



HAL
open science

Etude des émissions liées à la décomposition thermique de nanocomposites : application à l'incinération

Ghania Ounoughene

► **To cite this version:**

Ghania Ounoughene. Etude des émissions liées à la décomposition thermique de nanocomposites : application à l'incinération. Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, 2015. Français. NNT : 2015EMNA0224 . tel-01275705

HAL Id: tel-01275705

<https://theses.hal.science/tel-01275705>

Submitted on 18 Feb 2016

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 de Doctorat

Ghania OUNOUGHENE

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École des Mines de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : *SPIGA*

Discipline : *Génie des Procédés*

Unité de recherche : *GEPEA*

Thèse n° 2015EMNA0224

Soutenue le 23/11/2015

Etude des émissions liées à la décomposition thermique de nanocomposites : Application à l'incinération

JURY

Rapporteurs : **Michel FERRIOL**, Professeur, Université de Lorraine
Ange NZIHOU, Professeur, Ecole des Mines d'Albi

Examineurs : **Laurence LE COQ**, Professeur, Directrice de thèse, Ecole des Mines de Nantes
José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, Co-directeur de thèse, Ecole des Mines d'Alès
Carine CHIVAS-JOLY, Docteur, Ingénieur de recherche, Encadrante de thèse, LNE
Olivier LE BIHAN, Docteur, Ingénieur de recherche, Encadrant de thèse, INERIS
Eric LEROY, Docteur, Chargé de recherche, GEPEA CNRS
François-Xavier OUF, Docteur, Ingénieur de recherche, IRSN



THÈSE

présentée par

Ghania OUNOUGHENE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale des Mines de Nantes
Spécialité : Génie des Procédés

Etude des émissions liées à la décomposition thermique de nanocomposites : Application à l'incinération

Thèse soutenue le 23 Novembre 2015 à Paris

Membres du jury

Rapporteurs

Michel FERRIOL, Professeur, Université de Lorraine
Ange NZIHOU, Professeur, Ecole des Mines d'Albi

Examineurs

Laurence LE COQ, Professeur, Directrice de thèse, Ecole des Mines de Nantes
José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, Co-directeur de thèse, Ecole des Mines d'Alès
Carine CHIVAS-JOLY, Docteur, Ingénieur de recherche, Encadrante de thèse, LNE
Olivier LE BIHAN, Docteur, Ingénieur de recherche, Encadrant de thèse, INERIS
Eric LEROY, Docteur, Chargé de recherche, GEPEA CNRS
François-Xavier OUF, Docteur, Ingénieur de recherche, IRSN

Membres invités

Sylvain DURECU, Docteur, Directeur de la recherche, Trédi – Séché Environnement
Emmanuel FIANI, Docteur, Ingénieur de recherche, ADEME
Claire LONGUET, Docteur, Enseignant-Chercheur, Encadrante de thèse, Ecole des Mines d'Alès

« Nous n'héritons pas de la Terre de nos parents, nous l'empruntons à nos enfants »
Antoine de Saint-Exupéry

**« Dans la création des Cieux et de la Terre et dans la succession de la Nuit et du Jour,
il y a assurément tant de signes pour ceux qui sont doués d'intelligence »**
Q'ran, 3 :190

**« On a tous le même soleil,
Et la même lune sur nos sommeils,
Et on a tous une main à tendre,
Peut-on encore vraiment attendre?
Car on a tous la même planète,
Qui nous supplie d'être moins bêtes,
Et on a tous une main à tendre,
Peut-on encore vraiment attendre ? »**
Grégoire

Remerciements

J'adresse mes remerciements à Jack Legrand (Professeur à l'Université de Nantes et Directeur du Laboratoire GEPEA) ainsi qu'à José-Marie Lopez Cuesta (Professeur à l'École des Mines d'Alès et Directeur du Laboratoire C2MA) de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire. Je remercie également les trois établissements ADEME, LNE et INERIS qui ont financé ce projet de thèse

J'exprime ma gratitude à Michel Ferriol (Professeur à l'Université de Lorraine) et Ange Nzihou (Professeur de l'École des Mines d'Albi-Carmaux) pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse, ainsi qu'aux examinateurs Eric Leroy (Chercheur CNRS), François-Xavier Ouf (Ingénieur IRSN) et aux membres invités Emmanuel Fiani (Ingénieur ADEME) et Sylvain Durécu (Ingénieur Trédi - Séché Environnement) pour avoir jugé mon travail de thèse.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à l'ensemble de l'équipe d'encadrement de ma thèse pour leur disponibilité, pour m'avoir fait confiance sur ce projet et pour toute l'aide que chacun m'a apportée. Merci à mes encadrants : Carine Chivas-Joly, Bruno Debray, Olivier Le Bihan, Claire Longuet et Charles Motzkus, et à mes directeurs de thèse Laurence Le Coq et José-Marie Lopez-Cuesta.

Les lignes qui suivent me sont naturellement inspirées par tous ceux que j'ai eu la chance et plaisir de côtoyer au cours de ces trois années, dans chacun des établissements qui m'ont accueillie ; et inspirées par toutes ces rencontres qui rendent le chemin plus agréable et l'aventure plus belle.

1^{ère} escale chez les Alésiens ! Amandine, Rita, Audrey, Lucie, Angélique & Rémi : merci pour votre accueil très chaleureux ; Florian, Morgan, José et Guilherme : ce fut un plaisir d'avoir commencé l'aventure de la thèse ensemble ; Benjamin, encore merci pour ta patience et ton professionnalisme ; et merci à : Sylvain, Kévin, Rodolphe, Aurélie, Belka, Sylvie et Solange. Et bien sûr je n'oublie pas la plus chou de tous, Latachou qui malgré la distance a continué d'être aussi chou !

2^{nde} escale en Picardie ! L'Inéris à Verneuil en Halatte... Tant de gens à remercier... Bruno, Alexis, Tanga, Guillaume, Isaline, Amandine, Nicolas K., J.P., Karine, Sylvain, Nicolas C., Valérie, Arnaud, Elise, Benoît F., Benoît S., Nicolas M., Mohammed, Neeraj, Christophe D., Christophe B., Tanguy, Morgane, Laurent, Olivier AG, Marie, Claudine, Christine, Baya.

3^{ème} escale : le LNE à Trappes... Merci à Marta, Delphine, Maxime, Laurent, Fred, Mickael, les deux Damiens, Luc, Mélinda, Franck, Annick, Sophie, Noëlle, Laurence, Christel, Aymeric, François, et spéciale dédicace à Isvary !

Et quelques mini-escales à Nantes où j'ai eu le plaisir de rencontrer et travailler avec Aurélie, Dominique, Félicie, et Marie-Laure.

Mention spéciale aux techniciens avec lesquels j'ai travaillé et auprès desquels j'ai tant appris : merci à Benjamin, à Nicolas K., à J.P., à Yohan, à Laurent M., à Laurent S. et à Fred.

Je tiens à remercier Nicolas Stephant, Olivier Aguerre-Charriol, Patrice Delalain et Anthony Chesnaud pour leur précieuse collaboration en microscopie électronique et Gwen Le Saout, pour les analyses DRX. Et je remercie également Danielle Venditti pour son accompagnement tout au long de ce projet de thèse et pour avoir partagé sa précieuse expertise en incinération.

J'ai eu l'honneur, au cours de mes séjours dans les différents laboratoires, de partager mon bureau avec plusieurs collègues : Morgane, Neeraj, et les squatteurs Tanguy et Christophe, à l'Inéris ; et Mickael, Fred, et Christel au LNE, je vous dis « merci » pour tous ces moments partagés que je n'oublierai pas : autant les rires que les bavardages que les commérages que les silences nécessaires à la concentration.

J'adresse une pensée particulière à l'exceptionnel Tonton O. qui, avec toute sa bienveillance, sa sagesse, son intelligence et son humour, m'a guidée et soutenue tout au long de ce périple. Plus qu'une belle collaboration : une belle amitié.

C'est naturellement que je témoigne toute ma reconnaissance à mes amis et à ma famille. Je remercie, de tout mon cœur : Maman&VaVou, le PtiYo (vraiment pas si petit et certainement un futur grand docteur), Amy, Sonia, Tharshini et Koen (mijn geliefde) pour leur soutien, leur amitié et leur amour qui m'auront portée jusqu'au bout de ces trois années. Merci aussi à mes formidables Taties Fatima, Farida et Lynda qui m'ont encouragée en cette importante dernière étape.

Enfin, pour conclure ces remerciements, je vais emprunter - encore une fois - les mots si beaux et si poétiques de Grégoire qui inspirent tant, pour un monde meilleur :

« A tous ces gens que je connais, depuis vingt ans ou quelques jours. A tous ces gens qui m'ont donné un peu de temps, même des toujours. A ceux qui ne sont qu'un hasard. A ceux qui restent souvent si tard, le soir. A tous ces gens, ces inconnus, qui changent tout sans le savoir. A tous ces gens, ces disparus, pour qui je n'ai que la mémoire. A ceux qui ne vivent que la guerre. A ceux qui se battent pour leur terre, si fiers. A toutes ces âmes que j'ai croisées, dans mes secrets, dans mes mirages. A toutes ces âmes que j'ai serrées, non je n'oublie pas nos voyages. A celles qui traînent encore chez moi. A toi. Oh je t'envoie cette prière, même si nos dieux sont différents, même si nos dieux sont différents. Je garde ton image en frère, nous sommes issus du même sang. Tous innocents. »

Paris, le 23 Novembre 2015

Résumé et mots-clés

Le développement des applications industrielles relatives aux nanotechnologies entraîne un accroissement du nombre et de la variété de déchets contenant des nanomatériaux générés par l'industrie, les consommateurs et les laboratoires de R&D. Des familles de matériaux émergents incorporant des nano-objets se développent de manière significative alors que l'adéquation des filières de fin de vie (recyclage et élimination) n'est que récemment évaluée vis-à-vis des risques potentiels liés aux nanomatériaux. Les nanocomposites - dont la fin de vie est susceptible d'être prise en charge par l'incinération - font l'objet de cette thèse. L'objectif est d'une part de connaître le devenir des nano-objets (incorporés dans le nanocomposite) lors de l'incinération du nanocomposite ; et d'autre part de connaître leur comportement dans la chambre de combustion. Les essais d'incinération ont été réalisés à l'échelle laboratoire dans un four tubulaire et un cône calorimètre spécialement modifiés dans le but de contrôler les paramètres clés de l'incinération. Les suivis temporels des concentrations en gaz et des concentrations en nombre de l'aérosol de combustion ainsi que l'imagerie en microscopie électronique nous ont permis d'étudier les émissions et la décomposition thermique. Par ailleurs, l'influence de différents paramètres tels que la température de combustion, l'oxygénation de l'échantillon, le taux d'incorporation et la nature du nano-objet incorporé, sur la nature des émissions, a été étudiée. Enfin, pour faciliter l'utilisation des résultats au niveau opérationnel, un arbre décisionnel a été proposé aux décideurs publics et aux exploitants d'unité d'incinération.

Mots clés :

Combustion, incinération, nanoparticules, nanocomposite, nano-objets, aérosol

Résumé et mots-clés en anglais

Emissions from thermal decomposition of nanocomposites: study of incineration

Nanocomposites have been widely studied and produced since the end of the nineties. These trendy materials containing nanomaterials are expected to end up in incineration waste plants due to the lack of specific recovery procedures. The aim of this work is to investigate the behavior and the fate of the nano-objects from nanocomposites during their incineration and to give insights on potential environmental risk related to the incineration of waste containing nanomaterials. Incineration tests have been performed at lab-scale using a specific tubular furnace and a cone calorimeter which have been modified in order to control the key incineration parameters within both the combustion and post-combustion zones. The influence of the nano-objects presence on the combustion mechanisms (aerosol release and decomposition) is investigated. It seems necessary to address the issue of the fate of nano-objects incorporated initially in the polymer: are they destroyed, do they undergo changes during their stay in the incinerator furnace, and where are they released? The combustion residues and the combustion aerosol (collected downstream the incinerator) have been characterized using various techniques devoted to the analysis of aerosols. Furthermore, it has been studied the influence of different parameters (temperature of combustion, oxygen rate, loading of nano-objects, type of nano-objects) on the nature of emissions. Finally, a decision tree has been proposed to decision-makers and incineration plant managers in order to facilitate the use of the results on an operational level.

Key words:

Combustion, incineration, nanoparticles, nano-objects, nanocomposite, aerosol

Table des matières

<i>Table des matières</i>	13
<i>Table des illustrations</i>	17
<i>Glossaire</i>	23
INTRODUCTION GENERALE	25
CHAPITRE I - Les nanocomposites : de leur formulation à leur fin de vie	29
1. <i>Introduction et contexte</i>	29
1.1. Les nanomatériaux	30
1.1.1. Définitions liées aux nanomatériaux	30
1.1.2. Risques liés aux nanomatériaux	31
1.1.3. Applications des nanomatériaux.....	34
1.2. Les nanocomposites et leurs structures	36
1.2.1. Les différents types de nanocomposites	36
1.2.2. Les interfaces et interactions charges/matrice	41
1.2.3. Les voies de mise en œuvre des nanocomposites	44
1.3. L'élimination des déchets par incinération.....	46
1.3.1. Technologies de four et de récupération d'énergie.....	47
1.3.2. Emissions polluantes et enjeux environnementaux	49
1.3.3. Traitements d'épuration.....	50
1.3.4. Réglementation liée à l'incinération.....	51
2. <i>Décomposition thermique des polymères et des nanocomposites</i>	52
2.1. Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu.....	52
2.1.1. Généralités sur la décomposition thermique, la dégradation thermique et la combustion.....	52
2.1.2. Incidence de la présence de nano-objets sur la décomposition thermique des nanocomposites	59
2.2. Les produits de la décomposition thermique	64
2.2.1. Les résidus de combustion.....	65
2.2.2. Les fumées.....	66
2.3. Formation de l'aérosol de combustion	71
2.3.1. Description des suies	72
2.3.2. Les mécanismes de formation et d'évolution	73
2.3.3. Rôle des composés métalliques et inorganiques dans la formation des aérosols de combustion	76
2.4. Etude de la décomposition thermique à l'échelle laboratoire : moyens et limites.....	77
2.4.1. Techniques étudiant la décomposition thermique	78
2.4.2. Mesurage de l'aérosol de combustion et des gaz de combustion	80
3. <i>L'incinération de déchets contenant des nanomatériaux</i>	82
3.1. Fin de vie des nanocomposites et des nanomatériaux	82
3.2. Les études liées à l'incinération des nanomatériaux	84
3.3. Les questions en suspens et le positionnement.....	87
CHAPITRE II – Equipements, matériaux et méthodes	89
1. <i>Démarche expérimentale et objectifs</i>	89
1.1. Démarche expérimentale.....	91
1.1.1. Choix, formulation, mise en œuvre et caractérisation des nanocomposites	91
1.1.2. Etudes expérimentales de la combustion.....	91

1.1.3.	Etude de l'influence de différents paramètres sur la nature des fumées émises et sur les mécanismes de décomposition thermique et d'émission	91
1.2.	Les objectifs des travaux de thèse	92
2.	<i>Présentation des matériaux</i>	92
2.1.	Description des formulations	92
2.2.	La mise en œuvre et la mise en forme des échantillons	97
3.	<i>Présentation des essais d'incinération, de décomposition, de dégradation thermique et de réaction au feu</i> 98	
3.1.	Incinération au four tubulaire modifié : dispositif expérimental 1	99
3.1.1.	Le four tubulaire modifié.....	100
3.1.2.	Mesures on-line des gaz de combustion	102
3.1.3.	Mesures on-line de l'aérosol de combustion	102
3.1.4.	Mesures off-line de l'aérosol de combustion.....	104
3.1.5.	Mesures off-line des résidus de combustion.....	105
3.1.6.	Tableau de synthèse.....	106
3.2.	Incinération, incendie et sous-oxygénation au cône calorimètre : dispositif expérimental 2	107
3.2.1.	Le cône calorimètre	108
3.2.2.	Mesures on-line des gaz de combustion	109
3.2.3.	Mesures on-line de l'aérosol de combustion	110
3.2.4.	Mesures off-line de l'aérosol de combustion.....	112
3.2.5.	Mesures off-line des résidus de combustion.....	112
3.2.6.	Tableau de synthèse.....	112
3.3.	Dégradation thermique et réaction au feu	114
3.3.1.	L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	114
3.3.2.	Le microcalorimètre de combustion PCFC	114
3.3.3.	Le cône calorimètre ISO 5660.....	115
4.	<i>Choix, limites et originalités</i>	116
4.1.	Limites liées à la mise en œuvre des nanocomposites	116
4.2.	Représentativité liée aux phénomènes de combustion dans un incinérateur industriel.....	116
4.3.	Représentativité de l'aérosol de combustion prélevé	117
4.4.	Les différences de diamètre	117
4.5.	Originalité de l'étude expérimentale.....	118
5.	<i>Le plan des essais d'incinération et de décomposition thermique</i>	119
CHAPITRE III - Etude de l'incinération et de la décomposition thermique du nanocomposite PA6/5HNTs		
.....		121
1.	<i>Devenir et comportement des HNTs lors de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs</i>	122
1.1.	Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu	122
1.2.	Etude de l'incinération au four tubulaire	128
1.2.1.	Evolution temporelle des émissions de gaz et de particules	128
1.2.2.	Analyse des résidus et des particules de l'aérosol de combustion	131
1.2.3.	Synthèse des résultats	136
1.3.	Etude de l'incinération au cône calorimètre	136
1.3.1.	Evolution temporelle des émissions de gaz et de particules	136
1.3.2.	Analyses des résidus et des particules de l'aérosol de combustion	139
1.3.3.	Synthèse des résultats	141
1.4.	Discussion	142
1.4.1.	Influence de la présence des HNTs sur les émissions et la décomposition thermique	142
1.4.2.	Proposition d'un schéma de décomposition et d'émission au cours de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs	145
1.4.3.	Limites de l'étude	148

1.5.	Synthèse et conclusion	152
2.	<i>Influence des conditions de combustion sur la nature des fumées de combustion</i>	153
2.1.	Influence de la température	153
2.1.1.	Evolution temporelle des émissions de gaz et de particules	153
2.1.2.	Analyses des résidus et des particules de l'aérosol de combustion	156
2.2.	Influence de l'oxygénation	158
2.2.1.	Evolution temporelle des émissions de gaz et de particules	158
2.2.2.	Analyses des résidus et des particules de l'aérosol de combustion	161
2.3.	Discussion	165
2.3.1.	Etapas de décomposition thermique : smoldering, flaming, glowing	165
2.3.2.	Emissions particulaires provenant de la combustion incomplète	169
2.3.3.	Proposition d'un schéma de décomposition et d'émission en combustion incomplète	172
2.4.	Synthèse et conclusion	174
	<i>Conclusion du chapitre</i>	174
	CHAPITRE IV - Incinération de nanocomposites : étude des caractéristiques communes, vers une typologie de comportements	177
1.	<i>Influence de la nature du nano-objet et du taux d'incorporation sur l'incinération de différents nanocomposites à matrice PA6</i>	178
1.1.	Influence de la nature du nano-objet	179
1.1.1.	Etude de l'incinération des nanocomposites PA6/nano-argiles	179
1.1.2.	Etude de l'incinération du nanocomposite PA6/1SiO ₂	190
1.1.3.	Etude de l'incinération d'un nanocomposite PA6/CNTs	195
1.1.4.	Bilan sur l'influence de la nature du nano-objet.....	204
1.2.	Influence du taux d'incorporation	205
1.2.1.	Etude des nanocomposites PA6/HNTs	205
1.2.2.	Etude comparée des nanocomposites PA6/SNFs et PA6/CNPs	211
1.2.3.	Synthèse sur l'influence du taux d'incorporation	216
1.3.	Conclusion	216
2.	<i>Etude de la décomposition thermique et de l'incinération des nanocomposites EVA/58FR et PDMS/27SiO₂</i>	218
2.1.	Etude de l'incinération du nanocomposite EVA/58FR	218
2.1.1.	Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu	218
2.1.2.	Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)	222
2.1.3.	Analyses des résidus et de l'aérosol de combustion	226
2.1.4.	Discussion	227
2.2.	Etude de l'incinération du nanocomposite PDMS/27SiO ₂	228
2.2.1.	Etude préliminaire de la dégradation thermique et de la réaction au feu	228
2.2.2.	Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)	228
2.2.3.	Analyses des résidus et des aérosols de combustion	229
2.2.4.	Discussion	232
2.3.	Influence de la température et de la sous-oxygénation lors de la décomposition des nanocomposites PDMS/27SiO ₂ et EVA/58FR	234
2.3.1.	Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)	234
2.3.2.	Analyse des particules de l'aérosol de combustion et des résidus	238
2.4.	Synthèse	239
3.	<i>Discussions autour des processus observés : proposition de mécanismes de formation de l'aérosol de combustion</i>	240
	<i>Conclusion du chapitre</i>	243
	CHAPITRE V : Discussion et conclusion générales	245

<i>1. Synthèse et perspectives</i>	245
1.1. Etude de l'incinération : comportement et devenir des nano-objets.....	245
1.2. Elimination, transformation ou conservation de la nanostructure lors de l'incinération	248
1.3. Les risques liés à l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux	250
1.4. Limites et pistes d'amélioration	250
<i>2. Proposition d'un schéma pour l'aide à la décision</i>	253
<i>Conclusion</i>	257
<i>TRAVAUX CITES</i>	261
<i>ANNEXES</i>	277
<i>Annexe A : Complément d'information matériaux, équipements et méthodes</i>	277
<i>Annexe B : Résultats complémentaires</i>	279
<i>Annexe C : Analyse BET</i>	292
<i>Annexe D : Goudrons – Objets à la forme de neurones</i>	292
<i>Annexe E : Distributions granulométriques des poudres (nano-objets)</i>	293
<i>Annexe F : Incinération d'un mélange de nanocomposites PA6/5HNTs – PDMS/27SiO₂ – PA6/30CNTs</i> ...	294
<i>Annexe G : Quelques chiffres relatifs à l'incinération</i>	295

Table des illustrations

Figures

Figure I.1 : Les nano-objets : nanoparticule, nanofibre et nanofeuillet – Schématisation des morphologies	30
Figure I.2 : Motifs cristallographiques des argiles lamellaires [Gri53]	39
Figure I.3 : Ion ammonium quaternaire utilisé pour modifier la montmorillonite en Cloisite 30B [Gri53]	42
Figure I.4 : Structure non exfoliée, intercalée et exfoliée [D'après Hus06]	42
Figure I.5 : Forces mises en jeu dans les galeries d'une nanostructure intercalée [D'après Hus06]	43
Figure I.6 : Mélange distributif ou dispersif d'argile lamellaire [Man94, d'après Dom12]	44
Figure I.7 : Composantes d'une unité d'incinération [D'après Wal12]	47
Figure I.8 : Four d'incinération à grilles [D'après Ant05]	48
Figure I.9 : Etapes du processus de décomposition thermique d'un polymère thermoplastique semi-cristallin [Vov97]	55
Figure I.10 : Modes de décomposition thermique des polymères [D'après Sta03]	55
Figure I.11 : Thermo-oxydation des polymères – Réactions en chaîne	56
Figure I.12 : Schémas réactionnels de dégradation thermique du PA6 [D'après Dav03]	57
Figure I.13 : Schéma réactionnel de dépolymérisation du PDMS par coupures aléatoires formant des oligomères cycliques [D'après Ham09]	58
Figure I.14 : Schémas réactionnels de décomposition thermique de l'EVA [D'après Cos05]	58
Figure I.15 : Processus de migration des nanoparticules d'argile vers la surface du matériau subissant l'ablation thermique avec formation de char [D'après Lop12]	62
Figure I.16 : Formation de couche protectrice lors d'un essai au cône calorimètre, 50 kW/m ² [D'après Kas04]	62
Figure I.17 : Piégeage de produits de dégradation du PP dans les lumens des HNTs [D'après Du06]	63
Figure I.18 : Mécanisme réactionnel de formation des gaz volatils et des chars primaires et secondaires [D'après Lyo98]	65
Figure I.19 : Quantité de goudron produite en fonction de la température [D'après Li09]	70
Figure I.20 : Composition d'une particule primaire de suie [D'après Gui14]	72
Figure I.21 : Suies et autres particules issues d'un incendie de forêt [D'après Chi13]	73
Figure I.22 : Etapes de formation des suies [Boc94, Oba12, d'après Mar09]	74
Figure I.23 : Les collisions de nucléation (HAP-HAP), condensation (HAP-particule) et coagulation (particule-particule) [Sch02b, d'après Mar09]	75
Figure I.24 : Formation de cendres lors de la combustion de charbon contenant une fraction minérale [D'après Wui05]	77
Figure I.25 : Flux des nanomatériaux en fin de vie [D'après Mar13]	83
Figure II.1 : Synoptique de la démarche et de la méthodologie des travaux de thèse	90
Figure II.2 : Photographies MEB des nano-objets incorporés dans les nanocomposites (échelle 100 nm)	95
Figure II.3 : Clichés MET de dispersion/exfoliation/intercalation des nano-objets dans la matrice PA6	96
Figure II.4 : Spectres DRX - Nanocomposite PA6/5CNPs – Intercalation et exfoliation des nano-feuillets	96
Figure II.5 : Extrudeuse 1200 mm (à gauche) et Presse à injecter (à droite) au C2MA	97
Figure II.6 : Schémas de principe général : dispositifs expérimentaux pour l'étude de l'incinération et de la décomposition thermique	98
Figure II.7 : Photographie du dispositif expérimental en configuration n°1 (four/gaz/FPS/ELPI/MPS), à l'INERIS	100
Figure II.8 : Schéma de principe du dispositif expérimental 1 - Four tubulaire modifié et ses lignes de mesure	100
Figure II.9 : Modifications apportées au four tubulaire horizontal	101
Figure II.10 : Schéma de principe d'un impacteur en cascade ELPI	103
Figure II.11 : Schéma de l'impacteur DGI - L'impacteur DGI dans son boîtier chauffant	105
Figure II.12 : Photographie du dispositif expérimental au LNE (vue 1) (vue 2)	107
Figure II.13 : Schéma de principe du dispositif expérimental 2 - Cône calorimètre	107
Figure II.14 : Le cône calorimètre à atmosphère contrôlée	108
Figure II.15 : Le granulomètre granulomètre DMS500	111

<i>Figure II. 16 : Principe de fonctionnement du PCFC</i>	115
<i>Figure II.17 : Le cône calorimètre ISO 5660</i>	115
<i>Figure II.18 : Schéma de principe détaillé : dispositifs expérimentaux pour l'étude de l'incinération</i>	118
<i>Figure II.19 : Gammes de taille couvertes par les instruments de mesure et de caractérisation de l'aérosol</i>	119
<i>Figure III.1 : Décomposition thermique de l'halloysite [D'après Mar08]</i>	122
<i>Figure III.2 : Analyse thermogravimétrique</i>	123
<i>Figure III. 3 : Pertes de masse réelle et simulée – Nanocomposite PA6/5HNTs</i>	124
<i>Figure III. 4 : Analyse calorimétrique – Débits calorifiques - PA6 et PA6/5HNTs</i>	125
<i>Figure III. 5 : CC-ISO5660</i>	125
<i>Figure III.6 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – PA6 et PA6/5HNTs</i>	126
<i>Figure III.7 : Suivis temporels de concentrations de l'aérosol de combustion lors de l'incinération au four tubulaire</i>	129
<i>Figure III.8 : Suivis temporels des concentrations lors de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire</i>	130
<i>Figure III.9 : Photographie du résidu dans le porte-échantillon provenant de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire</i>	132
<i>Figure III.10 : Analyse DRX sur l'halloysite d'origine (pristine halloysite) et sur les résidus de combustion provenant de l'incinération de PA6/5HNTs</i>	132
<i>Figure III.11 : Résidus de combustion provenant de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire</i>	133
<i>Figure III.12 : Images MET de l'aérosol de combustion : suies émises lors de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire</i>	134
<i>Figure III.13 : Image MEB de l'aérosol de combustion : suies émises lors de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire</i>	134
<i>Figure III.14 : Images MET de l'aérosol de combustion : suies et HNTs* agrégés émis lors de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire</i>	135
<i>Figure III. 15 : Image MEB de l'aérosol de combustion : suies et HNTs* agrégés émis lors de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire</i>	136
<i>Figure III. 16 : Evolution des concentrations durant la combustion – Condition « incinération » au cône calorimètre</i>	138
<i>Figure III. 17 : Evolution des particules totales PN_{1000} durant la combustion – Incinération au cône calorimètre</i>	138
<i>Figure III. 18 : Résidus de combustion de PA6/5HNTs – Incinération au cône calorimètre</i>	139
<i>Figure III.19 : HNTs* agrégés émis lors de l'incinération de PA6/5HNTs au cône calorimètre</i>	139
<i>Figure III.20 : Distribution granulométrique différentielle des particules de l'aérosol de combustion</i>	140
<i>Figure III.21 : Fraction massique cumulée des particules de l'aérosol de combustion</i>	141
<i>Figure III.22 : Etat de surface du nanocomposite PA6/5HNTs retiré avant l'ignition dans le cône calorimètre (t=20 s)</i>	142
<i>Figure III.23 : Etat de dispersion des HNTs dans la matrice PA6</i>	143
<i>Figure III.24 : Formation de l'aérosol de combustion – Condition « incinération » du nanocomposite PA6/HNTs</i>	146
<i>Figure III.25 : Schéma de principe des deux dispositifs expérimentaux (four tubulaire et cône calorimètre)</i>	148
<i>Figure III.26 : Evolution des concentrations durant l'incinération de PA6/5HNTs</i>	150
<i>Figure III.27 : Schéma bilan du devenir des HNTs lors de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs</i>	153
<i>Figure III. 28 : Evolution des concentrations durant la combustion de PA6/5HNTs au cône calorimètre</i>	154
<i>Figure III.29 : Evolution des concentrations durant la combustion – Condition « Incendie » au cône calorimètre</i>	155
<i>Figure III. 30 : Images de l'aérosol de combustion en condition « incendie »</i>	157
<i>Figure III. 31 : Distribution granulométrique différentielle des particules de l'aérosol de combustion de PA6/5HNTs</i>	157
<i>Figure III. 32 : Fraction cumulée de la distribution granulométrique des particules de l'aérosol de combustion – PA6/5HNTs</i>	157
<i>Figure III. 33 : Evolution des concentrations durant la combustion de PA6/5HNTs au cône calorimètre</i>	159
<i>Figure III.34 : Evolution des concentrations durant la combustion – Condition « sous-oxygénation » au cône calorimètre</i>	160

Figure III. 35 : Résidus de combustion de PA6/5HNTs – Condition « sous-oxygénation » au cône calorimètre	161
Figure III. 36 : Micro-analyse X au MEB sur résidus de combustion de PA6/5HNTs – Condition « sous-oxygénation » au cône calorimètre	161
Figure III.37 : Observation de taches de goudron sur une grille MET - Condition « sous-oxygénation » (échelle à 100 μm)	162
Figure III.38 : Observation de taches d'huile/goudrons sur une grille MET - Condition « sous-oxygénation »	162
Figure III.39 : Observations des particules sur un substrat d'impaction au MEB - Condition « sous-oxygénation »	162
Figure III.40 : MEB - HNTs* parmi des particules de suies enrobées - Condition "sous-oxygénation"	163
Figure III. 41 : Distribution granulométrique différentielle des particules de l'aérosol de combustion de PA6/5HNTs	164
Figure III. 42 : Distribution granulométrique des particules de l'aérosol de combustion du PA6/5HNTs – Fraction cumulée	164
Figure III.43 : Clichés MET – Avant l'ignition et pendant la combustion vive pour les trois conditions (échelle 5 μm)	166
Figure III. 44 : Suivi des PN_{1000} – Condition « incendie » au cône calorimètre – Echantillon PA6/5HNTs	166
Figure III.45 : Suivi des PN_{1000} (CPC) – Nanocomposite PA6/5HNTs	169
Figure III. 46 : Les substrats d'impaction du DLPI (étages 5 et 6)	170
Figure III. 47 : Evolution des PN_{1000} (CPC) durant la combustion de PA6/5HNTs au cône calorimètre	170
Figure III.48 : Evolution des PN_{1000} (CPC) durant la combustion incomplète de PA6/5HNTs et de PA6 au cône calorimètre	171
Figure III. 49 : Formation de l'aérosol de combustion comprenant des goudrons en condition « incendie » ou « sous-oxygénation »	173
Figure IV. 1 : Perte de masse des nano-argiles - ATG sous azote	179
Figure IV.2 : ATG de PA6, PA6/5HNTs, PA6/5SNFs et PA6/5CNPs	181
Figure IV. 3 : Débit calorifique au PCFC – Nanocomposites PA6/5nano-argiles	181
Figure IV.4 : CC ISO5660 - Nanocomposites PA6/5nano-argiles	182
Figure IV.5 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – PA6 et PA6/nano-argiles	183
Figure IV.6 : Evolution de concentrations durant l'incinération four tubulaire	185
Figure IV.7 : Nanocomposites incorporant 5% de nano-argiles - Incinération au four tubulaire	186
Figure IV. 8 : Résidus de combustion – Incinération au four tubulaire	188
Figure IV. 9 : Particules de l'aérosol de combustion – Incinération au four tubulaire	188
Figure IV.10 : Etat de surface des nanocomposites ayant séjourné 20 s dans le cône calorimètre – Condition « incinération »	190
Figure IV.11 : CC ISO5660 - Nanocomposites PA6/1HNTs et PA6/SiO ₂	191
Figure IV.12 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – PA6, PA6/1HNTs et PA6/SiO ₂	192
Figure IV. 13 : Concentration en CO - Cas des nanocomposites incorporant 1% de nano-objets de nature différente	194
Figure IV.14 : Observations MEB – Cas de la silice	195
Figure IV.15 : ATG sous air de PA6, PA6/1CNTs et PA6/30CNTs	196
Figure IV. 16 : PCFC – HRR de PA6, PA6/1CNTs et PA6/30CNTs	197
Figure IV. 17 : Cône calorimètre ISO 5660 - PA6 et PA6/1CNTs	198
Figure IV.18 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – PA6 et PA6/1CNTs	198
Figure IV.19 : Evolution de concentrations durant l'incinération four tubulaire	200
Figure IV.20 : Concentration en CO - Cas du nanocomposite et du masterbatch incorporant des CNTs – Incinération four tubulaire	201
Figure IV.21 : Cas du nanocomposite et du masterbatch incorporant des nanotubes de carbone - Incinération four tubulaire	202
Figure IV.22 : Les résidus du nanocomposite PA6/1CNTs – Incinération au cône calorimètre	203
Figure IV.23 : Nanocomposites PA6/HNTs – CC ISO 5660	206
Figure IV.24 : Débit calorifique obtenu au PCFC - Nanocomposites PA6/HNTs	207
Figure IV.25 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – Nanocomposites PA6/HNTs	207

<i>Figure IV.26 : Concentration en CO lors de l'incinération au four tubulaire : influence du taux d'incorporation de HNTs</i>	208
<i>Figure IV.27 : Concentration des PN_{x-y} lors de l'incinération au four tubulaire : influence du taux d'incorporation de HNTs</i>	209
<i>Figure IV.28 : HRR obtenu au CC ISO 5660 – Nanocomposites PA6/CNPs et PA6/SNFs</i>	212
<i>Figure IV.29 : HRR obtenu au PCFC – Nanocomposites PA6/CNPs et PA6/SNFs</i>	212
<i>Figure IV.30 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – Nanocomposites PA6/CNPs et PA6/SNFs</i>	213
<i>Figure IV.31 : Evolution des concentrations durant l'incinération au four tubulaire</i>	214
<i>Figure IV. 32 : Evolution des concentrations durant l'incinération au four tubulaire</i>	214
<i>Figure IV.33 : Débit calorifique de l'EVA et du nanocomposite EVA/58FR au PCFC</i>	219
<i>Figure IV.34 : Etude de la réaction au feu de l'EVA et du nanocomposite EVA/58FR au CC ISO5660</i>	219
<i>Figure IV.35 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – EVA et EVA/58FR</i>	220
<i>Figure IV.36 : ATG sous N₂ et ATG simulée - EVA/58FR</i>	221
<i>Figure IV. 37 : Evolution des concentrations durant la combustion – Incinération au four tubulaire</i>	222
<i>Figure IV. 38 : Evolution des concentrations durant la combustion – Condition « Incinération » au cône calorimètre</i>	223
<i>Figure IV. 39 : Evolution des particules totales PN₁₀₀₀ durant la combustion – Condition « Incinération » au cône calorimètre</i>	224
<i>Figure IV. 40 : Evolution des concentrations durant l'incinération de l'EVA/58FR</i>	225
<i>Figure IV. 41 : Photographies des résidus de combustion – Incinération de EVA/58FR (Résidus du cône calorimètre)</i>	226
<i>Figure IV. 42 : Clichés MEB et micro-analyse X des résidus de combustion – Incinération de EVA/58FR au cône calorimètre</i>	227
<i>Figure IV.43 : ATG sur PDMS/27SiO₂, 100°C/min, N₂</i>	228
<i>Figure IV. 44 : Evolution des concentrations durant l'incinération du silicone PDMS/27SiO₂</i>	229
<i>Figure IV. 45 : Particules de l'aérosol de combustion durant l'incinération du PDMS/27SiO₂</i>	230
<i>Figure IV. 46 : Particules de l'aérosol de combustion durant l'incinération du PDMS/27SiO₂</i>	230
<i>Figure IV. 47 : Résidus de combustion – Incinération du nanocomposite PDMS/27SiO₂</i>	231
<i>Figure IV. 48 : Résidus de combustion – Incinération du nanocomposite PDMS/27SiO₂ au cône calorimètre</i>	231
<i>Figure IV.49: Spectres IRTF des résidus d'incinération du PDMS/27SiO₂</i>	232
<i>Figure IV.50: Particules provenant de l'incinération du PDMS vierge</i>	233
<i>Figure IV. 51 : Evolution des concentrations durant la combustion du nanocomposite EVA/58FR – Cône calorimètre</i>	235
<i>Figure IV.52 : Suivi temporel des PN₁₀₀₀ sous différentes conditions - EVA/58FR</i>	235
<i>Figure IV.53 : Evolution des concentrations durant la combustion d'EVA au cône calorimètre</i>	236
<i>Figure IV. 54 : Evolution des concentrations durant la combustion du nanocomposite PDMS/27SiO₂ – Cône calorimètre</i>	237
<i>Figure IV.55 : Suivi temporel des PN₁₀₀₀ sous différentes conditions - PDMS/27SiO₂</i>	237
<i>Figure IV.56 : Formation de l'aérosol de combustion - Nanocomposite Polymère-organique/NObs</i>	241
<i>Figure IV.57 : Formation de l'aérosol de combustion - Nanocomposite Silicone/NObs</i>	242
<i>Figure V.1 : Schéma décrivant les devenir et comportement des nano-objets lors d'incinération de certains nanocomposites</i>	249
<i>Figure V.2 : Arbre décisionnel de type opérationnel – Incinération de déchets contenant des nanomatériaux</i>	254
<i>Figure V.3 : Comportement des nanomatériaux dans un four selon leur température de melting point</i>	256

Tableaux

<i>Tableau I.1 : Présentation des trois matrices polymères étudiés</i>	37
<i>Tableau I.2 : Les phyllosilicates étudiés dans ce travail de thèse</i>	40
<i>Tableau I.3 : Energies de liaisons dans les polymères</i>	56
<i>Tableau I.4 : 6 types de HAP – Goudrons de classe 4 [D'après Lee10]</i>	69
<i>Tableau I.5 : Classification des PM et des PN</i>	71

<i>Tableau I.6 : Mesures en temps réel et en différé de l'aérosol de combustion : appareils et techniques</i>	81
<i>Tableau I.7 : Etudes traitant de l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux</i>	86
<i>Tableau II.1 : Description des formulations nanocomposites</i>	93
<i>Tableau II.2 : Essais de mise en œuvre et mise en forme</i>	98
<i>Tableau II.3 : Caractéristiques de l'ELPI utilisé en mode « filter-stage »</i>	104
<i>Tableau II.4 : Caractéristiques et conditions d'utilisation des appareils - Dispositif expérimental 1</i>	106
<i>Tableau II.5 : Caractéristiques et conditions d'utilisation des appareils – Dispositif expérimental 2</i>	113
<i>Tableau II.6 : Les essais d'étude de la dégradation thermique et de réaction au feu - Caractéristiques et conditions d'utilisation</i>	114
<i>Tableau II.7 : Les granulomètres et leurs différences</i>	118
<i>Tableau II.8 : Essais d'incinération et de décomposition thermique réalisés au cône calorimètre et au four tubulaire</i>	120
<i>Tableau III.1 : Aérosol de combustion - Masse cumulée en fonction des tailles et facteur d'émission</i>	141
<i>Tableau III.2 : Estimation des HNTs* présents dans l'aérosol de combustion</i>	151
<i>Tableau III.3 : Récapitulatif de l'étude de l'incinération et de la décomposition thermique de PA6/5HNTs</i>	175
<i>Tableau IV.1 : Influence du nano-objet et du taux d'incorporation : approche et objectif</i>	178
<i>Tableau IV.2 : Calcul des ratios R1 et R2 – Nanocomposites PA6/5nano-argiles</i>	184
<i>Tableau IV.3 : Observation des émissions - Incinération four tubulaire - PA6/nano-argiles</i>	187
<i>Tableau IV.4 : Calcul des ratios R1 et R2 – Nanocomposites PA6/1HNTs et PA6/1SiO₂</i>	193
<i>Tableau IV.5 : Observation des émissions - Incinération four tubulaire - PA6/CNTs</i>	202
<i>Tableau IV.6 : Influence des nano-objets - Nanocomposites incorporant 5% de nano-argiles HNTs, SNFs et CNPs</i>	204
<i>Tableau IV.7 : Influence des nano-objets - Nanocomposites incorporant 1% de 1HNTs, CNTs, et SiO₂</i>	204
<i>Tableau IV.8 : Observation des émissions - Incinération four tubulaire - PA6/HNTs</i>	210
<i>Tableau IV.9 : Observation des émissions - Incinération four tubulaire - PA6/CNPs et PA6/SNFs</i>	215
<i>Tableau IV.10 : Influence du nano-objet et du taux d'incorporation du nano-objet</i>	216
<i>Tableau IV.11 : % masse résidus obtenus sous trois conditions – Nanocomposites PDMS/27SiO₂ et EVA/58FR</i>	238
<i>Tableau IV.12 : Evaluation du facteur d'émission en particules < 2 μm</i>	239
<i>Tableau IV.13 : Le devenir des nano-objets lors de la décomposition thermique des nanocomposites étudiés</i>	239
<i>Tableau V.1 : Le devenir et le comportement des nano-objets lors de l'incinération des nanocomposites étudiés</i>	246
<i>Tableau V.2 : Influence du nano-objet et du taux d'incorporation du nano-objet</i>	247
<i>Tableau V.3 : Le devenir des nano-objets lors de la décomposition thermique des nanocomposites étudiés</i>	247

Glossaire

<i>ATG : Analyse thermogravimétrique</i>
<i>ATH : Alumine tri-hydratée</i>
<i>CC ISO5660 : Cône calorimètre – Norme ISO 5660 – 50 kW/m²</i>
<i>CNPs : Cloisite nano-platelets (nanofeuillets de cloisite)</i>
<i>CNTs : Carbon nano-tubes (nanotubes de carbone)</i>
<i>CPC : Condensation Particle Counter</i>
<i>DLPI : Dekati Low Pressure Impactor</i>
<i>DGI : Dekati Gravimetric Impactor</i>
<i>DMS : Differential Mobility Spectrometer</i>
<i>FPS : Fine Particle Sampler</i>
<i>FR : Fire retardant</i>
<i>ELPI : Electrical Low Pressure Impactor</i>
<i>EVA : Poly(éthylène-acétate de vinyle)</i>
<i>HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques</i>
<i>HNTs : Halloysite nanotubes (nanotubes d'halloysite)</i>
<i>HNTs* : HNTs dont la structure minérale est modifiée</i>
<i>HRC : Heat Release Capacity</i>
<i>HRR : Heat Release Rate (débit calorifique)</i>
<i>IRFT : Infrarouge à Transformée de Fourier</i>
<i>MEB : Microscopie Electronique à Balayage</i>
<i>MET : Microscopie Electronique à Transmission</i>
<i>MPS : Mini Particle Sampler</i>
<i>Nano-argile : argile présentant au moins une dimension à l'échelle nanométrique</i>
<i>Nanocomposite : matériau biphasé dont l'un des composants est un nano-objet</i>
<i>Nano-objet : matériau dont une, deux ou trois dimensions externes sont nanométriques</i>
<i>Nano-toxicité : toxicité induite par les nanomatériaux</i>
<i>NObs : Nano-objets</i>
<i>NObs* : NObs ayant subi des transitions thermiques</i>
<i>O-MMT : Montmorillonite organomodifiée</i>
<i>PA6 : Polyamide 6</i>
<i>PCFC : Pyrolysis Combustion Flow calorimeter</i>
<i>PDMS : Polydimethyl siloxane</i>
<i>pHRR : Pic du débit calorifique</i>
<i>PNx-y : Concentration en nombre des particules de diamètre compris entre x et y nm</i>
<i>QD : Quantum Dot</i>
<i>Règle des 4T : cette règle correspond aux conditions de combustion strictement maîtrisées d'un procédé d'incinération (température, temps de séjour, taux d'oxygène et turbulence)</i>
<i>SNFs : Sepiolite nano-fibers (nanofibres de sépiolite)</i>
<i>ZI : Zone d'intérêt dans laquelle plus de 5 % d'O₂ est consommé</i>

INTRODUCTION GENERALE

La gestion des déchets représente un enjeu considérable à multiples facettes : économique, sociétale, technique et environnementale. Cela est d'autant plus vrai lorsque de nouveaux types de déchets à traiter viennent s'ajouter aux gisements existants, comme c'est le cas pour ceux issus des activités liées aux nanotechnologies. En effet, le récent développement des applications industrielles relatives aux nanotechnologies entraîne un accroissement du nombre et de la variété de nanodéchets (déchets contenant des nanomatériaux) générés par les laboratoires de R&D, l'industrie, et les consommateurs.

