présente étude	[Beaumont, 1985]	[Dumon et Gelus, 1982]
Carbone (C)	47.39	49.50	50.90
Hydrogène (H)	6.18	6.00	5.76
Oxygène (O)	40.69	43.00	42,10
Nitrogène (N)	<0.10	0.50	0.20
Chlore (Cl)	0.73	/	/
Sulfure (S)	0.31	/	0.04
Cendre + minéraux...	4.60	1.00	1.00

Tableau 3.2 : Composition élémentaire du sapin utilisé dans cette étude

Les résultats obtenus sont proches de ceux de la littérature [Dumon et Gelus, 1982 ; Beaumont, 1985].

Ainsi, le bois de sapin est constitué majoritairement de carbone ($\approx 50\%$), d'oxygène ($\approx 40\%$) et d'hydrogène ($\approx 6\%$). Les 4% restant viennent principalement des cendres et des minéraux.

La caractérisation des différents constituants chimiques du bois est également nécessaire.

3.1.3. Analyse détaillée des principaux constituants du bois

La structure chimique de la cellulose est bien connue. Par contre, sa structure à l'échelle tertiaire l'est moins. Cette échelle prend en considération la structure cristalline, amorphe et fibreuse. Plusieurs auteurs ont étudié la cellulose [Sjostrom, 1993] et sa dégradation thermique [Shafizadeh, 1982].

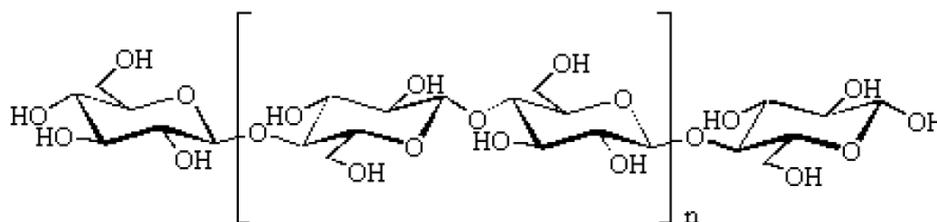


Figure 3.3 : Structure de la cellulose [Sjostrom, 1993].

La structure de la cellulose est un homopolysaccharide, polymère très stable thermiquement grâce à sa structure en fibrilles [Rousset, 2004]. Lorsque la cellulose est traitée thermiquement, une augmentation de la cristallinité globale survient. Or, les zones amorphes sont plus réactives que les zones cristallines.

La structure des hémicelluloses est plus difficile à définir, car celles-ci sont très variées. La figure suivante montre quelques sucres importants entrant dans la composition chimique des hémicelluloses [Wertz, 2011(a)].

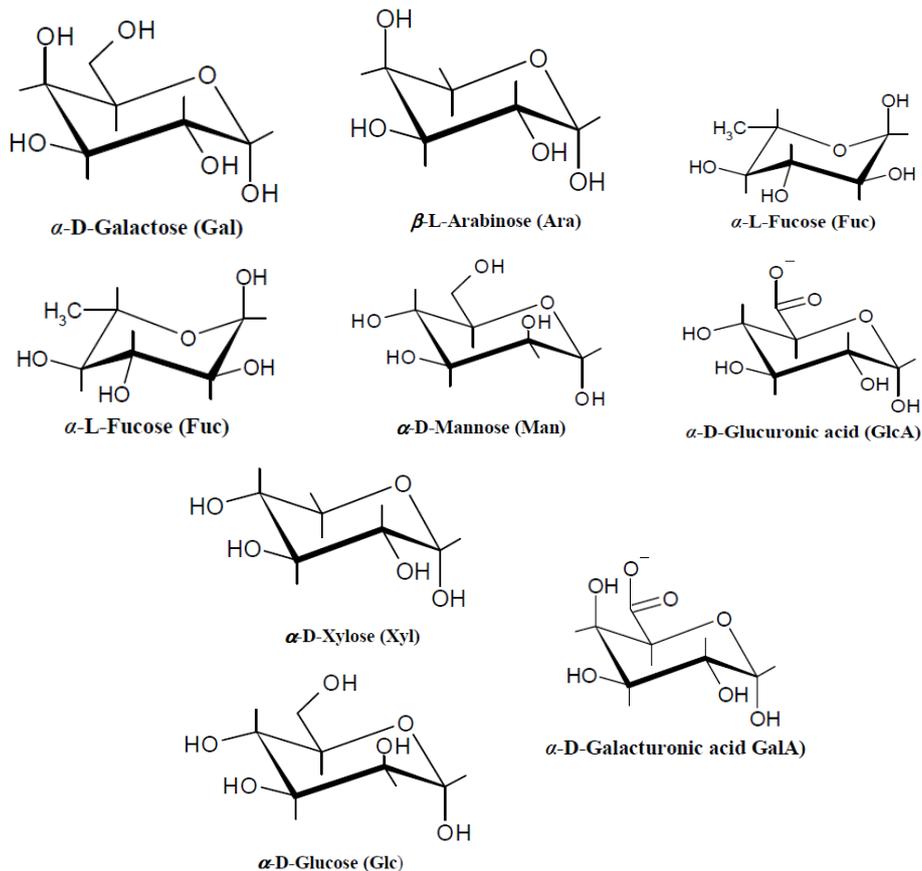


Figure 3.4 : Principaux sucres entrant dans la composition des hémicelluloses [Wertz, 2011(a)]

Selon Val Biom [Wertz, 2011(a)], les hémicelluloses peuvent être classées en quatre grandes catégories :

- Les xyloglucanes
- Les xylanes
- Les mannanes
- Les $\beta - 1,3; 1,4 - glucanes$

Parmi ces quatre catégories, les xylanes sont les hémicelluloses les plus étudiées dans la littérature [Rousset, 2004].

La lignine est le terme générique d'un vaste groupe de polymères aromatiques. Elle a la propriété de protéger les polysaccharides de la paroi cellulaire ce qui en fait un polymère très résistant [Wertz(a), 2011]. De plus, les lignines proviennent de l'association de trois monolignols par différentes liaisons chimiques, ce qui leur donne une grande complexité et un

caractère non ordonné, non répétitif, amorphe et hydrophobe. La figure 3.5 illustre la complexité de la structure d'une lignine [Wertz(b), 2011].

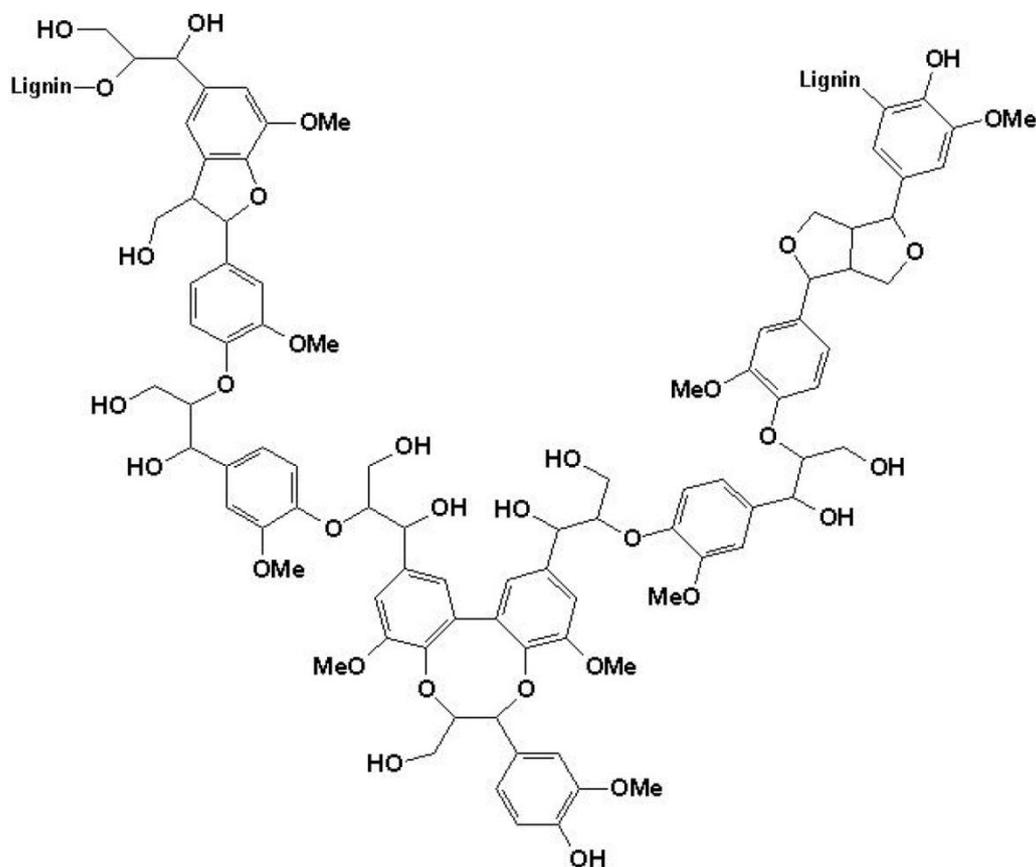


Figure 3.5 : Structure d'une lignine [Wertz, 2011(b)]

Ainsi, le bois possède, comme de nombreux solides et polymères, une structure physique complexe, avec différents aspects, très hétérogènes et mal connus. À ces aspects physiques, s'ajoutent les aspects chimiques qui sont aussi complexes et mal connus pour certains polymères.

Les connaissances sur le bois ne sont pas complètes et ne permettent pas d'appréhender les interactions entre composés chimiques et entre structures chimiques et structures physiques. Par conséquent, il n'est pas possible de modéliser à partir des échelles les plus petites, les réactions réelles qui se produisent lors de sa dégradation.

Apparaît alors la nécessité d'utiliser de réactions apparentes dans une approche globale, s'appuyant sur un comportement statistique de la dégradation, en accord avec ce qui a été présenté dans la partie fondamentale de ce mémoire.

Nous allons maintenant étudier comment la littérature répond à la problématique de modélisation de la dégradation thermique du bois, malgré la complexité des phénomènes mis en jeu.

3.2. Les mécanismes globaux de dégradation thermique du bois

De nombreux travaux ont été réalisés dans le passé afin de décrire le comportement du bois en cas d'agression thermique [Shafizadeh, 1982 ; Babrauskas, 2001 ; Spearpoint et Quintiere, 2001 ; Yang *et al*, 2007 ; Di Blasi, 2007]. Une étude bibliographique sur le développement des modèles représentant la cinétique de décomposition thermique de ce matériau est réalisée au sein de ce paragraphe.

3.2.1. La dégradation thermique du bois

Dans cette première sous partie, nous allons aborder la dégradation du bois d'un point de vue général. Pour cela, la figure 3.6 présente un résumé des phénomènes mis en jeu à l'échelle macroscopique [Di Blasi, 1993].

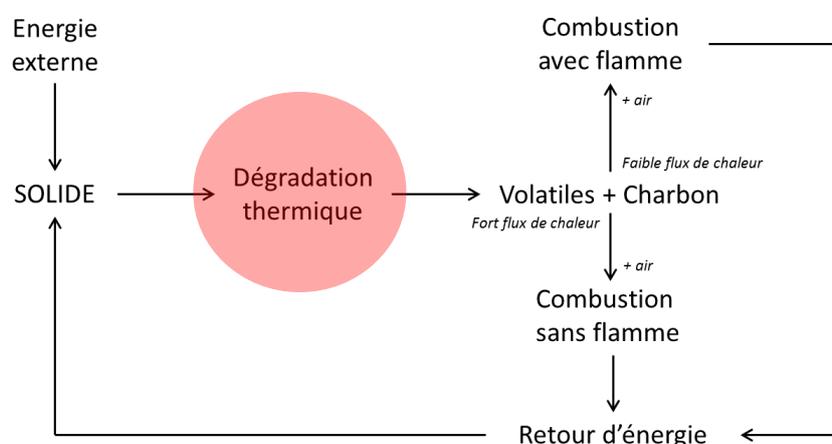


Figure 3.6 : Diagramme schématisé du processus de dégradation thermique et de combustion des matériaux carbonés [Di Blasi, 1993].

La figure 3.6 présente un schéma de la dégradation du bois à l'échelle de la matière. Cette échelle est celle des tests réalisés en ATG où seule la dégradation est étudiée. Un solide soumis à une énergie importante subit une dégradation qui produit des gaz de pyrolyse et du charbon qui sont ensuite oxydés en contact avec l'oxygène de l'air. Ces réactions produisent finalement de l'énergie qui va, en partie, revenir au solide et entretenir la dégradation thermique.

La figure 3.6 montre également que les paramètres cinétiques calculés pour la dégradation thermique en atmosphère inerte sont valables dans le cas d'une atmosphère oxydante. En effet, sur ce schéma, l'air et donc l'oxygène sont nécessaires pour la combustion mais n'intervient pas lors de la dégradation thermique. Par conséquent, le modèle de dégradation thermique est valable que ce soit sous air ou sous atmosphère inerte.

Les travaux de Di Blasi [Di Blasi, 2007] présentent la dégradation thermique du bois en général et de ses constituants par le suivi de la vitesse de perte de masse. Les résultats sont présentés à une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère inerte en figure 3.7.

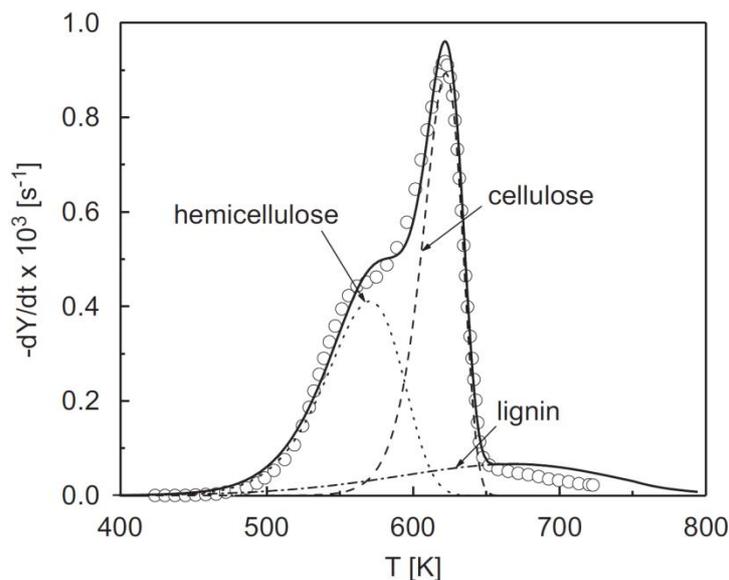


Figure 3.7 : Comparaison entre courbe expérimentale et courbes numériques à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (extrait de [Di Blasi, 2007]).

En fonction du type de polymère, les pics peuvent être plus ou moins séparés et les températures de référence peuvent varier, mais l'allure générale reste la même. Sur cette figure et d'après l'auteur, chacun des pics est dû à la dégradation des trois composés majoritaires contenus dans le bois [Di Blasi, 2007]). Ainsi, les hémicelluloses sont les premiers constituants à se dégrader, viennent ensuite la cellulose puis la lignine.

En lien, la figure 3.8 illustre la dégradation séparée de chacun des constituants du bois [Yang *et al*, 2007] en ATG à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous atmosphère inerte et pour une masse initiale de l'échantillon de 10 mg.

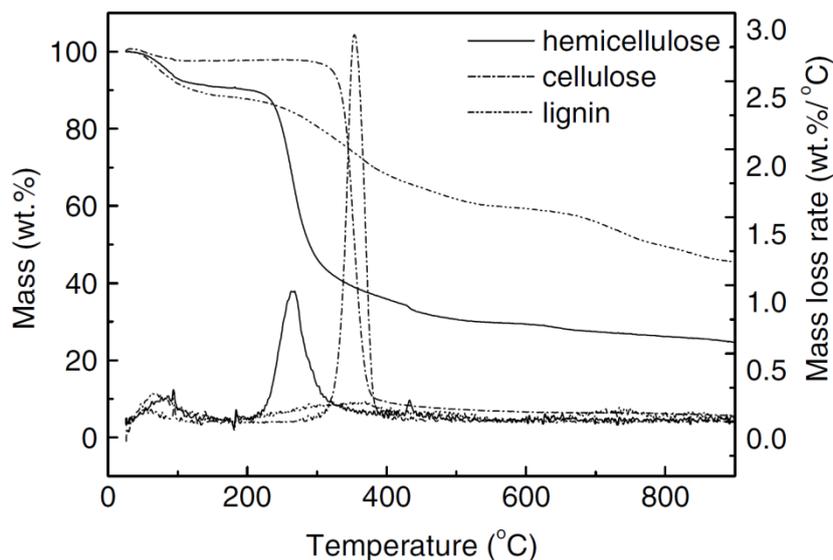


Figure 3.8 : Dégradation des trois constituants principaux du bois [Yang *et al*, 2007].

Les constituants du bois ont été achetés séparément dans le cadre de cette étude [Yang *et al*, 2007].

En premier lieu, prend place la dégradation des hémicelluloses, ensuite, avec un pic plus important, vient la dégradation de la cellulose et enfin avec un pic plus diffus, la dégradation de la lignine. Ainsi, les résultats de [Yang *et al*, 2007] montrent que :

- les hémicelluloses se dégradent entre 220 et 315°C avec un pic à 268°C,
- la cellulose se dégrade entre 315 et 400°C avec un pic à 355°C,
- la lignine se dégrade entre 100 et 900°C avec une zone importante de dégradation entre 200 et 600°C et un pic à 400°C.

Le modèle doit tenir compte de ces critères de dégradation de chacun des constituants.

Jusqu'à présent, nous avons analysé les constituants séparément, mais dans le bois, les trois composants sont compris dans une même matrice. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, hémicelluloses, cellulose et lignine sont en interaction biologique, car ils sont tous les trois des constituants cellulaires. Cette proximité dans les constituants peut provoquer des interactions lors de la dégradation thermique. Toutefois, actuellement, les études de modélisation ne tiennent pas compte de ces phénomènes d'interaction entre les constituants.

Une étude expérimentale illustre clairement ces phénomènes d'interactions. La figure 3.9 montre les interactions entre les composants contenus dans le bois [Hosoya *et al*, 2007]. Pour cela, les auteurs utilisent de la cellulose, des hémicelluloses (Glucomannan et Xylan) et de la lignine (MWL pour « Milled Wood Lignin »).

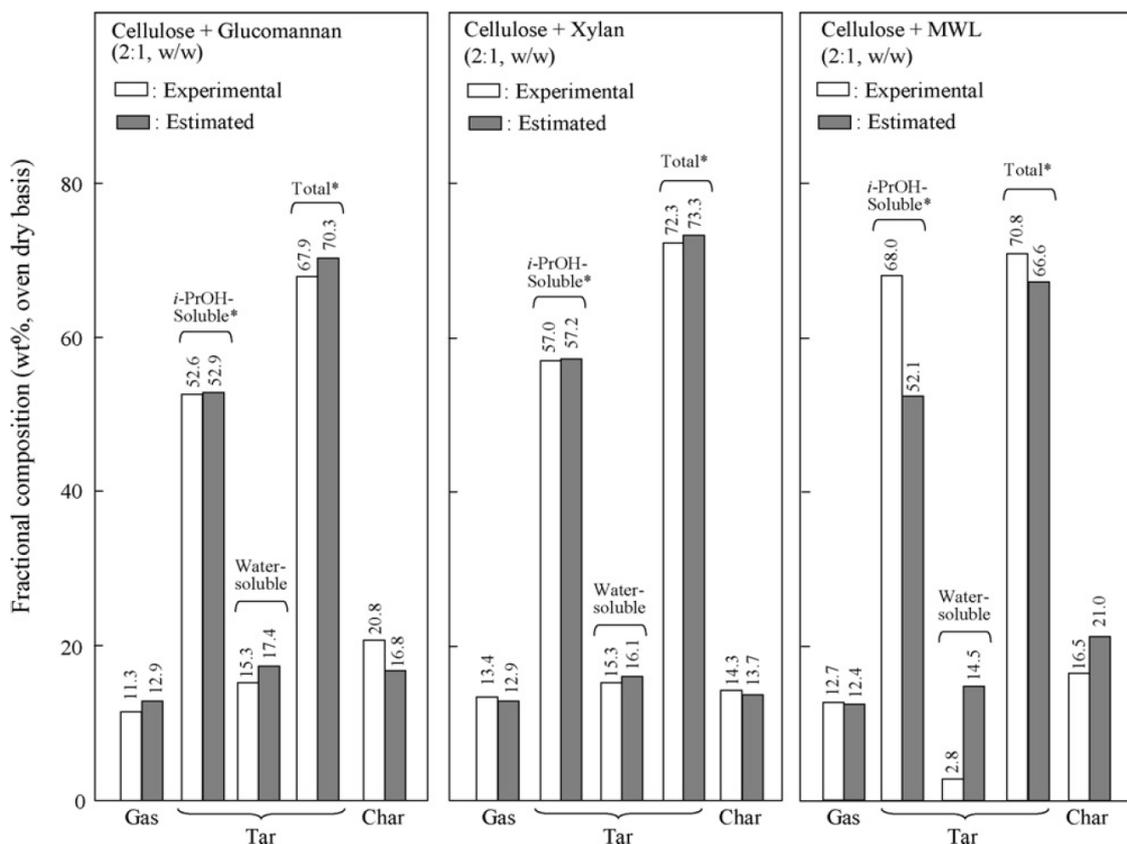


Figure 3.9 : Composition fractionnée après pyrolyse de plusieurs échantillons avec estimation de la composition d'après [Hosoya *et al*, 2007]

Deux types de résultats sont alors comparés :

- Les résultats estimés qui ont été obtenus par pyrolyse de chacun des constituants, indépendamment et sans interaction avec un autre composé.
- Les résultats expérimentaux qui ont été obtenus par pyrolyse de deux constituants en interactions.

Les différences entre résultats estimés et résultats expérimentaux sont observés sur les trois produits de pyrolyse que sont les gaz, les goudrons (« tar ») et le charbon (« char »).

Peu de différences sont présentes entre les résultats dans le cas de l'étude de la cellulose avec les hémicelluloses. Par conséquent, peu d'interactions existent entre ces deux types de composés, que ce soit dans la production de gaz, de goudrons ou de charbon. Par contre, dans le cas de la cellulose avec de la lignine, beaucoup d'interactions existent et particulièrement dans la production de goudrons. Plus particulièrement, la production d'*i*-PrOH-soluble (alcool isopropyl) est plus importante dans le cas où les constituants sont mélangés, au détriment de la production d'eau. De plus, la production de charbon est aussi diminuée dans le cas des composés mélangés, ce qui montre une dégradation plus importante.

Les auteurs de cette étude enrichissent l'analyse de ces interactions entre la cellulose et la lignine et proposent le schéma suivant qui résume leur analyse [Hosoya *et al*, 2007] :

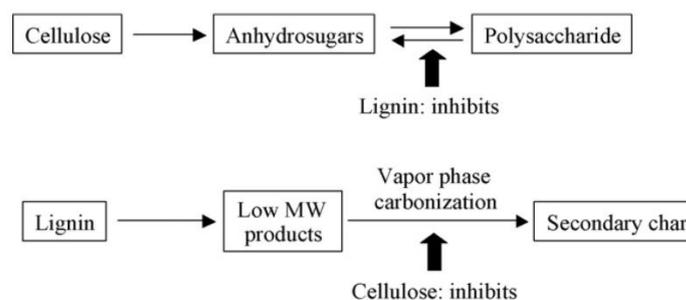


Figure 3.10 : Détail de l'interaction cellulose-lignine d'après Hosoya *et al* [Hosoya *et al*, 2007]

La figure 3.10 montre que les interactions entre cellulose et lignine interviennent principalement entre anhydrosugars et polysaccharide pour la cellulose et dans la production seconde de charbon pour la lignine.

Elles vont principalement avoir lieu lors de la production de goudron et un peu sur la production de charbon.

Finalement, l'étude conclut que les interactions entre cellulose et hémicelluloses sont faibles et non-significatives tandis que les interactions entre cellulose et lignine sont fortes et ne peuvent pas être négligées lors de l'étude de la pyrolyse du bois.

Pour les présents travaux de thèse, le choix a été fait de ne pas entrer dans les détails chimiques des mécanismes de dégradation du bois et de ces constituants, pour plusieurs raisons :

- 1) Le nombre et le type de réactions étant très grand, nous choisissons d'utiliser une échelle plus grande que celle des réactions élémentaires, avec l'utilisation de réactions apparentes. Par conséquent, une analyse chimique détaillée ne présente que peu d'intérêt.

- 2) Des études très détaillées et documentées existent déjà dans la bibliographie : nous nous appuyons sur leurs conclusions plutôt que de refaire les mêmes travaux. Le lecteur pour plus de détail concernant les analyses chimiques de la dégradation du bois est invité à se reporter aux références bibliographiques suivantes : [Shafizadeh et Chin, 1977 ; Shafizadeh et Bradbury, 1979 ; Shafizadeh, 1982 ; Fengel et Wegner, 1989 ; Scheirs *et al*, 2001 ; Fisher *et al*, 2002 ; Di Blasi, 2007 ; Nowakowski et Jones, 2008 ; Shen et Gu, 2009]. Un résumé de l'ensemble de la littérature concernant la construction des mécanismes de dégradation de la biomasse est disponible dans [Rousset, 2004].

Pour conclure, l'analyse de ces travaux montre que nous devons à la fois tenir compte de la dégradation de chacun des constituants du bois indépendamment, mais aussi des interactions entre les constituants et principalement entre la cellulose et la lignine.

3.2.2. Principes des mécanismes de dégradation thermique du bois

Afin de pouvoir établir un mécanisme réactionnel liant l'ensemble des réactions apparentes (conformément au chapitre sur les aspects fondamentaux), nous allons présenter dans un premier temps un résumé du développement de ces mécanismes.

Shafizadeh et Chin [Shafizadeh et Chin, 1977] décrivent la décomposition thermique du bois de la façon suivante :

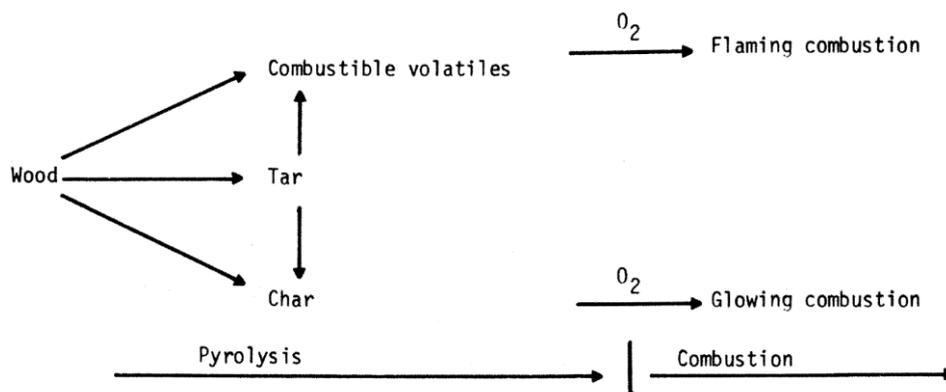


Figure 3.11 : Mécanisme de dégradation du bois par Shafizadeh *et al* extrait de [Shafizadeh et Chin, 1977].

Les auteurs étudient les trois constituants du bois et leur dégradation séparément et trouvent les mêmes températures de référence que celles précédemment définies. Par contre, pour définir le mécanisme de dégradation, ils considèrent le bois comme un ensemble indissociable et la modélisation est réalisée à partir des grandes étapes de transformation :

- 1) La première est la production de gaz volatils, de goudrons et de charbon.
- 2) La deuxième est la production de charbon et de gaz volatils à partir du goudron.
- 3) La dernière étape est l'oxydation du charbon et des gaz volatils.

Ce schéma rejoint celui de Di Blasi [Di Blasi, 1993]. Chacune des flèches représente la cinétique de la réaction, modélisée par une loi de forme Arrhenius. D'après Shafizadeh et Chin [Shafizadeh et Chin, 1977] puisque chacun des constituants se dégrade en produisant du goudron, du charbon et des gaz, alors il est possible de modéliser les réactions de chaque constituant comme une seule réaction. Par exemple, les hémicelluloses, la lignine et la

cellulose produisent des goudrons selon trois réactions qui sont modélisées en une seule et unique étape de transformation.

Comme pour la figure 3.6, sur la figure 3.11, l'oxygène ne joue aucun rôle dans les réactions de pyrolyse. Sa contribution intervient uniquement dans les réactions de combustion. Par conséquent, les paramètres cinétiques pour la pyrolyse doivent être indépendants de la concentration en O₂.

Ce type de mécanisme a été repris couramment par de nombreux auteurs [Turner et Mann, 1981] pour modéliser la dégradation du bois. En effet, ce schéma réactionnel a l'avantage de prendre en compte l'ensemble du bois (comme nous l'avons vu dans le chapitre fondamental avec l'approche LPA), c'est-à-dire, chacun des constituants avec leurs interactions globalement.

Par contre, le problème de ce type d'approche est de tout prendre en compte globalement, ce qui entraîne un manque de précision pour chacun des constituants. En effet, plusieurs critiques ont été formulées à propos de ce type de mécanisme, notamment concernant la complexité de la dégradation du bois qui ne peut pas être représentée par un mécanisme aussi simple que celui de la figure 3.11.

Par conséquent, chacun des constituants doit être analysé et un mécanisme spécifique doit être défini. Ainsi, Di Blasi présente une approche par constituants appliquée au bois [Di Blasi, 1993 ; Di Blasi, 2007].

L'hypothèse est qu'il est possible d'étudier chacun des constituants séparément puis d'en faire la somme pour retrouver la dégradation du bois, selon la formule :

$$Biomass = \alpha Cellulose + \beta Lignine + \gamma Hemicellulose \quad (3.1)$$

Dans l'équation 3.1 [Di Blasi, 1993], « Biomass » représente la vitesse de perte de masse du bois dans son ensemble, de même pour la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Les coefficients α , β , γ représentent la fraction massique de chacun des constituants sur la courbe de vitesse de perte de masse finale.

L'intérêt de cette approche est de pouvoir obtenir une approche analytique très détaillée de chacun des constituants. Ainsi, la complexité de la dégradation des hémicelluloses, de la lignine et de la cellulose sera bien représentée.

Par contre, l'approche analytique ne peut pas être réalisée seule, particulièrement dans le cas du bois. En effet, les travaux de Di Blasi et de Hosoya *et al* [Di Blasi, 2007 ; Hosoya *et al*, 2007] montrent que nous ne pouvons pas négliger les interactions entre les constituants.

Face à cette dualité, la démarche que nous avons choisie dans le cadre de la présente étude est hybride, entre l'approche globale de Shafizadeh et l'approche par constituants de Di Blasi. Ainsi, dans un premier temps, nous étudions la dégradation de chacun des constituants dans une approche analytique détaillée, puis la dégradation des constituants ensemble dans une approche systémique ou globale. Cette stratégie d'étude du bois est représentée sur la figure suivante :

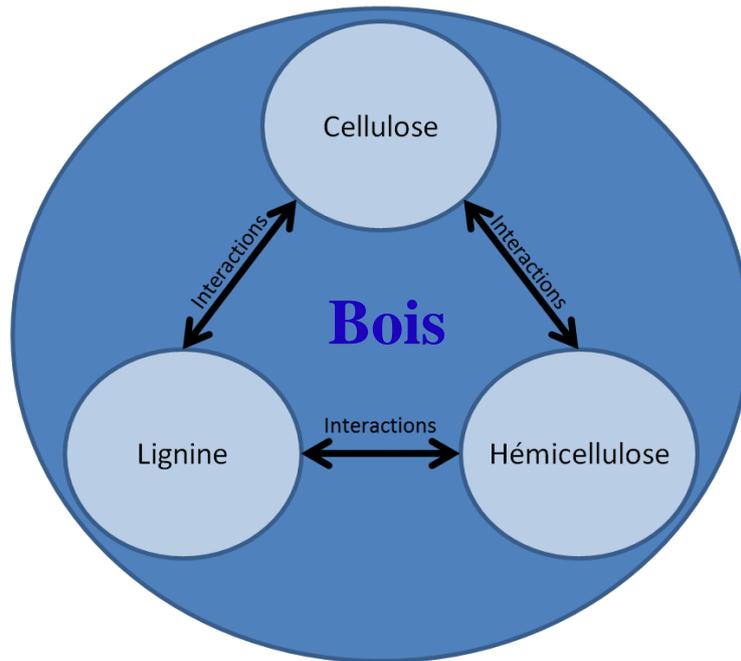


Figure 3.12 : Stratégie d'étude de la cinétique de décomposition thermique du bois dans le cadre du présent travail

La stratégie d'étude du bois développée durant ces travaux de thèse permet d'avoir à la fois, une étude détaillée des trois constituants du bois et une étude complète en intégrant les interactions entre constituants.

3.3. Approche par constituants

Nous allons étudier le contexte bibliographique concernant la dégradation de chacun des constituants du bois séparément.

Cette étude par constituants consiste en une étude bibliographique, car de nombreux travaux ont déjà été réalisés dans ce domaine dans la littérature. Notre choix a été de les synthétiser plutôt que de réaliser une nouvelle étude.

L'objectif n'est pas de présenter tous les travaux réalisés dans ce domaine, mais de sélectionner les données les plus importantes concernant la dégradation du bois à l'échelle de la matière. Le choix des informations retenues est réalisé sur la base des critères de sélection définis dans le chapitre aspects fondamentaux et dans la partie optimisation des paramètres cinétiques. Plus d'informations sur la dégradation du bois sont présentées dans les travaux suivants [Shafizadeh, 1982 ; Rousset, 2004 ; Drysdale, 2004 ; Di Blasi, 2007].

Le plus difficile lors de l'identification d'un mécanisme réactionnel, est le niveau de détail nécessaire. En effet, le mécanisme est composé d'un ensemble de réactions élémentaires, ce qui offre $n!$ Possibilités, où n représente le nombre de réactions élémentaires. Il est possible de construire des mécanismes comportant autant de réactions apparentes qu'il y a de réactions élémentaires, mais aussi un mécanisme à une seule réaction apparente. Tout l'enjeu est de définir le nombre de réactions apparentes qu'il convient de considérer et par conséquent, de la complexité du mécanisme. Au regard de la dégradation thermique du solide, si une réaction apparente est manquante, superflue ou mal décrite, cela va influencer directement la précision

du modèle, sa performance et sa robustesse. Par conséquent, cela limite la capacité du modèle à reproduire et à prévoir le comportement d'un solide lors de sa dégradation thermique.

3.3.1. La dégradation de la cellulose

La cellulose étant le composant majoritaire du bois, ce matériau a été largement étudié dans la bibliographie. Les premiers mécanismes de dégradation de la cellulose datent des années 1971 [Rousset, 2004]. Réalisés par Broido et Weinstein [Broido et Weinstein, 1971], ils décrivent la dégradation de la cellulose comme :

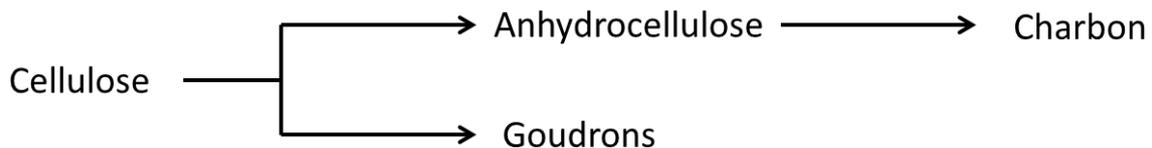


Figure 3.13 : Dégradation de la cellulose par Broido et Weinstein [Broido et Weinstein, 1971]

La dégradation de la cellulose est décrite en trois étapes réactionnelles, chacune produit des composés gazeux. Les produits finaux de dégradation sont des goudrons et du charbon. Suite à ce mécanisme, Shafizadeh et Bradbury [Shafizadeh et Bradbury, 1979] définissent la dégradation de la cellulose comme :

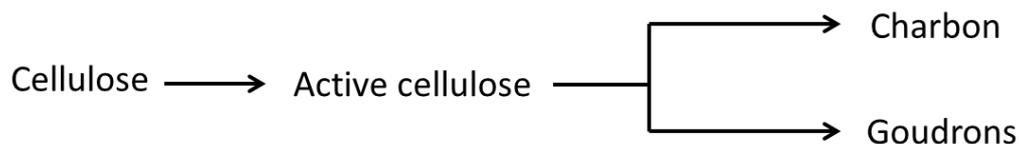


Figure 3.14 : dégradation de la cellulose selon Shafizadeh et Bradbury [Shafizadeh et Bradbury, 1979]

Dans ce mécanisme [Shafizadeh et Bradbury, 1979], l'étape de dégradation de l'anhydrocellulose a été intégrée dans l'étape de production du charbon et une réaction d'activation de la cellulose a été ajoutée.

Ensuite, certaines étapes intermédiaires sont supprimées pour définir le schéma cinétique suivant, Varhegyi *et al* [Varhegyi *et al*, 1994] :

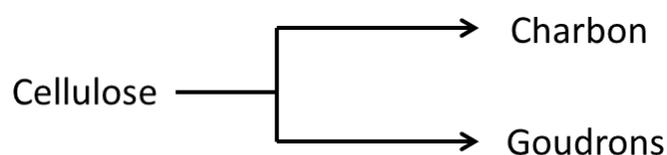


Figure 3.15 : Modèle de Broido-Shafizadeh modifié par Varhegyi et Jakab [Varhegyi et Jakab, 1994]

Ce mécanisme de Broido-Shafizadeh, modifié par Varhegyi et Jakab, est présenté par certains auteurs comme le plus sérieux pour la dégradation de la cellulose [Bradburry *et al*, 1979 ; Rousset, 2004 ; Van der Weerdhof, 2010]. Broido-Shafizadeh simplifient le nombre de réactions apparentes en supprimant l'étape de production d'anhydrocellulose ainsi que l'étape d'activation de la cellulose.