La problématique concernant les risques environnementaux et sanitaires présentés par les nanomatériaux pousse les chercheurs à évaluer le risque sur tout le cycle de vie du nanomatériau (de sa fabrication à son élimination). Ainsi, face au flux croissant de ces nouveaux déchets, une problématique émergente apparaît, relative aux risques potentiels liés à l'élimination par procédé thermique des matériaux nanostructurés.

L'objectif premier d'un traitement d'élimination thermique est de réduire les incidences des déchets sur l'environnement par leur destruction. Cependant lors de l'exploitation des installations d'élimination, des émissions polluantes résiduelles sont générées, bien qu'elles soient maîtrisées. Par ailleurs, l'incinération étant la voie d'élimination thermique la plus répandue, il est judicieux d'investiguer la nature des émissions lorsque des déchets contenant des nanomatériaux sont incinérés. L'étude de la décomposition thermique de ces déchets est alors considérée comme une démarche essentielle pour évaluer l'impact sur l'environnement de leur élimination par incinération.

Ainsi, ce travail de thèse se propose d'investiguer la problématique émergente de l'élimination par incinération de déchets contenant des nanomatériaux en menant une étude à l'échelle laboratoire sur l'incinération de nanocomposites.

Pour ce faire, le consortium du projet de thèse est constitué de l'ADEME, de l'INERIS et du LNE qui sont les financeurs ; par les laboratoires C2MA et GEPEA des écoles des Mines d'Alès et de Nantes respectivement et il bénéficie des compétences industrielles de Trédi-Groupe Séché Environnement. Par ailleurs, deux projets ADEME CORTEA sont associés à cette étude : le projet Innanodep porté par le LNE et le projet Nanofluegas porté par l'INERIS.

Les nanocomposites - dont la fin de vie est susceptible d'être prise en charge par l'incinération - sont étudiés au cours de ce projet. Ces matériaux présentent des propriétés améliorées (mécanique, stabilité thermique et réaction au feu notamment) grâce à l'incorporation de nano-objets en quantité assez faible (1 à 10 % en masse, en moyenne). Dès la fin des années 80, par exemple, des chercheurs du groupe Toyota se sont intéressés à des matériaux à matrice polyamide incorporant des nanofeuillets d'argiles pour des applications automobiles. En fin

de vie, ce type de matériaux n'est pas recyclé (du fait de l'absence d'une filière de recyclage spécifique) et est destiné à être éliminé par incinération.

L'objectif des travaux est de connaître le devenir des nano-objets (incorporés dans le nanocomposite) lors de l'incinération du nanocomposite et de connaître l'incidence de la présence de ces nano-objets sur les mécanismes de combustion et d'émission. Alors, nous nous appliquons à savoir si le nano-objet est libéré dans l'aérosol de combustion ou s'il reste dans le résidu de combustion et si sa nanostructure est modifiée. De plus, nous étudions les mécanismes physico-chimiques de dégradation thermique et d'émission mis en jeu lors de la combustion du nanocomposite.

Pour cela, dans un premier temps, nous avons choisi et formulé les nanocomposites à étudier à taux et types de nano-objets variés, représentatifs du gisement de déchets contenant des nanomatériaux, en complément de ceux étudiés dans les projets Innanodep et Nanofluegas. Puis, nous avons réalisé des essais de décomposition thermique en laboratoire, dans des conditions de combustion se rapprochant au mieux de celles mises en œuvre dans les fours à grilles industriels, et nous avons développé des lignes de mesure permettant de caractériser les aérosols et les gaz de combustion émis. Ensuite, nous avons réalisé des études d'influence de paramètres tels que la nature du nano-objet ou le taux d'incorporation ou encore l'influence des conditions opératoires, telles que la température du four et le taux d'oxygénation, sur la nature des émissions et sur les mécanismes de décomposition et d'émission. Toutes les caractéristiques communes observées sur les échantillons choisis nous permettent de proposer des transpositions applicables à d'autres types de nanocomposites et d'identifier des scénarios de décomposition et d'émission possibles. Cette démarche nous mène à la proposition d'un schéma décisionnel et de recommandations qui seraient un appui aux décideurs publics et aux exploitants d'unité d'incinération.

Ce manuscrit s'articule en cinq parties.

Dans un premier chapitre, une étude bibliographique sur les nanocomposites est présentée. Elle dresse l'état des connaissances relatives aux nanocomposites depuis leur conception jusqu'à leur élimination par incinération. L'accent est porté d'une part sur les mécanismes de décomposition thermique des nanocomposites à matrice polymère incorporant des nano-objets ; et d'autre part sur les mécanismes d'émission relatifs à cette décomposition thermique de manière à présenter les notions essentielles et nécessaires aux interprétations des résultats de nos travaux expérimentaux. Par ailleurs, certaines définitions sont explicitées de manière à clarifier le vocabulaire pluridisciplinaire utilisé dans ce manuscrit.

Ensuite, nous nous positionnons vis-à-vis de cet état de l'art en présentant les démarches et les objectifs de l'étude dans le chapitre 2. La stratégie du projet de thèse est ainsi présentée et met en évidence l'originalité des travaux qui tentent de répondre à une problématique émergente en s'intéressant à plusieurs échelles d'étude : la dégradation et la réaction au feu, la décomposition thermique et l'incinération. Puis, les matériaux faisant l'objet de l'étude ainsi que les équipements des essais expérimentaux sont décrits : les échantillons et leur procédé de mise en œuvre; les dispositifs expérimentaux de dégradation et de réaction au feu ; les dispositifs expérimentaux d'incinération et de décomposition thermique, et leur ligne de

mesure. Nous avons mis l'accent, en particulier, sur la description des essais d'incinération au four tubulaire et au cône calorimètre modifiés et leur ligne de mesure. Ces deux dispositifs, qui constituent une méthode expérimentale originale, utilisent des appareils différents dont le but est de générer un aérosol de combustion (dans des conditions de combustion maîtrisées) et de caractériser cet aérosol à l'aide de plusieurs techniques dédiées au mesurage des gaz et des aérosols de combustion.

Le chapitre 3 est dédié aux résultats et aux discussions relatifs à l'incinération et à la décomposition thermique du nanocomposite PA6/5HNTs qui est le matériau pour lequel une étude de cas détaillée et complète est présentée de manière à mettre en exergue la méthode de la thèse. Le comportement des nano-objets HNTs ainsi que leur devenir sont étudiés pour différentes conditions de décomposition thermique. A l'aide de l'analyse des comportements thermiques des nanocomposites, il est possible de comprendre et de proposer des mécanismes de dégradation et d'émission lors de l'incinération du nanocomposite et lors des scénarios simulant les conditions dégradées de l'incinération (en conditions « incendie » et « sous-oxygénation »).

L'étude des tendances liées à l'incinération d'autres nanocomposites est l'objet du chapitre 4. L'influence de la nature du nano-objet et du taux d'incorporation de celui-ci sur la nature des émissions d'incinération dans le cas de nanocomposites à matrice PA6 est étudiée. La décomposition thermique et l'incinération de deux autres nanocomposites à matrices différentes (EVA et PDMS) ont été également investiguées. Une identification de caractéristiques communes liées aux émissions et aux décompositions thermiques des nanocomposites lors de leur incinération est alors proposée.

Pour finir, les principales conclusions sont présentées dans le dernier chapitre. Les limites de l'étude sont discutées, des pistes d'amélioration sont abordées en perspectives, et finalement, un arbre décisionnel et des recommandations sont proposés aux décideurs publics et aux exploitants d'unité d'incinération pour les aider à la prise de décision relative à l'élimination de déchets contenant des nanomatériaux.

CHAPITRE I - Les nanocomposites : de leur formulation à leur fin de vie

Ce chapitre établit un état de l'art des connaissances nécessaires à la compréhension du travail de thèse sur l'incinération de nanocomposites.

1. Introduction et contexte

Cette synthèse bibliographique aborde plusieurs thématiques. Elle s'appuie essentiellement sur la littérature académique disponible et propose un tour d'horizon des connaissances relatives aux nanocomposites depuis leur conception jusqu'à leur élimination par incinération.

Dans une première partie, il s'agit de présenter ce que sont les nanocomposites en se concentrant notamment sur ceux qui font l'objet du travail de thèse. La problématique des risques liés aux nanomatériaux est explicitée et les définitions les plus utiles sont rappelées. C'est l'occasion aussi de présenter comment sont conçus ces nanocomposites au travers d'exemples de nanocomposites étudiés et de décrire la nanostructure de ces matériaux et leurs propriétés de réaction au feu, notamment, ce qui amènera à mieux comprendre leur comportement de décomposition dans des conditions d'oxydation extrêmes. Pour ce faire, il est aussi pertinent de présenter les propriétés des matrices et des nano-objets seuls. Enfin, la dernière partie est consacrée à la fin de vie de ces nouveaux matériaux et plus particulièrement leur élimination par incinération est présentée. Cette combustion particulière est définie d'un point de vue industriel et dans la partie qui suit, elle sera traitée d'un point de vue physico-chimique.

Dans la seconde partie, c'est la décomposition thermique des polymères et des nanocomposites qui est au cœur du sujet. Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu sont explicités et un accent est mis sur les connaissances actuelles concernant les émissions liées à la combustion. Ces connaissances serviront de support à l'interprétation des résultats expérimentaux des chapitres 3 et 4. Un focus est fait sur les produits de combustion qui, selon les conditions opératoires, peuvent être de nature différente. Le vocabulaire employé dans les sciences de la combustion varie généralement d'un domaine à l'autre, il est alors difficile de trouver des définitions qui fassent l'unanimité au sein de la communauté scientifique, pour cela certains points de vocabulaire sont clarifiés quand nécessaire. Les verrous scientifiques liés à l'étude de la décomposition thermique et au mesurage d'un aérosol de combustion sont abordés en fin de partie.

Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'incinération des déchets contenant des nanomatériaux. Ce sera l'occasion de rappeler l'état de l'art concernant cette problématique émergente. Les premières études liées à l'incinération de nanomatériaux seront présentées de manière à pouvoir positionner ce travail de cette thèse et sa contribution vis-à-vis de cette thématique émergente.

1.1. Les nanomatériaux

Cette première partie présente une vue générale des nanomatériaux : de leurs définitions à leurs applications en passant par le risque qui leur est associé.

1.1.1. Définitions liées aux nanomatériaux

Deux normes et un document de la commission européenne permettent de poser les définitions relatives aux nanomatériaux.

Selon la Commission Européenne qui a publié ses recommandations relatives aux nanomatériaux (2011/696/UE) en octobre 2011 : un "nanomatériau" est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Cependant, dans des cas spécifiques, lorsque cela se justifie pour des raisons tenant à la protection de l'environnement, à la santé publique, à la sécurité ou à la compétitivité, le seuil de 50 % fixé pour la répartition numérique par taille peut être remplacé par un seuil compris entre 1 % et 50 %.

Selon la norme XP CEN ISO/TS 27687 publiée en novembre 2012 « Nanotechnologies. Terminologie et définitions relatives aux nano-objets. Nanoparticule, nanofibre et nanofeuillet », voici quelques définitions :

- La **nano-échelle** est définie comme la gamme de dimensions s'étendant approximativement de 1 nm à 100 nm (une limite inférieure, approximativement 1 nm, pour éviter à des atomes isolés et à de petits groupes d'atomes d'être désignés en tant que nano-objets ou éléments de nanostructures) ;
- Un **nano-objet** est un matériau dont une, deux ou trois dimensions externes sont à la nano-échelle ;
- Une **nanoparticule** est un nano-objet dont les trois dimensions externes sont à la nano-échelle. Si les valeurs de la plus longue dimension et de la plus courte dimension du nano-objet diffèrent de façon significative (généralement d'un facteur plus grand que trois), les termes nanofibre ou nanofeuillet sont utilisés à la place du terme nanoparticule (comme illustré Figure I.1).

Les trois formes de nano-objets de base sont illustrées ci-dessous Figure I.1.

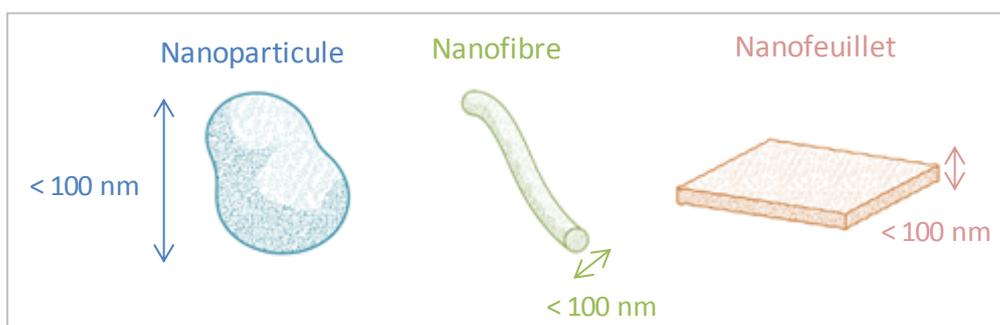


Figure I.1 : Les nano-objets : nanoparticule, nanofibre et nanofeuillet – Schématisation des morphologies

Le terme nanomatériau est alors un terme générique recouvrant à la fois les nano-objets et les matériaux nanostructurés.

Un matériau nanostructuré est un matériau qui a une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi ces matériaux nanostructurés, le terme nano-objet est employé dans le cas où le matériau a une, deux ou ses trois dimensions externes à la nano-échelle. Comme illustré Figure I.1, si les 3 dimensions externes sont inférieures à 100 nm : ce sont des nanoparticules ; si 2 dimensions externes sont inférieures à 100 nm, ce sont des nanofibres (nanofibres creuses : ce sont les nanotubes) ; si 1 dimension externe est inférieure à 100 nm, ce sont les nanoplaques (nanofeuillet, nanocouche, nanorevêtement).

La plupart de ces nano-objets s'agglomèrent et s'agrègent : il faut différencier les agglomérats et les agrégats. Pour mémoire, des surfaces d'échange différentes confèrent des propriétés différentes aux nanoparticules. Dans un agglomérat, les nanoparticules sont faiblement liées entre elles et l'aire de la surface externe résultante correspond à la somme des aires de surface de chacun des composants. Par contre dans un agrégat, les nanoparticules sont fortement liées entre elles et l'aire de la surface externe résultante peut être plus petite que la somme des aires de surface de chacun des composants.

Selon la norme « ISO/TS 80004-4:2011 Nanotechnologies -- Vocabulaire -- Partie 4 : Matériaux nanostructurés », cinq catégories de matériaux nanostructurés sont recensées :

- Poudre nanostructurée : c'est une poudre composée d'agglomérats nanostructurés ou d'agrégats nanostructurés ou d'autres particules de matériaux nanostructurés ;
- Nanocomposite : c'est un solide composé d'un mélange de deux ou plusieurs matériaux de phases distinctes, dont une ou plusieurs sont des nanophases (les nano-objets incorporés dans une autre phase constituent une nanophase) ;
- Nanousse solide : c'est une matrice solide remplie d'une seconde phase, gazeuse, ce qui produit généralement un matériau de masse volumique bien plus faible, comprenant une matrice nanostructurée ;
- Matériau nanoporeux : c'est un matériau solide contenant des cavités dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique et qui peut contenir un gaz ou un liquide appelées nanopores ;
- Nanodispersion fluide : c'est un matériau hétérogène dans lequel des nano-objets ou une nanophase sont dispersés dans une phase fluide continue de composition différente (nanosuspension, nano-émulsion, nanousse liquide, nano-aérosol).

Dans la suite, ce sont les nanocomposites qui seront au centre de l'étude.

1.1.2. Risques liés aux nanomatériaux

L'accroissement des applications des nanotechnologies a été accompagné par de nombreux questionnements du grand public et des hommes de l'art (autant les scientifiques que les autorités de régulation) vis-à-vis de la maîtrise du développement lié à cette nouvelle technologie. Dès 2005 en France, des groupes de réflexion se sont créés pour débattre de toutes les promesses de progrès ainsi que des risques potentiels que présenteraient les nanomatériaux et leurs applications.

Les nanomatériaux sont source d'interrogations quant à leur impact sur la santé et l'environnement. Le nombre de publications relatives aux nanomatériaux dans la thématique « médecine et sciences du vivant » connaît un accroissement considérable en quelques années avec un millier de publications en 2004 contre plus de dix mille en 2012 [Anses14]. Les autorités compétentes appuyées par le grand public s'inquiètent du risque potentiel des nanomatériaux. Il est difficile d'oublier le scandale sanitaire lié à l'amiante et il est préférable de ne pas reproduire les erreurs du passé. Pour cela, le principe de précaution est appliqué, notamment pour les nanotubes de carbone qui sont souvent comparés aux fibres d'amiante pour souligner leur caractère toxique lorsqu'ils sont inhalés. Les chercheurs du domaine emploient le terme « nanotoxicité » pour désigner la toxicité relative aux nanomatériaux [Anses14]. De nombreuses recherches sont en cours pour déterminer la nanotoxicité de nombreux produits déjà sur le marché et largement utilisés en laboratoire, en usine ou par le consommateur [Wan14, Anses14].

L'évaluation des risques liés à l'exposition aux nanomatériaux surtout dans le domaine professionnel est réalisée et de manière à couvrir l'ensemble du cycle de vie des nanomatériaux, toutes les phases sont étudiées : de la fabrication, en passant par l'usage et l'usure jusqu'à leur fin de vie (élimination ou recyclage). Ainsi dans une démarche de développement durable et pour se prémunir de tout scandale sanitaire ou écologique, les nanomatériaux sont surveillés de près et notamment l'arrêté du 6 août 2012 relatif à la déclaration des substances à l'état nanoparticulaire oblige à compter du 1er janvier 2013, les fabricants, importateurs et distributeurs de substances à l'état nanoparticulaire à déclarer leurs produits. Un site dédié a été ouvert, www.r-nano.fr, pour réaliser cette déclaration. La déclaration est obligatoire lorsqu'au moins 100 grammes de substance à l'état nanoparticulaire ont été produits, distribués ou importés sur le territoire. Réalisée par les fabricants, les distributeurs et les importateurs, elle doit être complétée annuellement. L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) est chargée de la gestion des déclarations et des données.

La toxicité et l'écotoxicité des nanomatériaux sont de plus en plus investiguées comme il a été montré dans le rapport de l'Anses en 2014 [Anses14]. Il est généralement admis que les nanomatériaux présentent au moins la même toxicité, voire sont plus dangereux que leurs matériaux parents éventuels. Les propriétés physico-chimiques pertinentes des nano-objets nécessaires à une évaluation des risques sont :

- tailles des particules / distribution granulométrique ;
- état d'agrégation / agglomération ;
- morphologie ;
- surface spécifique ;
- composition chimique, pureté avec le taux d'impureté ;
- chimie de surface ;
- charge superficielle ;
- solubilité et dispersibilité.

On compte trois voies potentielles de pénétration des nanomatériaux chez l'homme. D'une part, l'inhalation qui est la voie principale pour l'opérateur sur son poste de travail. D'autre part, l'ingestion qui est la voie prédominante pour la population générale. Et enfin, le contact cutané.

Les études visant à définir la bio-distribution et la toxicité des nanomatériaux et l'identification des paramètres physico-chimiques se sont multipliées au cours de ces dernières années. Il a été montré que la persistance des nanomatériaux dans l'organisme peut varier en fonction des propriétés physico-chimiques pouvant influencer le contrôle du passage des barrières physiologiques. Les nanomatériaux peuvent être absorbés par l'organisme et migrer vers d'autres organes (translocation), induisant un risque systémique potentiel (affectant tous les éléments d'un même organe). Le passage des nanomatériaux à travers certaines barrières biologiques a été vérifié (barrière alvéolo-capillaire par exemple) ; d'autres doivent être confirmés (passage à travers les barrières placentaires (TiO₂), hémato-testiculaires et hémato-encéphaliques). Des études complémentaires sont nécessaires [Anses14].

Selon plusieurs études répertoriées par l'Anses [Anses14], des effets génotoxiques de plusieurs nanomatériaux ont été mis en évidence in vitro (nanotubes de carbone, ZnO) et in vivo (nanotubes de carbone, TiO₂) via l'interaction des nanomatériaux avec l'ADN par exemple ; ou via la production de radicaux libres résultant ou non d'un processus inflammatoire. Des effets cancérigènes ont été mis en évidence chez l'animal exposé à certains nanomatériaux (nanotubes de carbone, Co, Ni). Etant données leur structure et leurs propriétés uniques, les nanomatériaux peuvent potentiellement interagir spécifiquement avec le système immunitaire et être capables de modifier les réponses immunes.

Aujourd'hui, parmi l'ensemble des études disponibles, les effets toxiques mis en évidence justifient la réalisation d'études plus approfondies ; cependant, plusieurs sont critiquables en raison [Anses14] :

- des niveaux de doses élevés,
- des modes d'administration des nanomatériaux peu réalistes par rapport à l'exposition humaine,
- des modèles cellulaires utilisés parfois peu pertinents.

Les nanotechnologies représentent non seulement un enjeu politique de compétitivité à l'échelle internationale dans le cadre de programmes européens de recherche et d'innovation, et elles ont aussi un enjeu financier car elles représentent une part significative dans le marché mondial. Par ailleurs, les enjeux sanitaires et environnementaux sont bien identifiés et de sérieuses inquiétudes quant à leurs risques potentiels sont soulevées. Toute cette effervescence autour des nanomatériaux se concrétise par des rencontres internationales (telles que Nanosafe, chaque deux ans depuis 2008) à l'occasion desquelles de nombreux acteurs (chercheurs, industriels, organismes liés aux risques sanitaires et environnementaux) se réunissent pour débattre des enjeux des nanomatériaux : leurs risques et leurs développements. Ci-après, des exemples d'applications des nanomatériaux sont présentés.

1.1.3. Applications des nanomatériaux

Ces matériaux ont des propriétés remarquables qui leur confèrent d'innombrables possibilités d'innovations et d'applications. L'essor des nanotechnologies est considérable. Les chiffres parlent d'eux-mêmes : de 250 à 2500 milliards de dollars, c'est l'accroissement prédit de la valeur du marché des nanotechnologies en près de dix ans (de 2008 à 2016) et d'ici 2020 il s'agirait de 3000 milliards de dollars [Sav14].

Les nanotechnologies sont donc là pour améliorer le quotidien et elles sont promesses de progrès déjà constatés et d'autres à venir. Par exemple, dans le secteur de la santé, les nano-vecteurs de médicaments pour délivrer les principes actifs de manière plus ciblée et plus efficace ou encore la miniaturisation des transistors en nanoélectronique qui permet de concevoir des ordinateurs toujours plus puissants. Les scientifiques rivalisent d'ingéniosité pour trouver aux nanomatériaux des applications innovantes. D'ailleurs, on compte plus de deux millions d'articles scientifiques publiés à ce sujet et l'engouement n'est pas près de se réfréner [Man12].

Le marché des produits utilisant des nanomatériaux connaît une croissance remarquable et mondiale. Ces produits qu'il est difficile de répertorier concernent plusieurs secteurs d'activités mais les chiffres sont certainement en dessous de la réalité tant les fabricants ne précisent pas automatiquement la présence de nanomatériaux dans leurs produits. Ci-après les chiffres 2011 des produits commercialisés connus pour contenir des nanomatériaux [Sav14] : alimentation, santé & forme (738 produits), maison & jardin (209 produits), transports (126 produits), électroniques & ordinateurs (59 produits), jouets & accessoires pour enfants (30 produits).

Les nanotechnologies tiennent donc leur promesse de progrès annoncé il y a plusieurs années et elles n'ont pas fini de faire preuve d'innovation. D'ailleurs dans son programme Horizon 2020 de recherche et d'innovation, l'Union Européenne accorde aux nanotechnologies une place toute particulière dans le but d'assurer une compétitivité internationale.

Le paragraphe ci-dessous donne un rapide état de l'art concernant les innovations apportées par les nanomatériaux.

Par secteur d'activité, il est intéressant de voir comment les nanomatériaux se sont installés dans notre quotidien [Leb14] :

- en informatique et électronique : systèmes silicium/nanotubes de carbone pour les processeurs, nano-argent comme agent antibactérien pour les claviers et les souris d'ordinateur ;
- en médecine : transport ciblé de substances actives (vectorisation), imagerie médicale, table d'opération antibactérienne ;
- dans le secteur des cosmétiques et produits d'hygiène : crèmes solaires à filtre anti-ultraviolet, dentifrice contenant des nanoparticules de dioxyde de silicium abrasives, sèche-cheveux ou sparadrap contenant du nano-argent comme agent antibactérien ;
- dans l'alimentation : les nanoparticules de dioxyde de silicium utilisées comme anti-mottant par exemple dans le sel de cuisine, les emballages dits « intelligents » ;

- dans les bâtiments et travaux publics : peintures et lasures, vitres autonettoyantes ;
- dans les sports et loisirs : raquettes de tennis contenant des nanotubes de carbone pour la résistance mécanique, peluches contenant du nano-argent comme agent antibactérien ;
- dans le secteur de la sécurité et de la défense explosifs, revêtements spécifiques d'objets, etc.).

Ainsi, les propriétés des nano-objets sont très nombreuses. Citons, par exemple quelques nanomatériaux connus pour leur application :

- Le nano-argent, qui se présente sous forme de particules nanométriques d'argent métallique, est un puissant anti-oxydant utilisé pour des applications antibactériennes en milieu hospitalier ;
- Le nano-TiO₂ (oxyde de titane) qui est un puissant filtre anti-UV pour protection solaire ;
- Les nano-argiles (argiles nanométriques naturelles ou organomodifiées introduites dans des matrices polymères) qui sont des constituants de systèmes retardateurs de flamme pour des applications en câblerie pour la sécurité incendie ;
- Les nanotubes de carbone aux propriétés mécaniques remarquables qui améliorent la légèreté et la résistance des équipements sportifs ;
- Les nano-sphères de silice aux propriétés hydrophobes et mécaniques qui améliorent la longévité des revêtements de surface.

Toutes ces propriétés proviennent des caractéristiques intrinsèques des nanomatériaux :

- Plus de 50% des atomes sont en surface (donc moins liés que les atomes de cœur) ;
- La structure des nanomatériaux est quasi-parfaite (pas de défauts initiateurs de rupture par exemple) ;
- La courbure des interfaces est extrêmement forte (d'où une très forte activité chimique par exemple) ;
- Les propriétés des surfaces deviennent prépondérantes par rapport au cœur (énergie de surface, propriétés électroniques, optiques etc...) ;
- Les nanoparticules sont le siège de phénomènes de confinement (quantique, de phonons, de plasmons etc...).

Parmi les produits intégrant des nanomatériaux, les hommes de l'art distinguent les produits dits « historiques » des produits dits « émergents ». Les nanomatériaux dits historiques sont des nanomatériaux utilisés dans des produits commercialisés depuis plusieurs dizaines d'années, principalement du noir de carbone, ou encore de la nano-silice. Les nanomatériaux dits émergents (ou parfois innovants) sont utilisés actuellement à un stade de pré-industrialisation les nanotubes et les nanofibres (par exemple les nanotubes de carbone).

Ces nanomatériaux sont notamment incorporés dans des matrices polymères pour en faire des nanocomposites aux propriétés améliorées. Un nanocomposite est alors un matériau

nanostructuré contenant des nano-objets (ou nanomatériaux) comme nous allons le voir ci-après.

1.2. Les nanocomposites et leurs structures

Un matériau composite est défini comme un assemblage d'au moins deux composants non miscibles ayant une forte capacité d'adhésion. Un nanocomposite est alors un composite dont l'un des composants est un nano-objet.

Un nanocomposite peut donc être défini comme un matériau biphasé : la matrice peut être métallique, céramique ou polymère et la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. Nous allons nous intéresser aux nanocomposites à matrice polymère dans laquelle sont incorporés des nano-objets afin d'améliorer les propriétés initiales de la matrice polymère.

1.2.1. Les différents types de nanocomposites

Dès 1961 il a été mis en évidence par Blumstein la pertinence d'incorporer des nano-objets d'argile (nano-argiles de type montmorillonite) dans les polymères vinyliés ; et des chercheurs de Toyota ont notamment commencé dès les années 90 à s'intéresser aux applications industrielles des nano-argiles dans les nanocomposites, comme le rapporte Gilman [Gil99]. C'est ainsi qu'apparaît un engouement fort pour ces matériaux nanostructurés du fait des propriétés fonctionnelles remarquables qu'ils présentent, tels que les propriétés mécaniques de renforcement, les propriétés barrière de perméabilité aux gaz et aux solvants, les propriétés de stabilité thermique, de retardateurs de flammes et les propriétés électromagnétiques. En effet, un nanocomposite possède des propriétés que ses composants seuls ne possèdent pas. Citons par exemple, la propriété barrière : certains nanocomposites peuvent faire barrière aux gaz ou encore à l'eau relativement au polymère vierge. Grâce à un phénomène de tortuosité, les nano-objets dispersés dans le matériau contraignent les gaz (ou les liquides) à les contourner : le matériau est alors significativement moins perméable vu le chemin tortueux à parcourir pour le traverser. Ainsi l'introduction de charges lamellaires nanométriques permet l'augmentation de la tortuosité et procure au matériau une propriété barrière [Lop12, Mar11, Pav08, Pic07, Ale00, Gia96].

Il existe une grande variété de nanocomposites à matrice polymère. En effet, il est possible de faire varier la nature de la matrice, la nature de la charge (nano-objet) ainsi que le taux d'incorporation ; et même de modifier les interfaces matrice/nano-objets par greffage ou échange cationique. Les combinaisons possibles de matrice/nano-objet sont donc très nombreuses mais au vu des contraintes techniques liées au procédé ou des contraintes d'hygiène et de sécurité, elles sont tout de même limitées dans leurs développements et applications.

Les principaux fournisseurs de nano-objets et de nanocomposites sont les suivants :

- Pour les nano-argiles (naturelles et/ou organomodifiées) : Southern Clay Products, Rockwood et Laviosa ;
- Pour les nanocomposites incorporant des nano-argiles : Bayer AG, Clariant, Honeywell, ou encore Nanocor ; avec des produits tels que Durethan® (Bayer AG),

Imperm® (Nanocor), Aegis® NC et Aegis® OX (Honeywell), ou encore Nanoblend™ 1001 et Nanomer 1-I.44P (Nanocor) ;

- Les nanosilices et autres nano-oxydes : Evonik Aerosil®, Cabot, Elkem, Rhodia ;
- Le nano-argent : US Research Nanomaterials et ABC Nanotech. ;
- Enfin, les nanotubes de carbone et nanocomposites incorporant des nanotubes de carbone : Bayer, SouthWest NanoTechnologies, Arkema, Nanocyl, ou encore GE Plastics.

1.2.1.1. Les matrices polymères

Les polymères sont des matériaux constitués de molécules de grande dimension appelées macromolécules qui sont construites par la répétition d'un ou plusieurs motifs $-[M]_n$. Un polymère peut-être organique ou inorganique, thermoplastique, élastomère ou thermodurcissable.

Un thermoplastique est constitué de macromolécules linéaires ou branchées qui ne sont liées entre elles que par des liaisons faibles (quelques kJ/mole) de type Van der Waals ou hydrogène. Les liaisons intramoléculaires sont covalentes (fortes de quelques centaines de kJ/mole).

Ainsi, une élévation de température affecte les liaisons intermoléculaires entraînant des mouvements des longues chaînes moléculaires. Le passage du matériau de l'état solide à l'état liquide visqueux s'effectue donc lorsque l'agitation thermique rompt les liaisons faibles (liaisons physiques, par exemple interactions moléculaires de faible (van der Waals) ou de moyenne énergie (liaisons hydrogène)) entre deux segments macromoléculaires contigus sans affecter les liaisons covalentes.

Le Tableau I.1 présente des exemples de thermoplastiques et d'élastomères correspondant aux matrices polymères étudiés dans cette thèse.

Tableau I.1 : Présentation des trois matrices polymères étudiés

Polymère	Nom	Type	Formule chimique	Température de fusion (°C)
PA6	Polyamide 6 ou polycaprolactame ou Nylon 6	Thermoplastique organique		~ 215
EVA	Ethylène acétate de vinyle (de l'anglais Ethylene-vinyl acetate)	Thermoplastique organique		~ 75
PDMS	Poly-diméthyl-siloxane	Elastomère hybride organique/Inorganique		~ 230

Les polyamides (PA) sont des thermoplastiques amorphes ou semi-cristallins pouvant être classés selon leur structure : les aliphatiques, semi-aromatiques ou aromatiques. On les utilise dans des domaines très variés (textile, plastiques techniques, fils industriels, ...) et pour de

nombreuses applications (habillement, automobile, bouteilles, cordes...). Dès les années 1970, les premières études d'incorporation de nano-objets lamellaires dans le PA ont débuté [Mat07, Gué94]. Un polyamide est un polymère contenant des fonctions amides -CO-NH- résultant d'une réaction de polycondensation entre les fonctions acide carboxylique et amine. Le PA6 présente un motif de répétition avec une partie apolaire constituée par une chaîne hydrocarbonée associée à un groupement amide polaire, lui-même pouvant être associé à d'autres groupements amide de chaînes voisines de polymères par formation de liaisons hydrogène. Notons que l'énergie de cohésion des polyamides est donc plus élevée que celle d'autres polymères comme le polystyrène (PS) ou encore le polyéthylène (PE). Ceci confère des propriétés particulières aux polyamides : résistance aux solvants et aux huiles, tenue en fatigue, résistance au choc, à l'abrasion [Gué94].

L'EVA (poly(éthylène-acétate de vinyle)) est un thermoplastique, présentant un caractère élastomère, issu de la copolymérisation de l'éthylène avec l'acétate de vinyle. Produit dès les années 50, il trouve son application dans des secteurs d'activités comme les emballages, le médical, la câblerie ou encore l'automobile. Il est utilisé pour la fabrication de certaines colles, de gants, de films étirables... Il a la capacité de conserver son caractère élastomère même à très haut taux d'incorporation.

Les silicones ou encore appelés polysiloxanes sont des élastomères caractérisés par la présence de la liaison Si-O (silicium-oxygène) dans le squelette et de la liaison Si-C (silicium-carbone) en groupe pendant. Le PDMS (poly-diméthyl-siloxane) est le plus répandu. Le caractère semi-inorganique du squelette siloxane ainsi que la légère polarité de la liaison Si-O confèrent au silicone des caractéristiques particulières : facilité de mise en œuvre ; énergie de liaison plus forte que celle des liaisons rencontrées dans les autres polymères (liaison Si-O : 439 kJ/mol) ; isolation électrique ; grande flexibilité et mobilité de la chaîne polymère ; bonnes propriétés de surface ; caractère hydrophobe et lipophile ; bonne tenue au feu sans dégagement de fumées toxiques ; faible tension superficielle impliquant des propriétés lubrifiantes et adoucissantes ; grande innocuité par leur inertie chimique (d'où leurs applications en médecine et en pharmacie). L'inconvénient majeur des silicones est que, sans ajouts de renforts, ils présentent des propriétés mécaniques médiocres et aucune propriété élastomérique.

1.2.1.2. Les charges nanométriques

Les nano-objets incorporés dans les nanocomposites (ou charges nanométriques) peuvent être très variés [Glo07, Mat07, Roe12]. On peut les classer :

- selon leur nature chimique ou cristallographique :
 - oxydes ou hydroxydes synthétiques : silice, oxyde de cérium, oxyde de titane, alumine,
 - phyllosilicates : montmorillonite, sépiolite, halloysite, ...
 - métaux : or, fer, cobalt, argent, platine, ...
 - matériaux carbonés : nanotubes de carbone, noirs de carbone, fullerène, graphène...

- selon leur géométrie ou leur facteur de forme : le facteur de forme est le rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre. Ainsi, on distingue les nanocomposites à renforts lamellaires, fibrillaires, tubulaires, et sphériques :
 - objets à 3 dimensions nanométriques : nanoparticules sphériques (silice) ou possédant une structure cage (silsesquioxane), les nanoparticules métalliques (Ag, Au), les fullerènes (C₆₀) ;
 - objets à 2 dimensions nanométriques : nanotubes et nanofibres (cellulose, sépiolite) ayant un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100 ;
 - objets à 1 dimension nanométrique : plaques/lamelles/feuillet (montmorillonite) ; ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme dans les deux autres dimensions d'au moins 25.

Dans le cas des nano-objets lamellaires, les nanocomposites peuvent être constitués d'une dispersion de plaquettes ou lamelles de phyllosilicates (exemple : montmorillonite) dans une matrice polymère. Ces nano-objets lamellaires sont dits « mille feuilles » car constitués d'un ensemble de feuillet. Les dimensions des feuillet individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur, de plusieurs dizaines de nanomètres en largeur, et de plusieurs dizaines de nanomètres à quelques micromètres en longueur. Leur surface spécifique est très élevée (de 100 à 1 000 m².g⁻¹) et il en est de même pour le facteur de forme (longueur/épaisseur > 100). D'autres nano-objets tels que les phosphates de zirconium présentent une structure similaire.

Les nano-argiles (argiles nanostructurées) sont des nano-objets dont la particularité est d'être incorporés soit après purification mais sans avoir subi de modifications (on parle alors de nano-argiles naturelles), soit après modifications de type organique (on les appelle alors nano-argiles organo-modifiées).

Les nano-argiles sont de très petits cristaux silicates réfractaires. Leur structure est une superposition de feuillet composés de (comme illustré Figure I.2) :

- couches tétraédriques : tétraèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de silicium au centre ;
- couches octaédriques : octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome d'aluminium au centre.

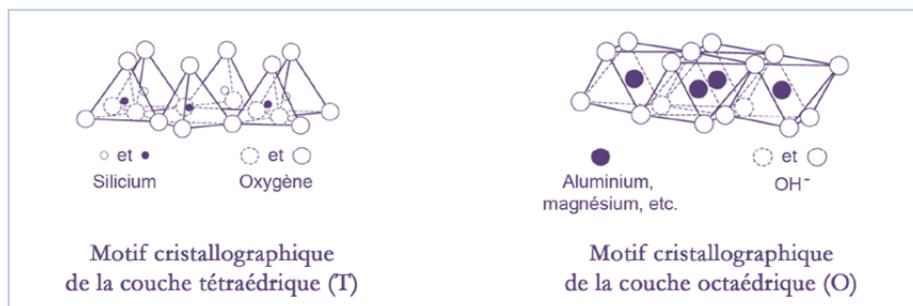


Figure I.2 : Motifs cristallographiques des argiles lamellaires [Gri53]

Il existe trois groupes structuraux des phyllosilicates [Glo07, Mat07, Ale00], on peut citer :

- les kaolinites (structure 1 :1) : les argiles kaoliniques sont de composition variable avec la kaolinite $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ pour phase dominante ;
- les smectites (structure 2 :1) : ces argiles sont privilégiées pour les nanocomposites, dont particulièrement la montmorillonite, pour leur faible taille et leur bonne capacité d'échange avec les molécules organiques ;
- les chlorites (structure en couches 2 :1) : les feuillets sont constitués de trois couches dont l'épaisseur varie avec l'hydratation comme pour la saponite.

Le Tableau I.2 présente trois exemples de silicates utilisés pour les formulations des nanocomposites étudiés dans ce travail de thèse.

Tableau I.2 : Les phyllosilicates étudiés dans ce travail de thèse

Phyllosilicates	Formule chimique	Classe	Géométrie	Température de fusion (°C)
Montmorillonite	$[(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O]$	2 :1 Smectite	Nano-feuillets	1800
Halloysite	$[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$	1 :1 Sous-groupe kaolinite	Nanotubes	1750
Sépiolite	$[Mg_4Si_6O_{15}(OH)_26H_2O]$	2 :1 Feuillets inversés en rubans	Nanofibres	1550

La montmorillonite (MMT) présente à l'état naturel des feuillets composés d'une couche d'octaèdre $[AlO_6]^{9-}$ (la couche octaédrique) entre deux couches de tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ (les couches tétraédriques). Les feuillets de MMT possèdent une structure épaisse d'environ 1 nm et de longueur variable de 0,1 μm à 500 nm ce qui leur confère un facteur de forme (longueur/épaisseur) très élevé. Les feuillets sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire d , régie par les forces de Van der Waals. Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante (700 m^2/g). La MMT peut être organomodifiée (notée O-MMT) de manière à améliorer son état de dispersion dans la matrice pouvant aller jusqu'à l'exfoliation ou l'intercalation de chaînes polymères comme expliqué ci-après (1.2.2).

L'halloysite est un phyllosilicate de formule chimique : $[Al_2Si_2O_5(OH)_4, 2H_2O]$. L'halloysite est la forme hydratée de la kaolinite avec une couche de molécules d'eau entre les couches d'aluminosilicate 1:1. La forme la plus répandue de l'halloysite naturelle est la forme nanométrique tubulaire. Elle se forme dans des conditions géologiques favorables à partir de minéraux argileux et on la retrouve notamment dans des sols d'origine volcanique dans des régions tropicales humides et subtropicales. L'halloysite suscite un engouement pour sa structure tubulaire nanométrique. Elle est l'objet de plusieurs études pour des applications en tant que vecteur de médicaments ou encore en tant que renforts pour nanocomposites, comme le rapportent Liu *et al.* dans son état de l'art des diverses applications de l'halloysite [Liu14].

La sépiolite est un silicate de magnésium hydraté. De formule chimique $[Mg_4Si_6O_{15}(OH)_26H_2O]$, elle est constituée de couches de magnésium octaédriques entre deux couches de silice

tétraédriques 2 :1. Elle se présente naturellement sous forme de nanofibres [Tar08] du fait de lacunes pour certains plans.

Comme nous le verrons plus loin, l'halloysite et la sépiolite sont incorporées le plus souvent à l'état naturel alors que la montmorillonite subit des traitements avant incorporation (O-MMT).

Il est pertinent de s'intéresser aux transitions thermiques de ces minéraux pour connaître leur comportement sous l'effet de hautes températures. Selon la littérature [Che10a, Yua12, Tar08, Xie01], lors de sa calcination, une argile réfractaire naturelle subit des transformations thermiques avant l'étape de fusion. Il se produit donc des changements de structures cristallines et d'état de phase. En général, on dénombre plusieurs étapes de décomposition : déshydratation (perte de l'eau de surface dès 100 °C et de l'eau de structure vers 200 °C), déshydroxylation (perte du groupement OH vers 600 °C), puis désorganisation de la structure et séparation de l'ensemble alumine/silice, formation de nouvelles phases vers 1000 °C et apparition de nanocristaux vers 1400 °C. Cette calcination ne provoque pas tant de changements morphologiques mais plutôt des changements structuraux. La morphologie commence à changer à partir de 1000 °C quand les nano-objets commencent à se déformer et à perdre leur porosité ce qui mène à l'effondrement de la structure et à la fusion.

1.2.2. Les interfaces et interactions charges/matrice

Les caractéristiques géométriques de la charge ont une influence notable sur les propriétés des matériaux polymères ainsi formulés à condition que l'état de dispersion soit satisfaisant. La notion d'interface est donc un facteur important pour la conception de matériaux composites et il est alors essentiel de pouvoir améliorer et optimiser les interactions polymère/nano-objets.

1.2.2.1. Traitement organique des argiles naturelles

Les charges négatives portées par les feuillets doivent être compensées par des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , Ca^{2+} , ...) logés dans l'espace interfoliaire. Ces ions confèrent un caractère hydrophile à la montmorillonite. La présence de ces contre-ions va permettre de modifier les montmorillonites et de les rendre organophiles.

La nature polaire de la surface des argiles naturelles due à la présence de groupes hydroxyles supportés par la couche octaédrique, leur confère un caractère hydrophile défavorable aux interactions avec les chaînes de la plupart des polymères organiques. Pour pallier cela, des organomodifiants polaires ou apolaires en fonction de la nature de la matrice polymère, sont utilisés [Dha05]. Le traitement est réalisé en solution grâce à l'échange des cations compensateurs alcalins ou alcalino-terreux présents dans les galeries interfoliaires de l'argile par les organomodifiants cationiques (molécules organiques). Ce procédé est appelé échange cationique.

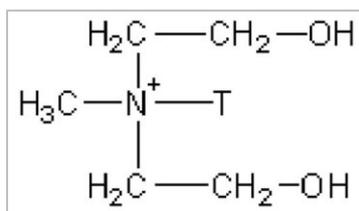


Figure I.3 : Ion ammonium quaternaire utilisé pour modifier la montmorillonite en Cloisite 30B [Gri53]
(T signifie tallow)

Par exemple, la Cloisite 30B est une montmorillonite modifiée avec l'ion ammonium quaternaire méthyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl où la chaîne tallow est composée de 65 % de chaînes en C₁₅, de 30 % de chaînes en C₁₆ et de 5 % de chaînes en C₁₄ (Figure I.3).

De plus, il existe d'autres types de modifiants comme les phosphoniums ou les stilboniums qui accroissent la stabilité thermique [Cal08, Wan03].

1.2.2.2. Etat d'exfoliation et de dispersion

La nanostructuration des nanocomposites varie selon le type de matrices et de charges. Par exemple selon le couple matrice/charge, la structure peut-être intercalée ou exfoliée dans le cas des silicates lamellaires [Hus06].

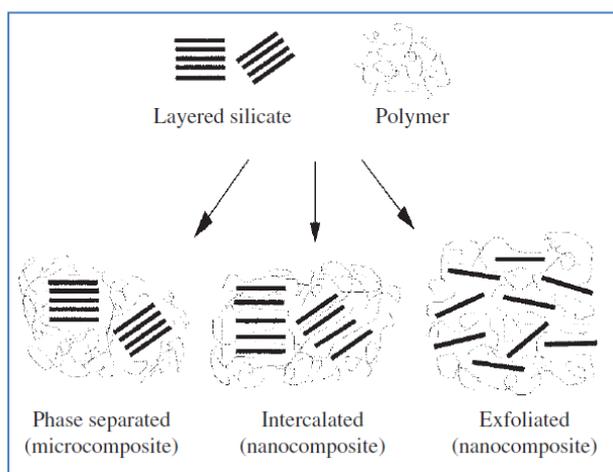


Figure I.4 : Structure non exfoliée, intercalée et exfoliée [D'après Hus06]

Ainsi, suivant l'état d'exfoliation et de dispersion de la charge minérale dans la matrice, on peut distinguer trois types de structures :

- une structure non exfoliée, lorsque les feuillets restent agglomérés sous forme de paquets (ou d'un cristal) : on ne parle alors plus de nanocomposite mais de microcomposite ;
- une structure intercalée, avec des feuillets incomplètement séparés mais dans lesquels des chaînes de polymère peuvent pénétrer ;
- une structure exfoliée (ou délaminée) avec des feuillets individuels bien séparés et correctement dispersés.

Les nanocomposites peuvent présenter la coexistence de structures intercalées et exfoliées.

L'état d'exfoliation (ou d'intercalation) influence les propriétés du matériau. En général, plus l'aire interfaciale entre le polymère et les nano-objets est importante, plus le matériau est performant. Ce sont des considérations thermodynamiques (enthalpie) qui déterminent s'il y a intercalation des chaînes de polymère entre les feuillets des nano-objets [Fer03]. Un bon état d'exfoliation ou d'intercalation aura des conséquences sur l'énergie de liaison entre le polymère et la charge. Ainsi, plus la charge est dispersée dans la matrice, plus l'interface charge/matrice est grande et plus les interactions charge/matrice sont nombreuses. Dans les galeries créées par les structures intercalées, il existe différents types d'interaction entre la matrice et les nano-objets comme illustré Figure I.5.

On peut citer :

- les liaisons hydrogènes (50 kJ/mole) ;
- les liaisons de Van Der Waals (8-31 kJ/mole) ;
- les interactions élastiques et visqueuses.

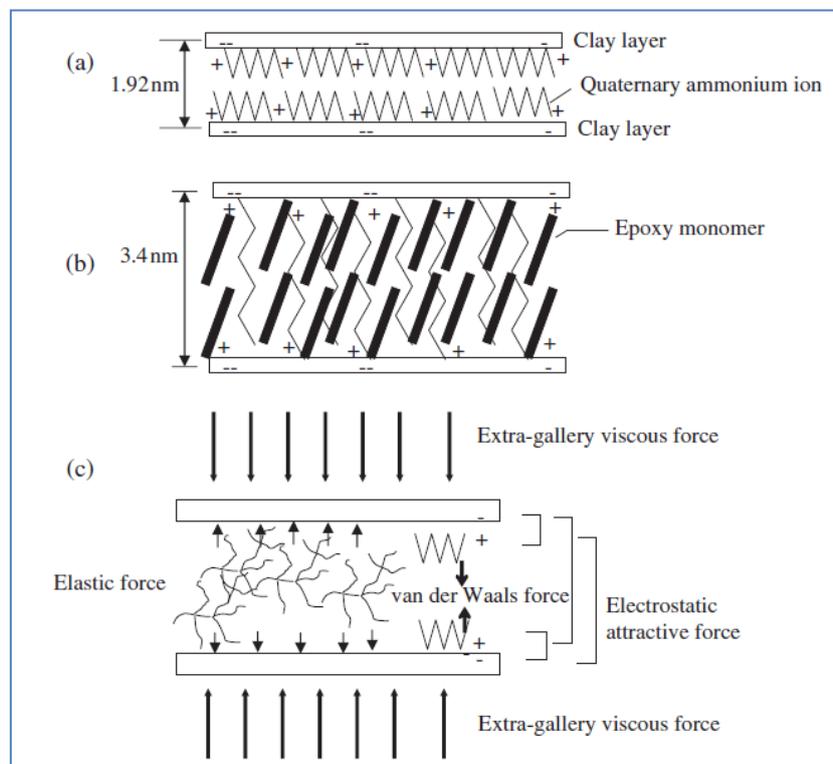


Figure I.5 : Forces mises en jeu dans les galeries d'une nanostructure intercalée [D'après Hus06]

Quand le nano-objet subit des traitements de surface, les interactions entre la matrice et les agents organomodifiants sont à considérer car ils influencent soit positivement soit négativement l'énergie de liaison. Par exemple, dans une matrice polyamide polaire, plus l'agent greffé sera polaire, plus élevée sera l'énergie de liaison charge/matrice [Fer03].

La compatibilité d'un ensemble matrice/charge repose donc sur la cohésion interfaciale charge/matrice qui est d'autant plus élevée que la charge est bien dispersée et que la modification (ou greffage) de la charge augmente l'énergie de liaison [Tan02, Hus06, Fer03].

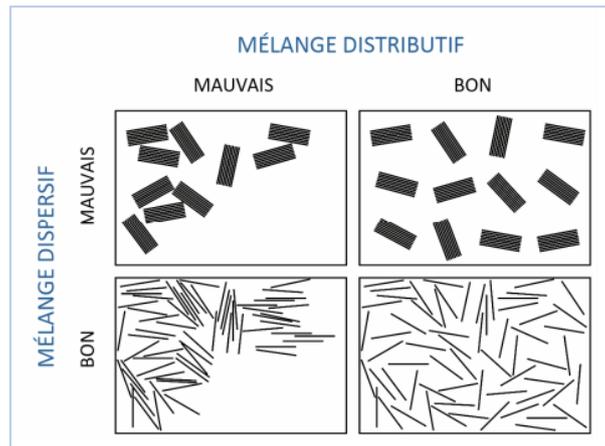


Figure I.6 : Mélanges distributifs ou dispersifs d'argile lamellaire [Man94, d'après Dom12]

Lors du procédé de mélange des charges au sein d'une matrice polymère, il est important de distinguer les différents états de dispersion ou de distribution (Figure I.6). Un mélange distributif fait référence à la répartition spatiale des charges dans la matrice. Un mélange dispersif fait référence à la taille des agrégats de charges. La qualité de dispersion peut être évaluée par analyse d'image de microscopie électronique à transmission, par analyse rhéologique (DMA) et diffraction des rayons X (pour les phyllosilicates) [Man97].

La nanostructuration des charges a en effet une incidence considérable sur les propriétés fonctionnelles des polymères dans lesquels ils sont incorporés, particulièrement [Mar11, Hus06] :

- les propriétés mécaniques (renforcement),
- les propriétés barrière (perméabilité aux gaz et aux solvants par effet de tortuosité),
- les propriétés de stabilité thermique et de réaction au feu (comportement lors de l'exposition à une source de chaleur)
- les propriétés électromagnétiques.

L'état de dispersion et de distribution des nano-objets dans la matrice polymère est un facteur clé pour conférer des propriétés performantes aux nanocomposites. Au travers des procédés de mise en œuvre et de mises en forme, les états de dispersion et de distribution peuvent être maîtrisés.

1.2.3. Les voies de mise en œuvre des nanocomposites

L'incorporation de nano-objets dans une matrice polymère peut s'effectuer selon trois méthodes différentes selon le type de charges et de matrices polymères :

- le mélange en solution (solvent casting) : dans un solvant adapté au polymère, il s'agit de disperser les nanoparticules que l'on veut incorporer dans la matrice puis une évaporation du solvant permet d'obtenir le nanocomposite. Cette méthode est peu répandue au niveau industriel du fait de l'utilisation de solvants qui présentent des désavantages liés au respect de l'environnement ;
- la polymérisation in situ : soit directement dans le monomère à l'état liquide ou bien indirectement à l'aide d'un solvant. Ce procédé consiste à disperser les nano-objets dans les monomères et à réaliser la polymérisation (dans des conditions soit standard

soit adaptées). Cette méthode a l'avantage de produire des nanostructures bien dispersées cependant elle est difficile à mettre en œuvre dans l'industrie néanmoins l'exemple le plus connu d'application à l'échelle industrielle est la réalisation de nanocomposites argile organomodifiée/Polyamide 6 par Toyota [Lop12, Hus06, Gil99] ;

- le mélange à l'état fondu (melt blending ou melt compounding) : cette méthode est très avantageuse du point de vue économique, c'est la plus utilisée pour les polymères thermoplastiques. Le mélange s'effectue dans des extrudeuses ou des mélangeurs internes qui, grâce aux effets de cisaillement imposés à la matière, permettent de faciliter la dispersion des nano-objets. Dans certains cas, il est nécessaire de développer des profils de vis d'extrusion spécifiques pour obtenir des nanostructures intercalées ou exfoliées [Lop12, Mat07]. Les nano-objets incorporés et surtout les organomodifiants doivent présenter une certaine stabilité thermique car ce procédé se réalise à chaud. La plupart des alkylammoniums se décomposent au-delà de 250°C suivant la réaction d'Hoffmann [Rib08] ce qui limite leur utilisation comme organomodifiants dans des polymères techniques.

Prenons l'exemple du cas des polyamides. Les nanocomposites à base de polyamide et de nanoparticules lamellaires phyllosilicates sont de plus en plus développés. Les nano-objets lamellaires les plus utilisées actuellement dans le PA sont les montmorillonites organomodifiées. Les nanocomposites PA à structure exfoliée sont obtenus par différentes méthodes, par exemple :

- par « voie in situ » qui consiste à disperser les charges dans les monomères des PA (caprolactame, acide téréphtalique, métaxylylène diamine...) et à réaliser la polymérisation dans des conditions standards ou adaptées ;
- ou par « voie fondue » qui consiste à disperser mécaniquement les charges avec les polyamides au moyen d'outils tels que des extrudeuses bi-vis.

Les nanoparticules lamellaires phyllosilicates agissent comme agents de germination pour la cristallisation du PA6. De plus, il a été mis en évidence que ces nano-objets peuvent modifier de façon majeure le type de structure cristalline des polyamides, ceci ayant un impact sur les propriétés des matériaux et sur leur mise en œuvre [Glo07, Mat07, Cho01, For03a, Pav08].

Plusieurs phénomènes peuvent limiter la faisabilité de formulations et de mises en œuvre des nanocomposites :

- Certains nano-objets ne sont pas compatibles avec certaines matrices. Cependant ils peuvent subir des traitements de surface ou des modifications qui peuvent les rendre compatibles. Par exemple afin de réaliser une bonne dispersion des nanotubes de carbone, ces derniers subissent, avant d'être incorporés, des modifications de leur chimie de surface via des greffages de groupements chimiques adaptés qui améliorent leur dispersion au sein de la matrice. C'est le cas aussi des argiles organomodifiées pour lesquelles il est possible d'améliorer leur capacité à se disperser dans la matrice polymère en réalisant des échanges cationiques sur ces nano-argiles pour les rendre polaires ou organophiles ;

- Le phénomène d'agrégation des nano-objets peut être un facteur limitant. En effet, plus le taux d'incorporation est important et plus il sera difficile d'obtenir une nanostructure exfoliée ou intercalée dû au trop grand nombre d'entités qui ont tendance à s'agréger. Le taux moyen peut varier entre 1 et 10%, mais avec certaines combinaisons polymères/nano-objets, il est possible d'incorporer plus de nano-objets [Mar11] ;
- La viscosité peut aussi être un facteur limitant. Quand la quantité d'interface argile/polymère est trop importante, un accroissement de viscosité est constaté et il est souvent préjudiciable à la mise en forme du mélange à l'état fondu dans les thermoplastiques. De ce fait, les taux maximums généralement rencontrés sont très rarement supérieurs à 10% en masse du composite ;
- La dégradation thermique de la matrice polymère (coupure de chaînes macromoléculaires) peut se produire quand la quantité de nano-objets est trop importante ou si la chimie de surface des nano-objets peut causer une hydrolyse des chaînes polymères [For03a, For03b]. Certaines précautions sont donc à prendre lors de la mise en œuvre et de la mise en forme de certains nanocomposites de manière à éviter la dégradation de la matrice polymère qui pourrait entraîner des effets antagonistes sur les performances du matériau voulues.

Les nanocomposites sont ainsi élaborés, formulés et développés pour leurs propriétés intéressantes.

1.3. L'élimination des déchets par incinération

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'élimination par incinération. Les définitions liées à l'incinération peuvent différer selon les points de vue (industriels, chercheurs, décideurs publics). L'incinération peut être considérée, notamment, comme un traitement thermique d'élimination des déchets basé sur la combustion avec excès d'air dont le but est de réduire le volume des déchets.

La destruction thermique d'un déchet est obtenue par des réactions d'oxydation entre la matière du déchet et un agent oxydant. Il existe différents types de destruction thermique des déchets. Si les réactions d'oxydation ont lieu à température fixée dans un milieu gazeux, l'agent oxydant étant l'air ou l'oxygène, en général à la pression atmosphérique, on parle alors de combustion ou d'incinération [Ant05].

Ce mode de traitement d'élimination thermique des déchets est complémentaire au recyclage et représente une alternative au stockage des déchets.

Depuis 1995, le parc d'usines d'incinération a fait l'objet d'une profonde mutation. Le nombre d'installations est passé de trois cents unités à cent-vingt-sept¹, dû à des mises aux normes et à des rénovations. La plupart sont des installations récentes capables de traiter des quantités de déchets plus importantes que par le passé et la majorité des incinérateurs de déchets ménagers utilisent des fours à grille.

¹ www.ademe.fr

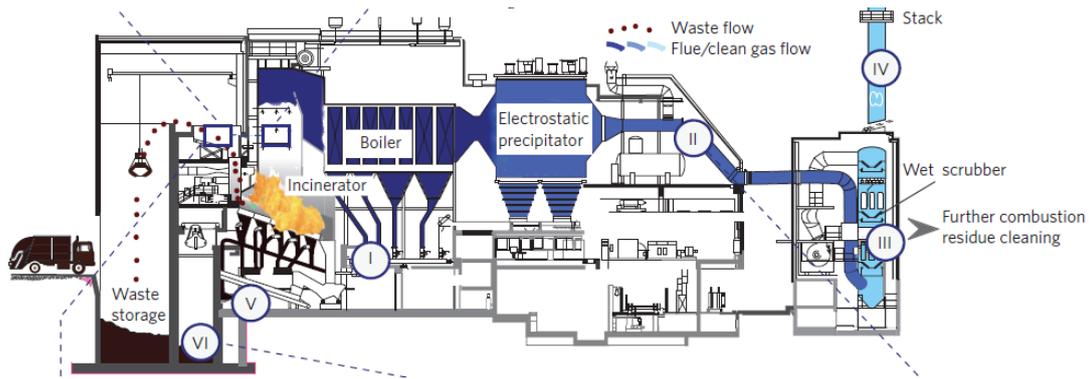


Figure I.7 : Composantes d'une unité d'incinération [D'après Wal12]

Comme l'illustre la Figure I.7 ci-après, dans une unité d'incinération, le four est alimenté en déchets ; puis s'opère la combustion sous atmosphère et température contrôlées dans les chambres de combustion et de post-combustion, c'est-à-dire 850 °C en excès d'oxygène ; la chaleur qui en est issue est valorisée ; les fumées sont traitées et épurées et les résidus d'épuration ainsi que les mâchefers sont évacués et traités à leur tour. On réduit ainsi le volume des déchets tout en produisant de l'énergie et en maîtrisant les effluents générés lors du processus.

L'incinération met en œuvre différents procédés et équipements visant à éliminer et valoriser la matière et l'énergie des déchets, filtrer les fumées et traiter les résidus d'incinération [Ant05] comme nous allons le présenter ci-après.

1.3.1. Technologies de four et de récupération d'énergie

Plusieurs technologies de four sont actuellement utilisées pour l'incinération des déchets solides :

- les fours à grilles : la combustion a lieu sur un support mobile constitué de barreaux en translation ou de rouleaux de rotation (voir Figure I.8). Ce sont les plus répandus ;
- les fours tournants dits oscillants : enceinte cylindrique réfractaire, inclinée légèrement sur l'horizontale, mise en mouvement de rotation lente, ou d'oscillation, pour permettre la mise en mouvement et le brassage des déchets,
- les fours à lit fluidisé : des particules solides sont mises en suspension dans un courant gazeux ascendant, en général l'air de combustion, injecté en partie basse du lit de particules.

Y sont adjointes des installations de co-incinération, dans lesquelles les déchets sont brûlés en présence d'un co-déchet, par exemple boues ou déchets industriels solides utilisés en tant que combustible d'appoint.

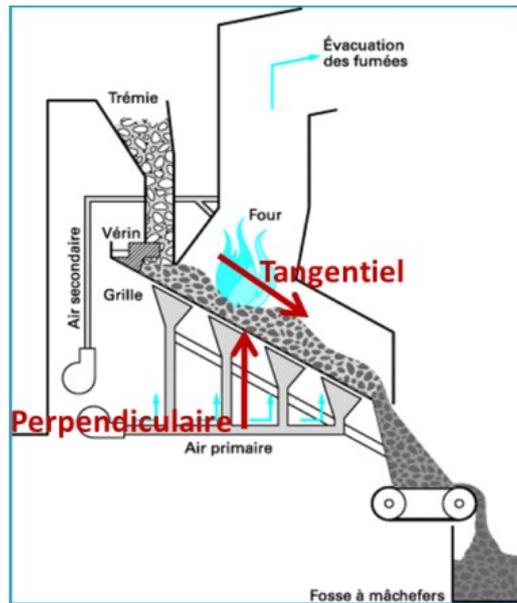


Figure I.8 : Four d'incinération à grilles [D'après Ant05]

Les conditions thermodynamiques dans les fours sont bien définies de manière à opérer une combustion la plus complète possible. Les réactions de combustion nécessitent en général, pour être complètes, un excès d'air par rapport à la demande stœchiométrique en oxygène et ce, particulièrement, pour les solides. Les produits de combustion gazeux (fumées) ou solides (mâchefers, cendres) sont alors incombustibles si les réactions d'oxydation ont été complètes. Dans cet objectif, la combustion à l'air d'un déchet est réalisée dans un four composé de deux chambres thermiques en série : d'abord une chambre primaire de combustion puis une chambre secondaire, destinée à la post-combustion des gaz imbrûlés provenant de la chambre primaire. Température d'incinération, temps de séjour, teneur minimum en oxygène (ou excès d'oxygène), mélange des réactifs : sont les paramètres clés d'une incinération optimale.

Pour réaliser un brûlage de qualité des gaz de combustion : une température minimum de combustion de la phase gaz de 850 °C et un temps de séjour minimum des gaz brûlés de deux secondes après le dernier apport en air d'incinération ont été fixés dans la législation (Directive 2010/75/UE et législation antérieure). La teneur en monoxyde de carbone des gaz brûlés est un indicateur clé de la qualité de la combustion.

L'incinération avec valorisation énergétique consiste à récupérer la chaleur dégagée par la combustion sous forme de vapeur surchauffée dans un ensemble four-chaudière appelé évaporateur ou surchauffeur. Il est composé d'un circuit d'eau en sortie de foyer ou intégré dans celui-ci. Des échanges thermiques radiatifs entre le foyer et les tubes d'eau et/ou convectifs entre les fumées et les tubes d'eau produisent de la vapeur qui est valorisée par trois voies principales :

- alimentation d'un réseau de chauffage : le contenu énergétique de la vapeur produite est transféré à un circuit d'eau surpressée,
- transformation en électricité : la vapeur produite est détendue dans une turbine à vapeur couplée à un alternateur.

Selon le type de déchets, le PCI (qui est le potentiel calorifique inférieur correspondant à la quantité d'énergie récupérable) varie entre 0,5 (pour les déchets dangereux) et 26 GJ/t (pour les combustibles dérivés de déchets) (BREF06, voir annexe G). Il peut varier significativement pendant une journée de fonctionnement, notamment par suite des variations d'humidité dans les unités gérant des ordures ménagères. La combustion des ordures ménagères est complexe du fait de leur forte hétérogénéité (taille et composition : constituées d'une partie organique combustible, d'humidité et d'eau de constitution et d'une partie inerte minérale et incombustible) et de leur faible pouvoir calorifique.

L'énergie produite en 2012 était estimée à environ 1,2 millions de tonnes équivalent pétrole (TEP) dont 3,6 GWh d'électricité et 7,6 GWh de chaleur, en France. Le parc d'incinérateurs français est constitué de 127 installations cumulant une capacité d'incinération de 15,4 millions de tonnes de déchets par an. Plus de 98 % des tonnages de déchets entrant en incinération font l'objet d'une valorisation énergétique, à des niveaux variables cependant².

1.3.2. Emissions polluantes et enjeux environnementaux

Selon l'ADEME³, les risques pour la santé des populations exposées aux émissions atmosphériques des incinérateurs aujourd'hui en fonctionnement sont faibles. Il n'y a pas d'argument solide à ce jour permettant de conclure à un risque accru de cancer, quel qu'en soit le type, pour les résidents à proximité d'un incinérateur, selon les spécialistes, car les autorités veillent au respect des valeurs limites d'émission fixées. Les risques pour l'environnement sont maîtrisés car toutes les émissions des incinérateurs comme les fumées, les mâchefers et les eaux de traitement sont contrôlées et suivies strictement par les autorités.

La nature et la quantité des polluants contenus dans les fumées d'incinération dépendent, entre autres, des composés élémentaires présents dans le déchet. La composition des déchets incinérés est très variable selon l'activité ; elle se compose : d'une part de matière organique (C, H, N, S), d'autre part de matière minérale (métaux, composés réfractaires, oxydes, etc.), et d'eau [LeB14].

En sortie de cheminée d'incinération, les émissions contiennent principalement [BREF06] :

- de la matière particulaire (7 à 165 g/tonne de déchets) [Buo15, Buo09],
- des gaz acides : tels que HCl, HF, SO₂ et NO_x (200 à 2000 g/tonne de déchets),
- des métaux lourds et leurs produits de transformation tels que leurs oxydes et sels,
- des composés carbonés inorganiques et organiques : tels que CO (100 à 125 g/tonne de déchets), le CO₂ (0,7 à 1,7 tonne/tonne de déchets) et les dioxines et furanes.

Les métaux lourds potentiellement toxiques sont : le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le nickel (Ni), l'arsenic (As) et leurs dérivés. Sous l'effet de la température, les métaux lourds contenus dans les déchets se volatilisent. Ils subissent une série de réactions d'oxydation et autres réactions avec le HCl, les SO_x, pour former : des halogénures (chlorures), des oxydes métalliques, des sulfates et sulfures métalliques, des dérivés organiques (produits d'une combustion incomplète). Ces composés peuvent se retrouver dans

² www.ademe.fr L'essentiel de l'incinération, page consultée en août 2015

³ www.ademe.fr

les fumées, sous forme gazeuse ou se condenser par adsorption à la surface des particules en suspension (aérosols formés par composés précurseurs et cendres volantes) ou former des particules par nucléation hétérogène ou homogène.

Les gaz des usines d'incinération de déchets peuvent contenir des traces d'une grande variété de substances organiques aromatiques, y compris : des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le benzène, le toluène et le xylène (BTX) et leurs dérivés halogénés, les dioxines : PCDD (Polychloro-dibenzo-para-dioxines) et les furanes : PCDF (Polychlorodibenzo- furanes).

Les mâchefers, quant à eux, sont les résidus solides incombustibles de l'incinération. Aussi appelés scories, ils se présentent sous la forme d'un magma cendreux grisâtre, friable et hétérogène contenant de nombreux éléments métalliques, des résidus minéraux incombustibles et des imbrûlés. Leur gestion constitue un enjeu considérable.

Quand les fumées sont lavées, cela génère des effluents liquides souillés de polluants ôtés aux fumées. Les eaux d'épuration ont besoin d'être épurées à leur tour ce qui se fait directement sur le site d'incinération où elles sont envoyées en station d'épuration.

Ainsi, au vu de ces émissions polluantes, l'incinération est souvent considérée par le grand public comme un procédé non propre à cause des effluents (liquides et gazeux) qu'elle rejette et des déchets ultimes qu'elle génère (mâchefers) souvent chargés de POPs (Polluants Organiques Persistants). Cependant, des traitements d'épuration spécifiques sont rigoureusement mis en place dans les unités d'incinération de manière à réduire les pollutions générées au cours du procédé d'incinération.

1.3.3. Traitements d'épuration

1.3.3.1. Epuration des fumées

Les procédés d'épuration des fumées sont essentiels dans une unité d'incinération. Avant leur rejet à l'atmosphère, des opérations de dépoussiérage et de neutralisation des fumées sont effectuées [Bic09]. Nous allons, dans ce qui suit, présenter succinctement en quoi consiste la neutralisation et le dépoussiérage.

Trois filières de traitement d'épuration des fumées peuvent être citées : par voie sèche, semi-humide, ou humide. Ces procédés consistent à éliminer ou réduire la teneur en gaz toxiques (du type NO_x, SO_x, dioxines, composés chlorés) d'une part et/ou en particules de combustion, d'autre part.

La neutralisation des gaz repose sur le transfert du polluant de la phase gazeuse vers une phase liquide ou solide. Le transfert est réalisé par adsorption (avec ou sans réaction chimique). Par voie sèche, par exemple, il s'agit d'injecter dans les fumées un réactif (chaux ou bicarbonate de soude), sous forme de solide pulvérulent sec, pour assurer la neutralisation des gaz acides (SO₂, HCl, HF).

Quant au traitement de dépoussiérage, on distingue quatre types de dépoussiéreurs :

- mécaniques : ils utilisent les forces d'inertie et gravitaire pour la séparation gaz/solide,
- humides : appelés laveurs Venturi, ils utilisent une pulvérisation d'eau à co-courant des fumées chargées,
- à couches filtrantes : également désignés par filtre à manche, ils utilisent un média filtrant pour effectuer la séparation solide/gaz,
- électrostatiques ou électro-filtres : ils permettent la séparation gaz/solides par attraction électrostatique des particules chargées par des électrodes émissives puis collectées par des électrodes réceptrices.

La filtration sur média fibreux est très souvent rencontrée dans les filières de traitement de fumées. L'air chargé de particules traverse le medium poreux et les particules sont capturées par le medium tandis que le gaz épuré traverse le medium. L'efficacité globale d'un filtre passe par un minimum pour un diamètre de particules proche de 0,1 µm appelé MPPS (Most Penetrating Particle Size). Ainsi, les particules autour de 100 nm de diamètre représentent un enjeu de filtration.

1.3.3.2. Traitement des mâchefers

Le traitement des résidus d'incinération est une étape importante. En effet, il est nécessaire de stabiliser les résidus ultimes (quand ils sont non conformes) provenant des procédés de traitement thermique des déchets (produits minéraux solides, boues résiduaire toxiques, cendres volantes) afin d'empêcher la lixiviation pouvant provoquer un relargage vers le milieu naturel des polluants contenus dans ces résidus. Une fois stabilisés, ils sont stockés en centre de stockage de déchets ultimes.

Deux techniques de stabilisation sont actuellement disponibles. D'une part, les résidus à stabiliser sont malaxés et incorporés dans une matrice de liants minéraux avec lesquels ils réagissent, puis ils sont conditionnés sous forme de blocs solidifiés. D'autre part, dans le cas de la vitrification, une fusion à 1400-1800 °C des résidus minéraux préalablement introduits dans des poches de fusion, sont chauffés par torche à plasma. Les minéraux fondus sont refroidis, conduisant à la formation d'une matrice vitreuse appelée vitrifiât.

1.3.4. Réglementation liée à l'incinération

Des spécifications liées aux conditions d'exploitation d'unités d'incinération et de co-incinération de déchets sont énoncées dans les documents réglementaires et de référence tels que les Arrêtés Ministériels et Préfectoraux, ou le Document de Référence de la Commission Européenne sur les Meilleures Techniques Disponibles concernant l'Incinération des Déchets (Bref Waste Incineration, 2006 [BREF06] qui est en cours de révision), ou dans des directives européennes (comme la IED 2010/75/UE). Le but de ces critères est d'assurer que les procédés d'incinération sont conçus et exploités de telle manière que les gaz produits soient le plus totalement oxydés et que les polluants organiques soient détruits, afin de réduire les émissions polluantes.

Les seuils d'émission des polluants se sont vus progressivement réduits et la gamme de composés réglementés s'est élargie sur les trente dernières années. La réglementation sur

l'incinération des ordures ménagères s'est ainsi développée progressivement. Les premières restrictions ne sont apparues que bien tard, elles ont d'abord concerné l'émission des poussières en fonction des capacités horaires des fours dans les années 80 [LeB14].

Ainsi, la réglementation évolue au cours du temps, au fur et à mesure que des substances dangereuses sont identifiées. Pour le cas des nanomatériaux, il n'existe aujourd'hui aucune réglementation française ou européenne sur la gestion des déchets contenant des nanomatériaux. Ces déchets sont généralement dirigés [LeB14] :

- en installation de stockage de déchets non dangereux ou ISDND (pour les ordures ménagères classées comme déchets non dangereux),
- en unité d'incinération des ordures ménagères,
- en incinérateur (pour les déchets industriels dangereux).

Une enquête réalisée par l'ORDIMIP [Gar10] sur la collecte, le traitement et l'élimination de déchets contenant des nanomatériaux provenant des industriels et des laboratoires, montre que ces déchets suivent la même procédure que les déchets Cancéreux-Mutagènes-Reprotoxiques, à savoir une élimination vers les filières déchets dangereux (DD) ; néanmoins, ne disposant pas à l'heure actuelle de filière spécifique pour les déchets ménagers contenant des nano-objets, ces derniers sont, pour la plupart, dirigés vers les filières classiques de traitement des ordures ménagères.

L'incinération étant une décomposition thermique, la partie qui suit présente la décomposition thermique des matériaux polymères d'un point de vue physico-chimique.

2. Décomposition thermique des polymères et des nanocomposites

Dans cette partie, nous nous intéressons à la décomposition thermique des matériaux polymères et des nanocomposites en mettant l'accent sur les comportements thermiques spécifiques qu'induisent certains nano-objets incorporés au sein de la matrice polymère.

2.1. Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu

Lors de la décomposition thermique de la matière, différents phénomènes physico-chimiques complexes sont mis en jeu en phase condensée et en phase gazeuse, comme explicité ci-après.

2.1.1. Généralités sur la décomposition thermique, la dégradation thermique et la combustion

2.1.1.1. Définitions

La décomposition thermique des solides est très étudiée dans des sujets aussi variés que les feux accidentels (incendie), ou le chauffage au bois, la conversion énergétique ou encore l'élimination des déchets par incinération. Souvent, le vocabulaire employé peut varier d'un domaine à l'autre et il est difficile de trouver des définitions qui fassent l'unanimité auprès des scientifiques, il est important donc de clarifier ce vocabulaire.

La décomposition thermique décrit le mécanisme de modifications structurales irréversibles du réseau macromoléculaire d'un polymère sous l'effet de la chaleur.

La dégradation thermique, quant à elle, caractérise le processus qui modifie les propriétés physiques, chimiques, thermiques, mécaniques ou électriques d'un polymère sous l'effet de l'élévation de la température. Cette expression sera employée quand il s'agira de décrire des phénomènes de performance des matériaux liés à leur réaction au feu.

Une décomposition thermique peut se produire en présence d'oxygène ou en absence d'oxygène, à basse (vers 500 °C) ou très haute température (au-delà de 800 °C). On parle alors de combustion, de pyrolyse ou encore de gazéification selon les cas. Le terme combustion recouvre l'ensemble des réactions chimiques se produisant au cours de l'oxydation complète ou partielle d'un combustible ou carburant (ici, un polymère et un nanocomposite) par un comburant (oxygène). Il s'agit de réactions exothermiques en général. La combustion est une dégradation thermo-oxydative. La pyrolyse est une décomposition thermochimique irréversible et endothermique du matériau, en absence d'oxygène pendant laquelle il se produit une volatilisation. Les produits engendrés par cette décomposition sont essentiellement gazeux, accompagnés ou non de liquides et solides, suivant la nature du combustible et les conditions dans lesquelles interviennent les phases condensables. Le phénomène de pyrolyse précède nécessairement la combustion de la plupart des composés organiques solides, comme le bois, le charbon et les polymères. Plus on élève la température, plus le dégagement gazeux est important et, si les gaz produits sont combustibles, ils forment avec l'air un mélange qui, toujours dans les limites du domaine d'inflammabilité, est susceptible de s'enflammer. Quand l'oxygène a pu accéder à la surface du matériau (par convection de gaz ou turbulence), on parle alors de combustion. La zone réactionnelle matériau/oxygène est alors appelée zone de combustion. Enfin, la gazéification désigne un processus de transformation thermochimique de la biomasse qui se déroule généralement en quatre étapes élémentaires : une phase de pyrolyse, une phase de combustion, une phase de gazéification proprement dite, étroitement liée à la phase de combustion qui, par des réactions thermochimiques complexes convertit le carbone fixe en un gaz combustible riche en CO et H₂ appelé « gaz de synthèse » ou « syngas » en anglais.

Lorsque la combustion se produit avec une flamme (rayonnement lumineux dû à l'inflammation de gaz de combustion), on parle de combustion vive. Dans le cas contraire, la combustion est dite lente (exemple : lors du stockage de produits combustibles humides ou des composts).

Dans le cadre de ce manuscrit, c'est la combustion de type vive qui est considérée pour l'incinération.

Les conditions nécessaires à la combustion vive :

- présence d'un combustible et d'un comburant ;
- température, en un point au moins du système, supérieure ou égale à la température d'inflammation ;
- concentration des espèces chimiques dans les limites d'inflammabilité.

Quand les solides combustibles sont portés à très haute température, la décomposition thermique des solides se déroule en trois phases :

- la pyrogénéation (smoldering) : dégagement de fumées en phase de cinétique lente (avant apparition d'une flamme) ;
- l'inflammation des vapeurs (flaming) : la température de décomposition à partir de laquelle il y a production de gaz inflammables est atteinte (présence de flamme) ;
- l'incandescence (glowing) : après épuisement des gaz inflammables, accélération de la carbonisation du résidu (après extinction de la flamme).

2.1.1.2. Phénomène global de décomposition thermique

Un objet en matières plastiques soumis à un flux de chaleur, à partir d'une certaine valeur critique de la température surfacique, va subir une dégradation thermique et produit une phase gazeuse inflammable. L'inflammation de cette phase peut être soit spontanée (dûe à l'exothermicité) soit provoquée par une source de chaleur. Ainsi la flamme produit un flux thermique permettant sa propagation en surface [Vov97]. On peut distinguer cinq étapes dans le cas de la décomposition thermique d'un plastique (Figure I.9):

- L'échauffement : le flux de chaleur provoquant cet échauffement est lié majoritairement aux transferts thermiques de type convection et radiation (la conduction étant minoritaire) ;
- La dégradation thermique : on distingue trois types de réaction au cours desquelles sont libérés des produits gazeux et sont produits des résidus solides qui jouent un rôle important dans l'isolation thermique du matériau et dans circulation des gaz. Les trois réactions sont :
 - Réactions de réarrangement : les chaînes macromoléculaires se réarrangent et des groupements chimiques sont éliminés par une réaction dite d'élimination ou de cyclisation ;
 - Réactions de réticulation : des liaisons chimiques se créent entre les chaînes et forment un réseau ponté ;
 - Réactions de ruptures de chaînes par pyrolyse : elles ont lieu de manière statistique ou aléatoire et peuvent pour certains polymères se traduire par une dépolymérisation.
- L'inflammation : au voisinage immédiat du matériau, avec un apport local d'énergie, il se crée une flamme dû à l'inflammation des gaz combustibles libérés à l'étape précédente. Cette inflammation est observée si le mélange des gaz de pyrolyse et de l'air conduit localement à une composition comprise entre les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité,
- Les transferts thermiques : ils sont conductifs, convectifs ou radiatifs et ils conditionnent la vitesse des réactions.

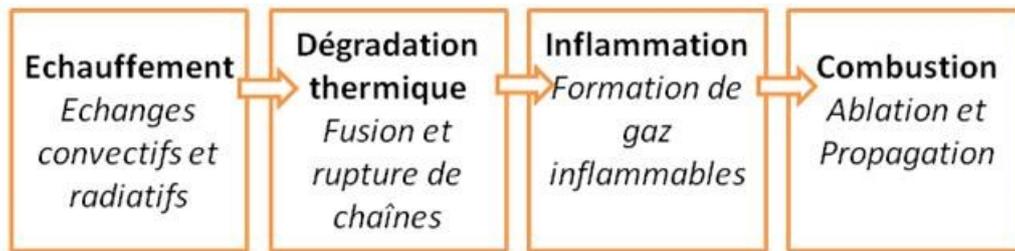


Figure I.9 : Etapes du processus de décomposition thermique d'un polymère thermoplastique semi-cristallin [Vov97]

L'état de division du solide a une très grande influence sur le déroulement de la combustion d'un même matériau. Plus la surface de contact entre le matériau et l'air est importante, plus vive sera la réaction de combustion, pouvant aller, dans le cas de poussières, jusqu'au phénomène de déflagration.

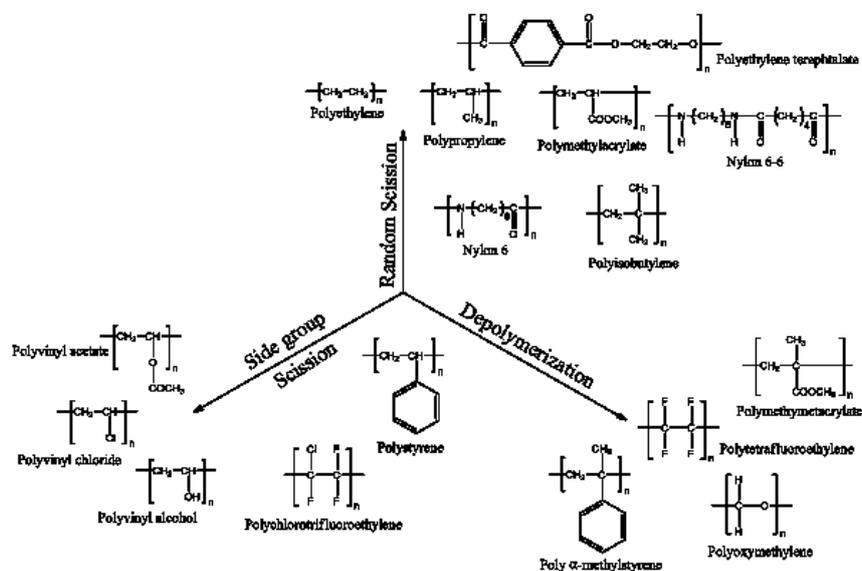


Figure I.10 : Modes de décomposition thermique des polymères [D'après Sta03]

La Figure I.10 [Sta03] synthétise les principaux mécanismes de décomposition thermique des polymères : dépolymérisation (par exemple le PMMA), coupure aléatoire (par exemple : PA6, PE, PP), élimination de groupes pendants (PVC ou PVOH).

Certaines décompositions peuvent concerner la chaîne principale avec des réactions de scission de chaîne (décroissance de masse molaire et formation de composés volatils par coupure aléatoire ou coupure en fin de chaîne) ou des réactions de réticulation pouvant être induites par la présence d'insaturations. D'autres concernent les chaînes pendantes ou substituants soit par cyclisation soit par élimination avec création d'insaturation et émission de volatils.

La dépolymérisation (ou encore appelée réversion monomère) libère le monomère de départ et à partir de certaines températures, des radicaux libres. L'élimination de groupes pendants peut conduire à la formation d'aromatiques tels que le benzène, le toluène ou le styrène. La coupure de chaîne aléatoire peut conduire à la formation d'alcane, d'alcènes et de diènes de petites tailles.

Tableau I.3 : Energies de liaisons dans les polymères

Liaisons	Energie (kJ/mol)	Liaisons	Energie (kJ/mol)
C-C	348	C=O	795
C=C	612	C-N	272
C≡C	836	C≡N	890
C-H	410	N-H	391
C-F	485	P-O	376
C-Cl	327	P=O	460
C-Br	288	O-H	460
C-I	214	Si-O	439
C-O	356	Si-C	312

Un polymère ne suit pas uniquement une voie de décomposition. Le type de décomposition est le plus souvent déterminé par la force des liaisons chimiques des molécules qu'il va falloir rompre lors de la décomposition [Lop14, Bey08]. Par exemple, comme illustré dans le Tableau I.3, il faut apporter plus d'énergie pour rompre la liaison C=O (795 kJ/mol) que la liaison C-O (356 kJ/mol).

Lors de décompositions thermo-oxydantes, l'oxygène a un rôle clé car il intervient dans les processus réactionnels de décomposition. En effet d'après Beyler *et al.* [Bey08], selon la nature du polymère, l'oxygène a une influence différente sur les cinétiques des réactions thermo-oxydatives.

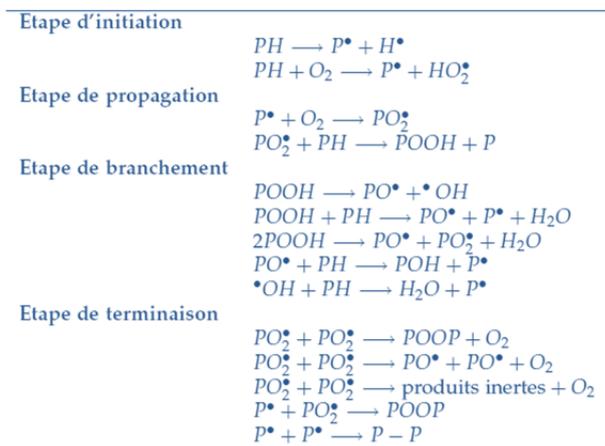


Figure I.11 : Thermo-oxydation des polymères – Réactions en chaîne

Les mécanismes radicalaires en chaîne mis en jeu lors des réactions thermo-oxydatives présentent de multiples et complexes étapes élémentaires mais qui peuvent être résumées par des schémas tels que celui en Figure I.11. Le radical du polymère P^\bullet formé lors de la réaction d'amorçage ou d'initiation réagit avec le dioxygène pour former des radicaux en chaîne PO_2^\bullet qui eux même réagissent avec d'autres radicaux et ainsi de suite au cours d'étape de branchement et de terminaison.

2.1.1.3. Exemple de décomposition thermique des polymères étudiés

Ci-après, nous nous intéressons à la décomposition thermique des trois polymères : polyamide 6, polydiméthylsiloxane (PDMS) et éthylène acétate de vinyle (EVA) qui sont étudiés dans ce manuscrit.

Le mécanisme de dégradation thermique du PA6 se fait selon plusieurs réactions, on peut citer :

- ⇒ hydrolyse de la liaison amide,
- ⇒ coupure homolytique des liaisons C-C, C-N et C-H menant à la cyclisation en caprolactame,
- ⇒ coupure homolytique des liaisons menant à un mélange de gaz légers dont le monoxyde de carbone, de l'ammoniac, des nitriles et des hydrocarbures.

Sous l'effet de la chaleur, le PA6 se décompose principalement en monomères cycliques appelés caprolactames (le caprolactame étant le monomère de départ) [Dav03]. Il s'agit de réactions intramoléculaires et de réactions intermoléculaires en présence de nucléophile (eau) ou en absence de nucléophile. Selon les conditions sous lesquelles s'opère la thermo-oxydation, on distingue plusieurs types de produits (Figure I.12). En absence d'O₂, des coupures homolytiques des liaisons C-N conduisent à des groupements nitriles et des doubles liaisons C=C se forment. En présence d'O₂ des scissions de chaînes et des réticulations se produisent [Gué94]. Deux mécanismes de formation de monomères ont été mis en évidence dans des études au pyrolyseur GC-MS [Leh00] : soit une cyclisation en bout de chaîne, soit une cyclisation en milieu de chaîne.

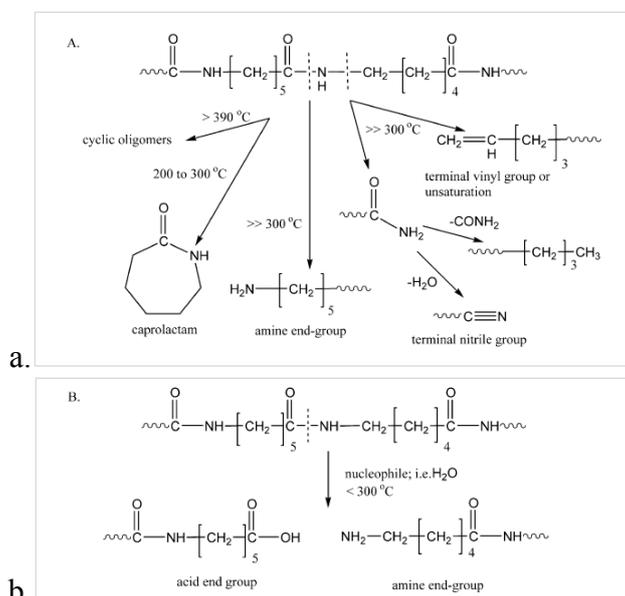


Figure I.12 : Schémas réactionnels de dégradation thermique du PA6 [D'après Dav03]

a. En absence de nucléophiles

b. En présence de nucléophile

Sous l'action d'une augmentation de la température, les silicones se dégradent comme suit :

- ⇒ une dégradation oxydative des liaisons Si—C ;

⇒ et une dépolymérisation (coupure des liaisons Si—O) provoquant une diminution de la longueur des chaînes.

Pour le cas du PDMS, il a été montré qu'il se décompose par coupure de chaînes Si-O conduisant à des oligomères cycliques. Cela se fait par réaction intra ou inter moléculaires [Ham09, Gra78]. On parle aussi de back-biting, c'est à dire que la chaîne se replie sur elle-même et forme des oligomères volatils cycliques (Figure I.13).