D'autres modèles ont été également proposés par la suite et notamment des modèles linéaires comme celui d'Alves et Figueiredo en 1989 [Alves et Figueiredo, 1989]. Il représente la dégradation de la cellulose comme :

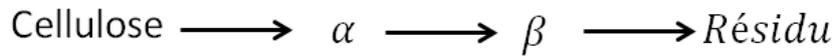


Figure 3.16 : mécanisme linéaire de dégradation de la cellulose [Alves et Figueiredo, 1989]

Plusieurs auteurs propose des mécanismes très complexes comme celui de Piskorz *et al* [Piskorz *et al*, 1988] :

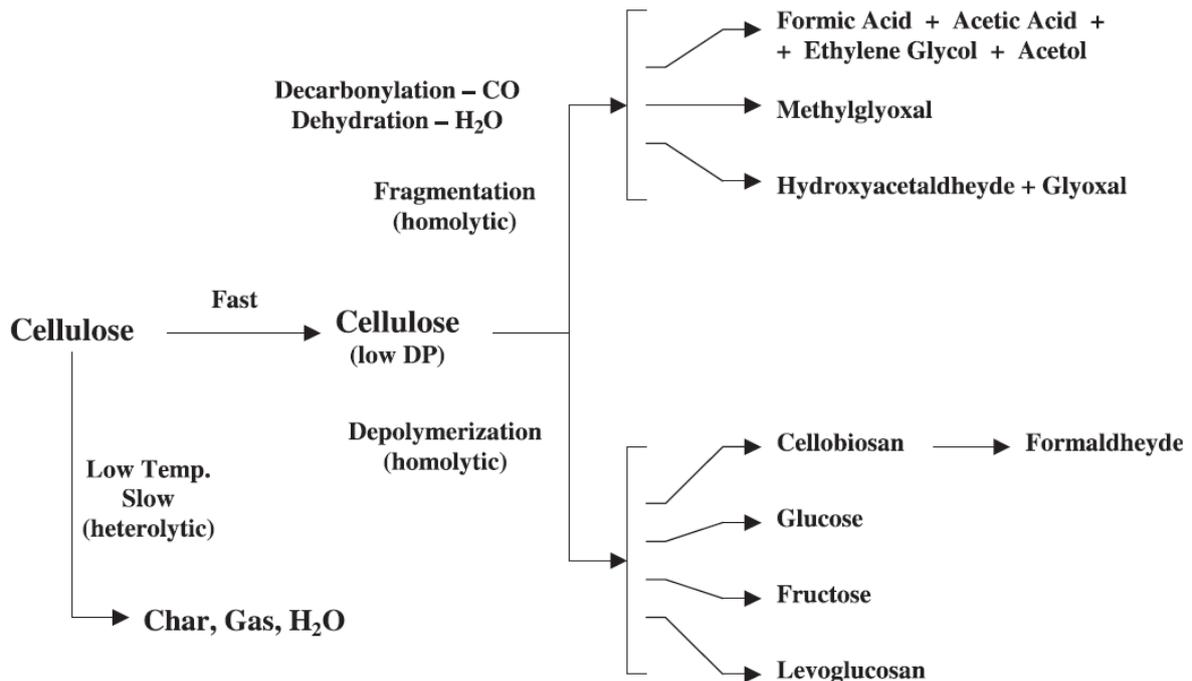


Figure 3.17 : Dégradation de la cellulose selon Piskorz *et al* [Piskorz *et al*, 1988]

Ou celui de Banyasz *et al* [Banyasz *et al*, 2001] :

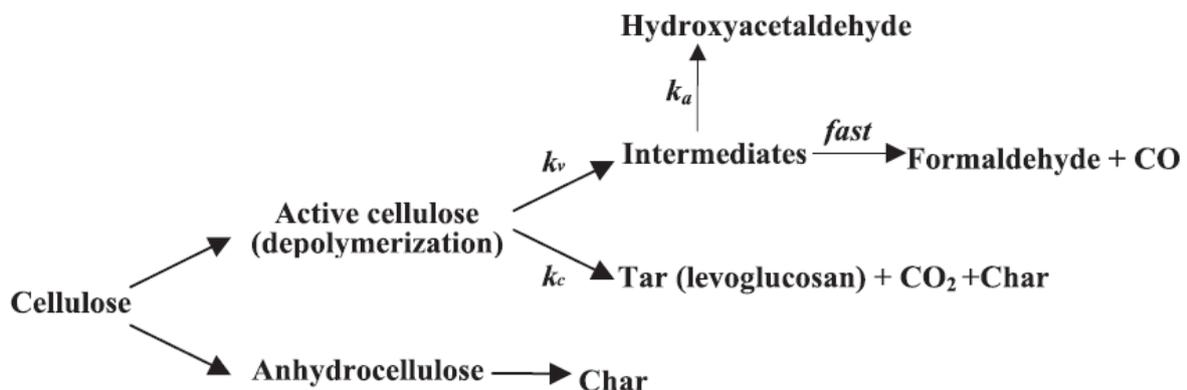


Figure 3.18 : Dégradation de la cellulose selon Banyasz *et al* [Banyasz *et al*, 2001]

La complexité de la dégradation représentée sur les figures 3.17 et 3.18 donne des données essentielles sur la dégradation de la cellulose et les composés intermédiaires produits. Cependant, au regard de la figure 3.8 présentant la dégradation en ATG de chacun des

constituants du bois, les étapes intermédiaires identifiées peuvent certainement être regroupées à l'intérieur de réactions apparentes comme cela est proposé dans le mécanisme réactionnel de Broido-Shafizadeh. Nous retiendrons ce dernier mécanisme dans la suite de nos travaux car c'est un mécanisme simple qui selon l'étude de Rousset en 2004, est suffisamment complexe pour représenter la complexité de la dégradation de la cellulose. De plus, ce mécanisme est utilisé dans de nombreuses études concernant la dégradation de la cellulose [Banyasz *et al*, 2001 ; Conesa *et al*, 2001 ; Rousset, 2004 ; Di Blasi, 2007].

Toutefois, lors des modélisations, l'utilisation de mécanismes simplifiés comme celui de Boido-Shafizadeh ne doit pas occulter la complexité de la dégradation des composés lourds comme la cellulose, car ces simplifications peuvent être à l'origine d'écarts entre le modèle et l'expérience.

3.3.2. La dégradation des hémicelluloses et de la lignine

La dégradation des hémicelluloses et de la lignine est moins étudiée dans la bibliographie, ce qui rend difficile l'identification d'un mécanisme réactionnel.

Comme vu précédemment, toutes les hémicelluloses sont différentes et les études de dégradation thermique portent principalement sur le xylan. Une étude bibliographique plus complète est présentée dans [Rousset, 2004].

Di Blasi [Di Blasi, 2007] étudie la dégradation du xylan entre 200 et 340°C en milieu inerte et propose le mécanisme de dégradation suivant :

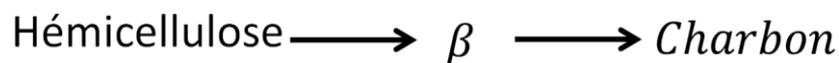


Figure 3.19 : Dégradation du xylan selon Di Blasi [Di Blasi, 2007]

Le mécanisme comporte deux étapes réactionnelles. La première est rapide et se produit avant 300°C, la deuxième est lente et se produit après 300°C. β est un solide intermédiaire qui sera dégradé par la seconde réaction pour produire du charbon et des gaz volatils. A noter que ne sont pas représentées sur cette figure les productions d'espèces volatiles, qui interviennent dans chacune des étapes réactionnelles.

Seul le xylan est utilisé pour représenter la dégradation de l'ensemble des hémicelluloses tandis que celles-ci sont très variées. Plusieurs études [Di Blasi, 2007 ; Hosoya *et al*, 2007 ; Yang *et al*, 2007 ; Stefanidis *et al*, 2014] indiquent que le xylan est effectivement représentatif des hémicelluloses et peut être pris comme référence [Alves et Figueirido, 1989 ; Rajeswara et Sharma, 1998 ; Yang *et al*, 2007].

Dans la suite des travaux, nous utilisons ainsi le schéma proposé par Di Blasi (figure 3.19).

La dégradation de la lignine [Rousset, 2004], peut être représentée par un mécanisme mono-réactionnel, décrit sur la figure suivante :



Figure 3.20 : Dégradation de la lignine [Rousset, 2004]

Ce mécanisme se compose d'une seule étape réactionnelle produisant du charbon et des gaz volatils. Cette réaction unique représente l'ensemble de la dégradation de la lignine qui se produit sur une plage de température très étendue. A noter que la représentation en une seule étape se justifie si en regardant le schéma 3.11 de Hosoya *et al* [Hosoya *et al*, 2007] : la lignine est d'abord transformée en produits solides plus légers, mais sans perte de masse, puis est dégradée pour produire du charbon et des gaz volatils.

Les mécanismes de dégradation de chacun des constituants choisis pour la suite de notre étude, sont ceux représentés sur les figures 3.15, 3.19 et 3.20. Ces trois schémas réactionnels représentent la dégradation de chacun des composés séparément comme cela est réalisé dans la bibliographie. D'après l'approche de Di Blasi, définie équation 3.1, la dégradation globale du bois peut être représentée par la somme de celle des trois constituants donc par ces trois mécanismes. Cependant, l'hypothèse d'additivité des constituants n'est pas réaliste [Hosoya *et al*, 2007] et l'interaction entre les constituants doit être prise en compte.

En ce sens, nous présentons dans la partie suivante, une approche globale ou systémique prenant en considération les interactions entre constituants.

3.4. Autre approche

Devant la complexité de la dégradation du bois, une approche alternative a été développée par Fateh *et al* [Fateh, 2011]. En effet, la dégradation du bois, que ce soit sous l'aspect physique ou chimique, est trop complexe pour que nous puissions prendre en considération toutes les réactions se produisant. Ainsi, les réactions apparentes identifiées découlent d'analyses partielles et non de l'analyse de l'ensemble des réactions élémentaires possibles. Face à cette impossibilité de considérer chacune des réactions élémentaires pour construire le mécanisme apparent, l'approche de Fateh [Fateh, 2011] considère l'ensemble du bois à l'échelle apparente.

Un mécanisme a alors été défini en fonction de l'analyse des allures des courbes de vitesse de perte de masse et de production de chaque gaz (analyse qualitative des espèces produites). Le mécanisme apparent ainsi identifié pour du bois d'Okoumé contre-plaqué est le suivant :

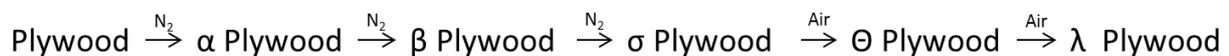


Figure 3.21 : Mécanisme linéaire de dégradation du contre-plaqué M1 en Okoumé. Extrait de [Fateh, 2011].

Ce mécanisme présente les réactions sous azote et sous air. Si nous prenons seulement les réactions sous azote, nous voyons bien les trois réactions identifiées par Di-Blasi [Di Blasi, 2007] et décrites dans les parties précédentes. De plus, comme nous l'avons vu dans la partie analyse de sensibilité appliquée aux mécanismes complexes, les mécanismes linéaires permettent de représenter les interactions existantes entre les réactions apparentes.

Le problème de ce type de mécanisme réside dans l'interprétation que nous pouvons donner au schéma réactionnel, à la loi cinétique et par conséquent, aux paramètres cinétiques. En effet, par rapport à l'approche précédente, le niveau d'information et l'échelle de ces

informations sont moins fins et basés uniquement sur une compréhension apparente de la dégradation du solide. Par conséquent, ce type d'approche est proche d'une représentation mathématique de la dégradation plutôt qu'une approche physique ou chimique.

L'objectif des travaux en cinétique de dégradation des solides est de trouver les propriétés intrinsèques de la cinétique chimique de la dégradation des solides, conformément à l'approche multi-échelle définie par Guillaume [Guillaume, 2013]. L'approche descriptive partant des réactions élémentaires identifie ces propriétés intrinsèques, tandis que l'approche mathématique peut introduire de multiples biais provenant des protocoles expérimentaux, des instrumentations, des matériaux... Ces biais peuvent influencer les résultats par exemple de vitesse de perte de masse et par conséquent l'interprétation qui en découle. La conséquence peut être celle que Steinhaus [Steinhaus, 2009] décrit dans ces travaux, par la perte de réalité des codes de simulation numérique. La figure suivante présente cette différence entre ces deux approches.

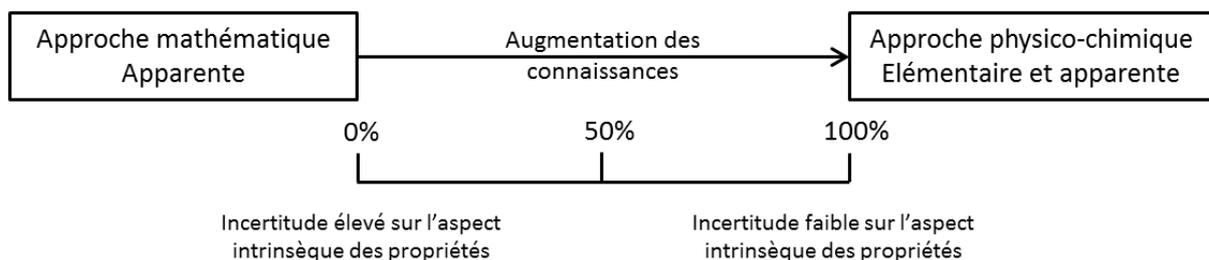


Figure 3.22 : Différence entre approches mathématique et physico-chimique

La figure 3.22 montre la différence entre une approche mathématique et une approche physico-chimique. Aucune des approches disponibles actuellement n'est uniquement mathématique ou uniquement physico-chimique. Par contre, plus les connaissances sont fines et importantes et plus nous nous approchons d'une approche physico-chimique représentant les propriétés intrinsèques de la dégradation.

Afin de réduire ou de supprimer le niveau d'incertitude, il faut tester la dégradation sous différentes conditions, où seule la cinétique chimique ne varie pas. Par conséquent, l'objectif de tous les travaux décrits dans ce mémoire étant de définir les propriétés intrinsèques de cinétique de dégradation des solides, alors, quelle que soit l'approche choisie, nous pouvons obtenir de bons résultats. Cependant, par définition, l'approche physico-chimique permet d'obtenir les propriétés intrinsèques puisque cette démarche s'appuie uniquement sur la cinétique. Toutefois, elle n'est actuellement pas parfaitement physico-chimique et la complexité de la dégradation offre peu de probabilités qu'elle le soit dans un avenir proche. Ainsi, dans les futurs travaux, un meilleur couplage entre une approche mathématique et physico-chimique permettrait sûrement d'améliorer nos modèles.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons choisi de poursuivre avec l'approche physico-chimique car elle s'appuie sur des données et des analyses expérimentales de la dégradation du bois. De plus, cela permet de vérifier et d'identifier les limites de cette méthode.

3.5. Création d'un mécanisme de décomposition du bois : approche systémique

Afin de tenir compte des interactions entre les constituants, nous allons utiliser une approche systémique pour laquelle, à partir des mécanismes de chacun des constituants, nous allons intégrer les interactions possibles.

Avec les figures 3.15, 3.19 et 3.20 reprenant chacun des mécanismes de chaque constituant et la figure 3.10 présentant les interactions principales selon l'étude de Saka *et al*, le mécanisme de dégradation du bois est défini comme :

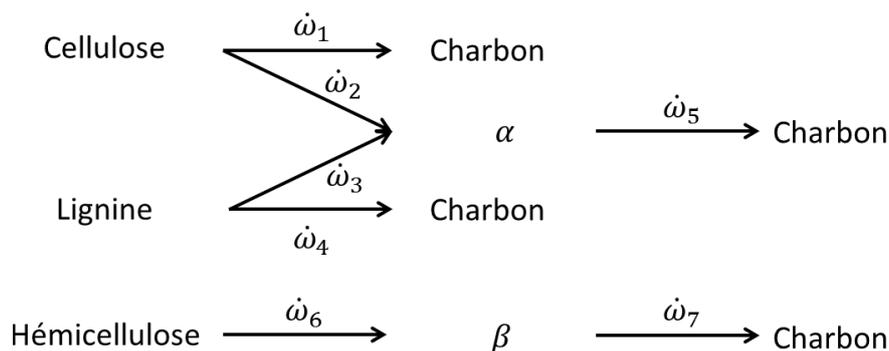


Figure 3.23 : Mécanisme de dégradation du bois proposé dans ce travail, avec une approche systémique

Le schéma réactionnel de la figure 3.23 reprend les travaux décrits précédemment :

- La dégradation de la cellulose se fait en produisant du charbon selon la réaction $\dot{\omega}_1$ et en produisant du goudron par l'intermédiaire de la réaction $\dot{\omega}_2$. Le goudron est représenté par le composé intermédiaire α .
- La lignine se décompose en charbon. Par contre, conformément à l'étude de Hosoya *et al* [Hosoya *et al*, 2007], le goudron est aussi pris en considération, car lorsque la lignine est mélangée avec les autres polymères du bois, cette étape réactionnelle ne peut pas être négligée.
- La dégradation de l'hémicellulose est indépendante de la dégradation des deux autres composés.
- Conformément à l'étude de Saka *et al* [Hosoya *et al*, 2007], notre choix est de représenter l'interaction entre la lignine et la cellulose par l'intermédiaire de la création du composé α . Ainsi, nous avons bien la production de goudrons à partir de la lignine et de la cellulose qui, en se mélangeant, vont venir influencer la production de charbon secondaire.

Ce mécanisme tient compte des dernières connaissances liées à la dégradation du bois. Par contre, une étude plus approfondie est encore nécessaire pour caractériser l'influence de la lignine sur les hémicelluloses, celle-ci manquant dans les travaux de Saka *et al*.

L'équation 3.2 donne les variations de la masse 1 représentant la cellulose. Cette dégradation est due aux réactions 1 et 2 ($\dot{\omega}_1$ et $\dot{\omega}_2$), représentant respectivement la réaction de production de charbon et la réaction de production du composé intermédiaire α :

$$\frac{dm_1}{dt} = -\dot{\omega}_1 - \dot{\omega}_2 \quad (3.2)$$

De même, l'équation 3.3 représente les variations de la masse de la lignine. Cette dégradation est due aux réactions 3 et 4 ($\dot{\omega}_3$ et $\dot{\omega}_4$), représentant respectivement la réaction de production de charbon et la réaction de production du composé intermédiaire α :

$$\frac{dm_2}{dt} = -\dot{\omega}_3 - \dot{\omega}_4 \quad (3.3)$$

L'équation 3.4 représente les variations de la masse m_3 produisant le composé intermédiaire α . Cette réaction a été créée pour tenir compte des interactions entre la cellulose et la lignine. La masse 3 est alimentée par les réactions $\dot{\omega}_2$ et $\dot{\omega}_3$ et est consommée par la réaction $\dot{\omega}_5$ de production de charbon.

$$\frac{dm_3}{dt} = \nu_2 \dot{\omega}_2 + \nu_3 \dot{\omega}_3 - \dot{\omega}_5 \quad (3.4)$$

L'équation 3.5 représente la dégradation de l'hémicellulose (masse m_4) en produisant le composé intermédiaire β .

$$\frac{dm_4}{dt} = -\dot{\omega}_6 \quad (3.5)$$

L'équation 3.6 de variation de la masse m_5 représente la masse intermédiaire β qui est produite par la réaction $\dot{\omega}_6$ et est consommée par la réaction $\dot{\omega}_7$ de production du charbon.

$$\frac{dm_5}{dt} = \nu_6 \dot{\omega}_6 - \dot{\omega}_7 \quad (3.6)$$

L'équation 3.7 représente la production du charbon par les réactions 1, 4, 5 et 7.

$$\frac{dm_6}{dt} = \nu_1 \dot{\omega}_1 + \nu_4 \dot{\omega}_4 + \nu_5 \dot{\omega}_5 + \nu_7 \dot{\omega}_7 \quad (3.7)$$

Avec les équations de 3.2 à 3.7, les variations de la masse totale peuvent être définies comme :

$$\frac{dm_T}{dt} = \frac{dm_1}{dt} + \frac{dm_2}{dt} + \frac{dm_3}{dt} + \frac{dm_4}{dt} + \frac{dm_5}{dt} + \frac{dm_6}{dt} \quad (3.8)$$

En s'appuyant sur la figure 3.10 résumant le travail de Saka *et al*, nous pouvons définir que l'influence des interactions pour la cellulose porte principalement sur la production de goudrons. Pour la lignine, les interactions concernent principalement la production de charbon. Ainsi, dans le mécanisme global (figure 3.23), la production du composé α par les réactions 2 et 3 vient en concurrence de la production de charbon par les réactions $\dot{\omega}_1$ et $\dot{\omega}_4$. Les réactions $\dot{\omega}_2$ et $\dot{\omega}_3$ représentent respectivement l'interaction sur les goudrons pour la cellulose et sur la production de charbon pour la lignine. La masse 3 d' α représente un ensemble de solide-liquide en interaction qui se dégrade et produit du gaz et du charbon.