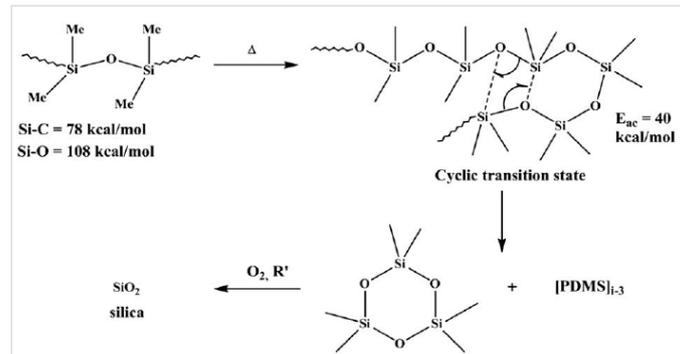


Figure I.13 : Schéma réactionnel de dépolymérisation du PDMS par coupures aléatoires formant des oligomères cycliques [D'après Ham09]

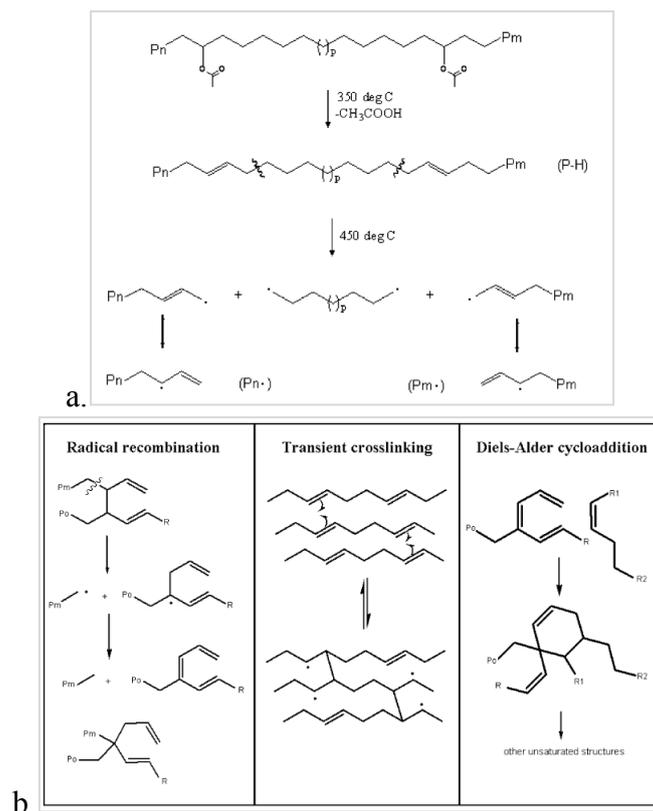


Figure I.14 : Schémas réactionnels de décomposition thermique de l'EVA [D'après Cos05]

a. Par dé-acétylation et b. Par réactions secondaires

Quant à l'EVA, il se décompose comme suit [Hul03, Cos05, Rim08] (Figure I.14) :

- déacétylation : perte du groupement acide acétique par chain-stripping (bêta-élimination),

- formation d'un polyène hautement insaturé,
- dégradation du polyène : coupure de chaînes (inert chain scission)
- Réactions secondaires de Diels Alder qui mènent à des structures réticulées conduisant à des structures charbonnées (char) par décomposition thermique ultérieure [Cos05].

2.1.1.4. *L'incinération des polymères*

L'incinération est considérée comme une décomposition thermique dont les conditions de combustion sont maîtrisées. En effet, l'élimination par incinération repose sur une combustion la plus complète possible de manière à décomposer le plus complètement possible le déchet, afin de le détruire. Dans le but d'assurer les conditions les plus favorables à une oxydation la plus complète du déchet, les incinérateurs sont conçus de sorte à respecter la règle des 4T de l'incinération [Bon99, BREF06, Ant05]. Cette règle « métier » consiste à maîtriser quatre paramètres de dimensionnement et de conduite du procédé d'incinération :

- une température contrôlée et homogène dans la chambre de combustion : généralement 850 °C dans le cas des déchets ménagers et industriels non dangereux,
- un temps de séjour des gaz de combustion supérieur ou égal à 2 s à une température $T \geq 850$ °C dans la chambre de post-combustion,
- une teneur en O₂ en large excès dans les chambres de combustion et de post-combustion,
- une turbulence des gaz dans la chambre de combustion qui contribue au transfert thermique et assure un mélange intime combustible/comburant.

Par ailleurs, l'incinération met en jeu une succession de processus physico-chimiques et thermiques pour le cas des déchets en général et qui s'appliquent aux polymères aussi. Les étapes principales du processus d'incinération dans la chambre de combustion et de post-combustion sont [BREF06] :

- séchage et dégazage : le contenu volatil évolue (par ex. les hydrocarbures et eau) à des températures généralement situées entre 100 et 300 °C. Les processus de séchage et de dégazage n'ont pas besoin d'agents oxydants et dépendent seulement de la chaleur apportée ;
- décomposition thermique des déchets : au cours d'une combustion vive, la matière organique solide est consommée et transférée vers la phase gazeuse ;
- oxydation : les gaz combustibles créés lors des étapes précédentes sont oxydés, selon la méthode d'incinération choisie, à des températures de gaz brûlés généralement entre 800 et 1450 °C.

2.1.2. **Incidence de la présence de nano-objets sur la décomposition thermique des nanocomposites**

Les nanocomposites peuvent présenter une réaction au feu différente de celle de la matrice vierge du fait de l'incorporation de nano-objets. Les modes d'action des nano-objets sont variés. On distingue des actions physiques et des actions chimiques sur la combustion :

- Actions chimiques :
 - En phase gazeuse : inhibition des réactions radicalaires de combustion,
 - En phase solide : formation d'une couche carbonée expansée ou vitreuse,

- Actions physiques :
 - En phase gazeuse :
 - dilution des gaz de combustion due à la présence de gaz inertes tels que H_2O , NH_3 , CO_2 , ...
 - mise en place d'une réaction endothermique (libération d'eau en phase gazeuse, par exemple) qui refroidit le système,
 - En phase solide : un effet barrière aux transferts de matière et aux transferts thermiques due à la présence d'une structure charbonnée (ou char) créant une isolation de la fraction imbrûlée du matériau.

En effet, en fonction des couples nanoparticules/polymères impliqués, les mécanismes suivants, éventuellement simultanés, ont été proposés dans la littérature [Lop14, Mar11, Pav08, Gil01] :

- création d'une couche barrière de diffusion vis-à-vis des volatils combustibles et de l'oxygène par la migration de nanoparticules vers la surface exposée au flux de chaleur,
- modification du mode de dégradation thermique des polymères conduisant par des processus de catalyse hétérogène à la formation d'une structure charbonnée éventuellement expansée (on parle alors d'intumescence) ; celle-ci permet de limiter la température du matériau résiduel, et dans certains cas de dissiper le flux de chaleur incident par ré-émission radiative,
- modification de la diffusivité thermique à l'intérieur du matériau freinant les cinétiques de combustion,
- restriction de la mobilité macromoléculaire et accroissement de la viscosité du polymère limitant l'émission de volatils,
- piégeage de radicaux formés lors de la décomposition thermique.

Dans la suite, quatre cas particuliers de modes d'action de décomposition thermique liés aux nano-objets qui sont étudiés dans ces travaux de thèse sont présentés.

2.1.2.1. Le phénomène d'intumescence

Par définition, l'« intumescence » signifie l'« action par laquelle une chose enfle ». Ce mot est employé pour décrire le comportement d'un matériau polymère ou d'un coating polymère (peinture par exemple) qui forment une structure généralement charbonnée en produisant une expansion quand ils sont portés au-delà d'une certaine température ou bien subissent une irradiation thermique suffisamment intense. Le résultat du processus thermique est la formation d'une mousse expansée qui est souvent une barrière alvéolaire multicellulaire réfractaire isolant le matériau résiduel et parfois une simple enveloppe expansée. La diffusion de l'oxygène vers le matériau et celle des volatils vers la phase gazeuse sont limitées par effet barrière, et comme la structure alvéolaire de la couche expansée possède une faible conductivité thermique, elle limite les transferts thermiques du matériau inflammable vers l'extérieur.

Les formulations intumescents sont composées :

- ⇒ D'un acide jouant le rôle d'agent déshydratant : acide inorganique qui catalyse la cyclisation et la déshydratation d'un donneur de carbone (comme l'ammonium polyphosphate APP ou le polyphosphate de mélamine MPP),
- ⇒ D'un donneur de carbone : composé riche en carbone qui peut former un char (comme le pentaerythritol ou le polyamide 6),
- ⇒ D'un agent spumifique : agent gonflant, généralement azoté libérant une large quantité de gaz non inflammable facilitant l'expansion.

Des nano-objets tel que des nanosphères de silice ou des nano-argiles organomodifiées sont généralement ajoutés à ces formulations pour renforcer l'effet d'intumescence et accroître la cohésion du résidu [Ham09, Geo06].

Lorsque la température augmente, certains matériaux comme les thermoplastiques se mettent à fondre ou à fluer en surface et leur viscosité augmente. Des réactions endothermiques se produisent donnant lieu à une émission de gaz qui sont piégés dans les fluides visqueux en surface. Dans un premier temps, l'agent acide se décompose en un acide minéral, puis celui-ci contribue à la déshydratation de l'agent charbonnant et enfin l'agent gonflant se décompose en gaz. Ainsi une mousse expansée se forme se comportant comme une barrière à tout transfert de chaleur et de matière.

2.1.2.2. Mode d'action par formation de couche barrière

Le cas des nano-argiles organomodifiées et naturelles est présenté ici.

Dans le cas des O-MMT (montmorillonite organo-modifiées), la migration des feuillets d'argile à la surface du matériau lors d'une exposition à la chaleur a été démontrée [Lew06, Kas04a, Lew03, Lew02]. La chimie de surface des argiles évolue sous l'effet de la montée en température car les organomodifiants des argiles se dégradent. Le caractère acide de la surface des argiles conduit ces dernières à promouvoir la formation de char par l'intermédiaire de processus catalytiques.

La Figure I.15 illustre l'ablation, la formation du char et la migration des nano-argiles qui se concentrent en surface, lors de la décomposition thermique du nanocomposite.

Ceci conduit à la formation d'une couche protectrice qui fait écran aux transferts de chaleur et de matière. L'argile étant un matériau réfractaire, la conductivité thermique en est réduite. Cette couche protectrice est d'autant plus efficace quand les nano-objets sont bidimensionnels. Par exemple : des nanofeuillets de montmorillonite seront plus efficaces que des nanotubes d'halloysite pour faire barrière.

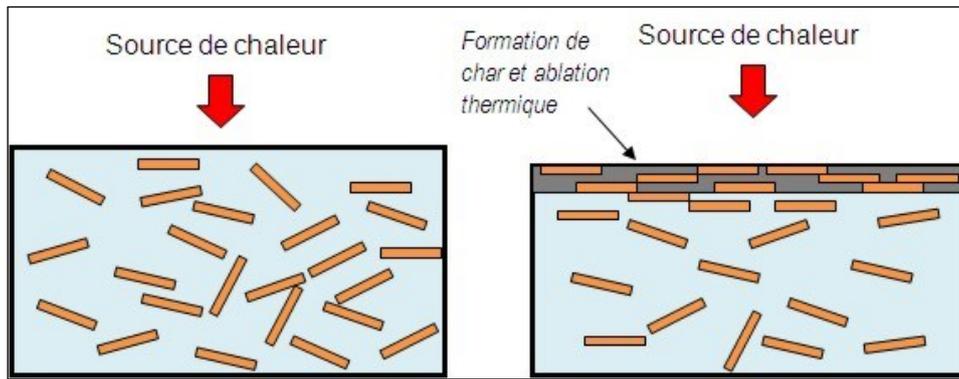


Figure I.15 : Processus de migration des nanoparticules d'argile vers la surface du matériau subissant l'ablation thermique avec formation de char [D'après Lop12]

La migration des nano-objets à la surface est favorisée par le gradient viscosité (induit par le gradient de température) et par le bullage (bubbling) qui a lieu lors de la montée en température [Kas04a, Lew06]. Ce phénomène est bien visible sur les photographies en Figure I.16. Ceci est combiné au fait que les nano-objets deviennent plus hydrophiles et perdent de leur compatibilité avec la matrice polymère ce qui accentue leur liberté de mouvement et donc leur migration [Kas04a].

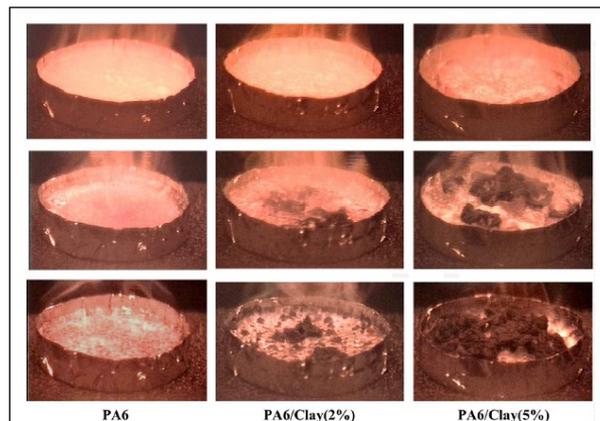


Figure I.16 : Formation de couche protectrice lors d'un essai au cône calorimètre, 50 kW/m² [D'après Kas04]

Le char ainsi constitué est inorganique (feuilletés argileux) à 80% et organique (résidus charbonneux) à 20% [Kas04a].

Cette couche protectrice est d'autant plus efficace quand les nano-objets sont bidimensionnels. Par exemple : des nanofeuilletés de montmorillonite seront plus efficaces que des nanotubes d'halloysite pour faire barrière surtout si leur orientation est bien définie pour constituer une couche protectrice imperméable aux gaz [Mat07, Jan05a].

Marney *et al.* ont montré que les nanotubes d'halloysite (HNTs) ont une influence sur les performances de réaction au feu en développant une barrière thermiquement isolante à la surface du composite au cours de la combustion [Mar08]. Le mécanisme d'inhibition de la combustion des composites comportant ces nanotubes d'HNTs est similaire à celui des composites contenant des O-MMT, mais davantage de HNTs sont nécessaires pour atteindre

des performances similaires ($\geq 15\%$). Ainsi, un taux de 15% en masse de HNTs permet d'atteindre des résultats satisfaisants en réduisant de 50% le pHRR, en atteignant le niveau V-2 en UL-94 et un LOI de 23%.

Par ailleurs, la stabilité thermique et les propriétés de retard au feu des nanocomposites à matrice polypropylène (PP) sont améliorées de manière notable par l'ajout de HNTs [Du06]. L'oxyde de fer dans les HNTs (Fe_2O_3) pourrait agir favorablement sur la réaction au feu, participer à un piégeage des radicaux et ainsi améliorer la stabilité thermique des nanocomposites PP/HNTs, bien que le pourcentage d'oxyde de fer soit relativement faible. Il est suggéré que le piégeage des produits de décomposition dans les lumens (cavité interne des HNTs) serait la raison majeure du retard au feu. Un mécanisme de piégeage des produits de décomposition dans les nanotubes HNTs a été proposé pour expliquer l'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites. Pendant l'étape initiale de dégradation des nanocomposites PP/HNTs, les produits de dégradation du PP seraient piégés par les lumens des nanotubes d'hallyosites, entraînant le retard du transport de matière et accroissant remarquablement la stabilité thermique. Le mécanisme est présenté ci-dessous [Du06].

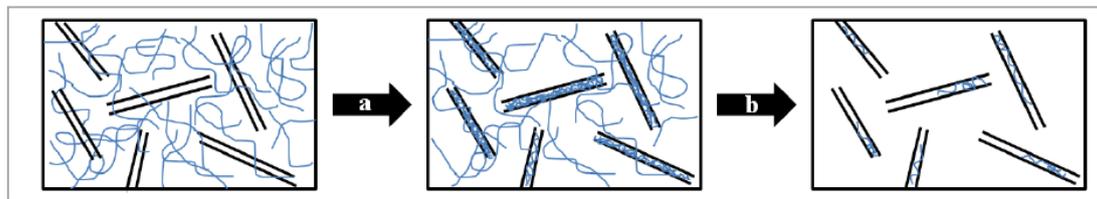


Figure I. 17 : Piégeage de produits de dégradation du PP dans les lumens des HNTs [D'après Du06]

La stabilité thermique et les propriétés de retard au feu peuvent être améliorées quand les HNTs sont modifiés par un organosilane (γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane) car ces HNTs modifiés se dispersent mieux dans la matrice PP que les HNT et ainsi les lumens piègent avec plus d'efficacité les produits de dégradation. La stabilité thermique et l'effet retardateur de flammes des nanotubes HNTs dans le polypropylène sont ainsi dus à la fois aux lumens de la structure tubulaire des HNTs, à l'effet barrière au transport de chaleur et de matière.

Les modes d'action peuvent alors être multiples pour un même cas. En effet, pour le cas des nanotubes de carbone, par exemple, il s'agirait d'un mécanisme par barrière thermique [Pee07, Kas02] et piégeage de radicaux [Pee07]. Ce dernier mode d'action est explicité ci-après.

2.1.2.3. Mode d'action par captures de radicaux libres

La flamme correspond à des réactions d'oxydation des produits combustibles impliquant notamment des espèces radicalaires très réactives (OH° , H° ...). Ainsi, une capture de ces radicaux entraînerait un retard au feu.

Le piégeage des radicaux H° et OH° s'effectue par modification des radicaux libres présents dans la phase gazeuse. Les mécanismes de capture de radicaux libres par les composés halogénés ont été largement étudiés, comme illustré Équation I.1. La capture s'opère

principalement à l'aide de composés halogénés. Les nanotubes de carbone sont d'ailleurs capables, de la même façon, de capturer ces radicaux [Pee07].

- $RX + PH \rightarrow HX + RP$
- $HX + H^\circ \rightarrow H_2 + X^\circ$
- $HX + OH^\circ \rightarrow H_2O + X^\circ$
- $X^\circ + PH \rightarrow H_2O + P^\circ$

Où PH est le polymère,

RX l'ignifugeant halogéné (X halogène, Br ou Cl),

H° et OH° : radicaux très réactifs,

et X° : radicaux peu réactifs.

Équation I.1 : Réaction de capture de radicaux libres

2.1.2.4. Synergie FR/nano-objets

La combinaison de nano-objets avec des retardateurs de flamme (FR) classiques tels que l'ATH (alumine tri-hydratée $Al(OH)_3$ sous forme micronique) vise à développer des synergies pour certaines propriétés de réaction au feu. On parle d'effet de synergie quand une propriété est plus élevée pour un mélange A+B que pour la combinaison linéaire pondérée des valeurs de celle-ci pour A et B purs. Par exemple, plusieurs auteurs [Bey01, Bey05, Hul03, Wit12] ont mis en évidence des effets de synergie sur les propriétés de réaction au feu dans des compositions d'EVA dans lesquelles une fraction minoritaire (de 3 à 5 % sur environ 50 %) de $Al(OH)_3$ (ou de $Mg(OH)_2$) a été remplacée par des montmorillonites organo-modifiées. Il se produit une viscosité accrue limitant les transferts de composés volatils, ainsi que la promotion du charbonnement par des processus catalytiques [Kas08]. De plus, pour renforcer la cohésion du char, des silices peuvent également être incorporées. Il a été montré que l'incorporation d'une fraction de silice en combinaison avec des montmorillonites organo-modifiées et en substitution de l'hydroxyde a permis d'accroître la résistance du char résiduel [Lao06]. Cet effet de synergie a été expliqué par des effets physiques résultant d'un arrangement compact en surface du résidu des deux types de particules de distribution granulométrique différente lors de la combustion du polymère et de son ablation.

2.2. Les produits de la décomposition thermique

Lors de la décomposition thermique des combustibles solides, une partie de la matière peut être convertie sous forme de fumées et l'autre partie résiduelle constitue les résidus de combustion. On considère que les fumées de combustion sont constituées d'une phase gazeuse (gaz condensables et incondensables) et d'une phase particulaire (aérosol de combustion).

Ces produits de décomposition sont de différentes natures selon les conditions opératoires de combustion (combustion complète ou incomplète) et selon la nature des combustibles brûlés, comme nous allons le voir ci-dessous. Etant donné qu'une grande majorité des études disponibles portent sur la décomposition thermique de la biomasse (notamment le bois dans des thématiques de chauffage au bois ou encore d'incendie de forêts), cette partie fait

référence au cas de la biomasse tout en le rapprochant du cas des polymères quand cela est possible et pertinent.

2.2.1. Les résidus de combustion

Lors de la décomposition thermique d'un composé organique, il se produit un dégagement de gaz combustibles en même temps que la formation de résidus de combustion carbonés ou charbonnés. Cette matière solide résiduelle est aussi appelée « char ». Plusieurs études se sont intéressées à la formation de ce char [Lyo98, Put07]. Une couche charbonnée peut se former grâce à une déshydratation du polymère (ou d'un additif présent dans le polymère). Celle-ci résulte de la formation de structures insaturées et polycycliques. Le char peut dans certains cas intervenir comme une couche protectrice faisant barrière aux transferts de chaleur et aux transferts de matière.

Pour les polymères, il a été montré que les ruptures de liaisons chimiques s'opèrent en deux étapes. L'étape de décomposition primaire concerne les fragments de chaîne qui forment des radicaux libres. Dans la phase condensée, des transferts d'hydrogène et des recombinaisons de radicaux libres mènent à la production d'espèces volatiles et de résidu solide charbonné. Ce char ainsi formé pouvant présenter une stabilité limitée en fonction des conditions de combustion (oxygénation, température...), il peut se décomposer dans une seconde étape de déshydrogénation pour produire un nouveau char plus stable ainsi que des gaz de combustion [Lyo98]. On parle alors de char primaire (noté C1) et de char secondaire (noté C2) comme illustré par le mécanisme réactionnel en Figure I.18.

Le premier (C1) est peu stable thermiquement alors que le second (C2) issu de la décomposition du premier peut présenter une stabilité élevée. La formation des chars C1 et C2 est accompagnée de dégagement de gaz volatils : les volatils primaires (notés G1) sont liés à la formation de C1 et les gaz volatils secondaires (notés G2) sont liés à C2.

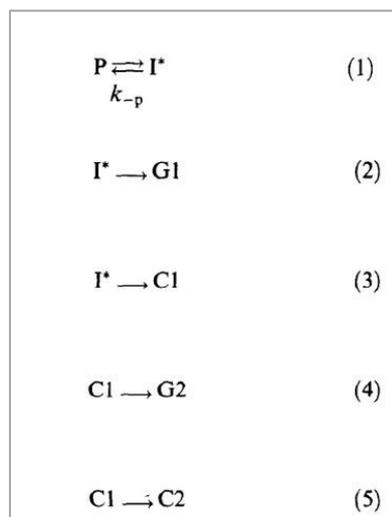


Figure I.18 : Mécanisme réactionnel de formation des gaz volatils et des chars primaires et secondaires [D'après Lyo98]

Dans un premier temps, une thermolyse des chaînes polymères P produisant des radicaux libres I* est observée. C'est la réaction limitante. Les intermédiaires réactionnels I* produits

sont consommés pour produire des gaz primaires G1 et ils interviennent dans la formation du char C1. La décomposition thermique du char primaire C1 en char secondaire C2 et en gaz volatils G2 a une vitesse relativement lente par rapport à la formation de char primaire C1 [Lyo98].

De nombreuses études se concentrent sur la façon d'amplifier le caractère charbonnant d'un matériau pour des applications de retard au feu. La présence de nanoparticules dans des nanocomposites permet de réaliser ce processus. C'est le cas par exemple du PA6 qui charbonne naturellement sous l'effet de la chaleur et qui a fait l'objet de nombreux travaux pour améliorer ce caractère intrinsèque par incorporation de charges nanométriques [Gil98].

Les réactions chimiques qui mènent à la formation du char sont du type réticulation, cyclisation ou condensation de cycles aromatiques. Une réticulation entre deux chaînes polymères adjacentes conduit à des doubles liaisons C=C dans la phase condensée. Cela génère une structure avec un poids moléculaire plus élevé qui est moins facilement volatilisable. Par ailleurs, des cyclisations peuvent aussi se produire conduisant à un char [Bey08]. Des retardateurs de flamme phosphorés sont souvent utilisés comme agents de charbonnement. L'action du polyphosphate d'ammonium en phase condensée se fait par décomposition thermique du dérivé phosphoré en acide phosphorique qui se condense pour donner des composés pyrophosphates avec libération d'eau. Cette eau agit en diluant les gaz inflammables. L'acide phosphorique catalyse la déshydratation des alcools ce qui produit des carbocations conduisant alors à des insaturations (doubles liaisons). Le proton qui intervient dans la réaction de création du carbocation vient de l'acide phosphorique créé par décomposition thermique du composé phosphoré dans la matrice. Ces insaturations favorisent ensuite la formation d'une couche charbonnée [Liu07].

Dans la sécurité incendie, on cherche souvent à développer des matériaux produisant des résidus cohésifs de manière à limiter la propagation du feu. La cohésion de la couche barrière est favorisée par la présence des argiles et pourrait être maximisée par la présence conjointe de ces dernières et des résidus d'oxydes formés par décomposition des hydroxydes et présents en surface du résidu après ablation du polymère. C'est le cas notamment de composition EVA/charges minérales/nanosilice [Lao06].

2.2.2. Les fumées

Les fumées sont constituées de gaz de combustion et sont chargées de particules solides de produits imbrûlés. La composition de la fumée issue de pyrolyse et de combustion des combustibles dépend de la nature des combustibles et des conditions de dégradation et de combustion [Clo06]. Les deux phases seront appelées respectivement gaz de combustion et aérosol de combustion.

2.2.2.1. Les gaz de combustion

La combustion des matériaux combustibles s'effectue en dégageant un certain nombre de gaz qui peuvent avoir des effets toxiques et corrosifs.

Les principaux gaz susceptibles de se dégager et qui posent des problèmes sanitaires ou environnementaux sont [Mai99, Doy03] :

- CO₂ : dioxyde de carbone (ou gaz carbonique), il s'agit d'un produit classique de combustion ;
- CO : oxyde de carbone, sa formation est particulièrement importante lors d'une sous-oxygénation ou combustion incomplète ;
- HCl : gaz chlorhydrique toxique produit par la combustion des PVC (polychlorures de vinyle) ;
- HCN : gaz cyanhydrique produit par la combustion des matériaux azotés (laine, polyamide, polyuréthane, etc.).
- NO_x (NO, NO₂) : les oxydes d'azote sont divers gaz formés par la combustion des composés azotés ou formés à partir de l'azote atmosphérique selon des mécanismes complexes ;
- SO_x : SO₂ est l'anhydride sulfureux toxique, qui s'oxyde ensuite en anhydride sulfurique (SO₃), corrosif, qui, à son tour, au contact de l'air humide, donne de l'acide sulfurique. Il provient essentiellement de combustibles soufrés ;
- Phosgène, ammoniac, styrène, acide acétique gazeux, formol, aldéhydes, etc. ;
- Des composés aliphatiques à chaînes droites et ramifiées qui, dans certaines conditions, donnent naissance à des hydrocarbures cycliques et aromatiques à plusieurs noyaux saturés ou non ;
- Les dioxines : polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) polychlorodibenzofuranes (PCDF) qui sont des composés aromatiques tricycliques chlorés.

Considérons les polyamides. Aux différentes phases de montée en température, les produits gazeux émis sont assez variés : hydrocarbures aliphatiques, composés oxygénés (aldéhydes, cétones), ammoniac, CO, CO₂, cyanure d'hydrogène, et nitriles [Mai99]. Le caprolactame qui est le monomère du PA6, est un produit majeur de décomposition du polymère (plus de 100 mg/g) (comme illustré Figure I.12). Par ailleurs, d'autres espèces sont émises en quantité plus ou moins élevées (entre 0 et 10 mg/g) selon les conditions de combustion (température, oxygénation) [Her01] : différents types de nitriles, de cétones et aromatiques (3-butène-nitrile, pentane-nitrile, hexane-nitrile, heptane-nitrile, cyclopentanone, 2-cyclohexen-1-one, hexanedinitrile, toluène, benzonitrile) lors de la décomposition thermique d'un PA6.

Quant à l'EVA et au PDMS, leurs produits majeurs de dégradations sont le CO, le CO₂, l'acide acétique, des cétones, des aldéhydes, des aromatiques (anthracène, benzène, toluène, naphtalène) [Rim08, Mai99] pour le premier, et pour le second de la silice SiO₂, du CH₄, du CO, du CO₂, des oligomères cycliques, et des oxycarbures de silicium [Ham09, Cam01, Cam02].

Parmi ces produits, il faut distinguer les condensables des incondensables. Les incondensables sont des composés gazeux tels que le CO₂, le CO ou les NO_x dont le point d'ébullition est nettement en dessous de 150 °C, qui est la température à laquelle se trouvent les gaz en sortie des chaudières. Ci-dessous, intéressons-nous aux goudrons qui, eux par contre, sont des condensables.

Les goudrons (ou "tars" en anglais) désignent de manière générale, un mélange complexe d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques d'un à plusieurs cycles pouvant contenir ou non

un hétéroatome. Cependant, il est difficile de trouver une définition des goudrons qui soit adoptée unanimement par l'ensemble des scientifiques travaillant sur les procédés thermochimiques. Certains auteurs les ont définis comme l'ensemble des composés ayant une masse molaire supérieure à celle du benzène. Pour d'autres, les goudrons sont des composés dont la température d'ébullition est supérieure à 150°C ou qui sont potentiellement condensables dans certaines conditions de pression et température [Com08]. Les goudrons sont parfois désignés comme des aérosols liquides et parce qu'ils sont condensables, ils peuvent contribuer à la formation des aérosols par condensation ou nucléation hétérogène.

La composition en goudrons dans un gaz de combustion dépend directement des conditions opératoires (température, pression, atmosphère oxydante ou non, temps de séjour), du type de réacteur utilisé et de la nature du combustible.

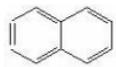
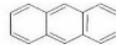
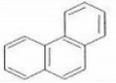
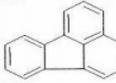
Les goudrons posent des problèmes d'encrassement dans les canalisations, dans les échangeurs ou sur les filtres à particules. Ces polluants organiques à poids moléculaire élevé peuvent conduire à l'étouffement de la combustion, ce qui peut mener à une diminution de l'efficacité totale et l'augmentation du coût du procédé de conversion énergétique [Com08]. De plus, les goudrons peuvent limiter la qualité et la propreté du syngaz produit lors du procédé de gazéification [LeC12]. La réduction de formation des goudrons est donc un enjeu de taille dans l'industrie de la gazéification.

De nombreuses études s'intéressent donc aux goudrons : leur caractérisation, leur formation, leur réduction. Les combustibles de la biomasse (de type bois) sont le plus souvent étudiés [Eva97, Ell87, Com08, Li09] ; mais quelques études portent aussi sur les goudrons (notamment les HAP) liés à la combustion des polymères [Li01, Chi92, Wey01, Val08, Whe93]. C'est ce que nous allons voir ci-après.

Les goudrons peuvent être classés de différentes manières. La classification suivante est celle qui semble la plus pertinente car elle considère des gammes de température [Eva97]:

- Classe 1 : les goudrons primaires majoritaires entre 400 et 600°C, ils se caractérisent par des produits dérivés de la cellulose tels que le lévoglucosan, l'hydroxyacétaldéhyde, et les furfurals ; les dérivés analogues de l'hémicellulose et les méthoxyphénols dérivés de la lignine,
- Classe 2 : les goudrons secondaires sont constitués de composés phénoliques et oléfiniques prépondérants entre 600 et 800°C,
- Classe 3 : les goudrons tertiaires alkylés incluant les dérivés aromatiques méthylés tels que le toluène par exemple.
- Classe 4 : les goudrons tertiaires condensables (produits préférentiellement entre 800 et 1000 °C) sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) non substitués tels que le naphthalène, l'acénaphthylène, le pyrène... (comme illustré Tableau I.4 [Lee10]).

Tableau I.4 : 6 types de HAP – Goudrons de classe 4 [D'après Lee10]

	Molecular formula	Molar mass (g/mol)	Boiling point (°C)	Structure
Naphtalene	C ₁₀ H ₈	128	218	
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178	342	
Fenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178	340	
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202	393	
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202	375	
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252	493	

La distribution et l'évolution de ces quatre classes est dépendante de la température de combustion. Vers 800°C, la teneur en goudrons primaires tend vers zéro. Ces composés sont connus pour être d'importants précurseurs dans la formation des goudrons secondaires qui atteignent un pic de formation vers 760 °C puis disparaissent autour de 1000 °C [Eil87].

Les phénols sont des constituants majeurs dans la formation de goudrons lourds qui sont d'importants précurseurs de la formation des HAP. Une élévation de température favorise la formation des composés tertiaires condensables au détriment de goudrons "intermédiaires" plus légers [Eil87]. Dans les procédés de conversion de la biomasse de type gazéification, il a été observé une diminution de la concentration en goudrons d'un facteur 5 lors d'un accroissement de température de gazéification de 750 à 950°C et qui coïncide au delà de 800°C à une augmentation de la taille des molécules. La Figure I.19 présente une loi reliant le goudron et la température. Il y est montré que plus la température augmente, moins les goudrons sont formés lors de différents procédés de gazéification du bois [Bak88, Li09]. Par exemple, pour un lit fluidisé, l'augmentation de la température de 600 à 750 °C fait varier le taux de goudrons de 15 à 4 % (massique).

Par ailleurs, une autre étude de Hernandez *et al.* [Her13] relative à la biomasse rapporte que la production de goudrons augmente quand la température diminue, quand le ratio biomasse/air augmente et quand on injecte plus de vapeur, lors de procédés de gazéification de la biomasse. Le point de rosée des goudrons est un point important à considérer. Il s'agit de la température à laquelle les vapeurs condensent lors du refroidissement. Ce point de rosée dépend, bien entendu, de la nature des goudrons.

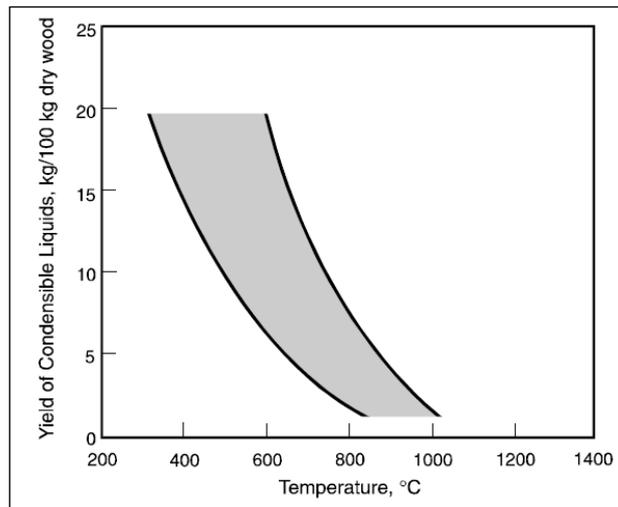


Figure 1.19 : Quantité de goudron produite en fonction de la température [D'après Li09]

D'autres auteurs, Wheatley *et al.* [Whe93], se sont intéressés aux émissions de HAP lors de la l'incinération de quelques polymères (PS, PVC, PE, PP, PMMA) et ont constaté que le facteur d'émission des HAP diminue quand la température de la chambre de post-combustion augmente et quand le temps de séjour dans la chambre de post-combustion augmente. Une destruction ou une minimisation de certains HAPs a été évaluée pour une température de 1150 °C et un temps de séjour de 2 s. Une autre étude de Chiang *et al.* [Chi92] portant sur l'identification des HAP toxiques lors de l'incinération de déchets contenant notamment des polymères (ABS, PVC, PP, PS, PE) conclut que plus la température augmente, plus le nombre de cycles des HAP émis est élevé (2 ou 3 cycles en dessous de 500 °C contre 5 cycles à 900 °C). La température à partir de laquelle les composés HAP sont détruits a été identifiée vers 1100 °C pour la chambre de post-combustion. Par ailleurs, pour le PVC, le PE et le PVC, l'influence de l'oxygénation sur l'émission des HAP a été étudiée par Li *et al.* [Li01]. Ainsi, les auteurs ont conclu que plus la fraction d'oxygène dans le flux gazeux est élevée, moins les HAP sont émis.

Les goudrons témoignent donc d'une combustion incomplète (ou craquage incomplet) dans des conditions opératoires ne permettant pas la transformation totale de la biomasse ou des polymères en gaz non condensables (CO₂ et H₂O), à savoir température trop basse ou mauvais contact combustible/comburant notamment.

2.2.2.2. L'aérosol de combustion

L'aérosol est un corps complexe constitué d'un ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans un milieu gazeux, il peut être émis naturellement ou résulter de réactions chimiques telle que la combustion. Une description complète des aérosols passe par la connaissance de leur distribution en taille, de leur composition chimique et de leur morphologie externe et interne. Dans ce manuscrit, nous assimilerons l'aérosol de combustion aux particules de combustion.

La matière particulaire (PM en anglais comme particulate matter) constitue un mélange complexe de particules dont la taille s'étend de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Les PM_x correspondent à la concentration massique des particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à x µm. Aussi, il est possible de considérer la concentration en nombre des particules (PN comme particle number). Les PN_x correspondent à la concentration en nombre des particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à x µm [Mam13].

Parmi les PM₁, aussi appelées particules très fines, on peut distinguer les PM_{0,1} (inférieures à 100 nm) appelées particules ultrafines ou nanoparticules. En général, quand elles sont intentionnelles, on emploie le terme nanoparticules. Quand elles sont non-intentionnelles, on emploie le terme de particules ultrafines (PUFs). Ainsi, les particules issues d'un phénomène de combustion dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 100 nm sont dites particules ultrafines.

Tableau I.5 : Classification des PM et des PN

Concentration massique (particulate matter)	Concentration en nombre (particle number)	Diamètre aérodynamique (µm)
PM ₁₀	PN ₁₀	< 10
PM _{2,5}	PN _{2,5}	< 2,5
PM ₁	PN ₁	< 1
PM _{0,1}	PN _{0,1}	< 0,1

Les aérosols inhalés par l'homme sont fractionnés au cours de la pénétration dans les voies respiratoires. Les particules déposées à différents niveaux de l'appareil respiratoire peuvent provoquer des effets variés sur la santé qui dépendent de leur toxicité intrinsèque et de leur site de déposition [INRS01]. Les définitions de ces fractions sont déduites du fractionnement de l'aérosol dans l'arbre respiratoire :

- la fraction inhalable qui correspond à la probabilité moyenne d'inhalation, par le nez et par la bouche, des particules en suspension dans l'air. Cette fraction n'est valable que pour des vitesses d'air inférieur à 4 m/s,
- la fraction thoracique qui correspond à la probabilité moyenne de pénétration au-delà du larynx,
- la fraction alvéolaire qui correspond à la probabilité moyenne de pénétration dans les voies aériennes non ciliées (alvéoles).

2.3. Formation de l'aérosol de combustion

Dans cette partie, il s'agit de présenter le mode de formation de l'aérosol de combustion. Les études référencées concernent différents type d'aérosol de combustion : des aérosols provenant de combustion d'hydrocarbures, de décomposition de biomasse ou encore de polymères.

2.3.1. Description des suies

Les particules de suies (« soot » en anglais) sont composées en majorité de carbone (~90%), d'hydrogène (~10%), d'oxygène, d'azote minoritairement et une infime quantité d'autres éléments tels que le soufre, l'azote... [Ham93]

Les particules de suies se présentent sous forme de quasi-sphères (particule primaire) de quelques dizaines de nanomètres de diamètre regroupées en agrégats. La morphologie complexe des particules de suies a été abordée pour la première fois par la théorie fractale [Jul87]. La morphologie fractale des agrégats est aujourd'hui admise, à ceci près qu'on préférera parler d'agrégats « quasi-fractals ». La morphologie complexe des agrégats de suie conduit à de multiples définitions possibles de leur diamètre. Une hypothèse simplificatrice consiste à admettre qu'au sein d'un agrégat, ou plus généralement pour l'ensemble des agrégats prélevés en une même localisation dans la flamme, on considère que l'ensemble des particules primaires ont une même taille on parle alors de D_p qui est le diamètre des particules primaires (valeur moyenne de la dispersion des tailles car il est généralement admis que la loi de distribution de taille de ces sphérules est de type gaussien). D_p est généralement compris entre 10 et 60 nm, et dépend du type de flamme et du combustible étudiés [Sac08].

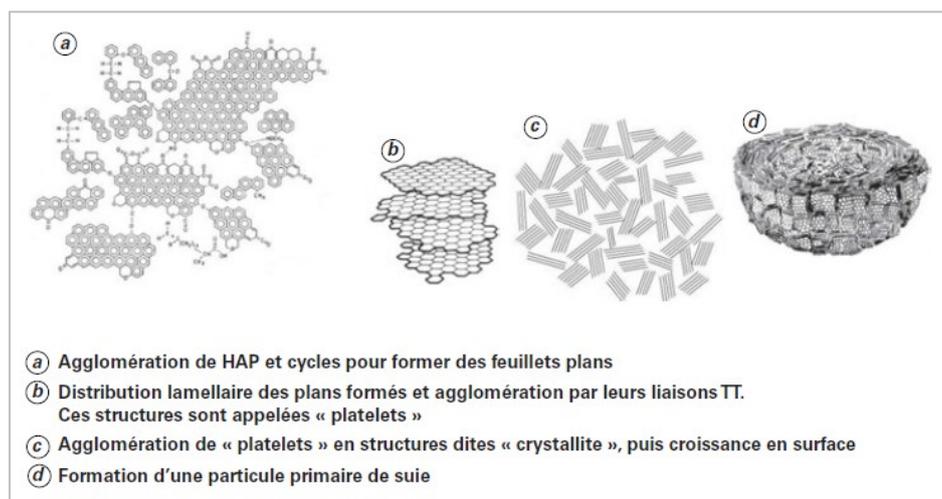


Figure I.20 : Composition d'une particule primaire de suie [D'après Gui14]

La structure des particules primaires dépend du mode de formation et de la nature du combustible. Les atomes de carbone (à peu près 10^5 atomes de carbone) des particules primaires de suie sont insérés dans des structures hexagonales appelées "plaquettes". Ces dernières sont disposées en couches pour former des cristallites qui contiennent typiquement de deux à cinq plaquettes par cristallite. La disposition des cristallites est dite turbostratique car leur plan est plus ou moins parallèles à la surface des particules (orientés les uns par rapport aux autres comme un tourbillon) [Ish97, Ham93], voir Figure I.20.

Par ailleurs, China *et al.* [Chi13] ont observé lors de l'étude de particules d'aérosols issus d'un incendie de forêt, que la suie pouvait cohabiter avec d'autres types de particules caractéristiques d'une combustion incomplète comme illustré Figure I.21.

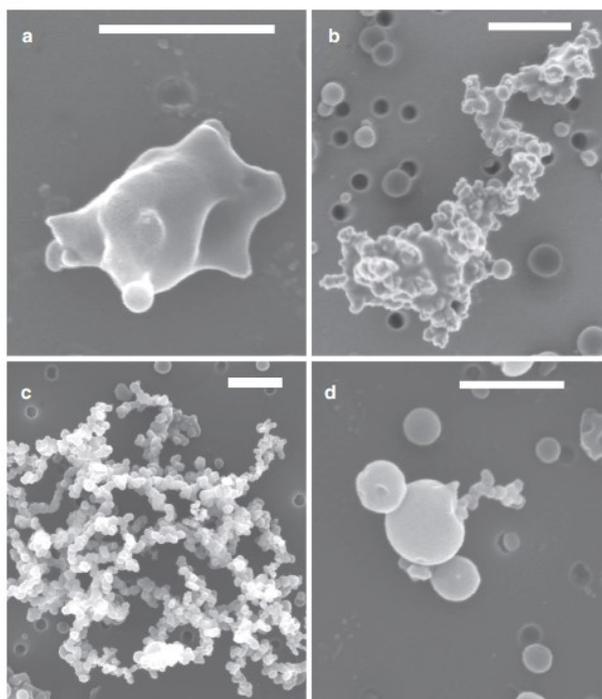


Figure I.21 : Suies et autres particules issues d'un incendie de forêt [D'après Chi13]

Les particules de combustion issues d'un incendie de forêt ont été prélevées et observées au MEB [Chi13]. Les observations (Figure I.21) permettent de classer l'environnement immédiat de la suie en quatre cas :

- la suie peut être fortement enrobée ; les particules primaires de suies sont alors non visibles (a),
- la suie peut être partiellement enrobée ; les particules primaires de suies sont légèrement visibles (b),
- la suie peut être non enrobée (ou encore dénudée) ; les particules primaires de suies possèdent des contours bien définis et visibles formant des agrégats (c),
- la suie peut être attachée à des particules de goudrons (d).

La suie coexiste donc avec des composés résultant de la condensation des goudrons à savoir : des enrobages organiques (organic coatings) ainsi que des billes (de diamètre de quelques centaines de nanomètres) qui sont des particules de goudrons sphériques appelées « tar-balls » [Chi13, Cha10].

2.3.2. Les mécanismes de formation et d'évolution

La formation des suies résulte d'une transition de phase gaz-solide de HAP en particules primaires. Il y a un consensus quant à l'approche globale des étapes impliquées [Oba12, Boc94, Lah89, Hay81, Ham83] :

- Phase de genèse :
 - formation des précurseurs de suie en phase gaz,
 - nucléation ou genèse des premières particules à partir des précurseurs,
- Phase de croissance :

- condensation par addition,
- coagulation via des collisions inter-particules,
- Phase de décroissance : oxydation des particules de suie.

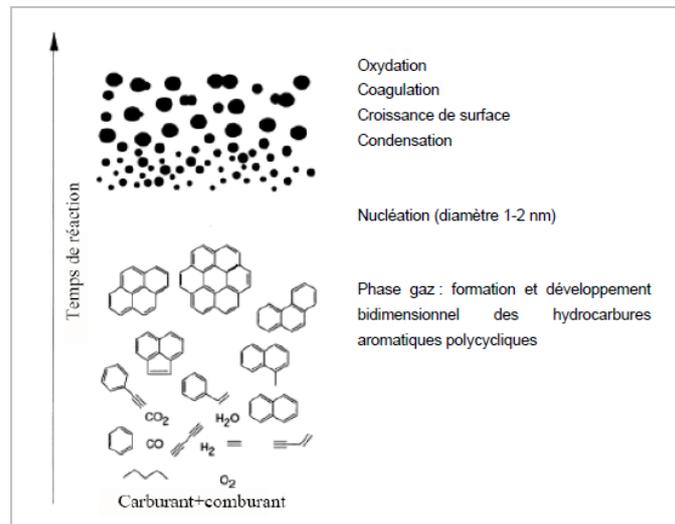


Figure I.22 : Etapes de formation des suies [Boc94, Oba12, d'après Mar09]

Les HAP sont des composés organiques dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques produits par recombinaison et réarrangement des fragments moléculaires issus de la décomposition thermique d'un composé organique (ou d'un polymère) comme les composés mono-aromatiques, les acétylènes ou les aliphatiques [Oba12]. La formation des HAP débute dès la volatilisation et la combustion des espèces volatiles quand les hydrocarbures quittent le combustible. Ces fragments d'hydrocarbures subissent un processus de craquage pour former des aromatiques qui se condensent. Les HAP peuvent produire de la suie par grossissement en structure graphite puis le grossissement se fait par réactions de surface, coagulation et agglomération.

Des modèles physiques décrivent la dynamique des particules (nucléation, condensation et coagulation) au travers de phénomènes de collisions comme illustré Figure I. 23.

La nucléation consiste en la genèse des particules primaires : les nucléi. Il s'agit des premiers produits solides issus de l'oxydation du combustible. La nucléation résulte de la collision de deux HAP. Cela correspond à la transformation d'un système moléculaire en un système particulaire. Les nucléi ont une taille de l'ordre du nanomètre et peuvent grandir par ajout d'espèces en phase gazeuse (condensation ou encore réaction de surface) ou par coagulation entre elles.

La condensation correspond à la collision d'un HAP et d'une particule de suie qui se traduit par l'adsorption du HAP par la particule. Des réactions hétérogènes entre la surface des suies et les HAP en phase gaz engendrent une croissance de surface des nucléi. Cette phase est la principale source de production massique des particules de suie et elle maintient constant le nombre de particules et augmente leur diamètre. Cette croissance de surface permet aux

espèces gazeuses de s'incorporer à la surface des nucléi de taille nanométrique et suite à des réactions hétérogènes (solide/gaz), les nucléi grossissent et adoptent leur taille sphérique.

La coagulation est la collision de deux particules de suie (certaines petites particules, de l'ordre de 10 nm), intervenant à la suite des réactions de croissance de surface. Elle conduit à une particule de diamètre supérieur car la collision est suivie d'une fusion. Dans ce processus le nombre de particules diminue. Les particules formées ont un rayon de 10 à 40 nm, soit un million d'atomes de carbone environ. Ce mode de croissance conserve la forme sphérique des particules de suie.

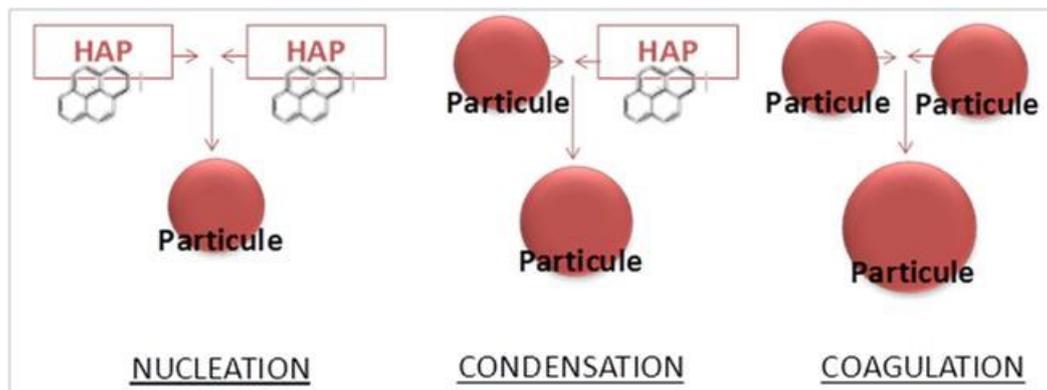


Figure I. 23 : Les collisions de nucléation (HAP-HAP), condensation (HAP-particule) et coagulation (particule-particule) [Sch02b, d'après Mar09]

L'agglomération (ou agrégation) est une connexion de particules sans fusion (cela concerne les particules plus âgées et plus grosses, qui ont un volume important de carbone à réorganiser). On distingue les agglomérations amas-amas de particules ou particules-particules. Il y a alors création de chapelets de particules de formes et de tailles variées ou encore appelés collier de perles qui est à l'origine de la morphologie complexe des particules de suie. La masse totale de l'aérosol n'évolue pas, tandis que le nombre de particules diminue. Pour décrire les phénomènes d'agglomération, deux modèles sont utilisés :

- Modèle « particule-amas » (monomer-cluster) par ajout des particules primaires les unes après les autres. Les agrégats sont alors assez compacts.
- Modèle « amas-amas » (cluster-cluster), agrégations entre amas conduisant à des agrégats de plus faible compacité.

Deux termes méritent d'être définis, selon la norme XP CEN ISO/TS 27687 :

- Un agglomérat est un ensemble de particules faiblement liées, d'agrégats ou mélange des deux dont l'aire de la surface externe résultante est similaire à la somme des aires de surface de chacun des composants. Les forces assurant la cohésion d'un agglomérat sont des forces faibles, par exemple forces de Van der Waals ou un simple enchevêtrement physique. Les agglomérats sont également appelés particules secondaires et les particules sources initiales sont appelées particules primaires.
- Un agrégat est un ensemble de particules comprenant des particules fortement liées ou fusionnées dont l'aire de la surface externe résultante peut être significativement plus petite que la somme des aires de surface calculées de chacun des composants. Les

forces assurant la cohésion d'un agrégat sont des forces intenses, par exemple liaisons covalentes ou forces résultant d'un frittage ou d'un enchevêtrement physique complexe. Les agrégats sont également appelés particules secondaires et les particules sources initiales sont appelées particules primaires.

La phase d'oxydation est destructrice, contrairement aux précédentes, avec des radicaux OH° qui oxydent et qui réduisent la masse des agrégats. L'oxydation peut se produire à tout moment du processus de création des suies. Les espèces oxydantes les plus actives dépendent de l'état du mélange au moment considéré. L'oxydation des particules de suie de la température et de la concentration en oxygène [Gla96].

Hors de la flamme, les suies continuent à évoluer selon les conditions environnantes rencontrées (température, humidité, temps de séjour ...). Lors d'une combustion, par exemple, la vapeur d'eau peut saturer un milieu confiné et former des noyaux de condensation qui grossissent par sursaturation. L'humidité est donc un paramètre qui contribue au grossissement des particules.

La population d'un aérosol peut donc évoluer rapidement entre deux instants selon les conditions auxquelles elle est soumise. Plusieurs processus peuvent faire évoluer le nombre de particules ainsi que la taille et la composition chimique dans la population d'aérosols : respectivement la coagulation et la nucléation, ainsi que la condensation et l'adsorption ou la désorption.

2.3.3. Rôle des composés métalliques et inorganiques dans la formation des aérosols de combustion

Il semble pertinent de s'intéresser à l'influence que pourraient avoir des composés inorganiques et notamment métalliques sur la formation des aérosols de combustion étant donné que certains nanocomposites comportent des nano-objets inorganiques et métalliques.

Certains auteurs ont mis en évidence que la présence de métaux et d'oxydes métalliques peuvent diminuer la production de suies [Fei93, Nee96, Zha96, Bon91]. Des oxydes métalliques peuvent catalyser l'oxydation des suies et donc leur destruction. La présence de composés métalliques tels que des ferrocènes [Bon91] ou d'oxydes de fer [Ste15] lors de la combustion, conduit à l'oxydation des suies par des réactions de catalyse hétérogène. De même, les oxydes de cérium sont utilisés dans les moteurs diesel pour catalyser l'oxydation des suies car ils présentent une forte affinité vis-à-vis de l'oxygène grâce à leur double degré d'oxydation (+III, +IV) [Bue14, Liu15]. Des oxydes mixtes de cérium et de fer sont aussi développés pour accroître les performances catalytiques dans les moteurs diesel [She13].

Par ailleurs, certains solides combustibles tels que le bois et le charbon contiennent des espèces inorganiques qui, lors de la combustion, conduisent à la production de cendres. Ces particules peuvent être divisées en deux catégories selon leurs dimensions. Les particules de cendres les plus grosses, jusqu'à plusieurs centaines de micromètres sont appelées cendres résiduelles car elles sont retrouvées dans la chambre de combustion après la combustion, en opposition aux cendres volantes qui quittent généralement la zone de combustion avec les gaz de combustion, dans les fumées de combustion. Cependant, certaines d'entre elles peuvent

rester dans le four comme dépôts sur les parois (par thermophorèse qui correspond au déplacement des particules, dans la direction des températures décroissantes, en présence d'un gradient de température). Les cendres volantes sont souvent divisées en deux catégories : les submicroniques ($< 1 \mu\text{m}$) et les microniques ($> 1 \mu\text{m}$) qui proviennent de deux mécanismes différents. Il a été montré par Wiinikka *et al.* [Wii05], en effet, que les cendres provenant de la combustion du charbon (avec une fraction minérale : SiO_2 , CaO , MgO etc.) se forment suivant deux mécanismes distincts comme illustré Figure I.24. Les plus grosses particules ($> 1 \mu\text{m}$) sont issues de la fusion de la matière minérale sur les particules de suies. Les particules les plus petites ($< 1 \mu\text{m}$) proviennent de la vaporisation et de la re-condensation. Une fraction de la matière minérale peut en effet se vaporiser lors de la combustion de charbon pulvérisé.

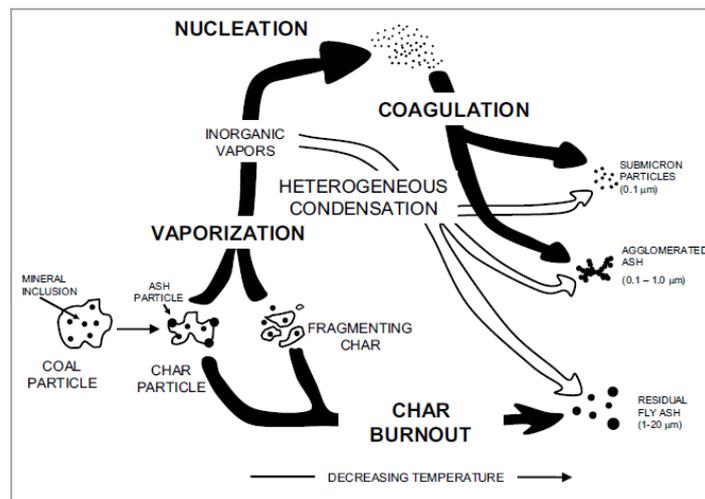


Figure I.24 : Formation de cendres lors de la combustion de charbon contenant une fraction minérale [D'après Wii05]

A température élevée, des vapeurs inorganiques volatiles (SiO , Ca et Mg) se forment. La saturation excessivement élevée en oxyde métallique conduit à la production de particules extrêmement fines par le mécanisme de nucléation. Les particules grossissent via un processus de collision et de coalescence dans la zone de particules primaires d'un diamètre $< 0,2 \mu\text{m}$. La fraction vaporisée de la matière minérale dépend des conditions de combustion (températures dans la chambre de combustion, ratio air/combustible, préchauffage) et du type de charbon. La quantité de cendres produite est fortement liée à la température de combustion puisque une température plus élevée conduit à une vaporisation plus importante. Si le charbon contient des éléments plus facilement volatils, la production de particules submicroniques augmente [Wii05].

2.4. Etude de la décomposition thermique à l'échelle laboratoire : moyens et limites

Pour étudier la décomposition thermique à l'échelle laboratoire, les moyens sont variés que ce soit pour générer les fumées de combustion et les résidus de combustion que pour les analyser. Cependant, il se pose souvent dans ce domaine la question de la représentativité du phénomène de combustion et de ce qui est mesuré.

2.4.1. Techniques étudiant la décomposition thermique

Quand il s'agit d'étudier les phénomènes de décomposition thermique mis en jeu à l'échelle laboratoire, pour l'incendie, le chauffage au bois ou l'incinération, une panoplie de moyens est disponible pour apporter des informations différentes sur la combustion.

Les techniques suivantes peuvent être citées:

- Analyse thermogravimétrique (ATG) : permet de suivre l'évolution de la perte de masse d'un échantillon lors d'un processus physico-chimique de montée en température ;
- Calorimétrie (cône calorimètre, calorimètre Tewarson) : ces techniques reposent sur le principe de Huggett qui énonce que le débit calorifique de combustion est proportionnel à la quantité d'oxygène requise pour la combustion (facteur de proportionnalité constant et égal à 13,1 kJ/g d'oxygène consommé). Les éprouvettes (100 x 100 x 4 mm³) sont soumises à un flux de chaleur externe (de 30 kW/m² à 100 kW/m²). Les concentrations en oxygène, CO et CO₂ sont mesurées ainsi que la densité des fumées par opacimétrie ;
- Dégradation au four tubulaire horizontal : une norme de référence associée à l'utilisation du four tubulaire existe, elle s'intitule : NF X 70-100-2, Essais de comportement au feu - Méthode de dégradation thermique au four tubulaire. Cette technique permet de mesurer les polluants générés lors d'une dégradation thermique ;
- Microcalorimétrie (PCFC) : permet de mesurer la combustibilité de quelques milligrammes de matière et d'identifier les modes d'action chimiques et notamment les processus d'inhibition en phase gazeuse ;
- Tests UL94 : ces tests permettent d'évaluer l'inflammabilité des matières plastiques. Le test le plus utilisé est l'UL94V qui mesure l'inflammabilité et la propagation de flamme de matériaux massifs en position verticale et exposés à une petite flamme (50 W) ;
- Indice limite d'oxygène (LOI) : permet d'évaluer l'inflammabilité relative des matériaux et donc de déterminer la concentration d'oxygène dans un mélange oxygène-azote, qui permet de maintenir la combustion d'une matière pendant une durée (180 secondes) ou sur une longueur déterminée (50 mm) ;
- Pyrolyseur-GCMS : cet appareil combine un pyrolyseur (gaz inerte, de 100 à 900 °C) pour permettre la décomposition thermique d'un échantillon donné (solide ou liquide), une chromatographie gazeuse pour séparer les molécules formées par la pyrolyse, et un détecteur de spectrométrie de masse pour analyser ces molécules. Une petite quantité de matière (environ 0,1 mg) est analysée à chaque essai.

Parmi ces techniques qui ne donnent qu'une information partielle sur le comportement au feu, plusieurs nécessitent d'être couplées avec d'autres techniques de manière à mener une approche globale du comportement au feu du matériau. Prenons l'exemple, du cône calorimètre et du PCFC, Sonnier *et al.* proposent une méthode qui consiste à comparer les valeurs des ratios R1 et R2 qui sont respectivement le rapport du HRC du nanocomposite sur le HRC du polymère vierge obtenus au PCFC ($R1 = \text{HRC nanocomposite} / \text{HRC matrice}$) et le

rapport du pHRR du nanocomposite sur le pHRR du polymère vierge obtenus au cône calorimètre ($R2 = \text{pHRR nanocomposite} / \text{pHRR matrice}$). Ceci permet de mettre en évidence l'existence d'effets retardateurs de flamme d'origine chimique ou non chimique produits par les nanocomposites, et/ou l'existence d'effets barrière vis-à-vis des processus de diffusion de matière volatile combustible. Ces deux techniques de calorimétrie sont alors complémentaires.

Mais souvent le scientifique est confronté aux problèmes de représentativité du phénomène de combustion. Comment être sûr d'être représentatif du phénomène souhaité ? Pour cela, on peut élaborer et/ou modifier les appareils de manière à ce qu'ils représentent au mieux le phénomène ciblé. Il s'agit alors de contrôler les températures, les atmosphères de combustion, les temps de séjour des effluents, les turbulences... Quelques études, par exemple, concernent des modifications ou des élaborations d'appareils de combustion tels qu'un double four tubulaire pour analyse de toxicité des effluents de combustion [Rho11, Sta12]. Dans le but de brûler les gaz générés dans la chambre de combustion à température et oxygénation maîtrisées, Stahlmecke *et al.* utilisent deux fours tubulaires successifs pour simuler une chambre de combustion avec le premier four et une chambre de post-combustion à l'aide du second ; et Rhodes *et al.* ajoutent à un four tubulaire une chambre d'oxydation secondaire.

Par ailleurs, à l'instar du Py-GCMS qui couple la dégradation thermique à l'analyse chimique des gaz, les techniques de décomposition thermique peuvent être couplées à plusieurs techniques de caractérisation des effluents : FTIR, analyseurs de gaz, GCMS, ICPMS, préleveur de particules, granulomètres et compteurs de particules [Mot12, Chi14, Chi15a, Bou13, Rho11].

Ce type de couplage a permis :

- à Rhodes *et al.* [Rho11] d'observer l'influence de la ventilation de la combustion de nanocomposites sur la morphologie et la granulométrie des particules de suies à l'aide d'un impacteur DLPI ;
- à Motzkus *et al.*, Chivas *et al.* [Mot12, Chi14, Chi15a] de caractériser les aérosols de combustion ainsi que les gaz de combustion générés lors de la décomposition thermique de différents nanocomposites ;
- à Ouf *et al.* [Ouf15] d'observer des particules primaires de suies issues de scénario d'incendie dans le cas de plusieurs combustibles et de déterminer les compositions élémentaires ;
- et à Bouillard *et al.* [Bou13] d'identifier la présence de nanotubes de carbone dans l'aérosol de combustion lors de la décomposition de nanocomposites.

Ainsi, ce type d'études couplées permet, sans conteste, une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la décomposition thermique de matériaux. Cependant, les études de décomposition thermique qui réalisent systématiquement un couplage complet permettant de caractériser résidus, gaz et aérosol de combustion sont rares. En effet, de manière à caractériser le plus possible l'aérosol de combustion, il est pertinent de développer une ligne de mesure de manière à pouvoir caractériser le plus possible les gaz et aérosols de combustion générés lors de la décomposition thermique.

2.4.2. Mesurage de l'aérosol de combustion et des gaz de combustion

Beaucoup de techniques sont disponibles pour mesurer l'aérosol de combustion et les gaz de combustion. Ci-après, nous proposons un tour d'horizon rapide et non exhaustif de ces techniques de mesure, mais sans rentrer dans le détail des techniques, de manière à mettre en évidence les choix qui se présentent aux scientifiques.

Des analyseurs de gaz sont utilisés pour mesurer la concentration des gaz de combustion tels que CO (de 0 à 10 000 ppm, en général), CO₂ (de 0 à 20 %), O₂ (de 0 à 25 %), les NO_x (de 0 à 2500 ppm), les SO_x (de 0 à 3000 ppm) en temps réel (on-line) sur des gammes de concentrations différentes. La spectroscopie infrarouge (IR) pour CO et CO₂ et des méthodes électrochimiques ou de chromatographie ionique pour les acides et les composés azotés ou soufrés sont utilisés par les analyseurs de gaz en temps réel. D'autres composés gazeux comme les dioxines ou les hydrocarbures sont analysables à l'aide de spectroscopie IR. Par ailleurs quand ces composés ne sont pas analysés en continu, ils sont piégés dans des solutions de barbotage, sur supports solides (sep pak, tubes orbo...), prélevés sur filtres ou dans des conteneurs souples (sacs Tedlar) pour être analysés a posteriori par microchromatographie pour CH₄, H₂, O₂, N₂, H₂S, CO, CO₂, NO_x, et SO_x, par chromatographie ionique pour HCl, HBr, HNO₃, SO₂, NH₃, par ionométrie pour HF, par spectrophotométrie pour les cyanures, par spectrométrie d'émission atomique (détection optique ou par spectromètre de masse) pour les métaux, et enfin screenings organiques par GC-MS ou LC-MS et par chromatographie liquide ou gazeuse pour les composés organiques : HAP, aldéhydes, cétones, COV, phénols, fumées etc [Che05].

Les aérosols sont analysés suivant plusieurs caractéristiques : leur concentration, leur morphologie, leur composition chimique, comme illustré en Tableau I.6. Beaucoup d'outils ont été développés pour ces analyses :

- Détermination de la concentration (en nombre ou en masse) et de la distribution granulométrique

Les granulomètres et compteurs à particules les plus utilisés pour des études liées aux particules de combustion sont les suivants [Oba12, Sym07] :

- les impacteurs ELPI, DLPI, DGI et Nano-MOUDI (Electrical Low Pressure Impactor, Dekati Low Pressure Impactor, Dekati Gravimetric Impactor),
- le granulomètre à temps de vol APS (Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer),
- le compteur à noyau de condensation CPC (Condensation Particle Counter),
- les granulomètres électrostatiques EEPS, DMS, SMPS et FMPS (Engine Exhaust Particle Sizer, Differential Mobility Spectrometer, Scanning Mobility Particle Sizer, First Mobility Particle Sizer),
- la micro-balance TEOM (Tapered Element Oscillating Micro Balance).

Dans le domaine de l'étude de la combustion, les granulomètres et compteurs de particules sont très utilisés pour des applications variées telles que la combustion du bois (ELPI, DGI), l'exhaust des moteurs (EEPS, DMS, SMPS), les fumées d'incendie (DMS), les émissions de cheminée d'incinération ou de chaudières (ELPI, DLPI, SMPS, APS) [Ouf15, Oba12, Kum10, Tis07, Tis08, Wie05].

➤ Détermination de la morphologie des particules par microscopie électronique

La morphologie des particules est déterminée par microscopie électronique à balayage et à transmission ou par microscopie à force atomique (MEB, MET ou AFM). Les particules de l'aérosol de combustion sont recueillies sur substrats d'impaction [Rho11, Mot12] ou sur grille MET [R'mi13].

➤ Détermination de la composition chimique

Il n'existe pas, comme pour les gaz, de méthodes bien adaptées à l'analyse chimique des aérosols. Les méthodes sont toujours des méthodes différées dans le temps par rapport à la collecte. Dans tous les cas, les méthodes récupèrent les filtres sur lesquels se sont déposées les particules et opèrent par exemple par : ICP-MS (Inductive Couple Plasma Mass Spectrometry), ICP AES (Inductive Couple Plasma Optical Emission Spectrometry), GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry), absorption atomique, chromatographie gazeuse ou liquide et spectrométrie de masse, après extraction dans un solvant adapté, ou par micro-analyse X directement sur les substrats pendant l'observation aux microscopes.

Tableau I.6 : Mesures en temps réel et en différé de l'aérosol de combustion : appareils et techniques

	Appareils/Techniques	Références
Mesure en temps réel de la masse	TEOM	[Oba12, Aho92]
Mesure différée de la masse	DLPI, DGI, nano-MOUDI	[Tis08, Mot12, Rho11, Ber09]
Mesure en temps réel du nombre de particules	DMS, CPC, ELPI, APS, SMPS, FMPS, EEPs	[Oba12, Sym07, Pol14, Zim14, Ouf15]
Analyse de la morphologie des particules recueillies	MET, MEB, AFM	[R'mi13, Mot12, Bou13]
Analyse chimique	ICP-MS, GC-MS, HPLC, EDX, PIXE	[Oba12]

L'aérosol de combustion est généralement très concentré, ainsi les compteurs et granulomètres à particules nécessitent la plupart du temps des dilutions en amont pour éviter les saturations des appareils. Les diluteurs fréquemment utilisés sont les éjecteurs ou encore les diluteurs à tubes poreux en opérant des dilutions soit à chaud soit à froid. L'inconvénient de tous les diluteurs est qu'ils introduisent des artefacts et modifient ainsi l'aérosol de combustion, comme démontré dans de nombreuses études [Lyy04, Mat04, Kit98, Wie05, And10]. La difficulté supplémentaire est la valeur du taux de dilution qu'il est difficile d'évaluer avec exactitude. Pour pallier cette difficulté, d'une part on contrôle la température pour réduire les artefacts de type condensation, par exemple et d'autre part on suit le taux de dilution en temps réel soit par mesure indirecte du taux de dilution par concentrations de gaz, soit par des logiciels tels que celui du FPS qui affiche la valeur du taux de dilution en direct [Tis07].

Par ailleurs, une autre difficulté peut être relative au choix délicat d'un substrat d'impaction (à introduire dans un impacteur gravimétrique de type DGI ou DLPI) car il doit répondre aux critères suivants :

- de température : les filtres doivent pouvoir résister aux températures imposées ;
- de compatibilité chimique : certains filtres source de pollutions sont à proscrire,

- d'aspect surfacique : l'observation au microscope MEB oblige des surfaces non fibreuses,
- d'impaction : il faut éviter tous les phénomènes tels que les rebonds et les réentraînements qui causent une mauvaise impaction des particules,
- de dimensions de pores et de porosité : les pores doivent être suffisamment petits pour que l'observation au microscope soit optimale et les pores doivent être en nombre suffisant pour que la porosité permette une perte de charge en adéquation avec le débit imposé à l'impacteur
- de reprise d'humidité : le filtre doit être constitué d'un matériau peu hydrophile pour éviter les prises de masse dues à l'humidité qui ne soient pas négligeables devant la prise de masse liée aux particules.

Le prélèvement doit être effectué avec soin et le support doit être adapté à la future technique d'analyse. En effet, de nombreuses sources d'artéfacts de mesure se dissimulent dans l'étape de prélèvement. Il peut s'agir de problèmes d'efficacité de collection ou de filtration, mais aussi de problèmes de volatilisation de certains composés.

Ainsi, pour caractériser un aérosol de combustion, des choix de dispositifs expérimentaux doivent être faits par les expérimentateurs et les résultats doivent être interprétés soigneusement selon la représentativité de ce qui est mesuré.

La mesure de l'aérosol de combustion nécessite de limiter autant que possible la transformation de l'aérosol de combustion qui peut évoluer très vite et être dénaturé lors de la mesure. Ainsi, plusieurs difficultés expérimentales et techniques sont liées : à l'échantillonnage et la dilution ; aux effets induits par les différentes températures du système de prélèvement et de l'aérosol de combustion lui-même (thermophorèse due aux gradients de température et re-condensation des espèces volatiles) ; et aux concentrations élevées des aérosols (coagulation/agglomération). Il faut alors échantillonner et diluer en choisissant les technologies adaptées, selon les cas, afin de maîtriser l'aérosol de combustion mesuré.

Les limites identifiées ci-dessus sont utilisées pour déterminer le positionnement de notre travail comme abordé ci-après.

3. L'incinération de déchets contenant des nanomatériaux

Cette partie présente la problématique émergente de l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux et elle permet de situer les travaux de thèse au sein de l'état de l'art relatif à cette nouvelle thématique.

3.1. Fin de vie des nanocomposites et des nanomatériaux

Avec l'émergence des applications des nanotechnologies dans de multiples secteurs d'activités, des déchets de nouvelles sortes contenant des nanomatériaux sont générés dans les laboratoires de recherche, les industries et par les consommateurs.

L'incinération des « nanodéchets » est ainsi une problématique nouvelle. D'ailleurs ce terme est un néologisme (comme pour beaucoup de termes liés aux nanomatériaux) qui est de plus en plus utilisés en anglais notamment sous le terme « nanowaste » [Kim14, Mus11, Zhu12]

pour signifier déchets contenant des nanomatériaux (waste containing engineered nanomaterials).

Toutes les activités liées aux nanotechnologies génèrent ainsi des « nanodéchets » (déchets contenant des nanomatériaux) que Marcoux *et al.* classent en trois catégories : des nanodéchets purs provenant de rebuts et de résidus de production dans les industries ou des résidus des activités R&D ; les EPI (équipements de protection individuels), récipients et autres objets contaminés dans les laboratoires et industries ; les produits en fin de vie dans les ménages et les industries (Figure I. 25). Ces nanodéchets peuvent être liquides (suspensions liquides de nanomatériaux) ou solides.

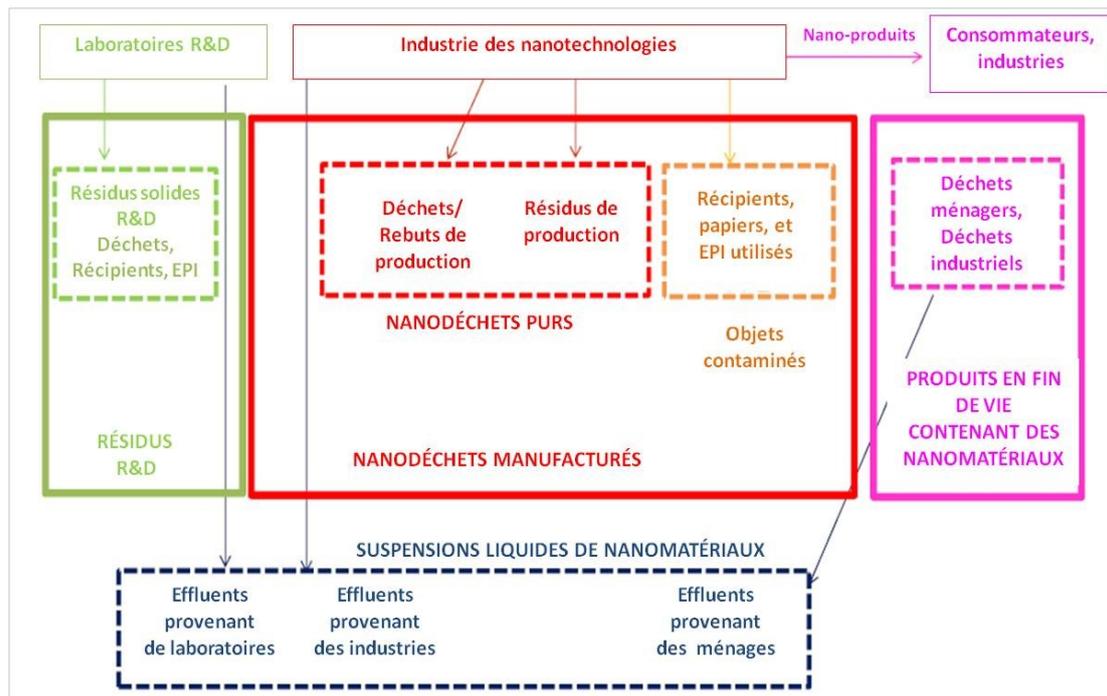


Figure I. 25 : Flux des nanomatériaux en fin de vie [D'après Mar13]

Des auteurs se sont intéressés à la masse de nano-objets pouvant entrer dans un incinérateur via leur incorporation dans des nanocomposites et ils estiment que 12% (massique) des déchets municipaux sont constitués de polymères et d'ici 2020 aux Etats-Unis, parmi ces polymères, 7% (massique) seront des nanocomposites [Roe12]. Etant donné les taux d'incorporation variables (prenons entre 1 et 10%), ceci amène à considérer entre 0,07% et 0,7% (massique) de nano-objets entrant dans un incinérateur.

Le traitement thermique des déchets par incinération étant celui le plus répandu parmi les traitements d'élimination des déchets, il se pose ainsi la question du comportement des nanodéchets lors de leur incinération.

Pour qu'un risque lié à l'utilisation d'un objet (produit) puisse être évalué, il est nécessaire :

- d'une part de caractériser le danger intrinsèque, c'est-à-dire sa toxicité et son écotoxicité,

- d'autre part de connaître l'exposition humaine et environnementale à cet objet.

L'étude du devenir des nanomatériaux lors de l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux (nanodéchets) prend alors toute son importance car elle permet d'évaluer l'exposition humaine et environnementale aux nanomatériaux. La question de l'efficacité des filières d'incinération actuelles pour traiter des déchets contenant des nanomatériaux manufacturés se pose donc.

Comme il n'existe pas de filières spécialisées pour ce nouveau type de déchets, ils suivent les filières classiques des déchets et sont notamment éliminés par incinération. En conséquence, la communauté des chercheurs et des industriels et les autorités s'inquiètent des risques potentiels liés à l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux, comme abordé ci-après.

3.2. Les études liées à l'incinération des nanomatériaux

Comme de nombreux nanocomposites ont de bonnes propriétés de réaction au feu, beaucoup d'études traitent de la décomposition thermique des nanocomposites d'un point de vue de leur performance. Certaines études s'ajoutent sur les risques que peut présenter cette décomposition thermique dans des conditions de combustion de type incendie en majorité. Très peu d'études s'intéressent à une décomposition thermique de type incinération.

Ainsi, les nanocomposites incorporant des nanotubes de carbone ont été largement étudiés en termes de décomposition thermique pour évaluer la réaction au feu [Sch14]. Cependant seuls les résidus sont analysés dans la majorité des études [Sch05, Kas02] et très peu d'études s'intéressent aux aérosols de combustion [Cal11, Bou13].

Il en est de même pour les nanocomposites incorporant des argiles nanostructurées (nano-argiles). Ils ont été beaucoup étudiés d'un point de vue performance de réaction au feu [Lop12, Lop14, Ale00, Lew06, Kas04] mais jamais d'un point de vue incinération.

La problématique émergente des risques potentiels que pourrait présenter l'élimination par incinération est abordée par un nombre limité d'études depuis 2012. Le tableau ci-après (Tableau I.7) présente les quatorze études recensées qui traitent de l'incinération de nanomatériaux.

Une seule de ses études a été réalisée en échelle réelle [Wal12]. Elle s'intéresse à la persistance de nanoparticules dans une unité d'incinération. De la poudre d'oxyde de cérium nanométrique a été pulvérisée sur le lit de déchet (10 kg) et en sortie du four dans la chambre de post-combustion (1 kg). Les fumées brutes avant filtration, les fumées épurées après filtration (filtre précipitateur-électrostatique), les mâchefers, les eaux d'épuration des fumées, les eaux de refroidissement des mâchefers, et les fumées en sortie cheminée ont été prélevées et analysées. Le CeO₂ est retrouvé en majorité dans les résidus solides (mâchefers) et dans les fumées brutes (avant traitement), en minorité dans les eaux d'épuration. L'oxyde de cérium n'a subi aucune transformation. Il s'avère que les électro-filtres sont capables de filtrer efficacement ces particules. Cependant cette étude, bien que très intéressante, ne concerne

qu'un seul cas de nano-objets dont la particularité est de présenter une température de fusion avoisinant les 2600 °C.

Une autre étude spéculative s'intéresse aux scénarios possibles durant l'incinération de nanocomposites contenant des nano-objets [Roe12] :

- ils pourraient être détruits dans le four d'incinération : la combustion de nano-objets organiques pourraient mener à la conversion totale en gaz de combustion (CO/CO₂) dans l'hypothèse où le mécanisme de combustion reste inchangé malgré la présence d'objets nanométriques ;
- ils pourraient ne pas être détruits dans le four et être entraînés dans les effluents : d'une part, certains nano-objets du fait de leur caractère inerte pourraient ne pas être affectés par les mécanismes thermiques à haute température et donc rester stables. D'autre part, les nano-objets pourraient se décomposer thermiquement mais piégés dans une matrice stable thermiquement, ils y resteraient. Dans ces deux cas, ces nano-objets non détruits seraient alors entraînés dans les effluents et on les retrouverait dans les : aérosols, eaux de lavage et scories ;
- ils pourraient être détruits mais pourraient former de nouveaux nano-objets : par recombinaison avec les autres matériaux présents dans le four ou les gaz de combustion, les nano-objets pourraient réagir pour former de nouvelles espèces. Ce phénomène serait catalysé par les conditions thermiques, par les substances initialement présentes dans le four et celles formées au cours du phénomène thermique et par les surfaces spécifiques réactives importantes.

Mueller *et al.* ont modélisé les flux de nano-objets dans un incinérateur et ils concluent que les nano-objets TiO₂, ZnO et Ag se répartiraient entre cendres volantes et cendres résiduelles alors que les CNTs, eux, seraient détruits à 94% (6% seraient imbrûlés) [Mue13]. Ils ont évalué à la concentration des nano-objets dans les mâchefers 190 mg/kg pour TiO₂, 6 mg/kg pour ZnO, 1 mg/kg pour Ag et 0,1 mg/kg pour les CNTs.

Walser *et al.* ont aussi proposé une étude probabiliste du devenir des nanoparticules manufacturées dans une unité d'incinération [Wal14] qui se base sur leur étude en échelle réelle pour le cas des nano-objets d'oxydes de cérium [Wal12]. Le modèle dont il est question est généralisable à tout nano-objet présentant des comportements similaires au nano-CeO₂ mais des investigations expérimentales supplémentaires sont nécessaires.

Par ailleurs, l'équipe de Vejerano *et al.* s'est intéressée à différents aspects comme la toxicité [Vej13b], la teneur en HAP et en dioxines [Vej13a], le devenir de certains nanomatériaux [Vej14] et le risque global [Hol13] liés à l'incinération de nanomatériaux. Dans leurs études expérimentales, différents nanomatériaux (Ag, NiO, TiO₂, CeO₂, C₆₀, Fe₂O₃, quantum dots) ont été testés et mélangés à du papier et des polymères dans un four tubulaire non modifié qui ne respecte donc pas strictement les conditions de combustion présentes dans un incinérateur industriel. Il a été conclu que les NMx se répartissent dans les fumées et dans les mâchefers, que la teneur en HAP est augmentée due à la surface spécifique élevée des nanomatériaux et

leurs effets catalytiques, que les NMx incinérés ont un potentiel oxydatif et que des études supplémentaires sont nécessaires.

Tableau I.7 : Etudes traitant de l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux

Etudes	Titre de l'étude	Type d'études	NMs testés	Dispositifs expérimentaux	Résultats marquants
[Wal12]	Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid waste incineration plant	Echelle réelle : injection de NMx à plusieurs endroits de l'unité d'incinération	CeO ₂	ICP-MS	Le NM est retrouvé dans les résidus et il est filtré efficacement
[Vej13a]	Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans from incineration of nanomaterials	Echelle laboratoire avec mélange de déchets et non respect de la règle des 4T	Mélanges papiers, plastiques et NMx : Ag, NiO, TiO ₂ , CeO ₂ , C ₆₀ , Fe ₂ O ₃ , QD	Four tubulaire non modifié, analyseurs de HAP et de dioxines	Augmentation de la teneur en HAP dans certains cas
[Vej13b]	Toxicity of particulate matter from incineration Nanowaste	Echelle laboratoire sur la toxicité des NMx et et PM	Mélanges papiers, plastiques et NMx : Ag, NiO, TiO ₂ , CeO ₂ , C ₆₀ , Fe ₂ O ₃ , QD	Four tubulaire non modifié, analyses toxicologiques	Le potentiel oxydatif de certains NMx a été mis en évidence
[Hol13]	Nanomaterial disposal by incineration	Review	Ag, NiO, TiO ₂ , CeO ₂ , C ₆₀ , Fe ₂ O ₃ , CNTs	-	Besoin de recherches
[Vej14]	Characterization of particle emissions and fate of nanomaterials during incineration	Echelle laboratoire avec mélange de déchets et non respect de la règle des 4T	Mélanges papiers, plastiques et NMx : Ag, NiO, TiO ₂ , CeO ₂ , C ₆₀ , Fe ₂ O ₃ , QD	Four tubulaire non modifié, SMPS, APS, MPS, IR pour CO ₂ , analyseur de HAP, surface spécifique	Persistance et répartition dans les fumées et les résidus
[Sta12]	Investigations on CNT Release from Composite Materials During End of Life	Echelle laboratoire avec double four tubulaire et non respect de la règle des 4T	Nanotubes de carbone dans une matrice PE, PC et PA	Double four tubulaire, FMPS, analyseurs de gaz	Les CNTs sont retrouvés dans les résidus de PC seulement
[Mas14]	Behavior of TiO ₂ nanoparticles during incineration of solid paint waste: A lab-scale test	Echelle laboratoire avec four électrique à 950°C, non respect de la règle des 4T	Peinture contenant du TiO ₂	Four électrique, analyseurs de gaz, ICP-MS	NM non détruit retrouvé dans les résidus
[Now12]	Nanomaterials in waste incineration and landfills (EMPA rapport)	Review	-	-	Etat des lieux
[Der13]	Behaviour of nanoparticles during high temperature treatment (Incineration type)	Echelle laboratoire, non respect de la règle des 4T	Sn, Ni, Ag	Four tubulaire, FMPS, CPC	La température de fusion du NM est un paramètre clé
[Roe12]	Preliminary evaluation of risks related to waste incineration of polymer nanocomposite	Discussions de scénarios	Nanocomposites	-	Plusieurs scénarios possibles selon la nature des nanocharges
[Mue13]	Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling	Modélisation	TiO ₂ , ZnO, Ag, CNT	-	Répartition de TiO ₂ , ZnO et Ag entre cendres volantes et cendres résiduelles. Destruction des CNTs.
[Wal14]	Stochastic fate analysis of engineered nanoparticles in incineration plants	Modélisation du devenir de NMx	CeO ₂	-	Le modèle établi pour CeO ₂ peut s'élargir aux autres NMx
[LeB14]	Projet Nanofluges : Caractérisation et réduction des émissions particulaires issues de l'incinération des déchets contenant des NMx manufacturés	Echelle laboratoire, respect de la règle des 4T	Déchets de noir de carbone, peinture avec SiO ₂ et TiO ₂ , silicone avec SiO ₂	Four tubulaire modifié, ligne de mesurages gaz et aérosol	Destruction, transformation du NM et répartition fumées/résidus
[Chi12]	Projet Innanodep	Echelle laboratoire, non respect de la règle des 4T	Nanocomposites	Cône calorimètre modifié, ligne de mesurages gaz et aérosol	Destruction, transformation du NM et répartition fumées/résidus

La règle des 4T correspond aux conditions de combustion strictement maîtrisées d'un procédé d'incinération : Température, temps de séjour, taux d'oxygène et turbulence [Bon99]

En outre, trois autres études se penchent sur l'incinération de différents polymères contenant des nanotubes de carbone [Sta12] ou encore à l'incinération de peinture contenant des nanoparticules de TiO₂ [Mas14] et même à l'incinération de nano-objets de Ni, Ag et Sn [Der13]. Toutes ces études utilisent des installations expérimentales de combustion ne respectant pas la règle des 4T de l'incinération (voir 1.3.1), mais les résultats obtenus apportent des éclairages sur certains comportements des nanomatériaux :

- lors des essais sur des nanocomposites polymère/CNTs, dans un double four tubulaire dans lequel l'échantillon est posé dans un creuset mal oxygéné à 850 °C, les nanotubes

de carbone sont détruits dans tous les cas sauf dans le cas du nanocomposite PC/CNTs [Sta12] ;

- le TiO₂ incorporé dans une peinture est retrouvé dans les résidus seulement et il n'a subi aucune modification étant donnée sa température de fusion (>1800°C) [Mas14] ; les essais ont été réalisés dans un four électrique à 950 °C avec des conditions de combustion s'éloignant de celles de l'incinération ;
- les essais ont été réalisés dans un four tubulaire classique à 850 °C avec des conditions de combustion non maîtrisées : le devenir des nanomatériaux de Sn, Ni et Ag semble déterminé par leur température de fusion [Der13].

Toutes ces études soulignent le fait qu'il est nécessaire d'investiguer plus encore cette problématique d'incinération de nanomatériaux. C'est ainsi que ces travaux de thèse viennent répondre à un besoin en terme de recherches sur cette problématique émergente.

3.3. Les questions en suspens et le positionnement

La problématique émergente concernant les risques environnementaux et sanitaires présentés par les nanomatériaux pousse les chercheurs à évaluer le risque sur tout le cycle de vie du nanomatériau (de sa fabrication à son élimination). Ainsi, face au flux croissant de ces nouveaux déchets qui est conséquent au développement des applications industrielles des nanotechnologies, il est judicieux de se demander quelle est la nature des émissions lorsque des déchets contenant des nanomatériaux (« nanodéchets ») sont incinérés. L'étude du traitement thermique de ces déchets est alors considérée comme une démarche essentielle pour évaluer l'impact sur l'environnement de leur élimination par incinération. Trop peu d'études capables de répondre aux questions soulevées par l'incinération de nanomatériaux sont recensées aujourd'hui. Face au manque de données et face aux risques potentiels et aux inquiétudes croissantes auxquels sont confrontés les autorités, les exploitants mais également le grand public, ces travaux ont pour objectif d'apporter des réponses aux interrogations relatives à l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'une part de connaître le devenir des nano-objets lors de l'incinération du nanocomposite, et d'autre part de déterminer l'incidence de la présence de ces nano-objets sur les mécanismes de décomposition et d'émission. Le but final étant d'évaluer les risques potentiels liés à l'incinération de nanocomposites.

L'une des faiblesses constatées des études récentes est l'utilisation de dispositifs expérimentaux de combustion qui s'éloignent de la règle des 4T de l'incinération. Dans la présente étude, nous nous sommes appliqués à respecter cette règle autant que faire se peut. Par ailleurs, l'étude des aérosols de combustion nécessitant des précautions particulières lors du mesurage (comme expliqué en 2.4.2), nous avons veillé à déployer et coupler suffisamment de techniques de manière à maîtriser la caractérisation de l'aérosol de combustion.

La démarche expérimentale et la stratégie d'étude sont présentées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II – Equipements, matériaux et méthodes

Ce chapitre décrit, dans un premier temps, les objectifs et la démarche expérimentale. Puis, dans une seconde partie, nous nous intéressons aux matériaux qui font l'objet de l'étude et aux dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de l'incinération, de la décomposition thermique, de la dégradation thermique et de la réaction au feu. Ensuite, les choix et les limites sont explicités et discutés, et l'originalité est discutée. Enfin, la dernière partie est dédiée à une présentation succincte du plan d'essais.

1. Démarche expérimentale et objectifs

Comme évoqué dans la partie 3.3 du chapitre précédent, cette étude se propose d'apporter des éléments de compréhension concernant le devenir et le comportement des nano-objets sur une problématique émergente : l'incinération de nanocomposites. L'objectif général des travaux est d'évaluer les risques potentiels liés à l'incinération de nanocomposites et de comprendre les mécanismes de décomposition thermique et d'émission mis en jeu.

De manière à pouvoir évaluer l'impact environnemental du procédé d'incinération, il paraît pertinent, en effet, de connaître le devenir des nano-objets lors de l'incinération du nanocomposite. Le but est de savoir si le nano-objet est libéré dans l'aérosol de combustion ou s'il reste dans le résidu de combustion (mâchefer) et s'il est transformé.