Le mécanisme ainsi identifié est basé sur une analyse de chacun des constituants par l'approche de Di Blasi [Di Blasi, 2007] et de leurs interactions par une approche faisant suite au travail de Hosoya *et al* [Hosoya *et al*, 2007]. C'est ce mécanisme qui est utilisé dans la suite de ce rapport.

Cependant, ce mécanisme a été construit dans le but de représenter la vitesse de perte de masse. Dans le cas d'une application dans un modèle de cinétique globale, des précautions doivent être prises et des travaux complémentaires doivent être réalisés. En effet, nous avons vu dans la partie 1.1.5.1 que le bilan d'énergie peut être faux si seules les réactions de consommation ou de production de masse sont prises en compte dans le mécanisme (voir eq 1.59 – 1.62).

Maintenant, que nous avons un modèle de dégradation du bois et les lois cinétiques associées, nous devons obtenir des résultats expérimentaux qui nous permettent de déterminer les valeurs des paramètres cinétiques inconnus associés à chaque réaction.

3.6. Étude expérimentale de la dégradation thermique du bois de sapin

3.6.1. Dispositif expérimental

Les analyses à l'échelle de la matière ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique Mettler-Toledo type TGA/DSC 1 avec un four LF 1100 et une balance MX1. Le tableau 3.3 suivant présente les valeurs caractéristiques de l'ensemble du dispositif.

Données sur le contrôle de la température	
Plage de température	Ambiant à 1100°C
Précision de la mesure	±0.3°C
Reproductibilité de la mesure	±0.2°C
Résolution de la température du four	0.001°C
Vitesse de chauffage	Jusqu'à 150°C.min ⁻¹
Volume max du creuset	900µl
Données sur la balance	
Résolution	1µg
Reproductibilité	±10 µg

Tableau 3.3 : Caractéristiques de l'ATG utilisée

Les essais ont été réalisés sous azote avec un débit de balayage de 100 ml.min⁻¹ (80ml.min⁻¹ de gaz vecteur 20ml.min⁻¹ de gaz de protection de la balance).

La figure 3.24 présente l'ATG utilisée actuellement pour réaliser les essais à l'échelle matière au sein de la plateforme HESTIA.

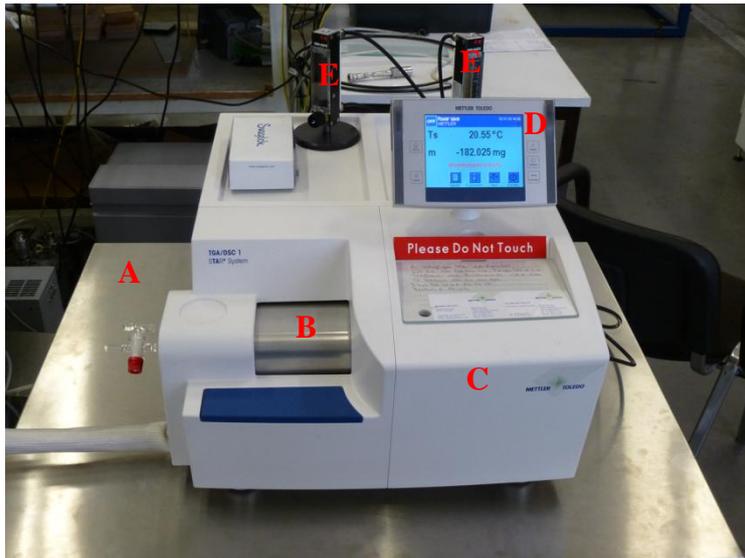
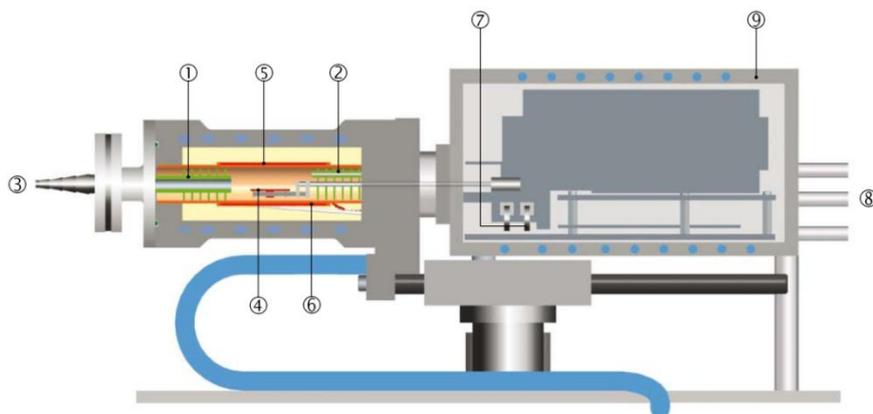


Figure 3.24 : Photographie de l'ATG de l'étude

- A – Table antivibration
- B – Four
- C – Balance
- D – Ecran de contrôle
- E – Débitmètre à flotteur

Le dispositif ATG est posé sur une table antivibrations (A) afin de limiter au maximum les perturbations extérieures.

La figure suivante présente un schéma du dispositif.



- | | |
|---------------------------------|---|
| 1 – Réflecteurs | 6 – Capteur de température four |
| 2 – Capillaire pour gaz réactif | 7 – Poids d'ajustage annulaires |
| 3 – Sortie de gaz | 8 – Raccord pour gaz de protection et de balayage |
| 4 – Capteurs de température | 9 – Boîtier thermostabilisé de la balance |
| 5 – Résistance chauffante | |

Figure 3.25 : Schéma de l'ATG Mettler Toledo [Mettler-Toledo, 2012] de l'étude

Ce schéma montre, à gauche, le four et à droite, la balance de précision. Les échantillons à analyser sont placés dans un creuset qui est posé sur le bras de la balance au niveau du numéro 4.

3.6.2. Protocole opératoire

Les échantillons du matériau à analyser sont placés dans des creusets en alumine, d'une contenance de 70 μ l.

Les dimensions extérieures des creusets sont de 6mm de diamètre et 4.7mm de hauteur. Le diamètre intérieur est de 5mm. La figure ci-dessous présente une photo des creusets utilisés avec un échantillon de bois à l'intérieur.



Figure 3.26 : Échantillon placé dans son creuset

Les échantillons sont préparés avec du bois de sapin brut. Un traitement mécanique est utilisé pour extraire du bois des pastilles de 4mm de diamètre et dont nous pouvons varier l'épaisseur (de ≈ 0 à 2mm) selon la quantité de matière souhaitée. Un diamètre de 4 mm permet une surface de contact entre l'échantillon et le creuset la plus grande possible. L'épaisseur du solide est prise la plus faible possible afin d'augmenter le rapport surface/épaisseur, pour diminuer le gradient de température. De plus, cette technique d'extraction de l'échantillon permet de conserver l'intégrité du bois d'origine, contrairement à l'utilisation de poudre ou de copeaux.

La masse des échantillons a été définie entre 10 et 15 mg afin de limiter le problème de transfert grâce à une faible quantité de matière tout en étant suffisamment élevée pour avoir un signal propre de la mesure de la balance. De plus, cette quantité de matière permet d'éventuelles comparaisons avec des essais réalisés en couplage avec des analyses de gaz. En effet, pour des masses inférieures à 10mg, la quantité de gaz émise n'est pas suffisante pour être analysée par la FTIR.

La température de départ de chaque test est fixée à 30°C pour être légèrement au-dessus de la température ambiante et faciliter le démarrage du test. La température de fin de test est fixée à 1000°C, ce qui permet de balayer l'ensemble de la plage de température de dégradation du bois observée dans la littérature [Alvarez et Vazquez, 2004 ; Di Blasi, 2007 ; Yang *et al*, 2007 ; Fateh, 2011 ; Su *et al*, 2012].

Les essais sont réalisés sous azote dans des conditions non-isothermes pour des vitesses de chauffage de 5, 10 et 20°C.min⁻¹. Chaque essai est répété trois fois afin de s'assurer de la répétabilité des résultats.

Avant le début de chaque test à une rampe de montée en température, une courbe à blanc est réalisée afin d'éliminer les perturbations venant de la réponse thermique du dispositif.

3.6.3. Traitements et analyses des résultats de décomposition thermique en ATG

Cette partie aborde le traitement des résultats obtenus sous ATG. Les tests réalisés à trois vitesses de chauffage et trois fois chacun sont exposés afin d'estimer la répétabilité des essais et de sélectionner les courbes qui servent ensuite à l'analyse de la dégradation du bois. Cette étape est très importante, elle permet de valider notre protocole expérimental.

La figure 3.27(a) montre les résultats de perte de masse à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, et la figure 3.27(b) représente la comparaison des vitesses de perte de masse.

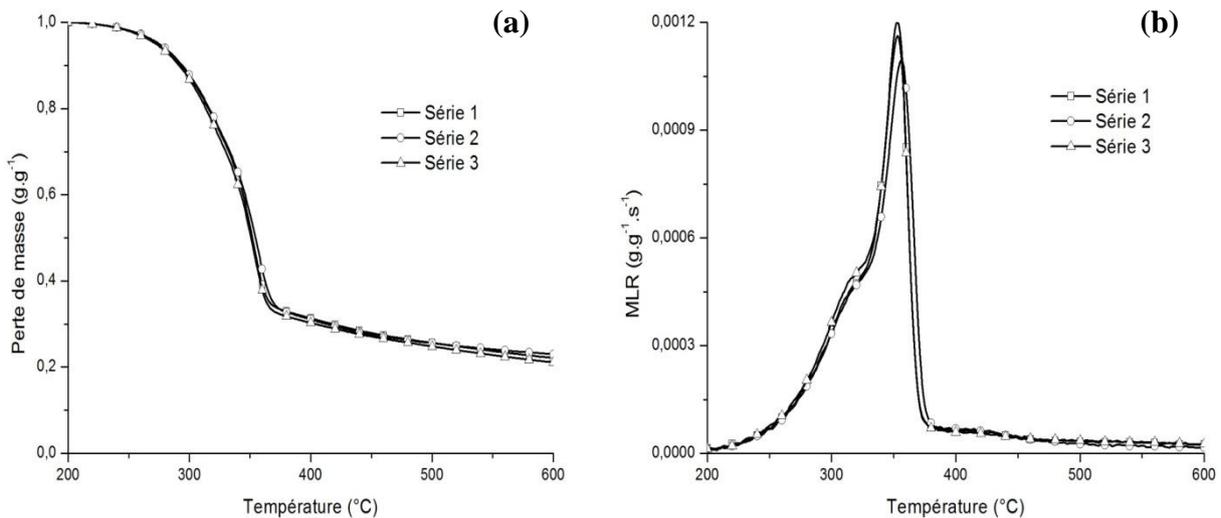


Figure 3.27 : Etude de la répétabilité de la perte de masse (a) et de la vitesse de perte de masse (b) en ATG à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

La figure 3.27(a) montre les trois essais réalisés à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en ATG sous atmosphère inerte. La répétabilité obtenue est bonne avec un écart type moyen sur toute la durée du test de $5,9\cdot 10^{-3}$. De plus, les trois séries donnent une masse finale égale à 20% de la masse initiale, ce qui est en accord avec la littérature [Hosoya *et al*, 2007 ; Su *et al*, 2012].

Ainsi, une très bonne répétabilité est obtenue à cette vitesse de chauffage sur le paramètre perte de masse.

La figure 3.27(b) représente les trois vitesses de perte de masse obtenues à partir des courbes de perte de masse de la figure 3.27(a). La répétabilité des résultats est bonne avec un écart type moyen de $7,72\cdot 10^{-6}$. La série 2 présente des variations légèrement plus importantes en comparaison des séries 1 et 3 dont l'écart type moyen est de $2,34\cdot 10^{-6}$.

Dans le cas des essais à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, les courbes de vitesse de perte de masse montrent une très bonne répétabilité exceptée pour la série 2 qui présente une petite déviation sur le pic à 350°C . Par conséquent, chacune des séries 1 et 3 peut être utilisée pour l'analyse.

La figure 3.28(a) montre les trois essais réalisés à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en ATG sous atmosphère inerte et la figure 3.28(b) représente la comparaison des vitesses de perte de masse.

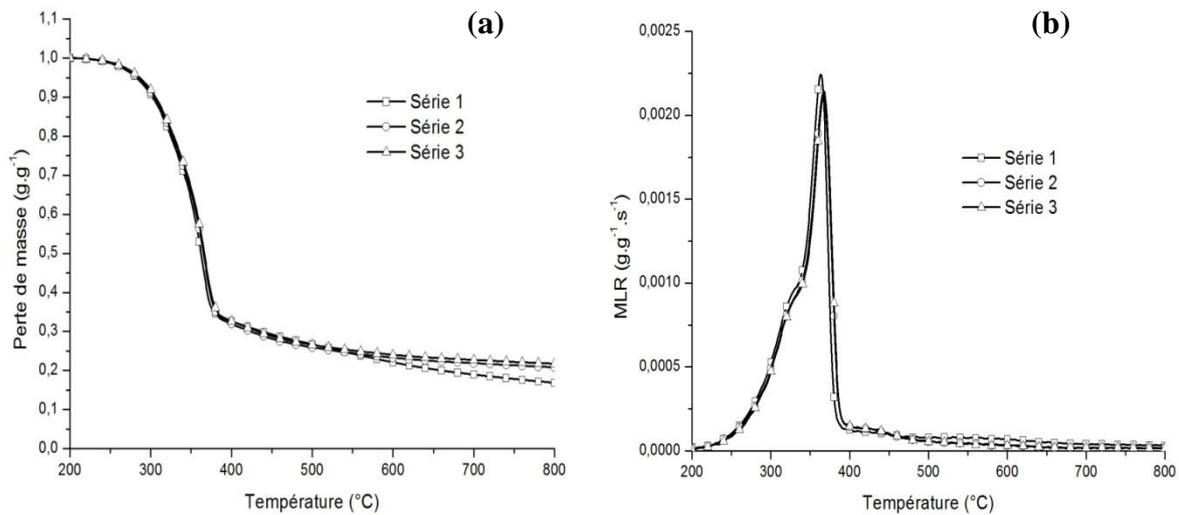


Figure 3.28 : Etude de la répétabilité de la perte de masse (a) et de la vitesse de perte de masse (b) en ATG à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Sur la figure 3.28(a), la répétabilité obtenue à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ est également bonne avec un écart type moyen sur toute la durée des tests de $9,7.10^{-3}$. Cependant, sur la série 1 et à partir de 550°C , une dégradation légèrement plus importante est observée par rapport aux autres séries. Ainsi, deux séries donnent une masse finale égale à 20% de la masse initiale et pour la série 1, la masse finale est de 15% de la masse initiale.

Dans le cas des essais à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, les courbes de perte de masse montrent une très bonne répétabilité exceptée pour la série 1 qui présente une déviation au-delà de 600°C . La figure 3.28(b) représente les trois vitesses de perte de masse obtenues à partir des courbes de perte de masse de la figure 3.28(a). La répétabilité des résultats est bonne avec un écart type moyen de $3,7.10^{-5}$. La série 1 présente des variations légèrement plus importantes en comparaison des séries 2 et 3 dont l'écart type moyen est de $3,7.10^{-6}$.

Dans le cas des essais à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, les courbes de vitesse de perte de masse montrent une très bonne répétabilité exceptée pour la série 1 qui présente une petite déviation sur le pic à 350°C . Par conséquent, chacune des séries 2 et 3 peut être utilisée pour l'analyse.

La figure 3.29 présente les résultats des essais à $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

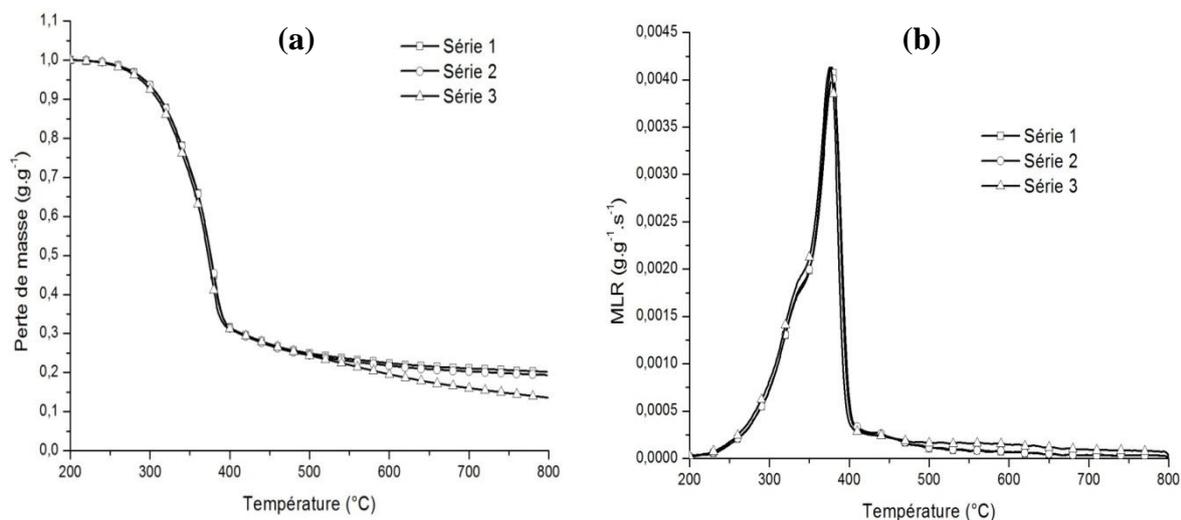


Figure 3.29 : Etude de la répétabilité de la perte de masse (a) et de la vitesse de perte de masse (b) en ATG à 20°C.min⁻¹

Sur la figure 3.29(a), l'écart type moyen à 20°C.min⁻¹ est de $9.7.10^{-3}$, ce qui montre une bonne répétabilité des résultats obtenus. La masse résiduelle est toujours de 20% environ, exceptée pour un essai où elle est de 14% de la masse initiale.

Ainsi, dans le cas des essais à 20°C.min⁻¹, les courbes de perte de masse montrent une très bonne répétabilité, exceptée pour la série 3 qui présente une déviation au-delà de 600°C. La figure 3.29(b) représente les trois vitesses de perte de masse obtenues à partir des courbes de perte de masse de la figure 3.29(a). La répétabilité des résultats est bonne avec un écart type moyen de $2.0.10^{-5}$. La série 1 présente des variations légèrement plus importantes en comparaison des séries 1 et 2 dont l'écart type moyen est de $7.8.10^{-6}$.