Par ailleurs, dans le but de comprendre comment le nanocomposite se décompose et comment il émet des aérosols de combustion lors de son incinération, il paraît judicieux d'étudier l'influence de certains paramètres tels que l'oxygénation de l'échantillon, la température dans les chambres de combustion, le taux d'incorporation du nano-objet ou encore la nature du nano-objet incorporé. Ceci permet d'étudier le comportement du nano-objet lors de l'incinération du nanocomposite (polymère/nano-objet) et aussi le comportement qu'induit le nano-objet au sein de la matrice polymère dans laquelle il est incorporé.

La démarche expérimentale permettant de répondre à ces questions consiste à :

- Formuler les nanocomposites à étudier (à matrice, taux et types de nano-objets variés),
- Réaliser des essais de dégradation thermique et de réaction au feu,
- Réaliser des essais au four tubulaire modifié,
- Réaliser des essais au cône calorimètre modifié (simulation de trois conditions de combustion),
- Caractériser les fumées (phase gazeuse et particulaire) et les résidus de combustion.

Le synoptique en Figure II.1 illustre la méthodologie des travaux expérimentaux réalisés dans les différents laboratoires partenaires de la thèse.

Les nanocomposites de composition chimique et de nanostructure maîtrisées sont testés à l'échelle laboratoire sous trois approches différentes :

- en étudiant leur dégradation thermique et leur réaction au feu,

- en étudiant l'influence des conditions opératoires de combustion sur la nature de l'aérosol de combustion et sur le chemin de décomposition thermique, investiguée via deux scénarios au cône calorimètre (un premier scénario en condition « incendie » et un second scénario en condition « sous-oxygénation »),
- enfin, en considérant leur incinération : ils sont incinérés dans un four tubulaire et dans un cône calorimètre qui ont été modifiés de manière à se rapprocher -autant que faire se peut- des conditions d'incinération.

C'est ainsi qu'un schéma décisionnel peut-être proposé pour éclairer sur les risques potentiels liés à l'incinération des nanocomposites et qui servirait d'appui aux décideurs publics et aux exploitants.

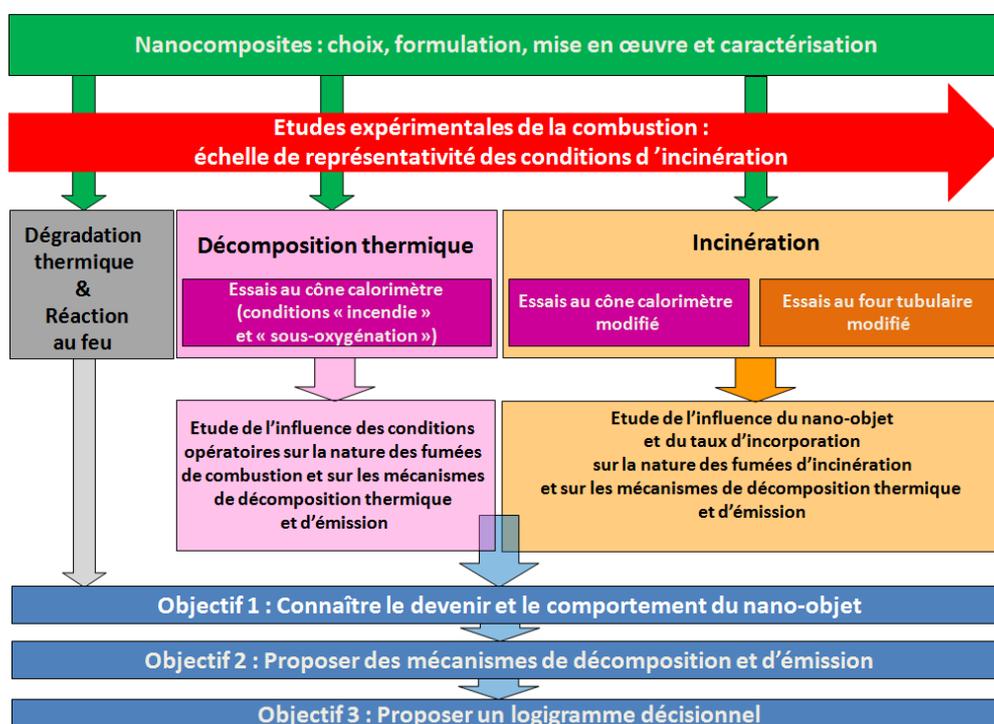


Figure II.1 : Synoptique de la démarche et de la méthodologie des travaux de thèse

En outre, ces deux derniers dispositifs expérimentaux ont été comparés de manière à mettre en évidence les divergences et les convergences des deux techniques différentes. Les essais de combustion (au four tubulaire et au cône calorimètre) utilisent des dispositifs expérimentaux différents mais dont le but primordial est de générer un aérosol de combustion (dans des conditions de combustion maîtrisées) et de caractériser cet aérosol à l'aide de plusieurs techniques dédiées au mesurage des gaz et des aérosols de combustion.

Ceci constitue une approche nouvelle et originale dans l'étude de la décomposition thermique et des émissions liées à l'incinération de nanocomposites.

1.1. Démarche expérimentale

1.1.1. Choix, formulation, mise en œuvre et caractérisation des nanocomposites

Les échantillons ont été fabriqués de manière à maîtriser la composition chimique et la nanostructure du nanocomposite et à concevoir un panel de matériaux à nano-objets et matrices variés. Ils ont été caractérisés sous différents aspects. Leur morphologie a été caractérisée de manière à connaître leur nanostructure et à vérifier l'état de dispersion des nano-objets dans la matrice. Leur composition chimique a été déterminée par analyse élémentaire à la manière des industriels du déchet.

Parmi les nanocomposites formulés, on retrouve d'une part les nanocomposites historiques qui contiennent des nanomatériaux dits historiques car utilisés et développés voilà maintenant très longtemps comme la silice ; et d'autre part les nanocomposites émergents incorporant des nano-objets développés à l'échelle industrielle depuis les années 90 au plus tôt. Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons plus précisément le choix qui s'est porté sur ces matériaux.

La matrice vierge, quand c'est possible a été mise en œuvre de la même manière que les nanocomposites dans le but de pouvoir identifier l'effet de l'ajout de nano-objets dans une matrice polymère sur les mécanismes d'émission et de dégradation. La matrice vierge est alors le témoin.

1.1.2. Etudes expérimentales de la combustion

Au travers des trois études : étude de la dégradation thermique/réaction au feu, étude de la décomposition thermique et étude de l'incinération, il est possible d'investiguer des phénomènes par échelle croissante de représentativité des conditions d'incinération.

De manière à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'incinération, une attention particulière a été portée aux conditions de combustion de type incinération tant au cône calorimètre qu'au four tubulaire, qui ont pour l'occasion été modifiés et pour lesquels une ligne de mesure des aérosols et des gaz de combustion a été développée.

Des conditions de combustion différentes des conditions incinération ont également été investiguées afin d'étudier la décomposition thermique au cône calorimètre en scénarii de type incendie et de type sous-oxygénation.

Par ailleurs, la réaction au feu des nanocomposites est investiguée par étude de leur dégradation thermique pour confirmer ce qui est attendu théoriquement vis-à-vis du comportement au feu de ces matériaux et pour apporter des informations quant aux phénomènes constatés durant les études de décomposition thermique et d'incinération.

1.1.3. Etude de l'influence de différents paramètres sur la nature des fumées émises et sur les mécanismes de décomposition thermique et d'émission

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes d'émissions liées à la décomposition de nanocomposites, il est pertinent d'étudier l'influence de différents paramètres.

D'une part, l'influence de conditions opératoires sur la nature des émissions de combustion est investiguée. Pour ce faire, deux conditions opératoires sont mises à l'étude : le taux d'oxygène (oxygénation) et le flux thermique (température). Les scénarios « incendie » et « sous-ventilation » donneront des éclairages quant aux influences des deux paramètres « flux thermique » et « taux d'oxygène » respectivement.

D'autre part, l'influence du type de nano-objet et du taux d'incorporation des nano-objets est étudiée. Plusieurs types de nano-objets (carboné, oxyde, minéral naturel, minéral organo-modifié) sont testés et leur taux d'incorporation varie entre 1 et 10% suivant les nano-objets.

1.2. Les objectifs des travaux de thèse

Les questionnements scientifiques, auxquels cette étude souhaite apporter des réponses, peuvent être formulés comme suit.

Lors de l'incinération du nanocomposite (constitué d'une matrice polymère et de nano-objets dispersés) :

- Quel est le devenir des nano-objets du nanocomposite ? Les retrouve-t-on dans l'aérosol de combustion ? Les retrouve-t-on dans le résidu solide de combustion ? Conservent-ils leur nanostructure initiale ?
- La présence de nano-objets modifie-t-elle la phase particulaire de l'aérosol de combustion (nature, nombre, structure des particules) ?
- La présence de nano-objets modifie-t-elle la phase gazeuse de l'aérosol de combustion (nature et concentration des gaz) ?
- La présence de nano-objets modifie-t-elle les mécanismes de formation de l'aérosol de combustion ?
- Quelles sont les précautions à prendre vis-à-vis du risque lié aux nanomatériaux lors du traitement des effluents (mâchefers et fumées) issus de l'incinération des nanocomposites ?

Les études menées visent particulièrement l'objectif n°1 qui est de connaître le devenir et le comportement du nano-objet, puis l'objectif n°2 qui consiste à proposer des mécanismes de décomposition et d'émission et enfin de proposer aux décideurs publics et aux exploitants un arbre de décision qui constitue l'objectif n°3.

2. Présentation des matériaux

Cette partie est consacrée à la présentation des matériaux de l'étude. Nous verrons comment ces matériaux ont été choisis, formulés, mis en œuvre et caractérisés.

2.1. Description des formulations

Comme défini dans le chapitre bibliographique, un nanocomposite est un composite dont l'un des composants est un nano-objet. Parmi les formulations de nanocomposites, on compte plusieurs types de matrice et plusieurs types de nano-objets incorporés.

Les matrices sont de deux types : d'une part les organiques telles que l'élastomère EVA et le thermoplastique PA6, d'autre part une matrice hybride organique-inorganique telle que le silicone PDMS.

Les nano-objets incorporés peuvent être classés selon leur nature ou selon leur morphologie. On compte trois natures de nano-objets différentes : carbonée pour les nanotubes de carbone, inorganique minérale de type argile pour l’halloysite et la sépiolite naturelles et la montmorillonite organomodifiée ; et enfin oxyde pour la silice.

Quant à la morphologie des nano-objets, on distingue trois morphologies différentes selon les dimensions des nano-objets :

- Nanofeuillets de montmorillonite : une dimension nanométrique (lamellaire 1D à l’épaisseur < 100 nm),
- Nanotubes de carbone, nanotubes d’halloysite et nanofibres de sépiolite : deux dimensions nanométriques (tubulaire 2D au diamètre < 100 nm, et fibreuse 2D au diamètre < 100 nm),
- Nanosphères de silice : trois dimensions nanométriques (sphérique 3D).

Le tableau ci-dessous (Tableau II.1) décrit ces échantillons.

Tableau II.1 : Description des formulations nanocomposites

Dénomination du matériau	Description	Nano-objet			Matrice
		% en masse	Type	Référence commerciale	
PA6	Matrice vierge PA6	0	-	-	Polyamide 6, C206 Technyl [NH-(CH ₂) ₅ -CO] _n
PA6/1HNTs	PA6 + 1%wt Halloysite	1	Minérale : Nano-argile halloysite tubulaire [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , H ₂ O]	Halloysite Ultrafine NZCC	
PA6/5HNTs	PA6 + 5%wt Halloysite	5			
PA6/10HNTs	PA6 + 10%wt Halloysite	10			
PA6/1SNFs	PA6 + 1%wt Sépiolite	1	Minérale : Nano-argile sépiolite fibreuse Mg Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ , 6H ₂ O]	Sépiolite S9 Tangel Tolsa	
PA6/5SNFs	PA6 + 5%wt Sépiolite	5			
PA6/1CNPs	PA6 + 1%wt Cloisite 30B	1	Minérale : Nano-argile Cloisite 30B* lamellaire (montmorillonite organomodifiée) [(X,Ca) _{0,3} (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O]	Cloisite 30B, Southern Clay Products, Rockwood Additives	
PA6/5CNPs	PA6 + 5%wt Cloisite 30B	5			
PA6/1CNTs	PA6 + 0.6%wt nanotube de carbone	0,6	Carboné : Nanotube de carbone	Masterbatch 30 % Baytubes C150P Bayer Material science	
SiO ₂	PA6 + 1%wt silice R200	1	Oxyde : nanosphère de Silice R200 hydrophobe	Aerosil Evonik R200	
EVA	Matrice vierge EVA	0	-	-	Ethylène acétate de vinyle

EVA /58FR	EVA + 58%wt FR {50%wt ATH + 3%wt Montmorillonite organomodifiée + 5%wt SiO ₂ }	3 et 5	Minérale : argile montmorillonite organomodifiée (O-MMT) Nanofil5** Oxyde : Silice R200 L'ATH Alumine trihydraté est micronique (Nabaltec)	*SiR200 : Aerosil Evonik R200 *Montmorillonite : Nanofil5, Southern Clay Products	[C ₄ H ₆ O ₂ -C ₂ H ₄] _n Alcudia Repsol 28 %
PDMS/27SiO ₂	Slicone Bluestar PDMS + 27% SiO ₂	27	Oxyde : Silice pyrogénée A200	Bluestar Silicones	Polydiméthyl- siloxane -[O-Si-(CH ₃) ₂] _n -
*La cloisite 30B est modifiée avec un sel d'ammonium quaternaire					
**La Nanofil5 est modifiée avec un chlorure de de distéaryle diméthylammonium					

Parmi les nanocomposites formulés, qui en complément de ceux testés dans les projets Nanofluegas [LeB14] et Innanodep [Chi12, Chi15b] sont représentatifs du gisement existant, on retrouve d'une part les nanocomposites incorporant des nano-objets innovants ou émergents tels que les nanotubes de carbone (CNTs) et les nano-argiles (halloysite, sépiolite, montmorillonite) et d'autre part les nanocomposites incorporant des nano-objets historiques tels que les nanosphères de silice (SiO₂). Ces nanomatériaux sont soit commercialisés soit en développement au niveau industriel et en laboratoire, comme évoqué dans le chapitre 1.

Les nano-objets incorporés dans les matrices polymères ont été observés au MEB pour apprécier et vérifier leur nanostructure (nanosphères, nanotubes, nanofibres ou nanofeuillets, voir Figure II.2).

Les nanocomposites à matrice PA6 incorporant des nano-argiles (charges minérales silicatées nanométriques) ont été largement étudiés et développés. Ces matériaux présentent des propriétés améliorées (barrière, mécanique ou encore thermique, comme évoqué dans le chapitre 1) grâce à l'incorporation de nano-argiles en quantité assez faible (1 à 10% en masse). Dès le début des années 90, par exemple, les chercheurs du groupe Toyota se sont intéressés à des matériaux à matrice polyamide 6 incorporant des nano-feuillets d'argiles pour des applications automobiles [Gao04]. Ces matériaux connaissent une recrudescence vis-à-vis de l'intérêt porté par les chercheurs et sont de plus en plus étudiés en laboratoire depuis quelques années pour de multiples applications : automobile, câblerie, équipements de jardin, télécommunications, aérospatiale, films d'emballage pour les aliments sensibles à l'humidité et à l'oxygène [Glo07]. Par ailleurs, les nanocomposites EVA/58FR et PDMS/27SiO₂ sont tous les deux des types de matériaux qui sont largement étudiés et développés dans l'industrie de la câblerie. Tous les nanocomposites choisis ont un comportement au feu spécifique. En effet, comme évoqué dans le chapitre 1, l'incorporation de nano-objets conduit à l'amélioration du comportement au feu ou le retard au feu de la matrice polymère.

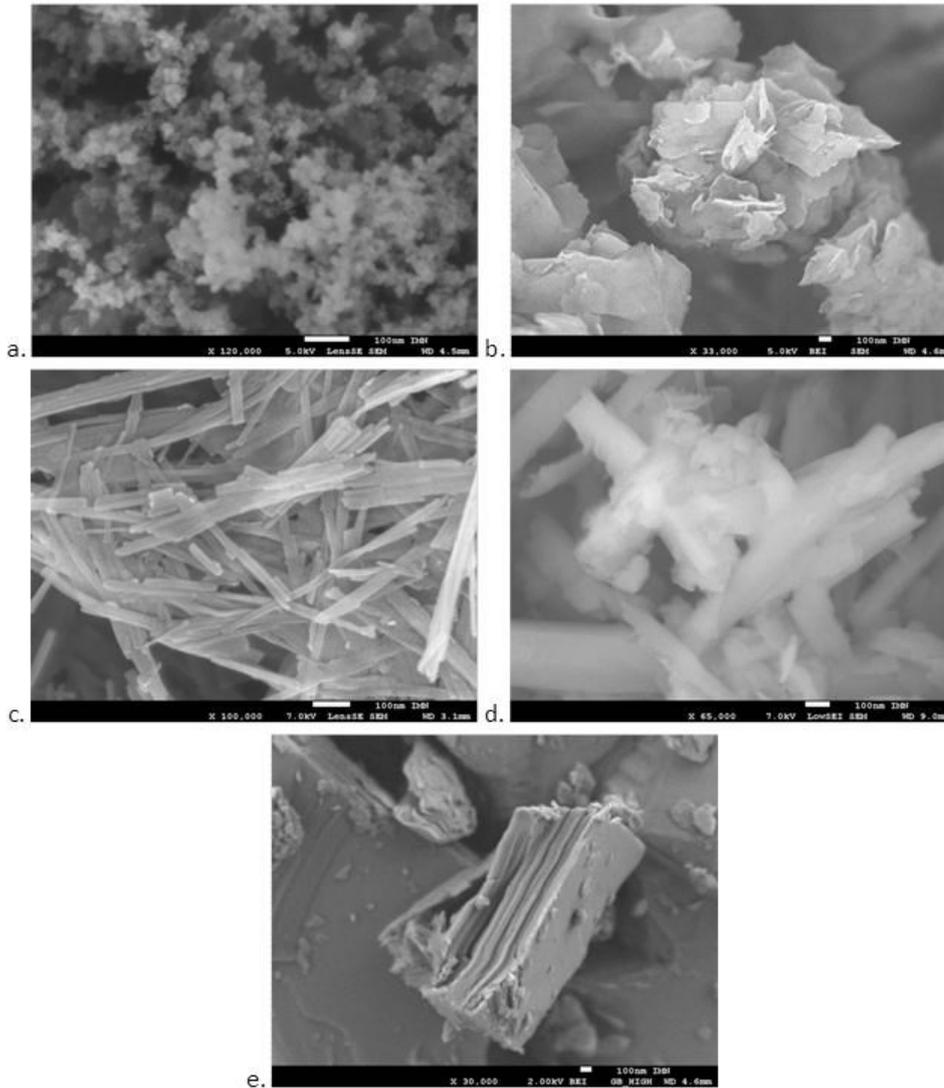


Figure II.2 : Photographies MEB des nano-objets incorporés dans les nanocomposites (échelle 100 nm)
a. Nanosphères de SiO₂, b. Nanoplaquettes de cloisite 30B CNPs, c. Nanofibres de sépiolite SNFs, d. Nanotubes d’halloysite HNTs, e. Nanoplaquettes de montmorillonite organomodifiée O-MMT

La distribution granulométrique de ces charges a aussi été déterminée (voir Annexe E : Distributions granulométriques des poudres (nano-objets)). Les résultats obtenus donnent la répartition granulométrique des agrégats/agglomérats des nano-objets mais ne nous permet pas de conclure sur la nanostructure.

Par ailleurs, il est possible d’observer la dispersion des nano-objets dans la matrice polymère (voir Figure II.3 ci-dessous) par observation au microscope électronique à transmission (MET) d’un échantillon de nanocomposite obtenu par découpe à l’aide d’un ultramicrotome. Ce travail étant délicat, il n’a pas été réalisé sur l’ensemble des échantillons. Comme illustré en Figure II.3, nous estimons que l’état de dispersion des échantillons est satisfaisant et nous supposons que c’est le cas pour les autres échantillons, étant données que des précautions de mises en œuvre ont été prises durant l’élaboration de ces nanocomposites.

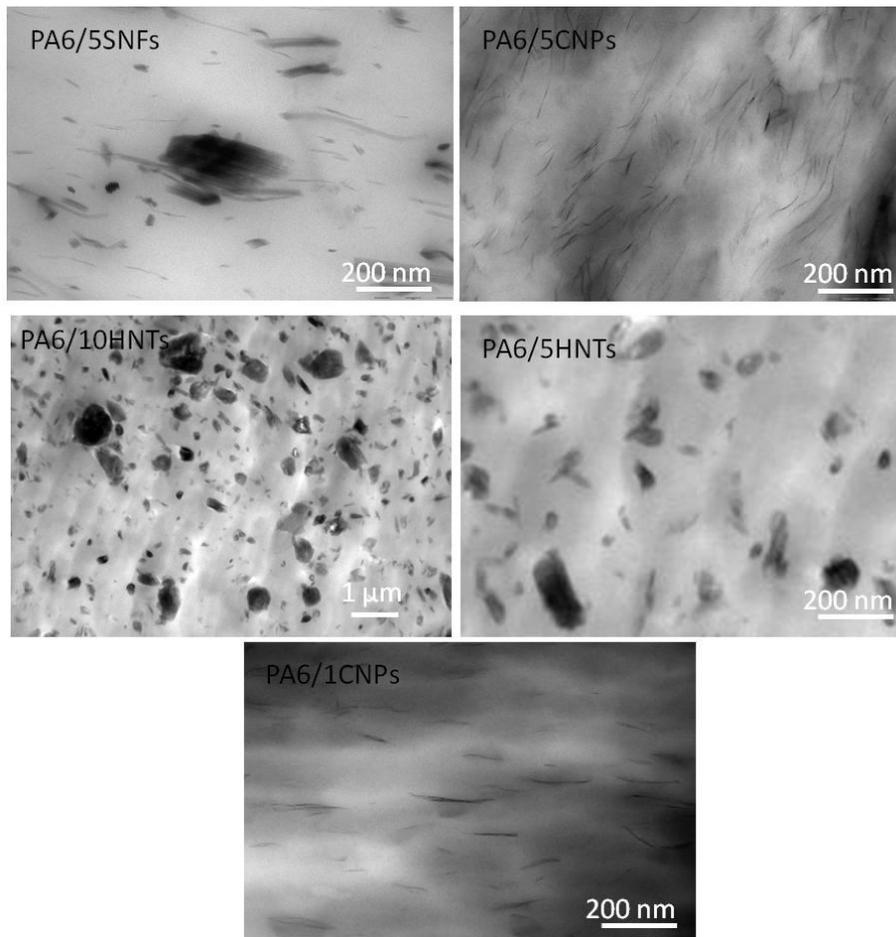


Figure II.3 : Clichés MET de dispersion/exfoliation/intercalation des nano-objets dans la matrice PA6

De plus, les CNPs (nanofeuillets de cloisite) présentent la particularité de pouvoir soit s'intercaler soit être exfoliés dans la matrice. Sur les clichés MET, nous voyons qu'ils sont dispersés/exfoliés. L'état d'intercalation/exfoliation des CNPs dans la matrice PA6 a été examiné en DRX (Figure II.4)

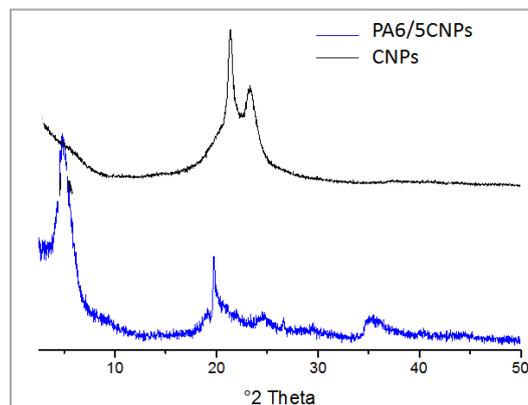


Figure II.4 : Spectres DRX - Nanocomposite PA6/5CNPs – Intercalation et exfoliation des nano-feuillets

La Figure II.4 met en évidence un espace interfoliaire plus important (dans PA6/5CNPs, l'écartement des feuillets est de 4,2 nm, contre 1,2 nm pour les CNPs avant incorporation),

selon la loi de Bragg, ce qui traduit une intercalation des feuillets de cloisite [Liu11]. Ainsi d'après les clichés MET et les spectres DRX, il est possible d'affirmer que les CNPs sont intercalés et exfoliés.

Précisons que dans certains contextes, le terme nanocomposite (défini comme : un composite dont l'un des composants est un nano-objet) est remis en cause ; c'est le cas notamment quand la dispersion des nano-objets n'est pas suffisante ou quand une charge micronique est introduite dans le matériau (comme par exemple dans EVA/58FR qui est constitué de 50% de charge micronique et de 8% de charge nanométrique). Pour certains, le terme « microcomposite » serait alors plus adéquat, cependant, au vu de la définition du terme nanocomposite, nous choisissons de continuer dans le cadre de ce manuscrit à employer le terme « nanocomposite ».

2.2. La mise en œuvre et la mise en forme des échantillons

Les formulations à matrice PA6 (polyamide 6 ou encore appelé Nylon 6) et EVA (copolymère éthylène acetate de vinyle) ont été réalisées par extrusion et injection (voir Figure II.5) au C2MA.



Figure II.5 : Extrudeuse 1200 mm (à gauche) et Presse à injecter (à droite) au C2MA

L'extrusion est un procédé de mise en œuvre thermo-mécanique durant lequel le thermoplastique est contraint de traverser un profil de vis au gradient de température contrôlé. A l'aide d'une trémie positionnée à une distance bien précise le long du profil de vis, des charges peuvent être incorporées (en quantité contrôlée) dans la matrice polymère à l'état fondu. Le mélange ainsi obtenu est refroidi et envoyé dans un granulateur. Les granulés obtenus sont ensuite séchés et injectés sous forme de plaques dans une presse à injecter. L'injection plastique consiste à ramollir la matière (les granulés extrudés) puis à l'injecter dans un moule (ici des plaques de dimensions $10*10*0.4 \text{ cm}^3$) et ensuite la refroidir.

L'extrudeuse utilisée est une Clextral BC21, 1200 mm et la presse à injecter une Krauss Maffei KM50/180CX.

Précisons que des précautions particulières de mise en œuvre ont été prises vis-à-vis des formulations à matrice polyamide étant donné que ce polymère est très sensible à l'hydrolyse, la thermolyse, l'acidolyse et l'aminolyse [For03b]. Le profil d'extrusion adéquat a été étudié et validé lors du projet INNANODEP [Chi12, Chi15b] de manière à éviter la dégradation de la matrice polyamide. Citons, par exemple, le contrôle de l'humidité et l'introduction d'une pompe à vide sur l'extrudeuse.

Les matrices étant différentes, les conditions opératoires, varient selon les cas (Tableau II.2).

Précisons que la formulation PA6/1CNTs a été réalisée par dilution d'un masterbatch PA6/30CNTs, pour des raisons de sécurité liées aux manipulations de nanotubes de carbone.

Par ailleurs, le mélange maître de silicone PDMS/27SiO₂ fourni par Bluestar Silicones a été réticulé en utilisant une presse hydraulique à plateau chauffant à température, durée et pression définies (115°C, 8 min, 25 +/- 5 bars).

Tableau II.2 : Essais de mise en œuvre et mise en forme

Appareils	Caractéristiques et conditions d'utilisation
Extrudeuse Clextral bivis co-rotative BC21 – 1200mm, 250 Tr/min Entraxe vis / fourreau 25mm Temps de séjour matière : 80 s	PA6 : 70 à 260 °C, 80 N/m pompe à vide 0,7 bar EVA : 50 à 160 °C, 90 N/m
Presse à injecter : KRAUSS MAFFEI 50 tonnes de force de fermeture Modèle KM50/180CX – vis Ø 28 mm – L/D = 25	Moule plaque carrée : 10*10*0.4 cm ³
Presse hydraulique à plateau chauffant Darragon 3	PDMS : 20 à 30 bars, 115 °C, 8 min

3. Présentation des essais d'incinération, de décomposition, de dégradation thermique et de réaction au feu

Dans cette section, seront présentés les dispositifs expérimentaux développés, les techniques choisies, et les verrous scientifiques qu'il a fallu lever.

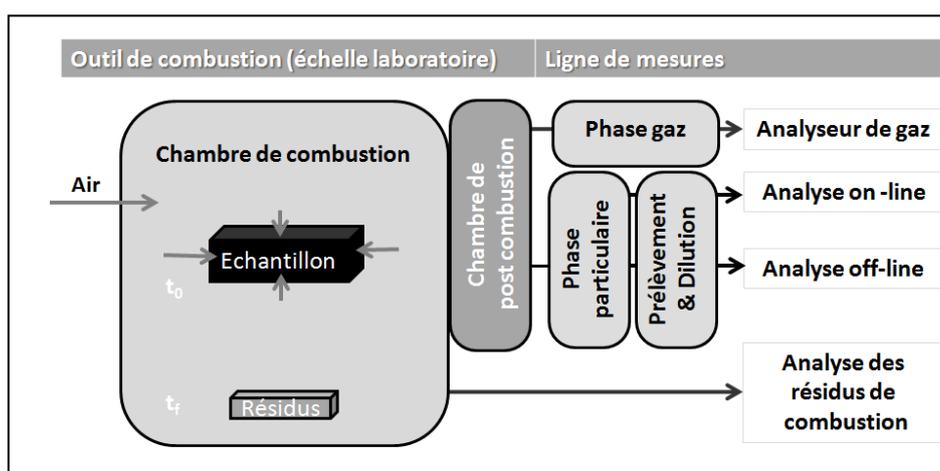


Figure II.6 : Schémas de principe général : dispositifs expérimentaux pour l'étude de l'incinération et de la décomposition thermique

Dans un premier temps, les essais d'incinération et de décomposition thermique ont été réalisés au four tubulaire et au cône calorimètre. L'incinération a été étudiée au four tubulaire

(dispositif expérimental 1) et au cône calorimètre (dispositif expérimental 2) et les conditions « incendie » et « sous-oxygénation » au cône calorimètre. Comme illustré Figure II.6, des outils de combustion ont été utilisés pour décomposer l'échantillon et pour générer des aérosols et des résidus de combustion. Des lignes de mesure ont été déployées pour caractériser les effluents générés, c'est-à-dire l'aérosol et les gaz de combustion et les résidus de combustion, pour le cas du four tubulaire et du cône calorimètre.

Les nanocomposites sont d'une part incinérés dans un four tubulaire (pilote d'incinération développé dans le cadre du projet NanoFlueGas [LeB14]) et d'autre part dans un cône calorimètre (à atmosphère contrôlée utilisé dans le cadre du projet Innanodep [Chi12, Chi15b]) qui ont été modifiés pour se rapprocher au mieux de la « règle des 4T » de l'incinération.

Rappelons que l'incinération est une combustion strictement maîtrisée dont les conditions de combustion répondent en tout point à la « règle des 4T » de l'incinération [Bon99]. Une combustion de type incinération présente donc :

- ❖ une température d'échantillon maîtrisée : 850 °C dans la chambre de combustion,
- ❖ un temps de séjour des gaz de combustion d'au moins 2 s à $T \geq 850$ °C dans la chambre de post-combustion,
- ❖ une teneur en O₂ en large excès (toujours supérieure à 11% volumique, voir annexe A),
- ❖ une turbulence qui assure un mélange intime combustible/comburant.

Les modifications apportées aux outils de combustion (four tubulaire et cône calorimètre) ont permis d'y obtenir des conditions d'incinération se rapprochant au mieux de celles mises en œuvre industriellement dans les fours à grilles qui sont les fours les plus répandus dans le parc d'incinérateurs français et européens.

Concernant les essais en conditions « incendie » et « sous-oxygénation », le cône calorimètre à atmosphère contrôlée permet de modifier les conditions opératoires telles que le flux thermique et le taux d'oxygénation.

Dans un second temps, l'étude de la dégradation thermique et de la réaction au feu a consisté à réaliser des essais de calorimétrie (cône calorimètre ISO 5660 et PCFC) et des analyses thermogravimétriques (ATG).

3.1. Incinération au four tubulaire modifié : dispositif expérimental 1

Le dispositif expérimental utilisé lors de ces essais à l'INERIS est constitué du four tubulaire horizontal modifié, d'une ligne de mesure de gaz et d'une ligne de mesure de particules (voir Figure II.7).



Figure II.7 : Photographie du dispositif expérimental en configuration n°1 (four/gaz/FPS/ELPI/MPS), à l'INERIS

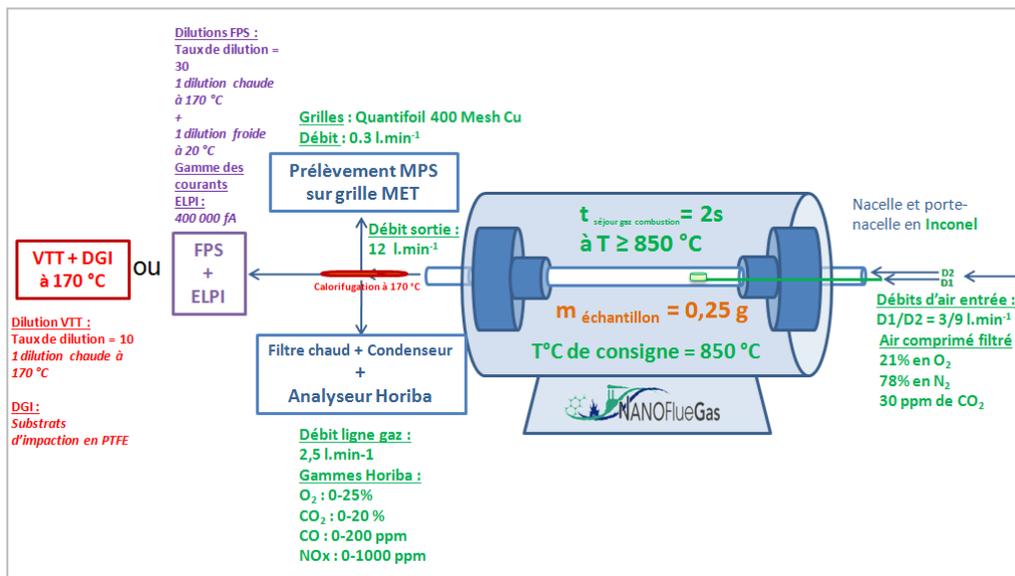


Figure II.8 : Schéma de principe du dispositif expérimental 1 - Four tubulaire modifié et ses lignes de mesure

On distingue deux configurations de ligne de mesure des particules pour ce dispositif expérimental. La première configuration (ligne de mesure n°1 de particules) compte : un diluteur FPS, un impacteur électrique ELPI et un préleveur de particules MPS. La seconde (ligne de mesure n°2 de particules) compte : un diluteur à tube poreux VTT et un impacteur gravimétrique DGI (Figure II. 8).

Les échantillons testés sont découpés depuis la plaque carrée : $10*10*0.4 \text{ cm}^3$, pour obtenir une masse d'environ 250 mg.

3.1.1. Le four tubulaire modifié

L'objectif des essais au four tubulaire est d'étudier le devenir et le comportement du nano-objet lors de l'incinération du nanocomposite. Un effort particulier a donc été porté sur le développement d'un outil de combustion qui soit un pilote d'incinération dont les conditions de combustion se rapprochent le plus possible des conditions réellement mises en œuvre dans un four industriel.

Ainsi, pour que les phénomènes thermiques du four tubulaire horizontal de laboratoire soient représentatifs de ceux présents dans les fours industriels à grilles, il faut établir un contact

intime entre le comburant et le combustible par mise en place de flux d'air tangentiel et perpendiculaire. Pour atteindre cet objectif, ce sont les éléments intérieurs du four tubulaire qui ont été modifiés dans le cadre du projet NanoFlueGas [LeB14]. La colonne intérieure (c'est à dire le tube-réacteur dans lequel se produit la combustion) et les éléments qu'elle contient (nacelle et porte-nacelle) ont fait l'objet de modifications, et les injections d'air ont été optimisées (positionnement et réglage de débit d'injection d'air, par exemple), voir Figure II. 9.

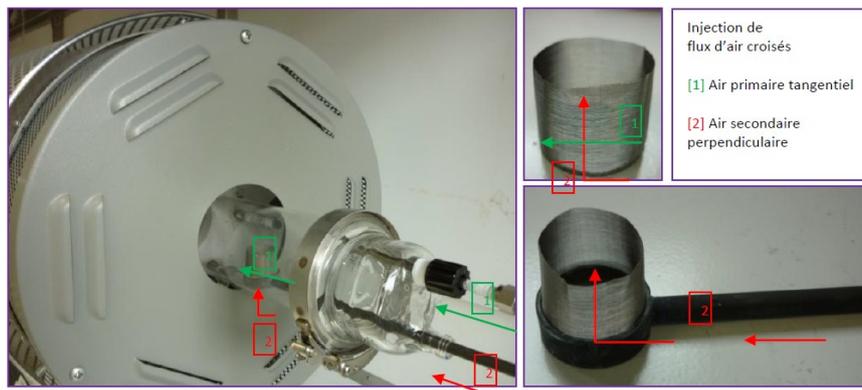


Figure II. 9 : Modifications apportées au four tubulaire horizontal

Un thermocouple est placé dans la nacelle pendant certains essais de combustion de manière à suivre la température aux alentours de l'échantillon et au moment de l'inflammation (cf annexe A).

Le four ainsi modifié se rapproche de la configuration du four à grilles. Et comme indiqué ci-dessous, il répond aussi aux exigences de l'incinération de déchets :

- La température : une thermographie du four montre que sur une longueur de plusieurs centimètres, la température est d'au moins 850 °C. Ainsi, non seulement l'échantillon placé dans la chambre de combustion située à 42 cm de l'entrée du four se trouve à la température cible de 850 °C, mais aussi, la chambre de post-combustion (que l'on définit comme étant le volume de tube-réacteur qui débute au niveau de la nacelle et s'étend tant que la température reste supérieure à 850 °C) respecte aussi cette température cible ;
- Le temps de séjour des gaz de combustion dans la chambre de post-combustion a été optimisé à 2,1 secondes, sur la base du volume du tube réacteur, de la position de la nacelle ainsi que du réglage fin des débits d'air perpendiculaires et tangentiels injectés ;
- La teneur en O₂ : l'air injecté (en continu pendant la combustion) contient 21 % d'O₂ et au cours d'un essai, il est dûment vérifié que l'O₂ n'est jamais en défaut ;
- La turbulence dans la chambre de post-combustion :
 - Qualitativement, on peut estimer qu'une turbulence est effectivement présente étant donné l'obstacle (la nacelle) et l'entrecroisement des flux d'air,
 - Quantitativement, le calcul du nombre de Reynolds permettrait d'évaluer cette turbulence. Le modèle à choisir pour le calcul doit tenir compte de la présence d'un obstacle, du fait que l'obstacle est poreux et que des flux d'air s'entrecroisent. L'action est en cours.

3.1.2. Mesures on-line des gaz de combustion

L'échantillonnage suit les méthodes employées pour les prélèvements en émission industrielle. Avant d'être envoyées dans l'analyseur de gaz, les fumées de combustion sont dépoussiérées et séchées à l'aide d'une ligne comprenant un filtre chaud et un condenseur. Ainsi, les valeurs de concentration de gaz sont données pour fumées sèches. Le condenseur lui-même est précédé d'un piège à poussières pour protéger le système de prélèvement du condenseur.

Un analyseur de gaz Horiba PG250 est utilisé. Cet appareil de mesure indique en continu l'évolution des concentrations des gaz de combustion à savoir : l'O₂ consommé et le CO₂ (en %), les NO_x et le CO (en ppm) produits. Ils sont détectés respectivement par : paramagnétisme, capteur pyroélectrique, chimiluminescence et spectroscopie infrarouge.

Le suivi temporel de la concentration de ces gaz indique l'évolution de la réaction de combustion. En effet, notamment les concentrations en CO et CO₂ sont indicatrices de la qualité de la combustion. Une combustion complète est caractérisée par une production élevée en CO₂ et faible en CO et au contraire, une combustion incomplète est caractérisée par une production faible en CO₂ et élevée en CO [Doy03]).

3.1.3. Mesures on-line de l'aérosol de combustion

3.1.3.1. Prélèvement, dilution et représentativité

Pour rappel, comme mentionné dans le chapitre I l'étude des aérosols de combustion est très complexe (du fait des problématiques de vieillissement des particules et d'artéfacts de mesure), c'est pour cela que des choix de prélèvement/dilution ont été faits et ils sont argumentés dans la partie 4.

Comme l'objectif est d'échantillonner un aérosol représentatif de l'aérosol arrivant en amont des systèmes de filtration, il s'agit de pouvoir prélever un échantillon d'aérosol de combustion à 170 °C (+/- 10°C). Il faut pour cela maintenir l'effluent sortant du four à la température ciblée en faisant un prélèvement chaud de l'aérosol de combustion à l'aide d'un préleveur-diluteur adéquat pour les essais.

- **Calorifugation et maintien à 170 °C de l'aérosol de combustion**

La ligne d'échantillonnage de la phase particulaire de l'aérosol de combustion est chauffée et calorifugée de manière à toujours être au dessus de 170 °C (+/- 10°C) et d'opérer une première dilution chaude à 170 °C. L'objectif est donc d'éviter tout point froid en dessous de 170 °C avant et pendant la première dilution. Cet objectif est atteint à l'aide de rubans chauffants, d'une couverture calorifugeante et d'un système de chauffage de l'air de dilution ; le tout étant piloté par des thermocouples externes et internes au système de chauffage du diluteur FPS qui donne en temps réel l'information sur la température de la première dilution.

- **Dilution**

Pour le four tubulaire, à l'aide du FPS Dekati (Fine particle sampler), nous pouvons réaliser un prélèvement de l'aérosol de dilution en adéquation avec nos exigences en termes de température. Il s'agit d'opérer deux dilutions : la première à chaud (170 °C) et la seconde à

température ambiante. L'air de dilution primaire (pré-filtré et séché) est donc chauffé à 170 °C et avant cette première dilution l'aérosol entre dans le diluteur à une température toujours supérieure à 170 °C. Cet aérosol dilué ayant subi une première dilution à chaud est ensuite dilué à nouveau à température ambiante.

- Suivi de dilution

La valeur du taux de dilution est donnée en temps réel par le logiciel du diluteur FPS Dekati. Cependant, pour s'assurer de la validité de la valeur affichée, nous recalculons ce taux de dilution en continu lors de l'essai de combustion grâce à un analyseur de gaz branché en parallèle qui indique la concentration en CO₂ en sortie du diluteur (CO₂ de l'aérosol de dilution dilué) et un autre analyseur qui donne la concentration en CO₂ de l'air de dilution. La dilution choisie pour tous les essais est de 1 :30.

Ce taux de dilution π est calculé avec la formule :

$$\pi = (\text{CO}_2 \text{ Horiba-Combustion} - \text{CO}_2 \text{ air dilution}) / (\text{CO}_2 \text{ analyseur Siemens basse teneur} - \text{CO}_2 \text{ air dilution}) , \text{ établi suite à un bilan de matière [Tis07].}$$

Les analyseurs de gaz utilisent la spectroscopie infrarouge pour donner la concentration en CO₂ sur une gamme de 0 à 5000 ppm pour le premier et de 0 à 1000 ppm pour le second. Le CO₂ dans l'air de dilution est inférieur à 100 ppm : il oscille entre 30 et 80 ppm.

Les valeurs affichées au FPS et celles calculées sont conformes mais peuvent fluctuer jusqu'à 2 unités près suivant le moment de l'essai (de 1 :28 à 1 :32).

3.1.3.2. Mesures en temps réel (on line)

Pour compter les particules produites au cours de la combustion, nous utilisons un granulomètre ELPI Dekati qui suit la concentration en nombre de particules en temps réel sur une large gamme (de 17 nm à 5 µm sur 12 canaux). L'ELPI est un impacteur basse pression à détection électrique (Electrical Low Pressure Impactor ELPI). Son fonctionnement est basé sur la classification inertielle à basse pression qui permet de mesurer la concentration particulaire d'un aérosol sur un très large spectre (en général de 30 nm à 10 µm et de 10 nm à 10 µm pour un impacteur complété par un étage de filtration). Cette technique présente l'avantage de fournir une mesure en temps réel.

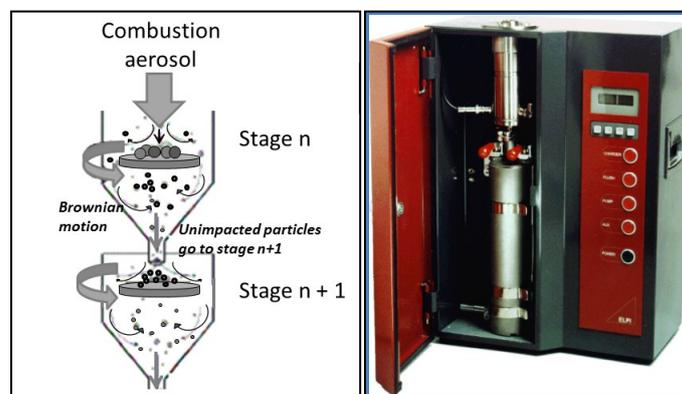


Figure II. 10 : Schéma de principe d'un impacteur en cascade ELPI

Il s'agit d'un granulomètre qui trie les particules en fonction de leurs propriétés inertielles et aérodynamiques (diamètre de Stokes ou diamètre aérodynamique), voir Figure II. 10. Le pied de la rampe est maintenu à basse pression (100 mbar), ce qui permet d'augmenter la vitesse des particules afin d'impacter les plus fines [Kes92]. Précisons que D_i est le diamètre médian de l'étage (D_i : Geometric mean of a channel⁴), que D_p est le diamètre aérodynamique de la particule (D_p : Particle aerodynamic diameter⁴).

Le Tableau II.3 donne les diamètres médians pour chacun des 12 canaux ainsi que les diamètres de coupure.