Dans le cas des essais à 20°C.min⁻¹, les courbes de vitesse de perte de masse montrent une très bonne répétabilité. Par conséquent, chacune des séries 1, 2 et 3 peut être utilisée pour l'analyse.

Pour chacune des vitesses de chauffage, la bonne répétabilité des résultats obtenus, permet la validation du protocole expérimental mis en œuvre au cours de ces essais.

Pour l'analyse des parties suivantes, une seule courbe sera choisie afin de travailler sur une courbe réelle représentative de la dégradation du solide plutôt que sur des moyennes de plusieurs courbes. En effet, des travaux précédents [Batiot *et al*, 2011] montrent que le traitement par moyenne modifie l'allure des courbes et donc la cinétique.

Le tableau 3.4 suivant résume le traitement des courbes pour le choix des résultats à utiliser pour l'analyse de la dégradation. Pour chaque paramètre (perte de masse et vitesse de perte de masse), les courbes valables sont identifiées, puis la courbe choisie pour l'analyse ultérieure est précisée.

	Perte de masse	Vitesse de perte de masse	Courbe choisie
$5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	Séries : 1, 2, 3	Séries : 1, 3	Série 3
$10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	Séries : 2, 3	Séries : 2, 3	Série 2
$20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	Séries : 1, 2	Séries : 1, 2, 3	Série 2

Tableau 3.4 : Choix des courbes pour chaque vitesse de chauffage pour l'analyse des résultats en ATG

La figure 3.30 compare les résultats de vitesse de perte de masse pour chaque vitesse de chauffage utilisée.

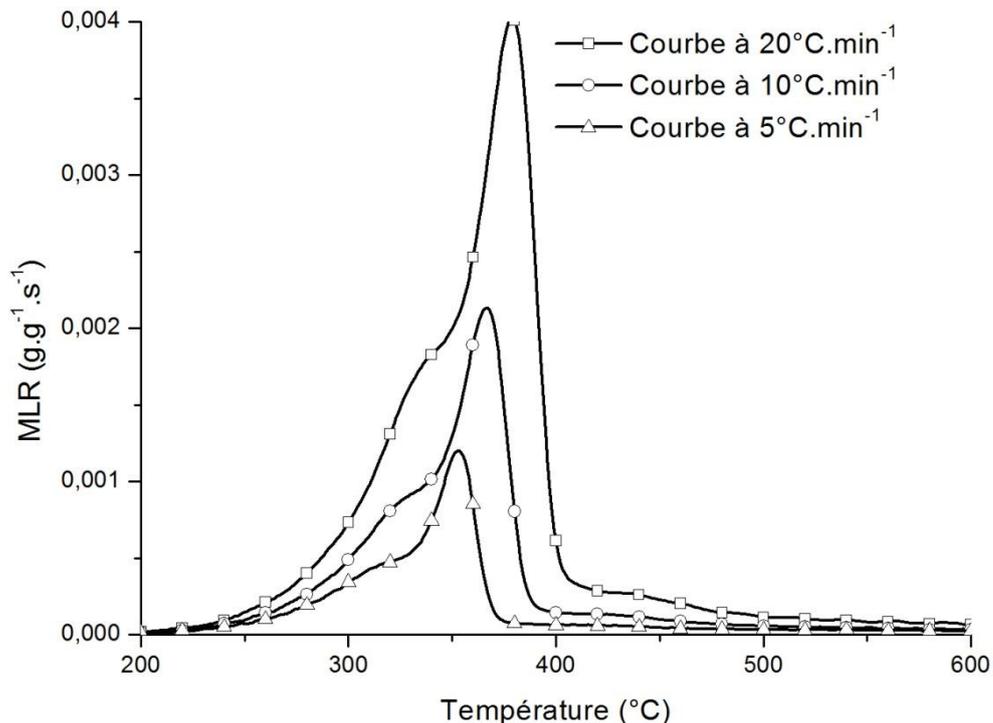


Figure 3.30 : Comparaison des résultats à 5, 10 et $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Nous remarquons que les allures des courbes sont identiques, quelle que soit la vitesse de chauffage. Toutefois, les intensités changent et un léger décalage des courbes vers les hautes températures est observé en fonction de l'augmentation des vitesses de chauffage.

Ce décalage des courbes observé expérimentalement est cohérent avec la description fondamentale réalisée dans le chapitre I. En effet, celle-ci montre que la cinétique de dégradation des solides dépend d'une loi de probabilité. Par conséquent, la dégradation est un processus stochastique. Ainsi, avec l'augmentation de la vitesse de chauffage, les réactions ont moins de temps pour se réaliser. Finalement, la masse qui ne s'est pas dégradée à une température donnée, se dégrade à plus forte température, d'où le décalage des pics.

Par contre, ce décalage peut aussi provenir de gradients de température à l'intérieur des matériaux. Pour cette raison, Torero [Torero, 2008] recommande de ne pas utiliser des rampes de températures supérieures à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'analyse des courbes de vitesse de perte de masse à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est réalisée afin de décrire la dégradation du bois. La correspondance entre les résultats de cette étude et la littérature est

alors vérifiée. A noter également que l'évolution à cette vitesse de chauffage est représentative de celles obtenues aux autres conditions.

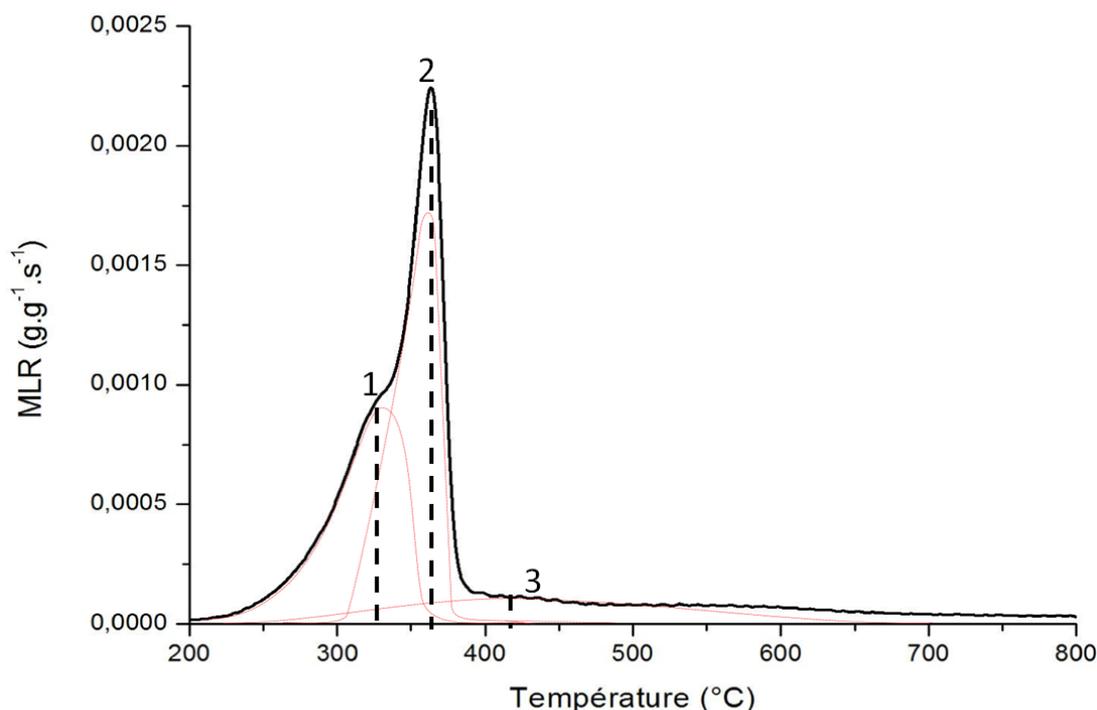


Figure 3.31 : Courbes de vitesse de perte de masse à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

La courbe de vitesse de perte de masse comporte trois pics, numérotés de 1 à 3. D'après la bibliographie [Di Blasi, 2007 ; Fateh, 2011], ces trois pics correspondent principalement à la dégradation des hémicelluloses pour le pic 1, de la cellulose pour le pic 2 et de la lignine pour le pic 3. Une étude plus approfondie est réalisée dans la suite de ce rapport, sur les températures de chacune des réactions intermédiaires du mécanisme réactionnel de dégradation du bois. Cependant, le tableau suivant montre les pics de dégradation des constituants principaux du bois à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [Yang *et al*, 2007].

	Température de dégradation des constituants (littérature) [°C]	Température du pic de dégradation (littérature) [°C]	Température du pic de dégradation (notre étude) [°C]
Hémicelluloses	220 - 315	268	330
Cellulose	315 - 400	355	370
Lignine	200 - 600	400	420

Tableau 3.5 : Comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs numériques des températures des pics de MLR en ATG à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le tableau 3.5 montre que le bois a un comportement global identique aux courbes de dégradation d'espèces de bois différents dans la littérature (cf courbe 3.37). Cependant, la valeur du pic montre un resserrement de la dégradation des hémicelluloses vers le pic de dégradation de la cellulose ($268^{\circ}\text{C} \rightarrow 330^{\circ}\text{C}$ soit une différence de 62°C). Par conséquent, la gamme de dégradation du bois de sapin brut résineux testé dans nos conditions semble

présenter une dégradation des hémicelluloses à plus haute température, jusqu'à $\approx 375^\circ\text{C}$ (valeur estimée) que celle classiquement observée dans la littérature. Dans la suite de ce rapport, les résultats obtenus à une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sont présentés. Cependant, les résultats obtenus, en particulier sur la vitesse de perte de masse et la perte de masse, ont été confirmés à d'autres rampes de montée en température.

3.7. Optimisation du modèle numérique par la méthode classique

3.7.1. Résultats de l'optimisation

L'enjeu de la présente étude est de permettre à partir du modèle précédemment défini, de pouvoir représenter les résultats expérimentaux obtenus concernant la décomposition thermique du sapin en ATG. Pour cela, il convient de déterminer les valeurs inconnues des paramètres cinétiques de chaque réaction du modèle. Pour rappel, le modèle déterminé dans cette étude est présenté dans la figure 3.32.

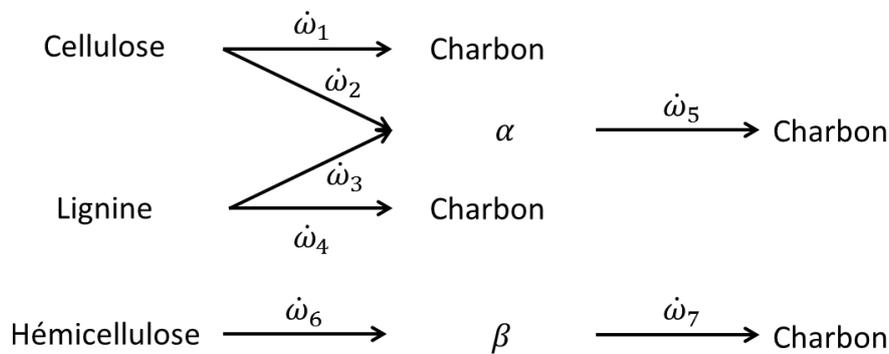


Figure 3.32 : Mécanisme de dégradation du bois proposé dans ce travail, avec une approche systémique

Une des possibilités, pour réaliser une optimisation sur un mécanisme complexe comme celui de la figure 3.23, est d'utiliser un algorithme. Lors de cet exemple d'optimisation, l'algorithme PSO a fonctionné pendant 50 minutes sur une gamme de variation très large (voir tableau 2.10). Les résultats obtenus sont les suivants :

Oméga	Log (A)	E	n	ν
1	11,35	154,05	1,02	0,50
2	10,88	158,08	1,21	0,68
3	9,68	149,88	0,41	0,18
4	9,84	155,25	2,91	0,56
5	10,91	143,89	2,99	0,10
6	11,10	166,44	0,42	0,35
7	6,05	169,07	1,17	0,50

Tableau 3.6 : Paramètres cinétiques des réactions du mécanisme cinétique de décomposition du bois, obtenus avec l'algorithme PSO

Les masses de chaque constituant sont : 44% pour la cellulose, 31% pour la lignine et 25% pour les hémicelluloses. Ces valeurs ont été déterminées à partir du tableau 3.1 présentant les

pourcentages de chaque constituant dans le bois. Nous avons ici un premier critère de validation du modèle à partir des masses initiales de chaque constituant dans le bois. La figure 3.33 présente une comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus en ATG à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et les résultats de simulations obtenus avec les paramètres cinétiques du tableau 3.4.

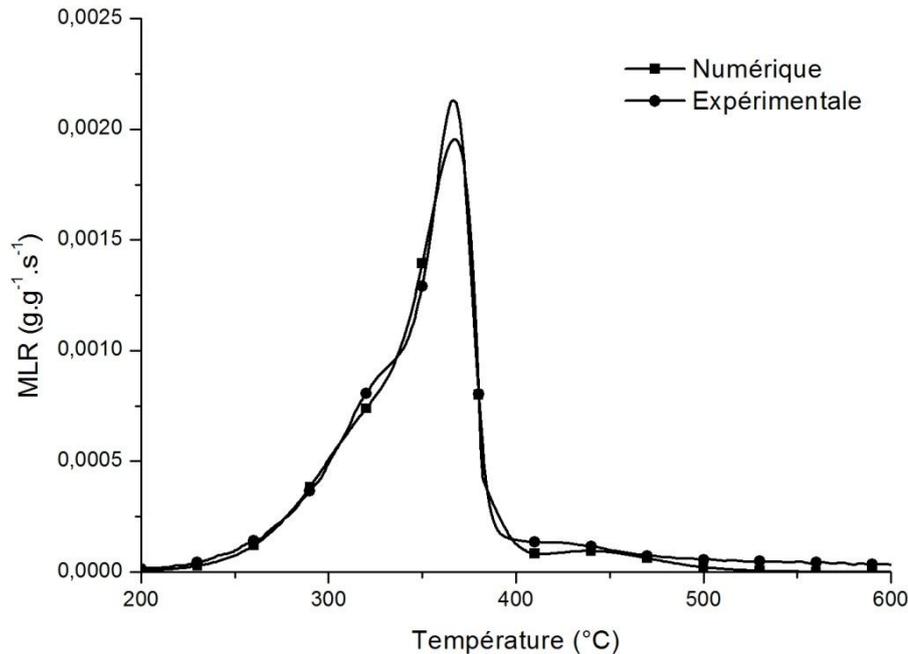


Figure 3.33 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques d'évolution de la MLR en ATG à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Une bonne correspondance entre les données numériques et expérimentales sur le critère de la vitesse de perte de masse est obtenue. Ainsi, notre modèle mathématique et le système d'optimisation utilisé permettent de trouver des paramètres optimaux au regard de ce critère d'optimisation. Cependant, puisque notre démarche a pour objectif de représenter la physique de la dégradation, nous devons vérifier si ces mêmes paramètres permettent de représenter aussi la dégradation des différents composés contenus dans le bois.

3.7.2. Analyse des résultats obtenus par optimisation

Afin de vérifier la performance de l'optimisation et la capacité des paramètres cinétiques à représenter la cinétique de la dégradation du bois et plus généralement des solides, nous devons confronter le modèle à d'autres critères d'analyse. En ce sens, la figure 3.34 suivante montre l'évolution en fonction de la température des valeurs de perte de masse numériques de chaque réaction.

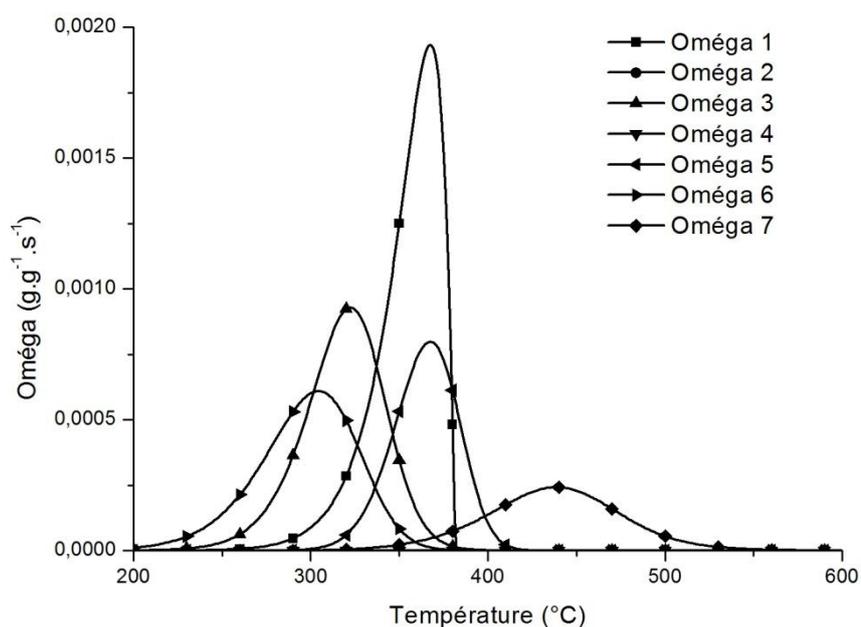


Figure 3.34 : Evolution des vitesses pertes de masse (omégas) numériques de chaque réaction en fonction de la température

Les omégas représentent les variations de masse de chaque réaction du mécanisme en fonction de la température. Ils servent ensuite, dans le mécanisme réactionnel, à calculer les vitesses de perte de masse de chaque composé en fonction de la masse produite et de la masse consommée. La figure suivante présente l'évolution des vitesses de perte de masse numériques de chaque composé intermédiaire du mécanisme réactionnel.

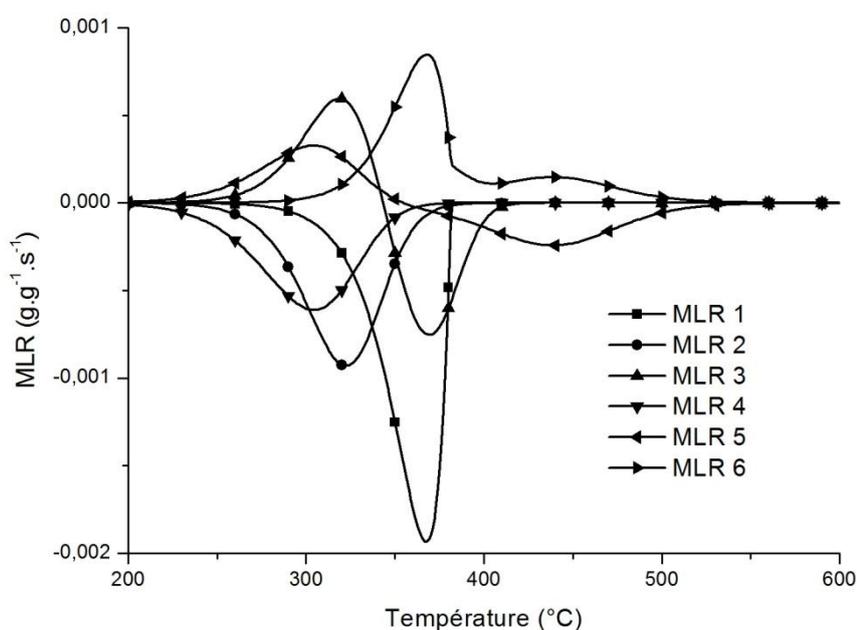


Figure 3.35 : Vitesse de perte de masse de chaque composé du mécanisme réactionnel en fonction de la température.

La figure 3.34, nous voyons que les omégas 2 et 4 sont absents. En effet, le seul critère d'optimisation étant la vitesse de perte de masse, fixer certaines réactions à 0 ne pose pas de problème d'un point de vue numérique, mais ce n'est pas réaliste du point de vue physique, car ces réactions existent. Or, ces omégas servent aux calculs des MLR de la figure 3.35 et de la MLR globale figure 3.33.

Les résultats obtenus par une optimisation de PSO montrent ainsi leurs limites sur des mécanismes aussi complexes que celui que nous avons déterminé pour la dégradation du bois. Une méthode d'optimisation multicritère sur laquelle nous pouvons contrôler les résultats obtenus doit être utilisée.

3.8. Optimisation des paramètres cinétiques : méthode multicritère contrôlée

Les résultats suivants sont obtenus avec une technique d'optimisation contrôlée, en utilisant les informations du chapitre précédent sur les analyses de sensibilité.

L'optimisation contrôlée est une technique développée pendant ces travaux de thèse et ayant pour objectif de sélectionner un jeu de paramètres dans l'ensemble des gammes de variation. Le jeu de paramètre sélectionné permet de satisfaire un ensemble de critères que nous allons détailler dans les parties suivantes. Ainsi, l'optimisation contrôlée donne les résultats suivants pour les paramètres cinétiques.

Réactions	Log (A)	E	n	ν
1	11	164	0,4	0,1
2	8	122	1,9	0,8
3	6	106	2,0	0,4
4	8	116	3,0	0,5
5	8	129	0,5	0,12
6	9	125	1,0	0,6
7	8	100	1,0	0,4

Tableau 3.7 : Paramètres cinétiques des réactions du mécanisme de décomposition thermique du bois, obtenus avec une optimisation contrôlée.

Les parties suivantes montrent les critères qui permettent de réaliser une optimisation contrôlée et comment les paramètres cinétiques sont validés par ces critères.

3.8.1. Critère sur les réactions intermédiaires

Comme nous l'avons vu précédemment, les plages de températures des omégas de chaque réaction doivent être conformes à la dégradation de chaque constituant. Ainsi, les résultats de l'optimisation contrôlée sur la représentation des omégas donnent les résultats suivants.

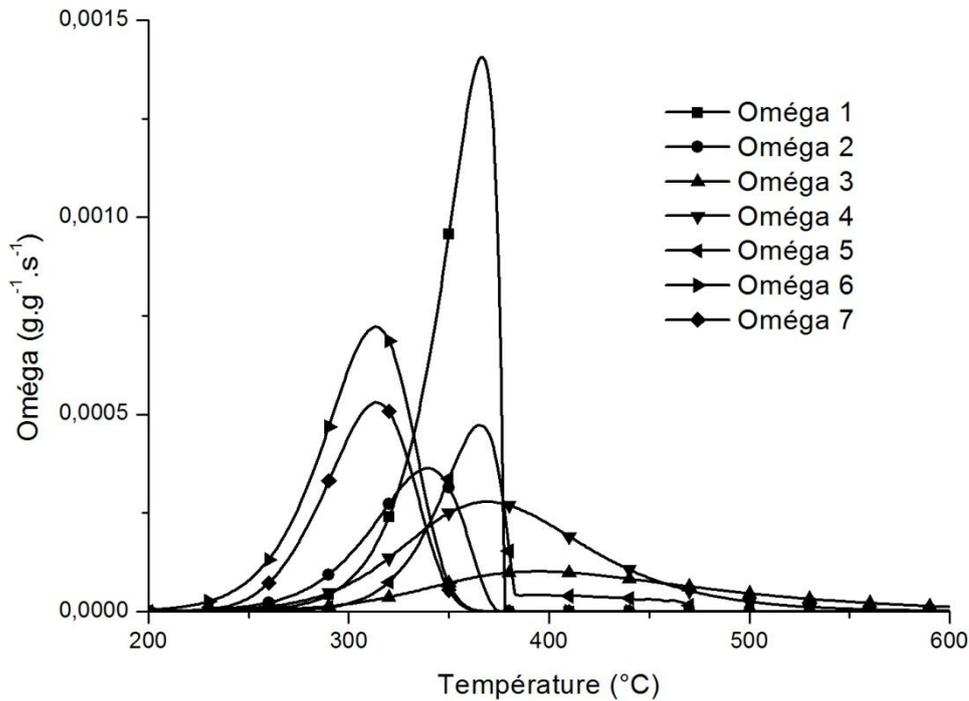


Figure 3.36 : Evolution numérique des ω_i de chaque réaction en fonction de la température par une optimisation contrôlée

La figure 3.36 montre les résultats des ω de chaque réaction obtenus par optimisation contrôlée en prenant en considération plusieurs critères de la dégradation. Contrairement aux résultats précédents, nous retrouvons les aspects de la dégradation des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine étudiés par Di Blasi [Di Blasi, 2007].

Pour cela, une comparaison entre les résultats du modèle et ceux de la littérature [Yang *et al*, 2007], est réalisée dans le tableau ci-dessous. Les valeurs expérimentales ont été obtenues dans l'étude de Zheng *et al* [Yang *et al*, 2007] qui a étudié les composés séparément. Les valeurs numériques ont été obtenues par modélisation du bois brut de sapin. Les valeurs expérimentales sont présentées en gras et les valeurs déterminées numériquement en écriture italique.

	Température de dégradation [°C]	Température du pic de dégradation [°C]
Hémicelluloses	220 - 315	268
$\dot{\omega}_6$	220 - 380	315
$\dot{\omega}_7$	220 - 380	315
Cellulose	315 - 400	355
$\dot{\omega}_1$	260 - 405	370
$\dot{\omega}_2$	250 - 400	340
Lignine	200 - 600	400
$\dot{\omega}_3$	200 - 600	495
$\dot{\omega}_4$	200 - 600	370
Composé intermédiaire	/	/
$\dot{\omega}_5$	260 - 470	370

Tableau 3.8 : Comparaison des valeurs expérimentales (littérature) et numériques des zones de températures de dégradation et de la température du pic de dégradation de chaque composé du bois

Nous observons que les valeurs obtenues numériquement et expérimentalement sont très proches.

En effet, la dégradation des hémicelluloses a lieu en premier ($\dot{\omega}_6$ et $\dot{\omega}_7$) dans une plage de température comprise entre 220°C et 380°C avec un pic à 330°C. Ce résultat est conforme à la description précédente. La dégradation des hémicellulose à lieu à des températures plus importantes avec un décalage de $\approx 60^\circ\text{C}$ par rapport aux valeurs de la littérature.

Vient ensuite la dégradation de la cellulose entre 250°C et 410°C avec un pic à 370°C. Ces valeurs sont conformes à la littérature.

Enfin, vient la dégradation de la lignine qui est très étendue, entre 200°C et 600°C, avec un pic à 400°C. Ces valeurs sont identiques à celles de la littérature.

Des réactions intermédiaires d'interactions viennent également modifier la cinétique de la dégradation ($\dot{\omega}_2$ et $\dot{\omega}_3$). Par contre, aucune donnée n'est disponible sur les plages de température sur lesquelles se produisent ces réactions intermédiaires.

Ces résultats montrent que notre modèle est capable de représenter les plages de températures réelles dans lesquelles se produisent les réactions de chaque constituant du bois.

Une optimisation contrôlée améliore ainsi la capacité du modèle à représenter la dégradation du solide.

Les différences observées entre les résultats numériques et expérimentaux peuvent être expliquées par les raisons suivantes :

- Le traitement utilisé pour obtenir de la cellulose ou de la lignine ou des hémicelluloses pures.
- Les interactions physico-chimiques entre les composés quand ils sont mélangés dans une matrice solide.
- La nature des polymères provenant de différentes espèces de bois.

A ces principaux points s'ajoute toutes les incertitudes sur la détermination du mécanisme réactionnel et principalement l'identification des réactions.

Ces résultats réduisent l'incertitude que nous pouvons avoir sur notre modèle, en introduisant un critère de sélection fort en plus de la vitesse de perte de masse globale. Ainsi, du point de vue de la dégradation des composés du bois, les travaux réalisés satisfont à la physique expérimentale.

Ainsi, avec ces omégas, les MLR de chaque masse sont modélisées par :

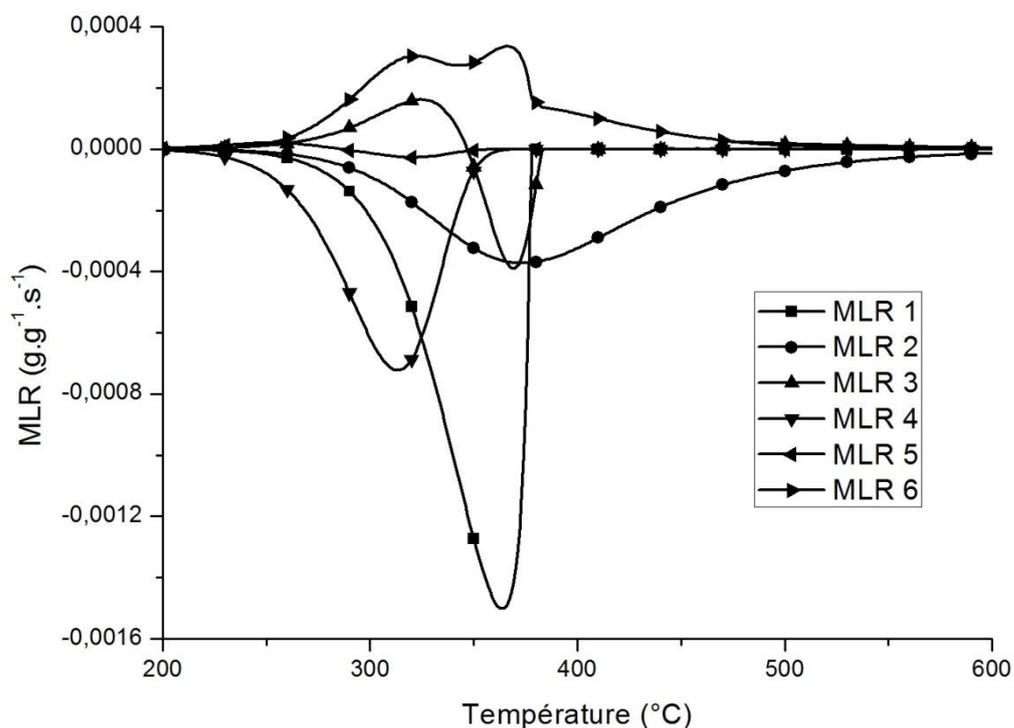


Figure 3.37 : Vitesse de perte de masse numérique de chaque composé du mécanisme réactionnel de décomposition du bois en fonction de la température, avec une optimisation contrôlée.

La figure 3.37 présente les courbes de variations de chaque vitesse de perte de masse en fonction de la température. La somme de toutes ces courbes donne la vitesse de perte de masse globale. Nous observons alors que toutes les masses sont représentées.

3.8.2. Critère sur la production de charbon

La production de charbon en milieu inerte est la conséquence des réactions de pyrolyse et de la décomposition du solide. Dans le cas du bois, des valeurs de production du charbon en fonction des espèces sont disponibles. L'étude de Hosoya *et al* [Hosoya *et al*, 2007] donne les pourcentages de production de charbon en fonction de chaque constituant :

	Pourcentage de masse initiale transformée en charbon (%)
Cellulose	10
Hémicelluloses	25
Lignine	40.6

Tableau 3.8 : Taux de production de charbon à partir de chaque composé du bois, selon [Hosoya *et al*, 2007].

Le tableau 3.8 présente les pourcentages de la contribution à la production de charbon pour chaque composé dans le bois. Dans ce tableau :

- La première colonne présente le pourcentage expérimental de charbon formé par chaque constituant, par rapport au pourcentage des constituants dans le bois. Ce calcul est réalisé par multiplication des valeurs du tableau 3.7 et du tableau 3.1 (pourcentage des constituants du bois).
- La deuxième colonne donne la contribution calculée numériquement de chaque constituant. Les valeurs ont été obtenues à partir du modèle et des paramètres cinétiques.

	Contribution dans le bois (%)	Contribution dans le bois, valeurs numériques (%)
Cellulose	4.2	3.1
Hémicelluloses	6.7	7.0
Lignine	11.4	8.4
Cellulose/lignine	/	2.4
Total	22.3	20.9

Tableau 3.9 : Comparaison du pourcentage de production de charbon à partir de chaque composant du bois

La lignine est le constituant qui produit le plus de charbon, ensuite viennent les hémicelluloses et enfin la cellulose.

Les résultats expérimentaux (colonne 1) ne tiennent pas compte des interactions entre chaque constituant, contrairement aux valeurs numériques, ce qui peut entraîner une différence entre les valeurs numériques et expérimentales. Par contre, ces chiffres donnent une estimation de la performance de la simulation au regard de la production de charbon.

Le total de production de charbon est proche : 22,3% et 20.3%.

Le modèle et les paramètres cinétiques sont donc capables de reproduire la production de charbon de chaque constituant dans le solide et globalement pour le bois. Ce critère de production de charbon est donc satisfait et les paramètres cinétiques validés concernant ce critère.

3.8.3. Critère sur la perte de masse et la vitesse de perte de masse

Les critères de perte de masse et de vitesse de perte de masse sont les critères finaux qui vont permettre de vérifier que les paramètres cinétiques et le modèle sont capables de représenter la conservation de la masse lors de la dégradation du solide. La figure 3.38 présente la comparaison des évolutions numériques et expérimentales de la perte de masse à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

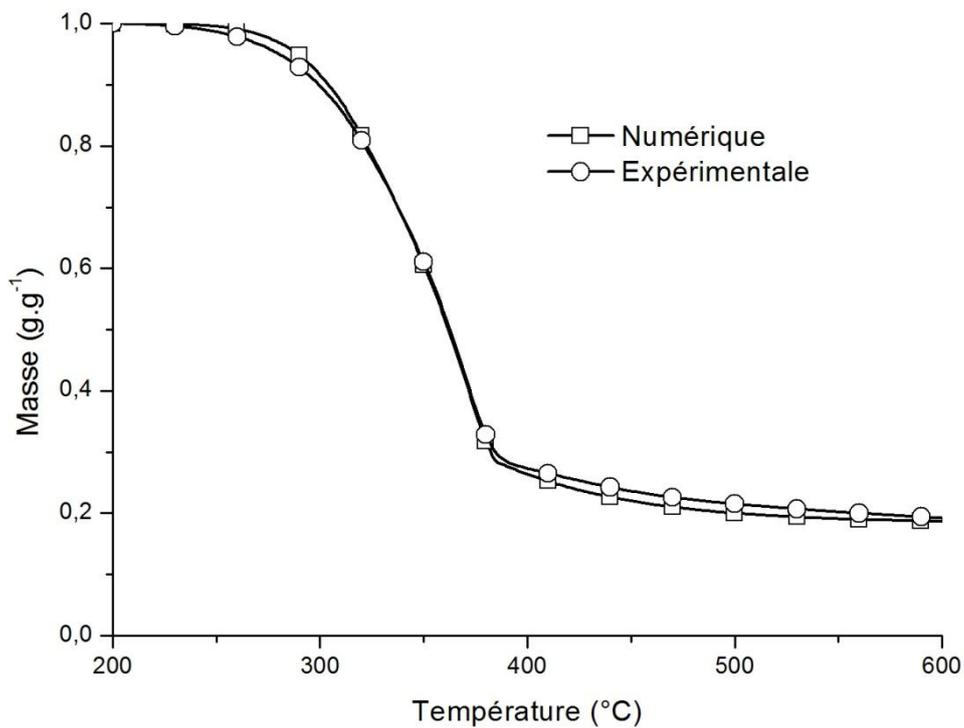


Figure 3.38 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de perte de masse pour un essai à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et par une optimisation contrôlée.

La figure 3.38 présente les résultats de perte de masse pour un essai à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les courbes sont très proches, ce qui démontre que le modèle est capable de représenter l'évolution de la masse et de la masse résiduelle de la dégradation du bois sous atmosphère inerte. Ainsi, le critère de perte de masse est satisfait. Abordons maintenant la vitesse de perte de masse.

La figure 3.39 présente la comparaison des évolutions en fonction de la température des vitesses de perte de masse expérimentales et numériques à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

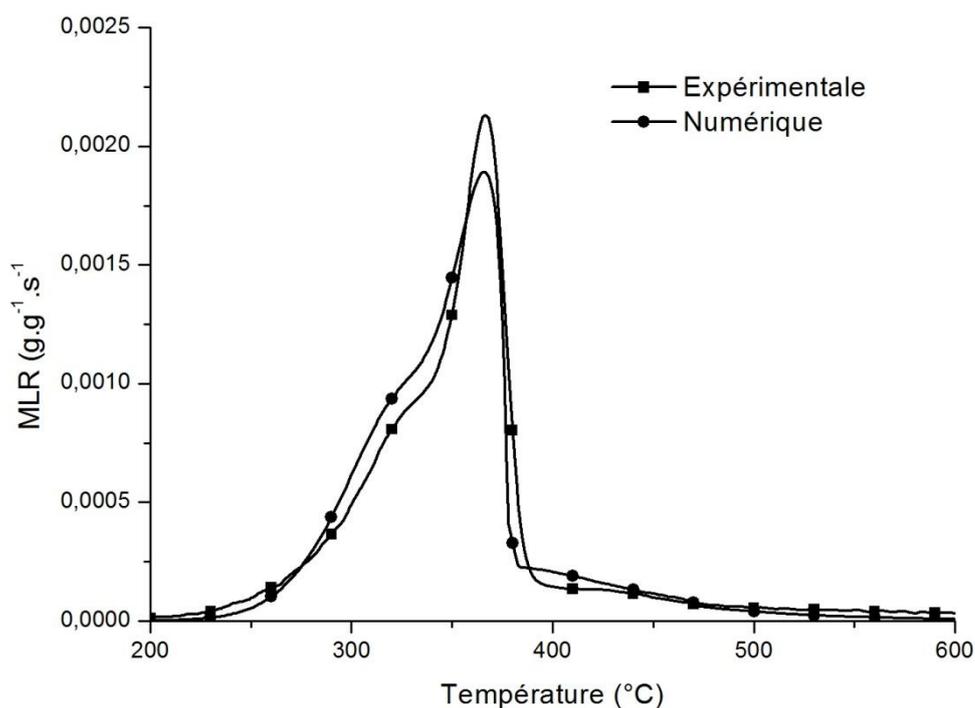


Figure 3.39 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de vitesse de perte de masse pour un essai à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et par une optimisation contrôlée.

Les résultats de simulation obtenus sont proches des données expérimentales, comme dans le cas d'une optimisation par PSO. En effet, l'écart type moyen entre courbe expérimentale et courbe numérique est de $1,47\cdot 10^{-5}$, ce qui est proche des valeurs trouvées pour l'incertitude des données expérimentales ($3,7\cdot 10^{-5}$). Ainsi, les paramètres cinétiques sont capables de représenter la courbe de vitesse de perte de masse malgré l'ensemble des contraintes (critères) imposées par l'optimisation.