Tableau II.3 : Caractéristiques de l'ELPI utilisé en mode « filter-stage »

N° Canal	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
D_p (nm)	7	23	30	48	96	2110	317	576	891	1540	2249	3758
D_i (nm)	17	26	37	67	142	258	427	716	1157	1839	2907	5920

Par définition, les PN_{x-y} sont les concentrations en nombre (Part./cm³) des particules de diamètre $x < D < y$ nm, émises lors de la combustion et comptées par l'ELPI.

3.1.4. Mesures off-line de l'aérosol de combustion

3.1.4.1. Prélèvement de particules pour analyse différée au MET

A l'aide d'un préleveur MPS (Mini Particle Sampler®), nous pouvons recueillir sur grilles MET un échantillon de particules de combustion pour analyse microscopique différée [R'mi13]. Le temps de prélèvement est relativement court (quelques secondes) selon la concentration en particules de l'effluent de combustion. Le prélèvement est réalisé en sortie du four pendant 10 s, et peut être réalisé soit avant, soit pendant soit après le pic de combustion de manière à observer l'évolution des particules au cours de l'incinération.

3.1.4.2. Prélèvement de particules pour analyse différée au MEB

La seconde ligne de mesure permet de prélever les particules de combustion émises sur la totalité de l'essai et de réaliser des analyses différées des particules recueillies sur les substrats d'impaction. L'échantillonnage de la phase particulaire de l'aérosol de combustion se fait comme suit : une dilution chauffée à 170 °C suivie d'un prélèvement par impaction à 170 °C. Grâce à l'ensemble {diluteur à tube poreux / impacteur DGI}, il est possible de réaliser un prélèvement de la phase particulaire de l'aérosol de combustion en évitant tout point froid inférieur à 170 °C (+/- 10 °C). A l'aide de rubans chauffants, de couvertures calorifugeantes, d'un système de chauffage d'air de dilution et d'un boîtier chauffant spécialement conçu pour contenir l'impacteur DGI, l'objectif de température (170 °C) est atteint.

Pour opérer la dilution, nous utilisons dans ce dispositif, un tube poreux finlandais mis au point par l'institut VTT (Technical Research Centre of Finland). Ce diluteur a été développé dans le cadre d'études visant à améliorer le prélèvement d'aérosols de combustion relatifs aux moteurs diesel [Lyyr04] et relatifs à la combustion de bois [Hyt09]. Ce diluteur étant

⁴ Manuel d'utilisation ELPI Dekati

constitué d'une seule pièce métallique inoxydable, il est aisé de le chauffer et de le calorifuger à 170 °C à l'aide de rubans chauffants et d'une couverture calorifugeante. La température du tube poreux est contrôlée à l'aide de plusieurs thermocouples (sur la paroi du tube et à l'intérieur du tube au cœur de la dilution) et la température de l'air de dilution est imposée par un système de chauffage d'air de dilution Dekati. Le taux de dilution est d'environ 1:10.

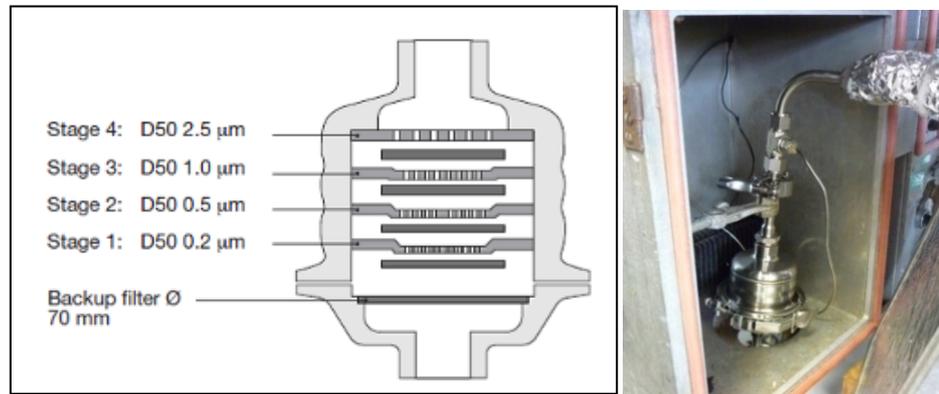


Figure II.11 : Schéma de l'impacteur DGI - L'impacteur DGI dans son boîtier chauffant

La matière particulaire de l'aérosol de combustion est recueillie à 170 °C sur des substrats d'impaction placés dans un impacteur DGI (lui-même maintenu à 170 °C) comportant 5 étages : 4 étages avec des diamètres de coupure compris entre de 2,5 µm et 200 nm [Sar11] ; et un dernier étage représentant le filtre terminal qui recueille le reste des particules (Figure II.11).

Les substrats d'impaction sont des filtres en téflon (PTFE, Mitex LSWP, Millipore). Ils résistent à la température imposée, ils limitent les effets de rebonds de particules et ils permettent de réaliser les analyses différées [Mis02]. Cet impacteur est donc placé dans un boîtier chauffant dont la température est suivie en permanence (voir Figure II.11). On réalise un prélèvement total sur toute la durée de l'essai de combustion. Cet impacteur a un intérêt qualitatif et non quantitatif. En effet, il apporte des informations primordiales sur la nature des particules recueillies et leur morphologie mais, étant donnée l'incertitude sur le taux de dilution, les pesées des substrats d'impaction n'apportent pas d'informations suffisamment représentatives. A ce stade de développement de ce dispositif d'échantillonnage, le suivi de dilution n'est pas assez précis pour obtenir des données quantitatives. Cependant, les particules recueillies pourront être analysées qualitativement au MEB. Les essais avec ce dispositif expérimental ont été limités à certains échantillons et un seul prélèvement par échantillon sélectionné a été réalisé.

3.1.5. Mesures off-line des résidus de combustion

Les résidus de combustion ont été récupérés après chaque essai pour être pesés et analysés par microscopies électroniques à balayage (JEOL 7600F High Resolution Analytical SEM energy dispersive spectrometer SDD BRUKER (EDS) X-ray detector) et à transmission (Philips CM12 TEM 200 kV) et par DRX (Bruker AXS D8 Advance diffractometer using Cu K α radiation).

3.1.6. Tableau de synthèse

Le tableau ci-dessous récapitule toutes les conditions opératoires des appareils du dispositif expérimental 1. Ces conditions opératoires sont appliquées de la même manière pour tous les essais de combustion, pour tous les échantillons. En effet, que ce soit la masse d'échantillon testé, la température de combustion, le taux de dilution, les gammes de mesure... le dispositif expérimental a été pensé de manière à toujours travailler dans les conditions expérimentales similaires pour permettre les inter-comparaisons entre différents matériaux. Pour chaque échantillon, nous réalisons au moins 3 essais répétables. Les temps de réponse de chacun des appareils ont été mesurés. Le principe est de créer « un événement » émissif en gaz et particules (tel que l'allumage d'une allumette) et de chronométrer le temps de réaction de chacun des appareils. Ceci permet de synchroniser tous les appareils pour pouvoir harmoniser l'échelle des temps des différents suivis temporels.

Tableau II.4 : Caractéristiques et conditions d'utilisation des appareils - Dispositif expérimental 1

Objectifs	Appareils	Caractéristiques et conditions d'utilisation
Réaliser des essais d'incinération	Four tubulaire Carbolite STF 15/610 Horizontal Tube Furnace – Pilote d'incinération NANOFlueGas	Masse échantillon = 250 mg, T°C de consigne = 850°C, Débit d'air total = 12 L/min (9 L/min et 3 L/min), Composition air = 20%O ₂ (+/- 1%), Nacelle et porte-nacelle en inconel, Temps de séjour des gaz de combustion = 2s
Caractériser les gaz de combustion	Analyseur de gaz Horiba PG 250	CO/CO ₂ /NO _x /O ₂ (0-200ppm/0-20%/0-1000ppm/0-25%) Acquisition = 1 s Le PG250 est précédé d'un filtre chaud et d'un groupe froid
Caractériser l'aérosol de combustion - online	Impacteur ELPI Dekati (Electrical Low Pressure Impactor)	Débit de prélèvement = 10 L/min, T°C impacteur = 25 °C, Pression = 100 mbar, Gamme = 7 nm-10 µm, Acquisition = 1 s Dilution 1/30 = Dekati FPS 4403 (dilution chaude 170 °C puis dilution froide)
	Diluteur Dekati FPS 4403 (Fine Particle Sampler)	Taux de dilution = 30, Débit de prélèvement = 5 L/min, Nombre de dilutions = 2 (une dilution chaude suivie d'une dilution froide), T°C dilution primaire = 170 °C, T°C dilution secondaire = 25 °C,
Caractériser l'aérosol de combustion - offline	Impacteur DGI Dekati 1570 (Dekati Gravimetric Impactor)	Débit de prélèvement = 70 L/min, T°C impacteur = 170 °C, Gamme = 200 nm-2 µm, Filtres d'impaction PTFE Mitex LSWP Millipore, Diluteur = tube poreux VTT à 170 °C (dilution chaude)
	Diluteur à tube poreux VTT, Technical Research Centre of Finland	Taux de dilution = ~10 Volume de prélèvement = 7L Nombre de dilution = 1 (une dilution chaude) T°C dilution = 170 °C
	MPS ® (Mini Particle Sampler)	Débit de prélèvement = 0.3 L/min, Grilles MET Quantifoil 400 mesh Cu (en sortie du four) Durée de prélèvement = 6 s

3.2. Incinération, incendie et sous-oxygénation au cône calorimètre : dispositif expérimental 2

Concernant les essais réalisés au cône calorimètre au LNE, les éléments du dispositif expérimental sont présentés en Figure II. 12 et Figure II. 13.



Figure II. 12 : Photographie du dispositif expérimental au LNE (vue 1) (vue 2)

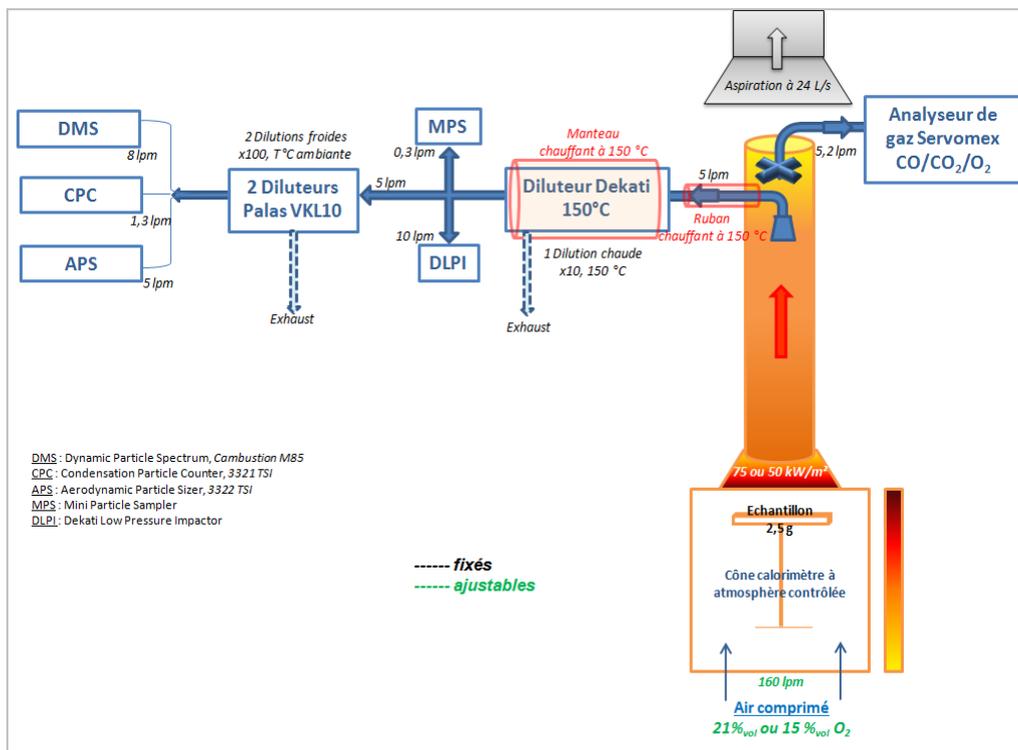


Figure II. 13 : Schéma de principe du dispositif expérimental 2 - Cône calorimètre

3.2.1. Le cône calorimètre

Le cône calorimètre a été lui aussi modifié. Il est placé dans un caisson dans lequel l'atmosphère peut être contrôlée. Après une description rapide de cet outil de combustion, il sera évalué vis-à-vis de la règle des 4T de l'incinération. Ce cône calorimètre FTT (Fire Testing Technology) est constitué d'un caisson fermé dans lequel l'atmosphère peut être contrôlée (enrichie ou appauvrie en oxygène). L'échantillon est placé juste en dessous de la résistance chauffante du cône. Le porte-échantillon a été conçu de manière à être en contact avec un flux d'air traversant. En effet, l'échantillon est enveloppé dans une toile d'inconel (poreuse) et il est surélevé sur une grille de manière à laisser passer un flux d'air du côté de la face du dessous (la face du dessus étant elle directement exposée au cône chauffant comme illustré ci-dessous Figure II. 14).

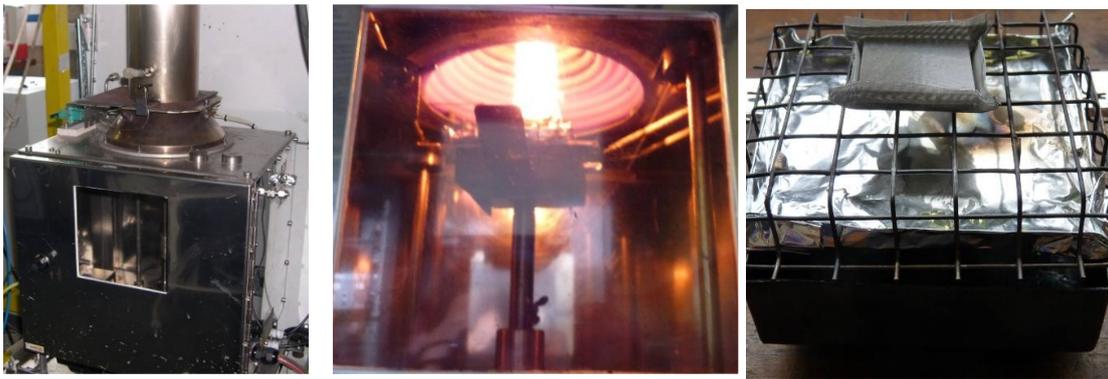


Figure II. 14 : Le cône calorimètre à atmosphère contrôlée

Les échantillons testés ont une taille de $2.5 \times 2.5 \times 0.4 \text{ cm}^3$ (petit carré représentant $1/8$ de plaque en surface) pour une masse d'environ 2,5 g. Ils sont placés le plus près possible de la source de chaleur (à 2.3 cm de la base de la résistance chauffante conique).

Le flux maximal autorisé dans le caisson (pour des raisons de sécurité, étant donné les matériaux constituant le caisson) est de 75 kW/m^2 ce qui correspond à une température de consigne de 900 °C ($\pm 2 \text{ °C}$) avec une concentration d'oxygène de 21% en volume, un débit volumique d'air d'admission de 160 L.min^{-1} , un débit volumique d'air d'extraction dans la hotte calorimétrique de 24 L.s^{-1} . Des études menées au cours du projet Innanodep ont servi à valider cette configuration en atmosphère contrôlée [Chi12, Chi15b].

Un thermocouple est placé entre la surface de l'échantillon et la base du cône calorimètre de manière à suivre la température en temps réel de la flamme quand elle est présente au cours d'un essai.

Le caisson est surmonté d'un tube dans lequel est placé un point de piquage pour prélever l'aérosol de combustion. La buse de prélèvement a été dimensionnée et le point de piquage a été choisi de manière à respecter l'isocinétisme du prélèvement (calculs réalisés dans le cadre du projet Innanodep).

Avec le cône calorimètre à atmosphère contrôlée, les deux derniers points de la règle des 4T sont respectés et les deux premiers sont approchés au mieux. En effet, la règle des 4T n'est pas satisfaite concernant le temps de séjour des gaz de combustion. Si on considère le volume

le plus chaud traversé par l'effluent gazeux (entre 600 et 750 °C) comme étant un cylindre de 10 cm de long ($L=10\text{cm}$) et de 10 cm de diamètre ($r=5\text{cm}$), pour un débit de 160 L/min ($D=160\text{ L/min}$), alors le temps de séjour t_{sjr} des gaz de combustion dans ce volume s'exprime suivant :

$$t_{\text{sjr}} = V/Q = \pi * r^2 * L / Q = (\pi * 0.05^2 * 0.1) / (160 * 0.001 / 60) = 0.3\text{s}.$$

Les deux secondes imposées par la règle des 4T ne sont pas atteintes étant donné les limites en température (pour des raisons de sécurité) et étant donnée la géométrie du matériel. Par ailleurs, vis à vis de la turbulence mentionnée dans la règle des 4T (dans la configuration à 75kW/m² à 21 % d'O₂ et à 160 L/min), précisons que la turbulence (mélange intime combustible/comburant) est respectée et il en est de même pour la teneur (l'excès) en oxygène. Quant à la température de l'échantillon lui-même, il est difficile de l'évaluer exactement mais le thermocouple placé au voisinage de l'échantillon donne l'indication d'une température inférieure à 850 °C.

Par ailleurs, à l'aide du cône calorimètre à atmosphère contrôlée, il est possible de simuler trois types de conditions (un seul paramètre est modifié pour chaque condition) :

- La condition dite "incinération" : les valeurs des conditions opératoires les plus hautes pouvant être atteintes représentent un scénario d'incinération, à savoir : 75kW/m² (soit 900°C) et 21 % d'O₂ (ceci correspond à des conditions d'essai se rapprochant au mieux de la règle des 4T de l'incinération) ;
- La condition dite "incendie" : avec la valeur de flux thermique à 50 kW/m² (soit 700 °C) qui représente la valeur classique d'essais au cône calorimètre pour un flux thermique de type incendie (avec 21% d'O₂);
- La condition dite "sous-oxygénation" : la valeur "15% d'O₂" représente un cas de condition sous-oxygénée souvent étudiée (sous un flux thermique de 75 kW/m²).

Le dispositif expérimental utilisé lors de ces essais est constitué du cône calorimètre à atmosphère contrôlée, d'une ligne de mesure de gaz et d'une ligne de mesure de particules, comme décrit ci-après.

3.2.2. Mesures on-line des gaz de combustion

Avant l'arrivée des effluents dans l'analyseur de gaz, les effluents passent par un condenseur pour retirer l'eau qui s'y trouve. En effet, les gaz de fumées analysés sont secs. Le condenseur lui-même est précédé d'un piège à poussières électrique pour protéger le système de prélèvement du condenseur. Pour le cône calorimètre, un analyseur de gaz Servomex est utilisé. Cet appareil de mesure indique en continu l'évolution des concentrations des gaz de combustion à savoir : l'O₂ consommé d'une part, le CO₂ et le CO produits d'autre part. Ils sont détectés respectivement par : susceptibilité paramagnétique et spectroscopie infrarouge.

3.2.3. Mesures on-line de l'aérosol de combustion

3.2.3.1. Prélèvement, dilution et représentativité

Rappelons que nous nous appliquons à respecter la représentativité de l'échantillon d'aérosol prélevé (représentativité vis à vis de l'aérosol arrivant en amont des systèmes de filtrations) comme expliqué dans la partie 4.

- Calorifugation et maintien à 150 °C de l'aérosol de combustion

Pour des raisons techniques, nous ciblons 150 °C (une température au-delà de cette valeur présenterait des risques pour l'installation) pour la température de prélèvement de l'aérosol de combustion. La ligne d'échantillonnage de la phase particulaire de l'aérosol de combustion est chauffée et calorifugée de manière à opérer une première dilution chaude à 150 °C. L'objectif est donc d'éviter tout point froid en dessous de 150 °C avant et pendant la première dilution. Cet objectif est atteint à l'aide d'un ruban chauffant, d'un manteau chauffant et d'un système de chauffage de l'air de dilution ; le tout étant piloté par des thermocouples externes et internes au système de chauffage qui donnent en temps réel l'information sur la température de la première dilution.

- Dilution

Pour le cône calorimètre, à l'aide de plusieurs diluteurs nous pouvons réaliser un prélèvement de l'aérosol de combustion en adéquation avec nos exigences en termes de température et de représentativité. L'air de dilution est pré-filtré et séché. Il s'agit d'opérer deux dilutions : la première à chaud (150 °C) avec le diluteur Dekati DI1000 et la seconde à température ambiante à l'aide de deux diluteurs Palas VKL10 (cette dilution supplémentaire est nécessaire pour ne pas saturer les compteurs de particules placés en aval). Au total, les deux étages de dilution conduisent à un taux de dilution théorique d'environ 1:1000.

Les taux de dilution peuvent-être vérifiés en injectant en tête de dilution un gaz de concentration connue puis en mesurant, en sortie des diluteurs, la concentration finale. Cette mesure a été réalisée pour vérifier le taux théorique annoncé. Le taux de dilution mesuré varie entre 1:8 et 1:10. Cependant, cette vérification ne se fait pas systématiquement au cours de l'essai. La valeur '1000' annoncée pour le taux de dilution est donc une approximation du taux réel de dilution dont on ne connaît pas la valeur exacte durant l'essai de combustion car celle-ci évolue au cours de l'essai de combustion. Les considérations n'étant pas quantitatives, cette approximation n'est pas gênante.

Par ailleurs, signalons que cette cascade de dilution introduit forcément des pertes en particules sachant que chacun des diluteurs possède son propre diamètre de coupure. Le fabricant Dekati donne les limites de son diluteur⁵ et annonce des pertes négligeables pour les particules dont le diamètre est inférieur à 1µm. Par contre, pour les particules à $1\ \mu\text{m} < D < 5\ \mu\text{m}$, les pertes sont de moins de 10% dans le pire des cas. Pour les particules à $D > 5\ \mu\text{m}$, il n'y a pas de données. Quant aux deux Palas VKL10, aucune étude ne fait état de leur diamètre de coupure. Cependant, étant donné qu'il s'agit de diluteurs-éjecteurs, ils devraient présenter les mêmes caractéristiques en perte de particules. En effet, des études annoncent que dû au

⁵ [Dekati ejector diluter in exhaust measurements v2.1]

colmatage de la buse d'éjection, ces appareils présentent des pertes de particules dès $D > 1 \mu\text{m}$ et une efficacité de pénétration de seulement 50 % pour les particules au delà de $5 \mu\text{m}$ de diamètre [Wie05, Gud98]. Ces valeurs d'efficacité de pénétration sont d'autant plus sensibles que les différences de pressions en amont et en aval des éjecteurs fluctuent. Ainsi, il est difficile de connaître les performances des diluteurs en termes d'efficacité de pénétration des particules microniques.

Le problème se pose alors pour le granulomètre APS placé en aval de la cascade de dilution qui compte les particules jusqu'à $20 \mu\text{m}$ de diamètre. Nous allons alors considérer ses résultats avec beaucoup de précaution en nous intéressant principalement à la concentration en nombre des particules de diamètre $< 2 \mu\text{m}$.

3.2.3.2. Mesures en temps réel (on line)

Par définition, les PN_{x-y} sont les concentrations en nombre (Part./cm^3) des particules de diamètre $y < D < x \text{ nm}$, émises lors de la combustion et comptées par le DMS.

Plusieurs compteurs de particules sont mis en parallèle et en sortie de la cascade de dilution : un DMS, un CPC et un APS. Tous ces compteurs utilisent des méthodes de détection différentes et les diamètres sont aérodynamiques pour le CPC et l'APS et de mobilité électrique pour le DMS.

- DMS 500 (Differential mobility spectrometer, Dynamic Particle Spectrum, Combustion)

Grâce à ses 22 détecteurs électromètres le DMS500 mesure la mobilité électrique de particules donnant la distribution de taille des particules de $0,005 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$ (en nombre) en temps réel avec une résolution de 16 canaux par décade. Ce granulomètre spectromètre est souvent utilisé pour des applications liées aux aérosols de combustion [Bis05, Sym07].

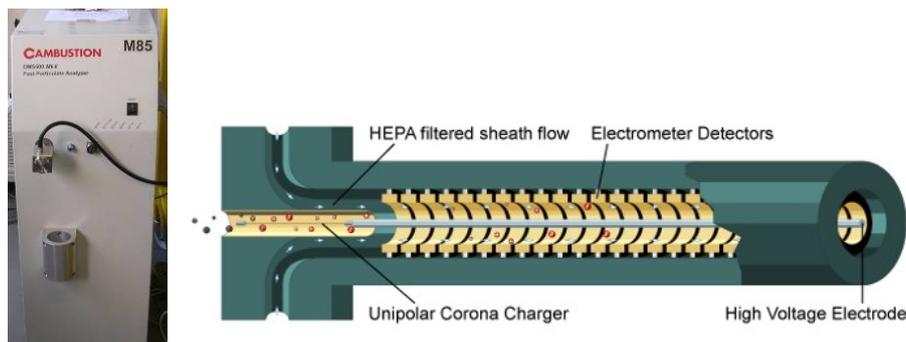


Figure II. 15 : Le granulomètre granulomètre DMS500

Son fonctionnement repose sur le tri des particules en fonction de leur mobilité électrique à l'aide d'une colonne DMA (Differential Mobility Analyser). Les particules de l'aérosol sont soumises à un champ électrique dans la colonne et vont ainsi être déviées différemment selon leur diamètre de mobilité, la mobilité électrique dépendant du diamètre de mobilité D_m .

- APS 3321 (Aerodynamic Particle Sizer, TSI)

L'APS mesure le diamètre aérodynamique des particules par la technique "time of flight", il les trie et il les compte par gamme de tailles : de 0,542 μm à 20 μm [DeC04]. Cependant, comme évoqué précédemment, étant donnée la cascade de dilution qui introduit des pertes en particules microniques, en amont de l'APS, les valeurs obtenues seront utilisées avec précaution et jusqu'à 2 μm seulement.

- CPC 3022 (Condensation Particle Counter, TSI)

Ce granulomètre à noyau de condensation utilise du butanol et compte les particules totales entre 7 nm et 1 μm [Bou95] par méthode optique.

3.2.4. Mesures off-line de l'aérosol de combustion

3.2.4.1. Prélèvement de particules pour analyse différée au MET

A l'aide d'un préleveur MPS (Mini Particle Sampler), nous pouvons recueillir sur grilles MET un échantillon de particules de combustion pour analyse microscopique différée [R'mi13]. Le temps de prélèvement est relativement court (quelques secondes) selon la concentration en particules de l'effluent de combustion. Le prélèvement est réalisé en sortie du premier diluteur de la cascade de dilution.

3.2.4.2. Prélèvement de particules pour analyse différée au MEB et pour pesées

A l'aide du DLPI (Dekati Low Pressure Impactor), nous réalisons un prélèvement de particules de combustion en sortie de la première dilution pour analyses gravimétriques (pesées de substrats d'impaction) et différées au MEB. La matière particulaire de l'aérosol de combustion est recueillie à température ambiante sur des substrats d'impaction en polycarbonate (PC) placés dans un impacteur en cascade basse pression. DLPI comportant 13 étages d'impaction. Ces substrats d'impaction sont pesés avant essais et après essais pour déterminer la masse de particules déposées lors de l'essai de combustion par gamme de taille (de 10 μm à 0,03 μm) avec une incertitude calculée pour chaque pesée.

3.2.5. Mesures off-line des résidus de combustion

Les résidus de combustion ont été récupérés après chaque essai pour être pesés et analysés par microscopie électronique à balayage (JEOL 7600F High Resolution Analytical SEM energy dispersive spectrometer SDD BRUKER (EDS) X-ray detector) et à transmission (Philips CM12 TEM 200 kV) et par DRX (Bruker AXS D8 Advance diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation).

3.2.6. Tableau de synthèse

Le tableau ci-après (Tableau II.5) récapitule toutes les conditions opératoires des appareils du dispositif expérimental 2.

Ces conditions opératoires sont appliquées de la même manière pour tous les essais de combustion, pour tous les échantillons. En effet, que ce soit la masse d'échantillon testé, la température de combustion, le taux de dilution, les gammes de mesure, etc., le dispositif

expérimental a été pensé de manière à toujours travailler dans des conditions expérimentales similaires pour permettre les comparaisons entre différents matériaux.

Tableau II.5 : Caractéristiques et conditions d'utilisation des appareils – Dispositif expérimental 2

Objectifs	Appareils	Caractéristiques et conditions d'utilisation
Réaliser des essais de d'incinération ou de décomposition thermique	Cône calorimètre FTT (Fire Testing Technology) à atmosphère contrôlée	Masse échantillon = 2,50 g, T°C de consigne = 900 ou 700 °C Flux thermique = 75 ou 50 kW/m ² , Débit d'air total = 160 L/min, Composition air = 21 ou 15%O ₂ (+/- 1%), Nacelle et porte-nacelle en inconel,
Caractériser les gaz de combustion	Analyseur de gaz Servomex 4100 Gas Purity Analyser	CO/CO ₂ / O ₂ (0-1%/0-20%/0-25%) Acquisition = 1 s
Caractériser l'aérosol de combustion Mesures on-line	Diluteur DI1000 Dekati Diluter	Taux de dilution = ~9, Débit de prélèvement = 5 L/min, Nombre de dilution = 1, T°C dilution = 150 °C,
	2 Diluteurs Palas VKL10	Taux de dilution = ~100 (10*10) Débit de prélèvement = 5 L/min Nombre de dilution = 2 T°C dilution = température ambiante
	DMS 500 Combustion M85 Fast Particle Analyzer (Dynamic Particle Spectrum)	Débit de prélèvement = 8 L/min, Gamme = 0,005 µm -1 µm, Résolution = 16 canaux/décade Temps de réponse = 200 ms Dilution = 1/1000 (1 dilution à 150 °C + 2 dilutions à température ambiante)
	APS 3321 TSI (Aerodynamic Particle Sizer)	Débit de prélèvement = 5 L/min, Gamme = 0,542 µm -20 µm, Dilution = 1/1000 (1 dilution à 150 °C + 2 dilutions à température ambiante)
	CPC 3022 TSI (Condensation Particle Counter)	Débit de prélèvement = 1,3 L/min, Gamme = 0.007 µm -1 µm, Solvant = Butanol Dilution = 1000 (1 dilution à 150 °C + 2 dilutions à température ambiante)
Caractériser l'aérosol de combustion Mesures off-line	MPS (Mini Particle Sampler)	Débit de prélèvement = 0,3 L/min, Durée de prélèvement = 6 s Grilles MET Quantifoil 400 mesh Cu Dilution = 1/10
	Impacteur DLPI Dekati (Dekati Low Pressure Impactor)	Débit de prélèvement = 10 L/min, T°C impacteur = température ambiante, Pression = 100 mbar, Gamme = 0,03 µm -10 µm, 13 étages Substrats d'impaction = polycarbonate Isopore GTTP 0,2 µm Dilution = 1/10, Dekati (dilution chaude 150 °C)

Pour chaque échantillon, on réalise au moins 3 essais répétables. Les temps de réponse de chacun des appareils ont été mesurés. Le principe est de créer « un événement » émissif en

gaz et particules (tel que l'allumage d'une allumette) et de chronométrer le temps de réaction de chacun des appareils. Ceci permet de synchroniser tous les appareils pour pouvoir harmoniser l'échelle des temps des différents suivis temporels.

3.3. Dégradation thermique et réaction au feu

A l'aide d'un analyseur thermogravimétrique ATG, d'un microcalorimètre PCFC et d'un cône calorimètre ISO 5660, nous étudions la dégradation thermique et la réaction au feu. Le tableau ci-dessous (Tableau II.6) donne les caractéristiques de ces trois appareils utilisés au C2MA.

Tableau II.6 : Les essais d'étude de la dégradation thermique et de réaction au feu - Caractéristiques et conditions d'utilisation

Objectifs	Appareils	Caractéristiques et conditions d'utilisation	Grandeurs mesurées
Etudier la dégradation thermique et les pertes de masses	ATG Pyris-1 Perkin-Elmer apparatus	Echantillon de 10 (± 2) mg, N ₂ ou Air, 10°C/min	% de perte de masse, température de perte de masse
Etudier la réaction au feu en phase gazeuse	PCFC (pyrolysis combustion flow calorimeter) FTT, ASTM D7309	ISO WD 28926 Echantillon de 3 (± 1) mg Pyrolyse à 750°C à 0,5°C/s et combustion des gaz à 900°C sous air (20 % O ₂)	pHRR, T(pHRR), THR, HRC
Evaluer la réaction au feu en phase gazeuse et condensée	Cône calorimètre FTT ISO 5660-1	Echantillon de 100*100*4 mm ³ 24L/s, 50 kW/m ²	pHRR, t(pHRR), THR, RSR, pEHC, % perte de masse, temps d'ignition et d'extinction, ...

3.3.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG permet de suivre la perte de masse d'environ 10 mg d'échantillon soumis à une rampe de température (de 25 °C à 900 °C) à vitesse constante (quelques degrés par minute) sous atmosphère contrôlée (inerte ou oxydante). La courbe thermogravimétrique obtenue au terme de l'essai ATG représente donc la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température ou du temps et indique la quantité totale de masse perdue lors de la dégradation thermique et la quantité de résidu formé. Il est aussi possible de comparer la perte de masse réelle du nanocomposite à la perte de masse simulée en considérant une loi additive : la perte de masse totale du composite est égale à X % de la perte de masse de la matrice auquel on ajoute (100 – X) % de la perte de masse de la charge.

3.3.2. Le microcalorimètre de combustion PCFC

Encore appelé PCFC (Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter), le microcalorimètre de combustion mesure la combustibilité d'une petite quantité d'échantillon (environ 3 mg). Cet appareil est composé de deux chambres : une chambre dite de pyrolyse (pyrolyzer) dans laquelle le matériau est dégradé thermiquement et une chambre de post combustion (combustor) dans laquelle les effluents de combustion sont acheminés et subissent une combustion oxydante (voir Figure Figure II. 16).

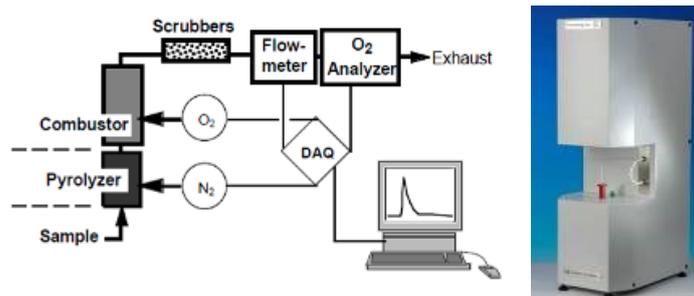


Figure II. 16 : Principe de fonctionnement du PCFC

La dégradation thermique de l'échantillon s'opère sous atmosphère inerte anaérobie (ou dans certains cas, on peut travailler sous atmosphère aérobie oxydante) de 25 °C à 750 °C par vitesse imposée (1°C/s, par exemple). Les gaz de combustion produits sont ensuite dirigés dans la seconde chambre de combustion où s'opère leur oxydation à 900°C. Un analyseur d'oxygène mesure la quantité d'oxygène consommée pour déterminer la chaleur de combustion des produits de dégradation thermique. En effet, suivant le principe de Huggett qui stipule que la chaleur de combustion d'un matériau organique est directement reliée à la quantité d'oxygène nécessaire à sa combustion, on peut déterminer le débit calorifique (W/g).

3.3.3. Le cône calorimètre ISO 5660

Le test au cône calorimètre correspond à la norme ISO 5660. La méthode d'essai au cône calorimètre suit le principe de Huggett (le facteur de proportionnalité est constant et égal à 13,1 kJ/g d'oxygène consommé). Les éprouvettes (100 x 100 x 4 mm³) sont soumises à un flux de chaleur externe généré par un cône radiant et d'irradiance contrôlée à 50 kW/m². La combustion est déclenchée par une étincelle électrique. Les gaz de combustion sont prélevés pour mesurer les concentrations en oxygène, CO et CO₂. La densité des fumées est également mesurée par atténuation d'un faisceau laser. Enfin, l'échantillon reposant sur une balance, sa masse est enregistrée en continu au cours de l'essai.

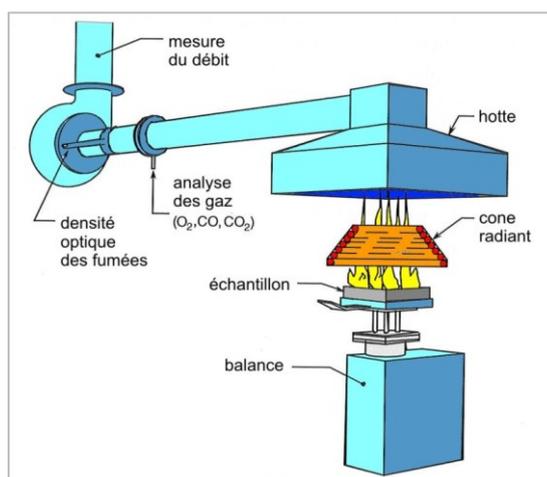


Figure II.17 : Le cône calorimètre ISO 5660

Ainsi, le couplage de l'ATG, du PCFC et du CC ISO-5660 permet d'étudier en globalité la dégradation thermique et la réaction au feu des matériaux et d'évaluer l'existence d'effet retardateurs de flamme d'origine chimique ou physique en phase gazeuse et/ou en phase condensée.

4. Choix, limites et originalités

Tout au long du développement expérimental, nous avons été confrontés à plusieurs verrous scientifiques concernant la mise en œuvre des nanocomposites, la représentativité des outils de combustion et la représentativité de la mesure de l'aérosol, auxquels nous avons répondu en faisant différents choix, comme expliqué ci-après.

4.1. Limites liées à la mise en œuvre des nanocomposites

Au cours de leur mise en œuvre et de leur mise en forme par extrusion et injection, certaines matrices polymères peuvent subir des dégradations (par hydrolyse, thermolyse et acidolyse, par exemple). C'est notamment le cas du polyamide 6 et ce phénomène est d'autant plus accru quand des charges nanométriques sont incorporées dans la matrice [For03b]. Malgré toutes les précautions prises lors de la mise en œuvre, les formulations de nanocomposites à matrice polyamide 6 peuvent se dégrader. Il a alors été décidé de formuler des nanocomposites à matrice PA6 à taux d'incorporation ne dépassant pas 10 % (massique) en s'appliquant à continuer de maîtriser les paramètres tels que l'humidité et la température. Cette limite est également conditionnée par la viscosité et la contrainte de la dispersion des nano-objets dans la matrice.

4.2. Représentativité liée aux phénomènes de combustion dans un incinérateur industriel

Conscients qu'à l'échelle laboratoire, il n'est pas possible de reproduire fidèlement les conditions de combustion réellement mises en œuvre dans un incinérateur industriel, nous nous sommes tout de même appliqués à nous en approcher le plus possible.

Les outils de combustion (cône calorimètre et four tubulaire) ont été modifiés dans ce but. Les modifications apportées aux outils de combustion ont permis d'y obtenir des conditions d'incinération se rapprochant au mieux de celles mises en œuvre industriellement dans les fours à grilles qui sont les fours les plus répandus dans le parc d'incinérateurs français et européen. Dans ces fours à grilles, le contact combustible/comburant est optimisé et la « règle des 4T » respectée. Les déchets y sont introduits sur des grilles animées de mouvements qui font avancer les résidus tout en les retournant pour une combustion vive optimale entretenue par de l'air injecté. Un excès d'air est apporté par de l'air primaire insufflé perpendiculairement à la grille, traversant le lit de déchets, ainsi que par des apports d'air secondaire en plusieurs points tangentiellement [Ant05].

Rappelons que l'incinération est une combustion strictement maîtrisée et qu'elle répond en tout point à la « règle des 4T » [Bon99]. Une combustion de type incinération présente donc :

- une température maîtrisée : 850 °C en chambre de combustion,
- un temps de séjour des gaz de combustion d'au moins 2 s à $T \geq 850$ °C en chambre de post-combustion,
- une teneur en O_2 en large excès,
- une turbulence qui assure un mélange intime combustible/comburant.

Par ailleurs, avec les dispositifs expérimentaux de laboratoire, le procédé de combustion est discontinu et seulement un type d'échantillon est testé par essai. Ces deux points représentent

un écart à la réalité industrielle pour laquelle les fours incinérateurs fonctionnent en continu et brûlent des déchets d'une grande variété.

4.3. Représentativité de l'aérosol de combustion prélevé

Kittelson *et al.* a montré que la matière particulaire d'un aérosol évolue de manière significative en fonction de la température, de l'humidité et de la dilution appliquée *via* des phénomènes complexes tels que la condensation, la nucléation ou encore la coagulation [Kit98]. Ainsi, le prélèvement de l'échantillon doit être réalisé dans des conditions bien déterminées et fixées pour tous les essais.

Dans les conditions industrielles, l'aérosol qui quitte la chambre de post-combustion, traverse une chaudière et arrive en amont des procédés de filtration à une température comprise entre 150 et 170 °C [BREF06]. L'objectif est donc de prélever un échantillon d'aérosol de combustion sur cette plage de température (170 °C (+/- 10°C) pour le four tubulaire et 150 °C (+/- 10°C) pour le cône calorimètre).

Le but étant de caractériser l'aérosol tel qu'il est en amont des systèmes de filtration de manière à évaluer l'efficacité des filtres vis-à-vis des nano-objets éventuellement présents dans les effluents de combustion, il faudrait alors que l'aérosol échantillonné soit représentatif de l'aérosol arrivant en amont des systèmes de filtrations. Il faut alors pouvoir maintenir l'effluent sortant du four à la température ciblée en faisant un prélèvement chaud de l'aérosol de combustion à l'aide d'un préleveur-diluteur adéquat pour les essais. A cette température, on s'assure de provoquer le moins d'artéfacts possibles et ainsi de ne pas dénaturer l'aérosol. Il faut alors pouvoir maintenir l'effluent sortant du four à la température ciblée en faisant un prélèvement chaud de l'aérosol de combustion à l'aide d'un préleveur-diluteur adéquat pour les essais.

Ainsi, étant donnés les appareils à disposition dans les différents laboratoires, deux possibilités se présentent :

- quand l'impacteur peut fonctionner à haute température (jusqu'à 200 °C) : l'effluent sortant du four sera maintenu à 160 (+/-10) °C et subira une dilution chaude à 160 (+/-10) °C puis sera envoyé dans l'impacteur lui-même maintenu à la bonne température ;
- quand l'impacteur ne peut pas supporter les hautes températures : il sera réalisé une première dilution chaude à 160 (+/-10) °C suivie d'une dilution froide figeant l'aérosol qui sera envoyé dans l'impacteur à température ambiante.

Par ailleurs, précisons que l'observation en microscopie électronique (MEB et MET) correspond à une démarche exploratoire au sens où l'échantillonnage des zones d'observation est aléatoire (sur grille MET ou sur substrat d'impaction). L'examen de la surface et de l'épaisseur des échantillons observés est donc réalisé de manière non exhaustive.

4.4. Les différences de diamètre

Plusieurs types de granulomètres ont été utilisés, ils fonctionnent avec des techniques différentes et l'information qu'ils délivrent n'est pas forcément identique en termes de

diamètres notamment (Tableau II.7). Par exemple, alors que le DMS donne un diamètre de mobilité électrique, l'ELPI et l'APS donnent des diamètres aérodynamiques.

Tableau II.7 : Les granulomètres et leurs différences

	Principe de mesure	Diamètre
ELPI	Impaction électrique	Aérodynamique
DMS	Electrostatique	Mobilité électrique
APS	Temps de vol	Aérodynamique
CPC	Optique	Aérodynamique
DLPI	Impaction (gravimétrique)	Aérodynamique
DGI	Impaction (gravimétrique)	Aérodynamique

Les données issues de ces granulomètres seront alors dépouillées avec précaution étant donné les différences mises en évidence ci-dessus.

4.5. Originalité de l'étude expérimentale

L'originalité de cette étude expérimentale repose sur le couplage de divers moyens et techniques de mesure relatifs à l'étude de la dégradation thermique et de la réaction au feu, de l'étude de la décomposition thermique et de l'étude des émissions d'aérosols et de gaz de combustion de manière à répondre à une problématique émergente.

Au cours des essais d'incinération, nous nous sommes appliqués : d'une part à imposer des conditions de combustion aussi proches que possible des conditions de combustion mises en œuvre dans un incinérateur industriel ; d'autre part à caractériser les effluents que sont les gaz de combustion, les aérosols de combustion et les résidus de combustion.

La Figure II.18 donne le détail des conditions de combustion dans le four tubulaire (dispositif expérimental 1) et le cône calorimètre (dispositif expérimental 2), ainsi que le détail des lignes de mesure qui ont été présentées précédemment.