Finalement, nous avons vu que l'optimisation par algorithme sur le seul critère de la vitesse de perte de masse n'est pas suffisante pour représenter la complexité de la dégradation des solides. Par contre, l'optimisation contrôlée sur plusieurs critères permet d'améliorer la performance du modèle. En effet, l'augmentation du nombre de critères « physiques » permet de réduire la gamme possible de valeurs de paramètres cinétiques.

3.9. Conclusion partielle

Les résultats obtenus suite à une optimisation contrôlée reproduisent bien les résultats expérimentaux et sont justifiés par une démarche « physique ». L'objectif est de pouvoir estimer la confiance que nous pouvons leur accorder. Pour cela, dans le cas d'application du bois de sapin, les critères suivant ont été utilisés :

- La masse initiale et la masse finale du bois ainsi que de chacun des constituants.
- La masse globale pendant la dégradation.
- La vitesse de perte de masse globale du bois ainsi que celle de chacun des constituants.
- Les interactions entre chacun des constituants.
- La chimie moléculaire des constituants.
- La production de charbon globale du bois et celle de chacun des constituants.

L'ensemble de ces critères a été utilisé afin de déterminer la loi cinétique avec ses paramètres ainsi que le mécanisme réactionnel de dégradation thermique. Cette liste est non exhaustive et dépend fortement des moyens expérimentaux à disposition ainsi que du type de matériau étudié.

Avec ces critères, une démarche d'identification a été utilisée, suivant les étapes détaillées dans les paragraphes suivants.

En premier, viennent les essais expérimentaux réalisés en ATG. L'ensemble des essais expérimentaux admet des erreurs qui proviennent des échantillons et des dispositifs expérimentaux. Cependant, la reproductibilité des résultats montre que les erreurs possibles sur les expériences sont moins importantes que les erreurs qui sont ensuite faites avec les modèles de simulation.

Pour la modélisation, nous avons commencé par définir la loi cinétique à utiliser. Une loi de type Arrhenius a été retenue, telle qu'elle a été définie dans la partie fondamentale de ce mémoire. Sur le choix de cette loi, plusieurs hypothèses se posent, mais des améliorations peuvent être apportées, principalement sur le choix de la fonction de représentation de la masse. En effet, nous avons choisi la fonction $f(m) = m^n$ qui est la version la plus simple.

Ensuite, viennent l'identification des réactions apparentes et la construction du mécanisme réactionnel. Durant cette étape, nous nous sommes principalement basés sur des travaux bibliographiques, en deux sous études :

- Une première partie concerne l'approche analytique dans laquelle nous considérons chacun des constituants indépendamment. Pour cette approche, nous avons choisi des mécanismes de dégradation couramment admis dans la littérature.
- Ensuite, l'approche systémique permet de coupler l'approche analytique avec la prise en compte des interactions entre constituants. La prise en compte des interactions améliore notre capacité à justifier du mécanisme utilisé, mais des travaux complémentaires doivent être réalisés afin de préciser la nature des interactions entre la lignine et les hémicelluloses.

En dernier lieu est abordée la partie numérique et d'optimisation permettant de déterminer les valeurs inconnues des paramètres cinétiques de chaque réaction du mécanisme de décomposition thermique préalablement développé.

Les méthodes de résolution que nous utilisons sont performantes et efficaces dans le sens où les résultats obtenus sont stables.

Les méthodes d'optimisation contrôlées, utilisant des critères différents, montrent que dans des cas comme celui de la dégradation du bois, les résultats obtenus sont plus fidèles à la réalité de la dégradation.

Etant donnée la complexité de la dégradation des matériaux et des mécanismes identifiés, des travaux sont encore nécessaires pour parvenir à déterminer une liste la plus exhaustive possible des critères qui pourraient être intégrés dans un cadre de calculs automatisés ou pour une optimisation contrôlée.

Finalement, à travers les paragraphes précédents, nous déterminons que de multiples erreurs peuvent se produire tout au long de la démarche de simulation de la dégradation des solides. Toutefois, la démarche adoptée permet de réduire de façon importante l'incertitude sur les paramètres comme sur le mécanisme réactionnel. Par conséquent, la performance des résultats de simulation est améliorée.

De plus, cette démarche offre une explication et des justifications aux modèles de dégradation créés. Ainsi, les résultats numériques obtenus ne sont plus seulement des méthodes mathématiques de simulation, mais s'appuient sur une réalité physique de la dégradation des solides.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent la dégradation thermique des solides et s'inscrivent dans un contexte d'amélioration des connaissances sur la modélisation des incendies.

Dans ce contexte, depuis plusieurs années, l'approche multiéchelle est développée, permettant de diminuer l'incertitude et d'augmenter la robustesse, la fiabilité et la performance des codes de simulation. Cependant, cette approche induit d'autres problèmes qui sont abordés dans les présents travaux de thèse. Ils concernent principalement la représentativité et la justification du modèle au regard de la dégradation thermique des matériaux solides.

Ils peuvent être regroupés en deux principaux aspects :

- Un premier aspect sur la partie fondamentale concerne la compréhension et la représentation des phénomènes de dégradation thermique des solides.
- Le deuxième concerne la résolution, le fonctionnement et l'optimisation du modèle de dégradation thermique des solides créé à partir des aspects fondamentaux.

Dans le but de simplifier la problématique et de répondre aux difficultés de compréhension des mécanismes en jeu lors de la dégradation thermique des solides, notre étude se concentre sur les réactions de la phase condensée, sous l'effet d'un apport d'énergie uniquement. L'influence des réactions ou des espèces chimiques en phase gazeuse n'est pas considérée, pour cela, le solide est placé dans sous atmosphère inerte. D'autres travaux seront réalisés à l'avenir et intégrerons notamment l'influence de l'oxygène.

Afin de répondre aux besoins de compréhension du phénomène de dégradation thermique des solides, trois parties ont été développées dans ce mémoire de thèse.

L'objectif principal du premier chapitre est de comprendre les mécanismes fondamentaux de dégradation thermique afin de déterminer un modèle cinétique global de dégradation des solides.

Pour cette détermination, la démarche multiéchelle utilisée actuellement est complétée par des travaux à échelle encore plus fine que celle de la matière. Ainsi, l'échelle microscopique (atomes, molécules) utilisant les principes de dynamique moléculaire, l'échelle macroscopique utilisant les principes de la physique statistique et l'échelle apparente ont été identifiées et utilisées pour déterminer un modèle cinétique. Ensuite, l'étude de l'échelle microscopique à l'échelle matière et les transitions associées ont permis le développement et la justification d'une loi cinétique de dégradation des solides. Cette loi cinétique intègre :

- Une loi de probabilité de réaction à l'échelle apparente dont la forme est celle de la loi d'Arrhenius du fait du principe d'universalité de celle-ci pour les réactions à barrière énergétique. De plus, les concentrations sont utilisées en cinétique gazeuse, ce qui n'est valable que dans les gaz. Toutefois, ces travaux ont montré que la loi de probabilité de type Arrhenius peut être couplée à d'autres représentations, spécifiques au solide.
- Un pseudo-mécanisme apparent qui permet de représenter à la fois un nombre de réactions possibles à travers la quantité de matière réactive (masse réactive) et le comportement de cette masse lors de la dégradation thermique.

Cependant, à l'échelle apparente, les valeurs des paramètres cinétiques A , E_a , n et v ne sont pas accessibles directement par l'expérience. En effet, la complexité des matériaux, la diversité et le grand nombre de réactions pendant la dégradation thermique nous conduisent au développement d'une échelle apparente, applicable au solide. Toutefois, cette même complexité ne permet pas d'avoir accès expérimentalement aux paramètres cinétiques. Par

conséquent, d'autres techniques doivent être utilisées pour obtenir les valeurs des paramètres inconnus du modèle.

Trois points principaux ont été abordés au sein de la partie numérique, afin d'appliquer le modèle fondamental à la dégradation thermique des solides.

Le premier concerne la méthode de résolution des équations du modèle. En effet, le modèle est fortement instable et non linéaire, ce qui nécessite des techniques plus complexes qu'un simple développement limité pour sa résolution. Ainsi, deux cas de figure se posent :

- Pour les mécanismes simples à une étape, une méthode directe peut être utilisée et a été développée.
- Pour les mécanismes complexes multi-étape, à ce jour, seules des méthodes itératives sont disponibles. Les travaux de thèse montrent les limites de celles-ci. Des travaux sont alors actuellement menés pour les améliorer ainsi que pour obtenir une résolution analytique.

Le deuxième point concerne l'étude du modèle numérique. Avec les méthodes de résolution, des travaux ont été possibles sur le fonctionnement du modèle cinétique, par une analyse de sensibilité en utilisant la méthode de Monte-Carlo et les indices de Sobol. Ils ont permis une analyse qualitative et quantitative du modèle. Les résultats obtenus démontrent l'importance des paramètres A et E_a sur les variations de la vitesse de perte de masse et le rôle limité de n et v . De plus, pour A et E_a , l'aspect le plus influent vient des interactions entre ces deux paramètres et non de la valeur même de chacun de ces paramètres. Concernant n et v , une analyse locale montre que malgré leur faible impact, ces paramètres sont très spécifiques et leur influence ne peut pas être compensée.

Ainsi, les quatre paramètres cinétiques sont essentiels dans le modèle afin de bien représenter la dégradation.

En outre, des études complémentaires doivent être réalisées sur l'étude de l'influence de $f(a)$, qui inclut le facteur n , plus que sur le facteur n lui-même.

Enfin, cette analyse montre que les mécanismes de compensation n'existent pas. En effet, il y a des variations des valeurs du couple de paramètres A et E pour lesquelles l'influence sur la courbe de vitesse de perte de masse est faible, mais existe toujours. Ces résultats confirment les travaux de Marquis *et al* [Marquis *et al*, 2013] concernant l'unicité de la solution.

Le troisième concerne les systèmes d'optimisation. En effet, dans la partie fondamentale plusieurs paramètres cinétiques sont identifiés, mais ne peuvent pas être directement déterminés par l'expérience. Par conséquent, des systèmes d'optimisation doivent être utilisés tout en conservant une réalité physique du modèle.

Pour cela, le plus adapté est d'utiliser des méthodes d'optimisation directe, mais celle-ci ne sont possibles qu'avec l'utilisation de mécanismes simples à une seule étape. Dans le cas des mécanismes complexes, actuellement, seules des méthodes heuristiques avec pour critère d'optimisation la vitesse de perte de masse sont utilisées.

Cependant, des problèmes de finesse des résultats existent. Pour y remédier, des travaux ont été conduits au LNE sur la fonction de finesse utilisée. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de travailler sur le type d'algorithme. Ainsi, l'algorithme d'optimisation « Particule Swarm Optimisation » (PSO) montre une légère amélioration des performances en comparaison des méthodes de « Shuffle Complex Evolution » (SCE) et d'« Algorithm Genetic » (GA). Par contre, ces codes d'optimisation sont tous basés sur un seul critère d'optimisation, ce qui pose des problèmes de représentativité du modèle qui n'est pas contraint de respecter d'autres critères physiques de la dégradation thermique.

Afin d'améliorer la représentativité du modèle après optimisation des paramètres, une technique multicritère d'optimisation contrôlée a été développée. Elle est basée sur les connaissances obtenues par les analyses de sensibilité et sur l'identification de critères physiques de dégradation thermique des solides. Les améliorations apportées par la méthode d'optimisation contrôlée sur la performance du modèle sont décrites dans la partie application du présent mémoire.

Le chapitre application permet d'appliquer les travaux fondamentaux et numériques à la dégradation d'un solide type représentatif, le bois brut de sapin.

La construction du mécanisme réactionnel de dégradation du bois brut a été réalisée à partir des données bibliographiques des études chimiques de dégradation des constituants du bois. À ces informations de la littérature et à partir des travaux de Hosoya *et al* [Hosoya *et al*, 2007], une méthode a été déterminée pour représenter à la fois l'influence des constituants et celle des interactions entre les constituants. Ainsi, une approche analytique puis systémique a été appliquée pour déterminer un mécanisme réactionnel représentatif.

Le deuxième point concerne les expériences. Le critère d'optimisation le plus courant est la vitesse de perte de masse, choisi, car il permet de représenter le terme source essentiel dans les codes de simulation des incendies. Les courbes de vitesse de perte de masse en fonction de la température et/ou du temps sont obtenues à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique. Cette étude devra être complétée, notamment afin de mieux caractériser les incertitudes provenant des outils expérimentaux, des échantillons, du protocole...

Le dernier point concerne l'optimisation des paramètres cinétiques compris dans le modèle. Dans ce cadre, ces travaux de thèse montrent les limites d'une optimisation automatisée réalisée sur le seul critère de la vitesse de perte de masse. Ainsi, une optimisation contrôlée, réalisée sur des critères multiples permet de réduire fortement les plages de variations des paramètres et ainsi de tendre vers une solution unique. Dans le cas spécifique du bois, les critères suivants ont été appliqués :

- Le mécanisme réactionnel.
- La masse initiale et la masse finale du bois ainsi que de chacun des constituants.
- La masse globale pendant la dégradation.
- La vitesse de perte de masse globale du bois ainsi que celle de chacun des constituants.
- La production de charbon globale du bois et celle liée à chacun des constituants.

Afin d'étendre ces techniques à tous types de solides pour modéliser sa dégradation et étant donnée la complexité des phénomènes impliqués, des travaux sont encore nécessaires pour parvenir à déterminer une liste la plus exhaustive possible des critères d'optimisation.

Finalement, l'ensemble de la démarche déterminée et exploitée au cours de ce doctorat permet d'améliorer la performance des codes en s'appuyant sur la physique de la dégradation.

Cependant, des axes de travail ont été identifiés afin d'améliorer encore les connaissances et de réduire les incertitudes des modèles de simulation. Ces axes de travail sont résumés dans les quatre points suivants :

- Caractérisation du comportement de la masse et des masses intermédiaires durant la dégradation ainsi que l'identification d'un pseudo-mécanisme adapté.
- Identification du mécanisme réactionnel prenant en compte à la fois les réactions entraînant une perte de masse, mais aussi les autres réactions nécessaires au bilan d'énergie.
- Les incertitudes sur les moyens expérimentaux et les données expérimentales obtenues.
- L'optimisation du modèle qui est directement liée au mécanisme réactionnel et au nombre de critères utilisés pour l'optimisation.

Des travaux sont maintenant nécessaires sur chacun de ces points pour permettre d'augmenter la performance des codes de simulation et obtenir une meilleure compréhension des phénomènes en jeu.

Références

- Alvarez V. A., Vazquez A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polymer degradation and stability*, 84 (2004) 13-21.
- Alves S. S., Figueirido J. L. Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 17 (1989) 37-46.
- Arrhenius S. *Recherche sur la conductibilité galvanique des électrolytes*. Ed Kongl. Boktryckeriet, 1884.
- Ashino R., Nagase M., Vaillancourt R. Behind and beyond the Matlab ODE Suite. CRM-2651, 2000.
- Atkins P., Friedman R. *Molecular quantum mechanics*, Fourth edition. Ed Oxford university press, ISBN : 0-19-927498-3, 2005.
- Babrauskas V. Ignition of wood – A review of the state of the art. Interflam, interscience communication ltd, London, 2001.
- Bal N. *Uncertainty and complexity in pyrolysis modeling*. Thèse de doctorat, university of Edinburgh, 2012.
- Banyasz J. L., Li S., Lyons-Hart L. L., Shafer K. H. Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57 (2001) 223-248.
- Batiot B. *Etude de la dégradation thermique du bois brut résineux – Application à la sécurité incendie dans l'ameublement*. Rapport de stage, université de Poitiers – Institut des Risques Industriels, Assurantiels et Financiers, 2011.
- Batiot, B., Collin, A., Richard, F., Rogaume, T. Study on one-step reaction degradation model: from analytical solution formulation to global sensitivity analysis. Soumis dans fire safety journal, 2014.
- Batiot B., Collin A., Richard F., Luche J., Rogaume T. Sensitivity analysis of solid degradation mechanism with the Arrhenius law under inert atmosphere. FCM, 2011.
- Batiot B., Luche J., Rogaume T. Thermal and Chemical analysis of flammability and combustibility of fir wood in cone calorimeter coupled to FTIR apparatus. *Fire and materials*, 38 (2014) 418-431.
- Beaumont O. La combustion du bois. *Biomasse actualités* n°17, mars, 1985.
- Berro A. *Optimisation multiobjectif et stratégie d'évolution en environnement dynamique*. Thèse de doctorat, Université des sciences sociales, Toulouse I, 2001.
- Blaine R.L., Kissinger H. E. Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochemica acta*, 504 (2012) 1-6.
- Boulet P., Parent G., Acem Z., Rogaume T., Fateh T., Zaida J., Richard F. Characterization of the radiative exchanges when using a cone calorimeter for the study of the plywood pyrolysis. *Fire Safety Journal*, 51 (2012) 53–60.
- Bowles K.J., Meyers A. Specimen Geometry Effects on Graphite/PMR–15 Composites During Thermo-oxidative Aging. *Proceedings of 31st International SAMPE Symposium and Exhibition*, pp. 1285–1299, 1986.

- Bradbury A. G. W., Sakai Y., Shafizadeh F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of applied Polymer Science* 23 (1979) 3271-3280.
- Brennan J. F., Shapiro J. S., Watton E. C. Evaporation of liquids – A kinetic approach. *Journal of chemical education*, Macquarie university.
- Broido A., Weinstein M. Low temperature isothermal pyrolysis of cellulose. *Combustion Science and Technology*, 3 (1971) 285-296.
- Brown M. E. *Introduction to thermal analysis – Techniques and applications*. Ed Chapman and Hall, ISBN 0-412-30230-6, 1988.
- Bustamante Valencia L. *Etude expérimentale et numérique de la décomposition thermique des matériaux à trois échelles : Application à une mousse polyéther polyuréthane utilisée dans les meubles rembourrés*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2009.
- Bustamante Valencia L., Rogaume, T., Guillaume E., Rein G., Torero J.L. Analysis of principal gas products during combustion of polyether polyurethane foam at different irradiance levels. *Fire Safety Journal*, 44 (2009) 933-940.
- Camillo A. *Etude multi-échelle du comportement au feu d'un siège et d'une paroi types issus d'un système de transport ferroviaire européen*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2013.
- Celina M., Gillen K. T., Assink R. A. Accelerated aging lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behavior due to two competing processes. *Polymer degradation and stability*, 90 (2005) 395-404.
- Clerc M. *Particle Swarm Optimization*. ISTE Ltd, UK, 2006.
- Cohen E. G. D. Boltzmann and Einstein: statistics and dynamics – An unsolved problem. *Pramanna, journal of physics*, Vol. 64, No. 5, 2005.
- Collette Y., Siarry P. *Optmimisation multiobjectif*. Ed Eyrolles, ISBN-13 : 978-2-212-11168-2, 2002.
- Collin A. *Identification et analyse de sensibilité des paramètres utilisés dans un modèle de décomposition*. Rapport interne No. 1, programme Oxypyro, 2011.
- Conesa J.A., Marcilla A., Caballero J. A., Font R. Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 2001;58–59:617–33.
- Cukier R.I., Fortuin C.M., Shuler K.E., Petschek A.G. Schaibly J.H. Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. *Journal of Chemical Physics* 59 (1973) 3873-3878.
- Cukier R.I., Levine H.B., Shuler K.E. Nonlinear sensitivity analysis of multi-parameter model systems. *Journal of Computational Physics* 63 (1978) 1140-1149.
- Denisov E. T., Sarkisov O. M., Likhtenshtein G. I. *Chemical Kinetic – Fundamentals and New Developments*. Ed Elsevier, ISBN : 0-444-50938-0, 2003.
- Di Blasi C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuel. *Progress Energy Combustion SCI*, 19 (1993) 71-104.
- Di Blasi, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in energy and combustion science*, 34 (2007) 47-90.

- Dickinson(a) C. F. Heal G. R. A review of the ICTAC kinetic project, 200 – Part 1. Isothermal results. *Thermochimica Acta*, 494 (2009) 1-14.
- Dickinson(b) C. F. Heal G. R. A review of the ICTAC kinetic project, 200 – Part 1. Non-isothermal results. *Thermochimica Acta*, 494 (2009) 15-25.
- Diu B., Guthmann C., Lederer D., Roulet B. *Physique statistique*. Hermann. ISBN 2-7056-6065-8, 2001.
- Drysdale D. *An introduction to fire dynamics*. Ed Wiley, 2ème édition, ISBN : 0-471-97290-8, 2004.
- Duan Q.Y., Gupta V.K., Sorooshian S., Shuffled complex evolution approach for effective and efficient global minimization, *Journal of optimization theory and applications*, 76 (1993) 501-521.
- Dumon R, Gelus M. Chap. III: Préparation du bois de feu. Valorisation chimique du bois. Masson, (Paris, France), 1982.
- Eberhart R., Kennedy J. A new optimizer using Particule Swarm Theory. Sixth international Symposium on Micro Machine and Human Science, 1995.
- Elbeltagi E., Hegazy T., Grierson D. Comparison among five evolutionary-based optimization algorithms. *Advanced Engineering Informatics* 19 (2005) 43-53.
- Fateh T. *Etude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contre plaqué en bois*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Ecole National Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2011.
- Fateh T., Rogaume T., Luche J., Richard F., Jabouille F. Kinetic and mechanism of the thermal degradation of a plywood by using thermogravimetry and Fourier-transformed infrared spectroscopy analysis in nitrogen and air atmosphere. *Fire Safety Journal*, 58 (2013) 25-37.
- Fateh T., Rogaume T., Richard F. Multi-scale modelling of the thermal decomposition of plywood. *Accepté pour publication dans Fire safety Journal*, janvier 2014.
- Fengel D., Wegner G. *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, Germany, Walter de Gruyter, 1989.
- Fisher T., Hajaligol M., Waymack B., Kellogg D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 62 (2002) 331-349.
- Flynn J. H., Wall L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polymer Letters*, 4 (1966) 323-328.
- Foussard, J., Julien, E., Mathé, S. *Thermodynamique*. Ed Dunod, 2ème édition, EAN13 : 9782100530786, 2010.
- Frenkel J. *Kinetic Theory of Liquids*. Oxford University Press, 1946.
- ISO 5660. Reaction to fire tests - heat release, smoke production and mass loss rate, 2002.
- Galwey A. K. Magnitudes of Arrhenius parameters for decomposition reactions of solides. *Thermochimica Acta*, 242 (1994) 259-264.
- Galwey A. K., Brown M. E. Arrhenius parameters and compensation behavior in solid-state decompositions. *Thermochimica acta*, 300 (1997) 107-115.
- Galwey A. K., Brown M. E. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified? *Thermochimica Acta*, 386 (2002) 91-98.

- Ghorbani Z., Wester R., Lázaro M., Trouvé A. Limitations in the predictive capability of pyrolysis models based on a calibrated semi-empirical approach. *Fire safety journal*, 61 (2013) 274-288.
- Gillen K. T., Bernstein R., Derzon D; K. Evidence of non-Arrhenius behavior from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials. *Polymer Degradation and Stability*, 87 (2005) 57-67.
- Glassman I. *Combustion*. Ed Academic Press, ISBN : 0-12-285852-2, 1977.
- Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H. *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York, 1941.
- Guillaume E. Modélisation de la décomposition thermique des matériaux en cas d'incendie. Dossier Technique de l'Ingénieur, se2066, 2013.
- Hilaire B., Verdu J. Thermohydrolytic Aging of the polyimide IP960. *Polymer and Polymer Composites*, 5 (1995) 323-332.
- Hinshelwood C.N., Considerations concerning the mechanism of chemical reactions. *Journal of the Chemical Society*, 1935, Pages 1111-1115.
- Hirschler M., Morgan A. B. *Thermal decomposition of polymers*. The SFPE Handbook of Fire protection engineering. Ed National Fire Protection Association, ISBN-13 : 0-87765-821-8, Chap 1-7, 2008.
- Hosoya T., Kawamoto H., Saka S. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 80 (2007) 118-125.
- Houck C., Joines J. A., Kay M. G. *A genetic algorithm for function optimization: A Matlab implementation*. Rapport NCSU IE TR 95-09, 1995.
- Jacques J. *Contributions à l'analyse de sensibilité et à l'analyse discriminante généralisée*. Thèse de doctorat, université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2005.
- Jedrzejewski F. *Introduction aux méthodes numériques* – Deuxième édition. Ed Springer, ISBN-13 : 2-287-25203-7, 2005.
- Jones J. C., Newman S.C. Non-Arrhenius behavior in the oxidation of two carbonaceous substrates. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 16 (2003) 223-225.
- Knyazev V. D. Kinetics and Mechanisms of elementary reactive processes in polymer pyrolysis. NIST GCR 09-923, 2009.
- Laidler K. J. *Chemical kinetic*. Ed Harper and Row, 3ème édition, ISBN 0-06-043862-2, 1987.
- Laidler K. J., King M. C. The development of transition-State Theory. *Journal of Physics chemistry*, 87 (1983) 2657-2664.
- Lautenberger C. A. *Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids*. Thèse de doctorat, université de Californie, Berkeley 2007.
- Lautenberger C., Rein, G., Fernandez-Pello, C. The application of a genetic algorithm to estimate material properties for fire modeling from bench-scale fire test data. *Fire Safety Journal*, 41 (2006) 204-214.
- Le Bellac M. *Physique quantique*. Ed CNRS, 2ème édition, ISBN : 978-2-868-83998-5, 2007.
- Lewis McC. W. C. *J. Chem. Soc.*, 113, 47 (1918).

- Luche J. *Obtention de modèles cinétiques réduits de combustion – Application à un mécanisme de kerosene*. Thèse de doctorat, université d'Orléans, 2003.
- Luche J., Rogaume T., Richard F., Guillaume E.. Characterization of Thermal Properties and Analysis of Combustion Behaviour of PMMA in a Cone Calorimeter. *Fire Safety Journal*, 46 (2011) 451-461.
- Luche J., Mathis E., Rogaume T., Richard F., Guillaume E., High density polyethylene thermal degradation and gaseous compound evolution in a cone calorimeter. *Fire safety Journal*, vol. 54, pp. 24-35, 2012.
- L'Vov B. V. *Thermal decomposition of solids and melts. New thermochemical approach to the mechanism, kinetic and methodology*. Ed Springer, ISBN : 978-1-4020-5671-0, 2007.
- MacCallum J. R. Thermogravimetric analysis of polymers for assessing thermal degradation. *Thermochemica Acta*, 96 (1985) 275-281.
- Mackay D., Shiu W. Y., Ma K., Lee S. C. *Physical-Chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Ed Taylor et Francis, ISBN-13 : 978-56670-687-2, 2006.
- Marquis D. *Caractérisation et modélisation multi-échelle du comportement au feu d'un composite pour son utilisation en construction navale*. Thèse de doctorat, Université e Nantes, Ecole des Mines de Nantes, 2010.
- Marquis D., Guillaume E., Camillo A., Rogaume T., Richard F. Existence and uniqueness of solutions of a differential equation system modelling the thermal decomposition of polymer materials. *Combustion and Flame*, 160 (2013) 818-829.
- McQuarrie D. A., Gallogly E. B., Rock P. A. *Chimie générale*. Ed De Boeck, 3ème édition, ISBN-13 9782804171278, 2012.
- Mettlet-Toledo. Thermogravimétrie pour routine et recherché. Document technique, 10/2012 Mettler-Toledo AG, 30064775.
- Minisini B., Vathonne E., Chivas-Joly C., Lopez-Cuesta J.M. A DFT study on the initial stage of thermal degradation of Poly(methyl methacrylate) / Carbon nanotube system. *J. Mol. Model.*, DOI 10.1007/8 00894-012-1584-z, 2012.
- Ngô C., Ngô H. *Physique statistique*. Ed Dunod, 3ème édition, EAN13 : 9782100521531, 2008.
- Nikolaev A. V., Logvinenko V. A., Gorbachev V. M. Special features of the compensation effect in non-isothermal kinetics of solid-phase reactions. *Journal of thermal analysis*, 6 (1974) 473-477.
- Nowakowski D. J., Jones J. M. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. *Journal of analytical Pyrolysis*, 83 (2008) 12-25
- Nyden M. R. Applications of molecular dynamics to the study of thermal degradation in aromatic polymers. I: Polystyrene. *Polymer engineering and science*, vol. 37, No. 9, 1997.
- Nyden M. R. Development of a molecular dynamics model of thermal reactivity in polymers. Rapport réimprimé, 9th annual BCC Conference on flame retardancy, Stamford, Proceeding, 1998.
- Nyden M. R., Stoliarov S. I., Westmoreland P. R., Guo Z. X., Jee C. Applications of reactive molecular dynamics to the study of the thermal decomposition of polymers and nanoscale structures. *Materials Sciences and Engineering*, 365 (2004) 114-121.

- Ozawa T. A new method of analysis of thermogravimetric data. *Bulletin of the chemical society of Japan*, Vol 38, No 11, 1965.
- Peacock R. D., Reneke P. A., Davis W. D., Jones W. W. Quantifying fire model evaluation using functional analysis. *Fire Safety Journal*, 33 (1999) 167-184.
- Piskorz J., Radlein D., Scott D.S., Czernik S. Liquid products from the fast pyrolysis of wood and cellulose. In: Bridgwater AV, Kuester JL, editors. *Research in thermochemical biomass conversion*. London, New York: Elsevier Applied Science; 1988. p. 557–71.
- Poitevin J. M. *Outils mathématique pour physiciens et ingénieurs*. Ed Dunod, ISBN-13 : 9782100582631, 2012.
- Rajeswara Rao T., Sharma A. Pyrolysis rates of biomass materials. *Energy*, 23 (1998) 973-978.
- Rein G. *Computational model of forward and opposed smoldering combustion with improved chemical kinetics*. Thèse de doctorat, University of California, Berkley, 2005.
- Rogaume T. *Dossier de candidature en vue de l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches*. Université de Poitiers, Ecole National Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2010.
- Roura P., Farjas J. Analytical solution for the Kissinger equation. *Materials research society*, Vol. 24, No. 10, 2009.
- Rousset P. *Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température : de la microparticule au bois massif*. Thèse de doctorat, Ecole National du Génie Rural des Eaux et des Forêts, 2004.
- Saltelli A., Chan K., Scott E.M. *Sensitivity analysis*. Wiley 2000.
- Sazdjian H. *Ondes, Cordes vibrantes, ondes sonores, ondes optiques*. Cours de Master 1, université Paris-Sud 11 Orsay, 2011.
- Scheirs J., Gamino G., Tumiatti W. Overview of water during the thermal degradation of cellulose. *European polymer journal*, 37 (2001) 933-942.
- Sestak J. Berggren G. Study of the kinetic of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta*, 3 (1971) 1-12.
- Shafizadeh F. Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 3 (1982) 283-305.
- Shafizadeh F. and Chin P. S. *Thermal deterioration of wood*. Wood Technology, Washington, DC, ACS Press, 1977.
- Shafizadeh F. and Bradbury A. G. W. Thermal degradation of cellulose in Air and Nitrogen at low temperature." *Journal of Applied Polymer Science*, 23 (1979) 1431-1441.
- Shen D. K., Gu S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technologie*, 100 (2009) 6496-6504.
- Siarry P., Dréo J., Pétrowski A., Taillard E. *Métaheuristiques pour l'optimisation difficile*. Ed Eyrolles, ISBN13 : 978-2-212-11368-6, 2003
- Silva V. H. C., Aquilanti V., Oliveira H. C. B., Mundim K. C. Uniform description of non-Arrhenius temperature dependence of reaction rates, and a heuristic criterion for quantum tunneling vs classical non-extensive distribution. *Chemical Physics Letters* 590 (2013) 201-207.

- Sjostrom E. Wood Chemistry : Fundamentals and Applications. San Diego, Academic Press, Inc, 1993.
- Smook G. A. Handbook of Pulp and Paper Technology. 3rd Edition. Vancouver. Angus Wilde Publications, Inc. 2002.
- Sobol I.M.: Sensitivity analysis for non linear mathematical models, *Mathematical Modelling and Computational Experiments*, 1 (1993), 407-414.
- Spearpoint M.J., Quitiere J. G. Predicted the piloted ignition of wood in the cone calorimeter using an integral model – effect of species, grain orientation and heat flux. *Fire Safety Journal*, 36 (2001) 391-415.
- Stefanidis S. D., Kalogiannis K. G., Iliopoulou E. F., Michailof C. M., Pilavachi P. A., Lappas A. A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105 (2014) 143-150.
- Steinhaus T. *Determination of intrinsic material flammability properties from material tests assisted by numerical modelling*. Thèse de doctorat, université d'Edinburgh, 2009.
- Stöcker H., Jundt F., Guillaume G. *Toute la physique*. Ed Dunod, 2ème édition, EAN13 : 9782100511815, 2007.
- Stoliarov S. I., Westmoreland P. R., Nyden M. R., Forney G. P. A reactive molecular dynamics model of thermal decomposition in polymers: I. Poly(methyl methacrylate). *Polymer* 44 (2003) 883-894.
- Stoliarov S. I., Lyon R. E., Nyden M. R. A reactive molecular dynamics model of thermal decomposition in polymers. II. Polyisobutylene. *Polymer*, 45 (2004) 8613-8621.
- Su Y., Luo Y., Wu W., Zhang Y., Zhao S. Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis: Degradation behavior, carbon oxide production and heat properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98 (2012) 137-143.
- Suzanne M. *Conditions d'utilisation de modèles numériques pour l'évaluation de scénarios de départ de feu dans un cadre d'investigation post-incendie*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2009.
- Turner F., Mann U. Kinetic investigation of wood pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981, 20, 482-488.
- TLP Library. The Lennard-Jones potential. University of Cambridge [Ressource électronique]. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/stiffness-of-rubber/lennard-jones.php>. Page consultée le 7 juillet 2014.
- Torero J. *The SFPE handbook of Fire Protection Engineering*. Fourth edition. SFPE – NFPA, ISBN-10: 0-87765-821-8, pp 2-260, 2008.
- Torero J. Scaling up fire. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34 (2013) 99-124.
- Trabelsi W; *Viellissement de matériaux composites Carbon/Epoxy pour applications aéronautiques*. Thèse de doctorat, Ecole National Supérieure d'Arts et Métiers, 2006.
- Trautz M. Z. *Phys. Chem.*, 96, 1 (1916).
- Trautz M., *Wiss Z. Photogr., Photophys. Photochem.*, 4, 166, 1906.
- Quang Dao D., Luche J., Richard F., Rogaume T., Bourhy-Weber, C., Ruban, S. Determination of characteristic parameters for the thermal decomposition of epoxy

- resin/carbon fibre composites in cone calorimeter, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 8167–8178.
- Quintiere J. Q. *Principles of fire behavior*. Ed Delmar, ISBN : 0-8273-7732-0, 1998.
- Van der Weerdhof M.W. *Modeling the Pyrolysis Process of Biomass Particles*. Master's Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, 2010.
- Van't Hoff, J. H. *Etude de dynamique chimique*. Ed Frederik Muller et compagnie, 1884.
- Varhegyi G., Jakab E. Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true? *Energy and Fuel*, 8 (1994) 1335-1352.
- Vyazovkin S., Charles A. W. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. *International reviews in physical chemistry*, 17 (1998) 407-433.
- Wertz J(a). *Les hemicelluloses*. Note de synthèse, ValBiom, 2011.
- Wertz J(b). *La lignine*. Note de synthèse, ValBiom, 2011.
- Williams F. A. *Combustion theory*. Ed The Benjamin/Cummings Publishing Compagny, inc. ISBN : 0-8053-9801-5, 1985.
- Yang H., Yan R., Chen H., Ho Lee D., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86 (2007) 1781-1788.
- Ziman J. M. *Electons and phonons. The theory of transport phenomena in solids*. Ed Oxford university Press, 1960.

Étude et modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides.

Application à la dégradation du bois en cas d'incendie.

Les incendies sont complexes et mettent en jeu une multitude de phénomènes. Afin de les étudier, l'approche multiéchelle permet de séparer les processus.

Parmi ceux-ci, la décomposition thermique des solides joue un rôle très important. Terme source, elle traduit la quantité, le débit et la nature des composés volatils émis. Sa description numérique est donc capitale. Les modèles utilisés aujourd'hui sont formés d'une loi de variation de la vitesse de forme « Arrhenius », couplée à une fonction de conversion de la masse pour chaque espèce étudiée et d'un mécanisme réactionnel organisant les réactions entre elles. Toutefois, ce modèle s'appuie sur les théories utilisées dans la phase gazeuse et de sérieux doutes peuvent être émis sur sa représentativité pour une application dans la phase condensée.

Les travaux de thèse exposés dans ce rapport se focalisent sur le développement d'un modèle en partant des réactions et des processus les plus fondamentaux dans la phase condensée afin de permettre la simulation de la cinétique de décomposition des matériaux solides. Le second aspect concerne l'étude de ce modèle pour déterminer la méthode de résolution et d'optimisation la plus adéquate, le rôle de chacun des paramètres, les éventuels mécanismes de compensation et l'unicité de la solution.

Finalement, l'ensemble de la démarche est appliquée à un matériau complexe, le bois. Les résultats obtenus, à partir d'une nouvelle démarche développée lors de ces travaux de thèse, montrent une amélioration significative du modèle aux aspects physiques et chimiques de la dégradation thermique des matériaux solides.

Mots clés : Analyse thermogravimétrique, analyse de sensibilité, loi d'Arrhenius, mécanisme réactionnel, approche multiéchelle

Kinetic study and modeling of the thermal decomposition of solid materials.

Application to the wood degradation in case of fire.

Fires are complex and a variety of phenomena are involved. In order to study them, the up-scaling approach separates all the processes.

Among them, the solid thermal decomposition has an important role to play. Source term, it reflects the amount, rate and nature of volatile compounds emitted and its numerical description is essential. The models used currently are formed by a law of variable speed (the Arrhenius law) coupled with a conversion function of mass for each species and a kinetic mechanism organizing all reactions between them. However, this model is based on the theories used in the gas phase and serious doubts might be raised with regard to the representativeness for application in the condensed phase.

The thesis works exposed in this report are focused on the model development departing from the reactions and the processes the more fundamental in the condensed phase in order to permit the simulation of the solid kinetic decomposition. The second aspect concerns the study of this model to determine the resolution and the optimization method the most appropriate, the role of each parameter, the possible compensation mechanisms and the uniqueness of the solution.

Finally, the entire process is applied to a complex material, the wood. The results obtained from a new approach developed in this work, show a significant improvement of the model to the physical and chemical aspects of the thermal degradation of solid materials.

Key words: Thermogravimetric analysis, sensitivity analysis, Arrhenius law, kinetic mechanism, up-scaling fire