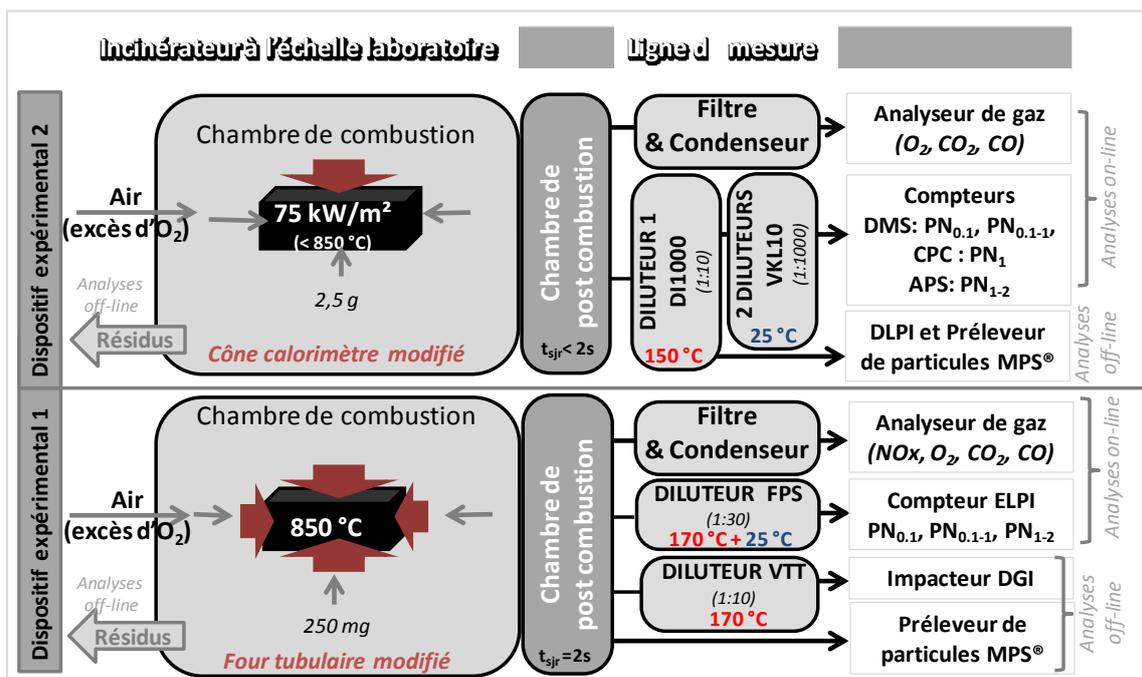


Figure II.18 : Schéma de principe détaillé : dispositifs expérimentaux pour l'étude de l'incinération

Plusieurs techniques d'analyse en temps réel et en différé ont été couplées. De cette manière, les suivis temporels des concentrations en gaz et des concentrations en nombre de particules ont pu être déterminés. De plus, les particules de l'aérosol de combustion et les résidus de combustion ont été récupérés/prélevés et analysés (analyses morphologiques et chimiques) en différé (off-line). La Figure II.19 illustre les gammes de taille couvertes par les instruments de mesures utilisés lors de cette étude. De cette manière, les techniques déployées couvrent des gammes de taille s'étendant de l'échelle nanométrique (<100 nm) jusqu'à l'échelle micrométrique (> 1 µm).

Ainsi, les aérosols de combustion sont analysés sous plusieurs aspects. Nous avons caractérisé leur morphologie, leur chimie, leur distribution massique et leur concentration en nombre. Il s'agit alors d'une approche originale au sens où les aérosols de combustion sont rarement analysés de façon aussi complète en tenant compte de tous les aspects cités plus haut.

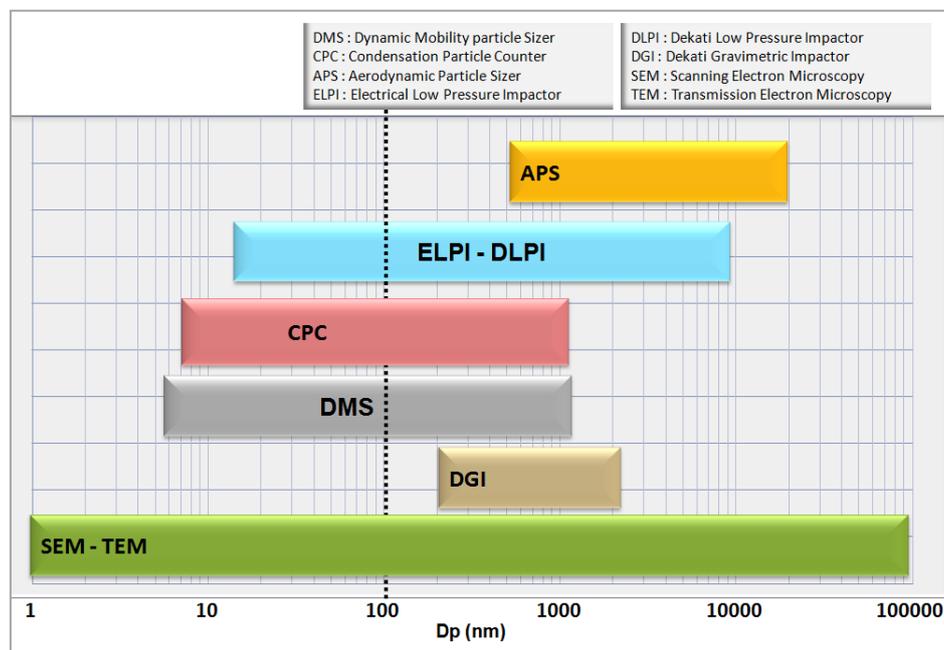


Figure II.19 : Gammes de taille couvertes par les instruments de mesure et de caractérisation de l'aérosol

5. Le plan des essais d'incinération et de décomposition thermique

Le plan des essais est présenté dans le tableau ci-dessous (Tableau II.8). Les nanocomposites PA6/5HNTs, EVA/58FR et PDMS/27SiO₂ ont été testés pour chacun des quatre types d'essais : incinération au four tubulaire et au cône calorimètre, et conditions « incendie » et « sous-oxygénation » au cône calorimètre. De la même façon, les matrices vierges associées PA6 et EVA ont été testées elles aussi (rappelons que pour le nanocomposite PDMS/27SiO₂, la matrice vierge associée n'a pas été testée).

Tableau II.8 : Essais d'incinération et de décomposition thermique réalisés au cône calorimètre et au four tubulaire

	Incinération au four tubulaire	Incinération au cône calorimètre	Condition « Incendie » au cône calorimètre	Condition « Sous-oxygénation » au cône calorimètre
PA6/5HNTs				
PA6 (matrice vierge)				
EVA/58FR				
EVA (matrice vierge)				
PDMS/27SiO ₂				
PA6/1HNTs				
PA6/1SiO ₂				
PA6/5CNPs				
PA6/1CNTs				
PA6/10HNTs				
PA6/5SNFs				
PA6/1SNFs				
PA6/1CNPs				
PA6/30CNTs				

Légende	
	Essais réalisés pour les nanocomposites à matrice PA6
	Essais réalisés pour les nanocomposites à matrice EVA
	Essais réalisés pour les nanocomposites à matrice PDMS

Concernant les essais d'incinération au four tubulaire, huit autres nanocomposites à matrice PA6 (PA6/1HNTs, PA6/1SiO₂, PA6/5CNPs, PA6/1CNTs, PA6/10HNTs, PA6/5SNFs, PA6/1SNFs, PA6/1CNPs) et le masterbatch PA6/30CNTs ont été testés de manière à réaliser des études d'influence du type de nano-objets et de leur taux d'incorporation. Une autre étude d'influence du type de nano-objets et de leur taux d'incorporation au cône calorimètre a été réalisée sur un nombre réduit de quatre nanocomposites (PA6/1HNTs, PA6/1SiO₂, PA6/5CNPs, et PA6/1CNTs) en condition « incinération ». Tout ceci correspond à plus de cent essais réalisés et dépouillés.

Dans le chapitre qui suit, nous présenterons une étude de cas complète sur le nanocomposite PA6/5HNTs, puis nous nous intéresserons aux résultats relatifs aux autres nanocomposites.

CHAPITRE III - Etude de l'incinération et de la décomposition thermique du nanocomposite PA6/5HNTs

Ce chapitre présente les résultats liés à l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs au four tubulaire et au cône calorimètre, ainsi que ceux liés à sa décomposition thermique via l'étude de l'influence de différents paramètres de combustion tels que la température et l'oxygénation au cône calorimètre.

Les discussions et les interprétations se basent sur l'état de l'art et sur les résultats relatifs aux essais de dégradation thermique et de réaction au feu. En effet, les essais au microcalorimètre PCFC, au cône calorimètre ISO5660 et en ATG permettent de caractériser le comportement thermique des matériaux.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'étude de la dégradation thermique et de la réaction au feu du nanocomposite et de la matrice. Les données pertinentes de calorimétrie et d'analyse thermogravimétrique sont étudiées. Dans un second temps, nous présentons les résultats relatifs aux essais d'incinération au four tubulaire modifié. Puis, nous poursuivons avec les résultats relatifs aux essais d'incinération au cône calorimètre modifié. Tout ceci mène à des discussions sur les interprétations et sur les limites de l'étude.

De plus, dans une seconde partie, nous étudions l'influence des conditions de combustion sur la nature des émissions et sur la décomposition thermique. Les résultats relatifs aux essais en condition « incendie » et en condition « sous-oxygénation » sont comparés à ceux de la condition « incinération » au cône calorimètre. Ceci permet d'évaluer comment les paramètres « température » et « oxygénation », respectivement, peuvent influencer sur les émissions de gaz et de particules.

Au cours des différentes discussions, des schémas de mécanismes d'émission liés à l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs et à ses décompositions thermiques dans des conditions « incendie » et « sous-oxygénation » sont proposés.

Il s'agit d'une étude de cas complète et détaillée relative à un échantillon au travers duquel la méthode est illustrée. Les suivis temporels des concentrations en gaz et aérosols issus de la combustion sont présentés ainsi que les analyses différées (off-line) réalisées sur les résidus et les particules de l'aérosol produites lors de la combustion.

1. Devenir et comportement des HNTs lors de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs

Dans cette section, sont présentés pour le nanocomposite PA6/5HNTs, les résultats et les discussions relatifs au devenir et au comportement des HNTs lors de l'incinération du nanocomposite.

Dans un premier temps, l'étude de la dégradation thermique et de la réaction au feu du nanocomposite est présentée.

Dans un second temps, les résultats d'essais d'incinération obtenus via le four tubulaire modifié sont présentés en détail, puis ceux obtenus via le cône calorimètre. Pour les deux dispositifs expérimentaux, on s'intéresse aux suivis temporels des concentrations en gaz de combustion et en aérosol de combustion et aux analyses différées (off-line) sur les résidus et les particules de combustion. Ensuite, une interprétation générale de ces résultats, qui se base sur la bibliographie et l'étude de dégradation et de réaction au feu, est proposée.

Enfin, plusieurs discussions autour du devenir et du comportement du nano-objet lors de l'incinération du nanocomposite permettent de proposer des mécanismes d'émission et de décomposition et d'identifier les limites de cette étude.

1.1. Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu

Les résultats des analyses thermogravimétrique et calorimétrique réalisées en ATG, PCFC et CC ISO5660 sont présentés ci-après.

Selon la littérature, il est établi que la décomposition thermique de l'halloysite se fait en trois étapes [Yua12, Che10a, Che10b, Mar08] : déshydratation (perte de H₂O à partir de ~ 200 °C), dé-hydroxylation (perte des groupes hydroxyles à partir de ~ 500 °C et jusqu'à 900 °C, Figure III.1), enfin formation de phase mullite (de 1200 °C à 1400 °C). La déformation de la structure tubulaire commence à partir de 1000 °C et la fusion vers 1400 °C. En Figure III.2.a., les courbes expérimentales d'ATG montrent la perte de masse de chacun des trois échantillons soumis à la même montée en température (de 50°C à 850 °C en 10°C/min) et à la même atmosphère inerte (N₂). L'halloysite perd environ 15% de sa masse, il s'agit de l'eau physisorbée (en dessous de 100 °C) et de l'eau de structure (au dessus de 100 °C).



Figure III.1 : Décomposition thermique de l'halloysite [D'après Mar08]

Le polymère vierge est entièrement dégradé : 100% de perte de masse (Figure III.2). Le nanocomposite quant à lui, constitué de 95% de matière polymère organique et de 5% de matière inorganique perd 95% de sa masse correspondant à la fraction organique. Ceci confirmerait le taux de nano-objets incorporés dans le polymère (5 % en masse ici), dans le cas où le PA6 n'aurait pas charbonné et dans le cas où les particules de HNTs ne seraient pas émises dans la phase aérosol.

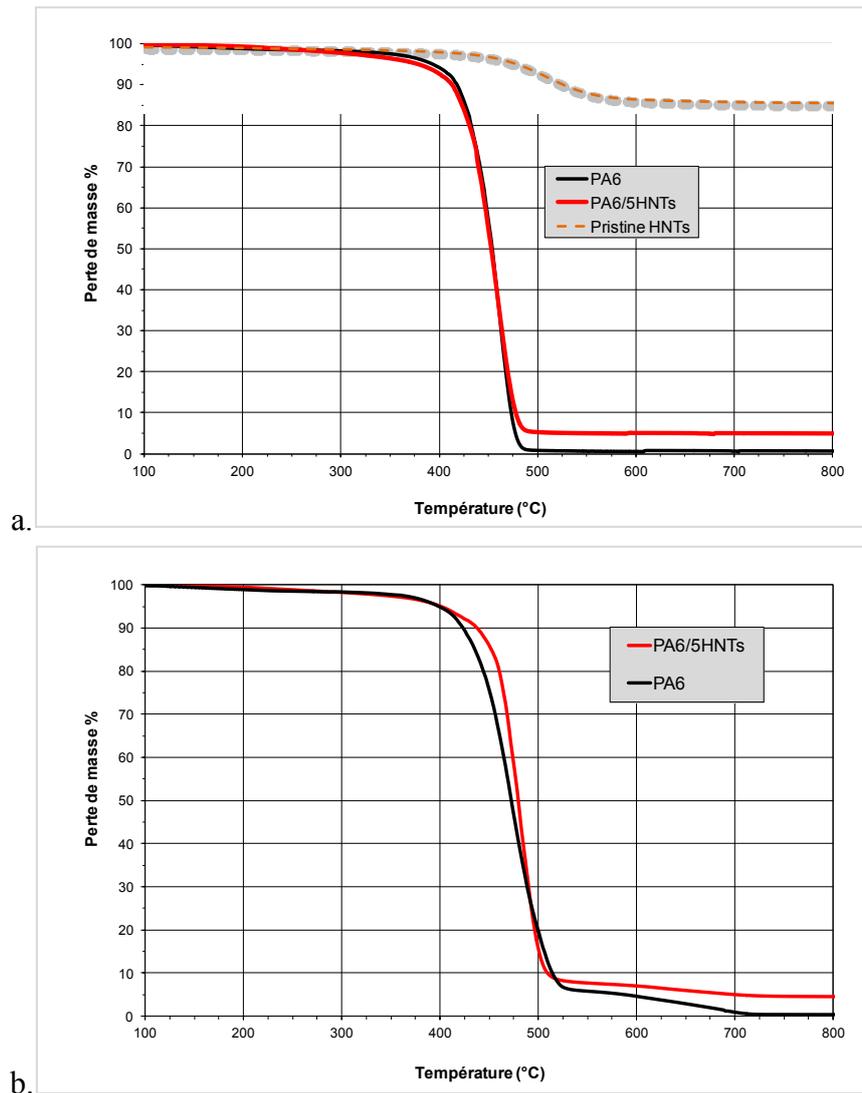


Figure III.2 : Analyse thermogravimétrique
 a. Sous azote, 10°C/min
 b. Sous air (20% d'O₂), 20 °C/min

La Figure III.2.b. montre la perte de masse du nanocomposite et de la matrice vierge sous air. Un décalage est observé. La dégradation du nanocomposite s'opère à plus haute température que la matrice vierge au-delà de 400 °C.

Par ailleurs, il est aussi possible de comparer la perte de masse réelle du nanocomposite à la perte de masse simulée (voir Figure III. 3) en considérant une loi additive : la perte de masse totale du composite est égale à 95 % de la perte de masse de la matrice auquel on ajoute 5 % de la perte de masse de la charge.

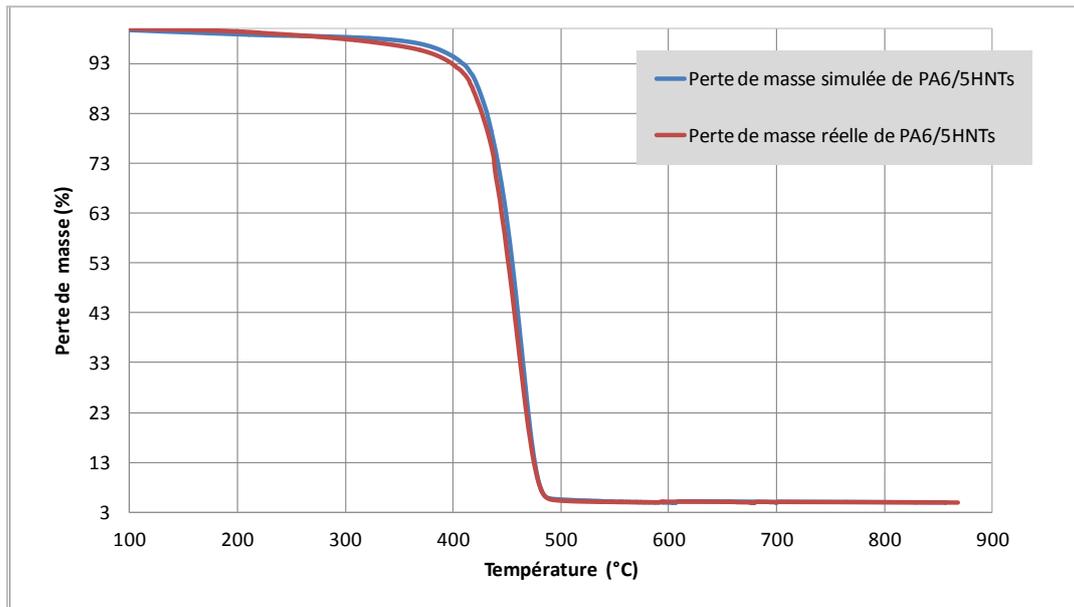
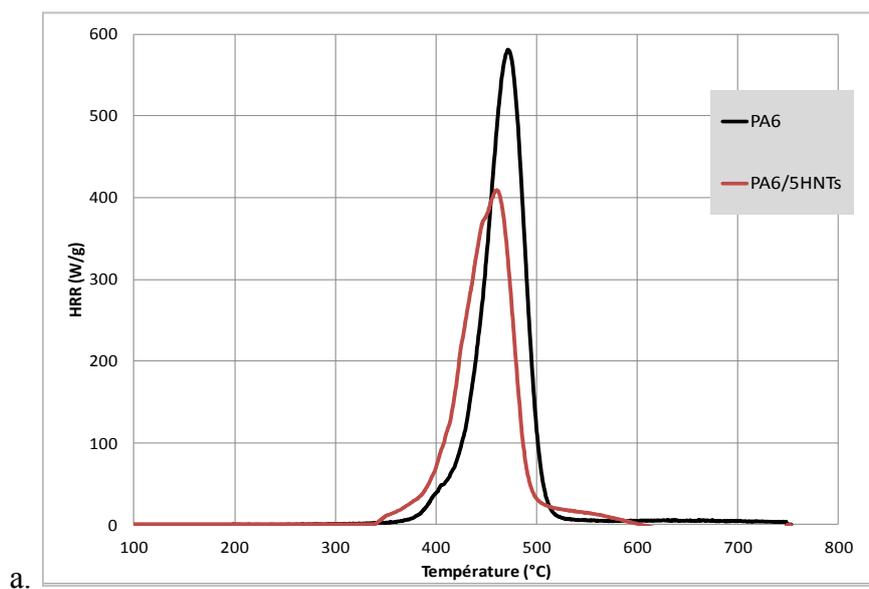


Figure III. 3 : Pertes de masse réelle et simulée – Nanocomposite PA6/5HNTs

Ainsi, les deux courbes en Figure III. 3 montrent un léger décalage. Dans le cas réel, le nanocomposite se dégrade à plus basse température relativement au cas théorique. L'écart étant faible, l'ajout de HNTs serait à même de favoriser une dégradation limitée du PA6, vraisemblablement par hydrolyse, compte tenu de l'existence de groupes hydroxyles à la surface de l'halloysite.

Les évolutions du débit calorifique (HRR) du polymère vierge et du nanocomposite PA6/5HNTs lors des essais au PCFC et au cône calorimètre (CC ISO 5660) sont comparées sur la Figure III. 4. Les pics pHRR étant plus bas pour le nanocomposite (au PCFC et au CC ISO 5660) et le pic pHRR au CC ISO 5660 du nanocomposite étant décalé dans le temps de plus de 80 s (Figure III. 4.b.), cela implique un meilleur comportement au feu de celui-ci.



a.

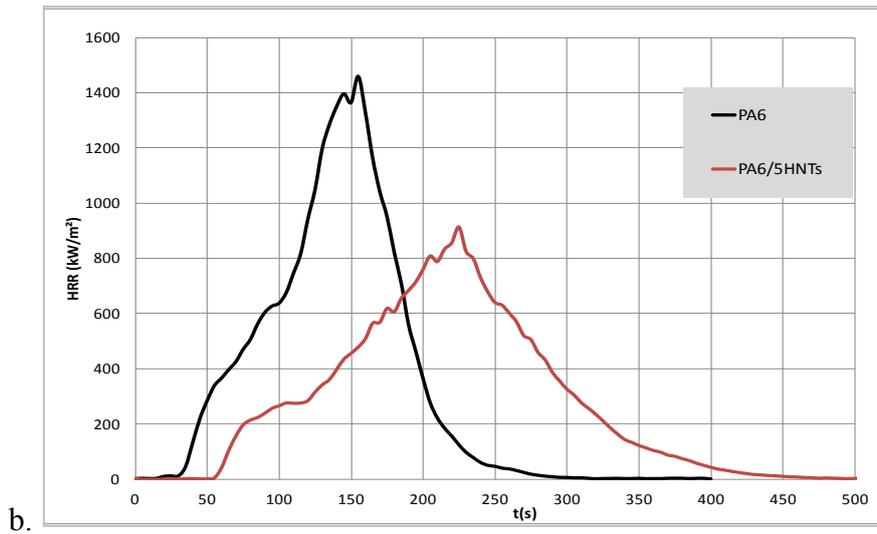


Figure III. 4 : Analyse calorimétrique – Débits calorifiques - PA6 et PA6/5HNTs
a. PCFC et b. CC ISO 5660

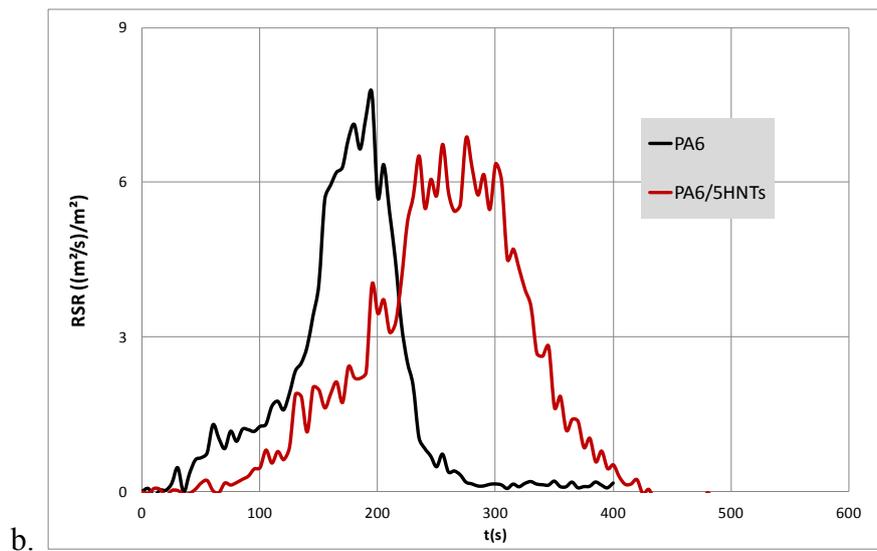
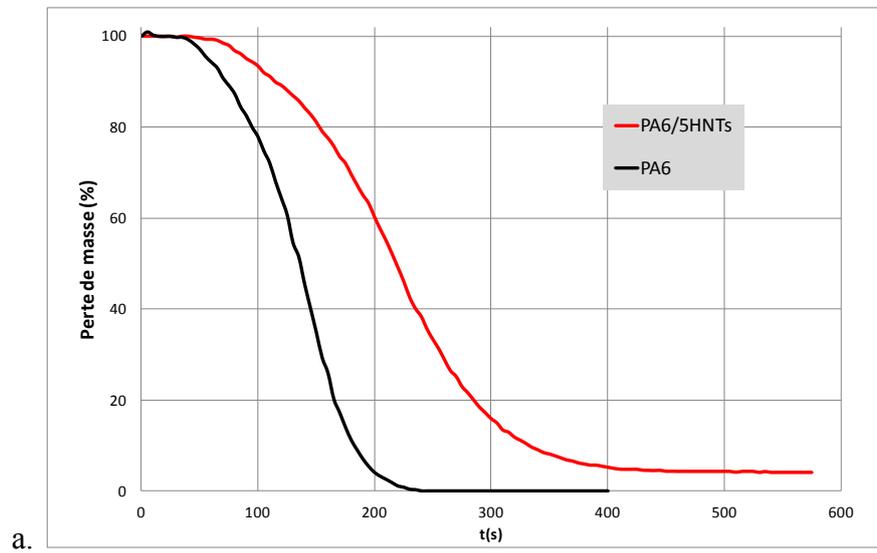


Figure III. 5 : CC-ISO5660
a. Perte de masse et b. Rate of smoke release

La Figure III. 5 présente la perte de masse et le flux de fumées émises (rate of smoke release RSR) au cours des essais au cône calorimètre (ISO 5660) pour le nanocomposite et la matrice vierge. Le décalage important noté entre les deux courbes de chaque graphe met en évidence une décomposition plus lente pour le cas du nanocomposite. De plus, de même qu'en ATG (Figure III.2), on constate une perte de masse de 95 % pour le nanocomposite et de 100 % pour le polymère vierge.

Le graphe ci-dessous (Figure III.6) donne les valeurs pour les principaux paramètres obtenus au cône calorimètre ISO 5660 et au microcalorimètre PCFC.

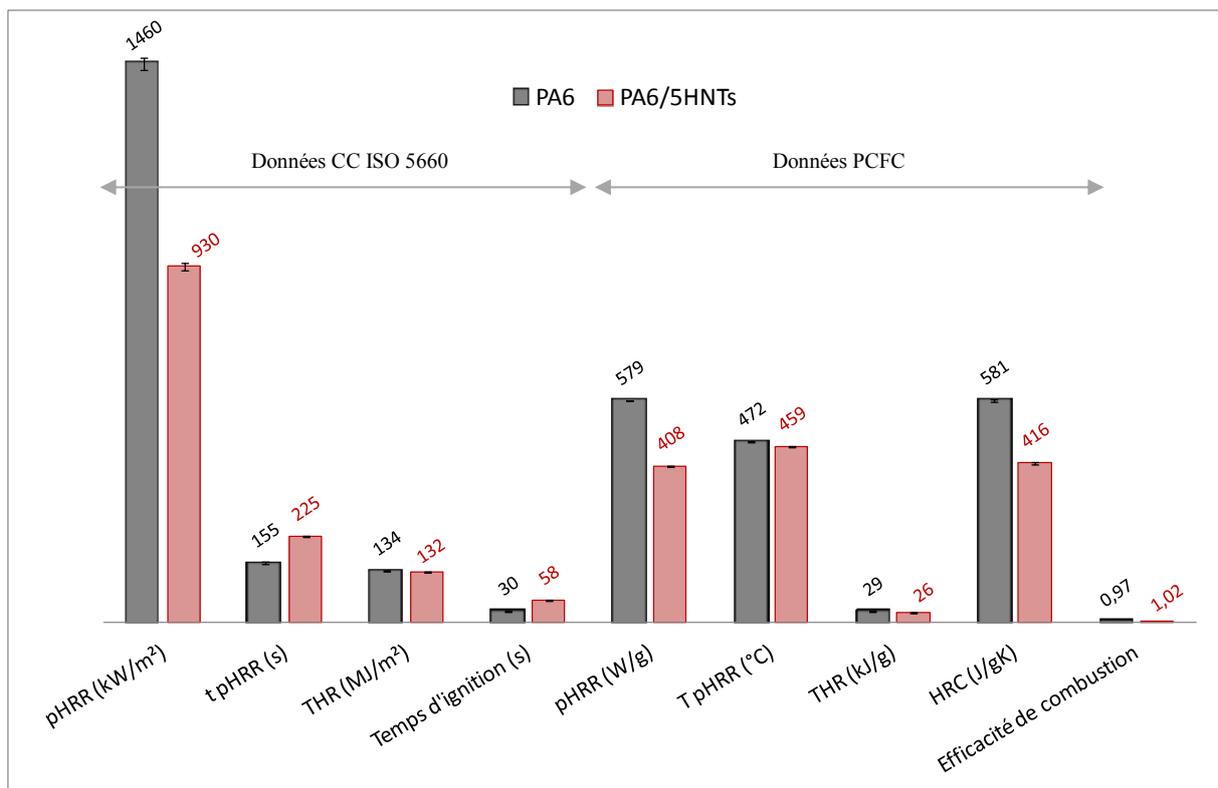


Figure III.6 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – PA6 et PA6/5HNTs

Les valeurs présentées en Figure III.6 mettent en évidence que les HNTs incorporés améliorent la réaction au feu du PA6.

Le temps d'ignition pour le nanocomposite à l'essai au cône calorimètre (CC ISO 5660) est plus élevé que pour la matrice seule (le temps d'ignition est de 30 s pour le PA6 contre 58 s pour le nanocomposite PA6/5HNTs). De plus, les pics des débits calorifiques pHRR (peak Heat Rate Release) sont plus bas pour le nanocomposite (930 kW/m² au CC ISO5660 et 408 W/g au PCFC) par rapport à la matrice vierge (1460 kW/m² au CC ISO5660 et 579 W/g au PCFC). Le pic de débit calorifique qui est abaissé apparaît à un temps beaucoup plus élevé pour le nanocomposite (t pHRR = 225 s contre 155 s pour le PA6), au cône calorimètre. La diminution de l'amplitude des pics HRR ainsi que leur décalage dans le temps mettent bien en évidence l'effet retardateur de flamme des nano-objets HNTs.

La température correspondant au pHRR (notée T pHRR) est de 472 °C pour le PA6 contre 459 °C pour le PA6/5HNTs ce qui signifie que le nanocomposite se décompose avant la matrice vierge, vraisemblablement par hydrolyse, compte tenu de l'existence de groupes hydroxyles à la surface de l'halloysite.

La quantité totale de chaleur dégagée notée THR (Total Heat Release) du PA6 vierge (29 kJ/g au PCFC et 134 MJ/m² au CC ISO 5660) est légèrement supérieure à celle du nanocomposite (26 kJ/g au PCFC et 132 MJ/m² au CC ISO 5660).

En outre, l'efficacité de combustion peut-être déterminée : elle est égale au rapport de l'EHC (chaleur efficace de combustion) mesurée au cône CC ISO 5660 sur l'EHC mesurée au PCFC. Les valeurs de l'efficacité de combustion sont très proches de 1 pour les deux matériaux (aux incertitudes près) ce qui signifie que la combustion est complète (dans les conditions opérées).

Par ailleurs, d'après la méthode développée par Sonnier *et al.* [Son11], il est possible de calculer les valeurs des ratios R1 et R2 qui sont respectivement le rapport du HRC du nanocomposite sur le HRC du polymère vierge obtenus au PCFC ($R1 = \text{HRC nanocomposite} / \text{HRC matrice}$) et le rapport du pHRR du nanocomposite sur le pHRR du polymère vierge obtenus au CC ISO-5660 ($R2 = \text{pHRR nanocomposite} / \text{pHRR matrice}$). Ainsi R1 est égal à 0,71 et R2 est égal à 0,64. Le ratio R2 du cône calorimètre est plus faible que le ratio R1 du PCFC. Ceci peut s'interpréter par l'existence d'effets retardateurs de flamme d'origine non chimique produits par le nanocomposite, et particulièrement par l'existence d'un effet barrière vis-à-vis des processus de diffusion de matière volatile combustible.

La littérature met en évidence des changements de chemin de dégradation par ajout de nano-objets dans la matrice PA6. Par exemple, Marney *et al.*, ont montré l'effet catalytique des HNTs sur la formation de ϵ -caprolactame [Mar08]. Nous avons pu mettre en évidence l'influence de l'incorporation de HNTs sur le chemin de dégradation de la matrice PA6 en réalisant des essais au PyGCMS. En effet, on observe une émission plus importante en HAP, comme présenté en annexe B.

Dans la littérature [Kas04a, Lew06, Dav03, Vai99], il a été montré que les nano-argiles de type montmorillonite organomodifiée (O-MMT) migrent à la surface du matériau sous l'effet de gradient de température, de viscosité et de tension superficielle. Dû à l'augmentation de la concentration en surface des O-MMT, une couche barrière protectrice se forme ainsi à la surface du matériau. Cette couche est constituée de char et de nano-feuillets d'argiles car ces derniers agissent comme promoteurs de char du fait de leur activité catalytique sur la décomposition du polymère dans lequel ils sont incorporés. Ici, le caractère charbonnant du PA6 pourrait être accentué par la présence de HNTs qui se déshydratent (perte de H₂O) et se déshydroxylent (perte de OH). Une barrière char/HNTs se constituerait (de manière limitée) et ferait alors écran aux échanges de matière et de chaleur.

Ainsi, les analyses thermogravimétrique et calorimétrique de l'échantillon permettent de confirmer ce qui est annoncé par Marney *et al.* [Mar08] concernant le comportement au feu et la dégradation thermique du nanocomposite PA6/5HNTs. En effet, ce nanocomposite est susceptible de développer une couche barrière limitée lors de sa dégradation thermique. Ces informations serviront à interpréter les résultats liés à l'étude des émissions provenant de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs.

1.2. Etude de l'incinération au four tubulaire

Cette partie présente et discute les résultats portant sur les essais d'incinération au four tubulaire. Un focus est fait sur le nanocomposite à matrice polyamide 6 incorporant 5% (en masse) de nanotubes d'halloysite (HNTs) dénommé PA6/5HNTs et la matrice PA6 vierge associée.

Dans un premier temps, les suivis temporels des concentrations en gaz et en particules de l'aérosol de combustion sont présentés et interprétés. Dans un second temps, les résultats des analyses différées sont présentés concernant les particules de l'aérosol de combustion recueillies et les résidus de combustion sont exposés.

1.2.1. Evolution temporelle des émissions de gaz et de particules

La Figure III.7 montre l'évolution des concentrations en nombre de particules (PN_{x-y}) et la concentration en gaz : la consommation de dioxygène (O₂), la production de monoxyde de carbone (CO), de dioxyde de carbone (CO₂) et d'oxydes d'azote (NO_x) pour le nanocomposite PA6/5HNTs (Figure III.7.a) et la matrice polymère PA6 (Figure III.7.b).

On appelle « ZI » la zone d'intérêt dans laquelle plus de 5 % d'O₂ est consommé. Cette ZI sert de repère concernant l'avancement de la réaction de combustion. Elle est délimitée par les deux droites verticales oranges. Sur chaque graphe, les moyennes de trois essais sont présentées avec l'écart-type associé. La ZI s'étend de 46 s à 100 s pour le nanocomposite et entre 40 et 105 s pour la matrice PA6. Sur cette période l'oxygène est fortement consommé et la réaction de combustion est donc dans son régime fort.

Ci-après, il est décrit ce qui se produit pendant chacune des phases (avant, pendant, après la ZI) sur la base des observations relatives aux suivis temporels, pour le cas du nanocomposite (Figure III.7.a).

En Figure III.7.a, avant la ZI, de 0 à 46 s, la consommation d'O₂ est faible tandis que les gaz sont légèrement produits et les particules sont fortement émises avec une domination de PN₁₀₀. Une flamme est observée sur cette période.

Pendant la ZI qui s'étend sur une période de 46 s à 99 s, la consommation d'oxygène est maximale. De 46 s à 80 s, les pics de CO₂, CO et NO_x sont observés et les PN_{x-y} diminuent. De 80 s à 99 s, un second pic de CO commence avec une augmentation des PN₁₀₀.

Après la ZI, à partir de 99 s jusqu'à la fin (200 s), un épaulement de la concentration de NO_x apparaît avec un second pic de CO tandis que les particules sont de moins en moins émises et O₂ atteint sa ligne de base du départ.

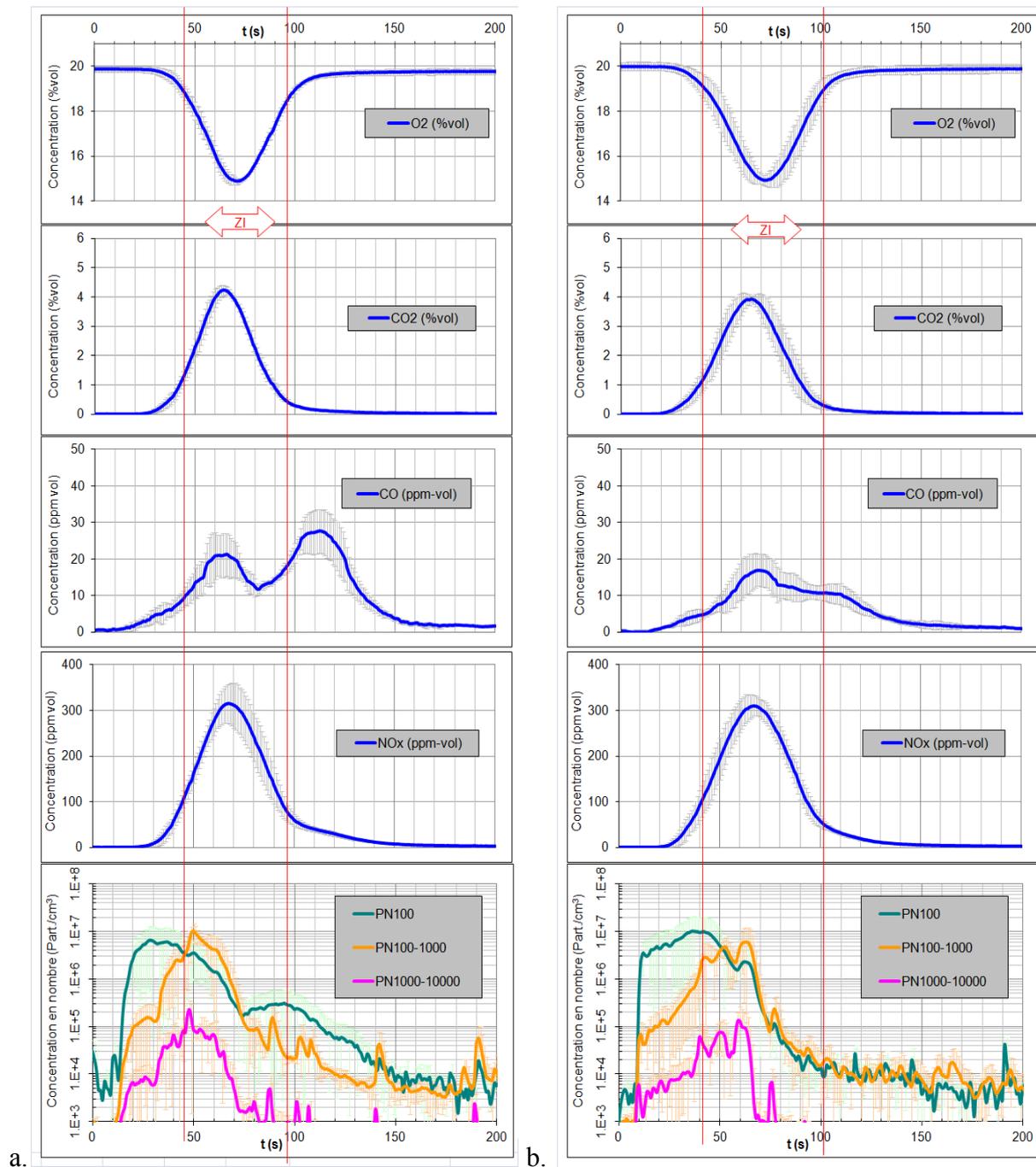


Figure III.7 : Suivis temporels de concentrations de l'aérosol de combustion lors de l'incinération au four tubulaire
a. PA6/5HNTs et b. PA6

Concernant toujours le nanocomposite PA6/5HNTs, sur les premières secondes, l'oxygène est consommé très faiblement. C'est à partir de $t = 40$ s que sa consommation devient observable avec une nette diminution de sa concentration. Le pic de consommation ($\sim 5\%$ vol.) se produit vers $t = 70$ s et correspond à peu près aux pics de la production de CO_2 et de NO_x et au premier pic de la production de CO. Les NO_x quant à eux sont issus de l'oxydation de l'azote contenu dans le polyamide 6 et il ne s'agit pas de NO_x thermiques car ils ne proviennent donc pas de l'oxydation du diazote de l'air.

Les particules PN_{100} sont prédominantes en début de combustion (avant la ZI), puis elles diminuent au profit des autres PN (de 46 à 70 s) et enfin elles augmentent et prédominent de nouveau. Ainsi, elles sont émises en deux temps. Il y a donc une corrélation avec l'émission en deux temps de CO et de NOx évoquée ci-dessus. Remarquons aussi que le second événement particulière lié aux PN_{100} se déroule au même moment que le second pic de CO et l'épaulement des NOx.

Les $PN_{100-1000}$ et les $PN_{1000-10000}$ sont émises avec un léger retard par rapport aux PN_{100} . Par exemple, entre 20 et 30 s, alors que les PN_{100} atteignent leur pic à presque 10^7 Part./ cm^3 , les $PN_{100-1000}$ sont à 10^5 Part./ cm^3 et les $PN_{1000-10000}$ à 10^4 Part./ cm^3 environ. La tendance s'inverse ensuite en début de ZI où les $PN_{100-1000}$ prédominent pendant un court instant (20 s). Notons, par ailleurs, que les PN_{100} sont produites avant les gaz CO, CO₂ et NOx.

Le pic des $PN_{100-1000}$ se produit quasiment en même temps que celui des $PN_{1000-10000}$.

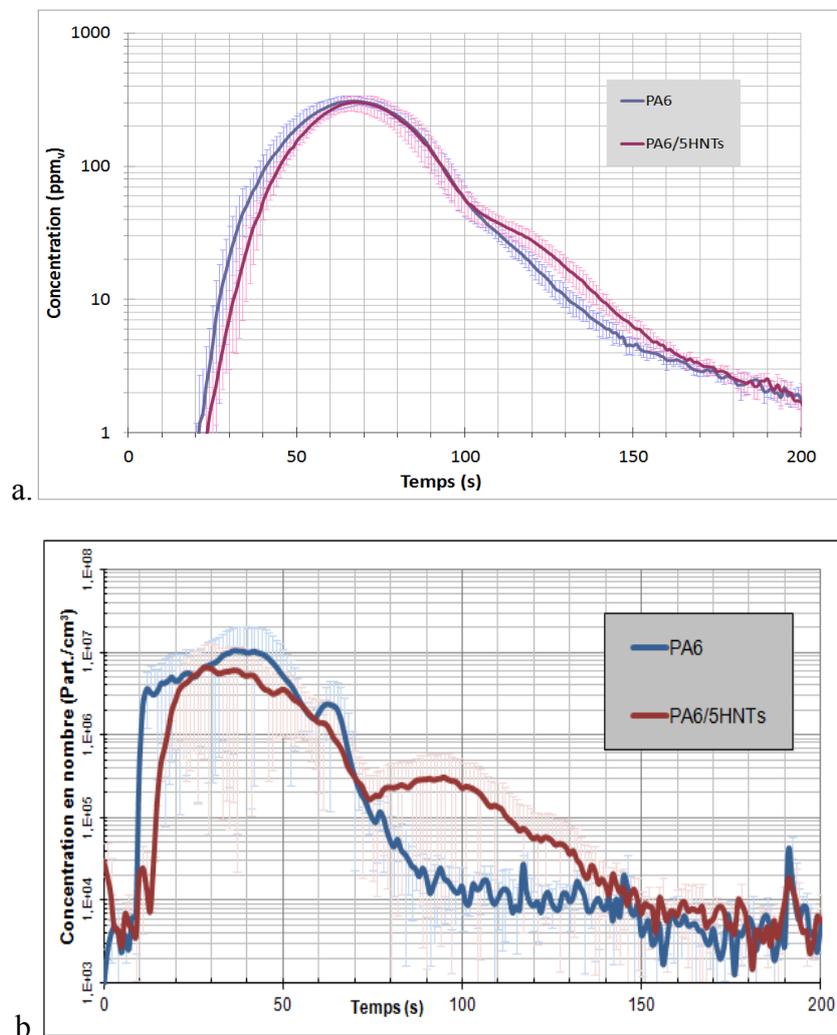


Figure III.8 : Suivis temporels des concentrations lors de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire
a. Concentration en NOx
b. PN_{100}

La Figure III.8 montre les comparaisons entre le PA6 vierge et le nanocomposite PA6/5HNTs. Une seconde phase d'émission de particules est clairement notable, ainsi qu'un épaulement de la concentration de NO_x et un second pic de CO, mais seulement pour le nanocomposite. La superposition des autres suivis temporels ne montre pas de différence significative.

Ainsi, une nette différence existe entre la matrice vierge et le nanocomposite. Un mécanisme en deux étapes est clairement associé au nanocomposite PA6/HNTs au vu du second pic de CO, de l'épaulement des NO_x et de la deuxième phase d'émission de particules.

Par ailleurs, par rapport à la matrice vierge PA6 (Figure III.7.b), quelques différences et similitudes sont constatées. La consommation d'O₂ et la production de CO₂ sont similaires pour les deux matériaux. La production de CO semble différente : pas de mécanisme en deux temps pour le PA6 (mais un épaulement seulement) alors que le nanocomposite se distingue par son double pic de CO. Pas d'épaulement dans la production des NO_x pour le PA6 non plus contrairement au nanocomposite. Enfin, l'émission particulaire est différente : il n'y a pas en effet de second événement particulaire dans le cas du PA6 vierge contrairement au nanocomposite.

Ainsi, il est possible d'affirmer que la présence de HNTs modifie les émissions de la matrice PA6. En effet les HNTs introduisent un mécanisme en deux temps de décomposition thermique se manifestant par un double pic de monoxyde de carbone, un épaulement dans la production de NO_x et un événement particulaire supplémentaire.

De manière à pouvoir confirmer le rôle des HNTs dans le mécanisme en deux temps mis en évidence ici, il sera judicieux de comparer les résultats obtenus avec ceux du nanocomposite PA6/1HNTs (voir chapitre suivant).

Il est intéressant de se demander de quelle nature sont les particules comptées, quelle est leur morphologie et si l'on retrouve des HNTs dans l'aérosol de combustion. L'analyse des particules d'aérosol prélevées permet de répondre à ces questions. Par ailleurs, les résidus de combustion sont aussi analysés car ils permettent d'en savoir plus sur la décomposition thermique.

1.2.2. Analyse des résidus et des particules de l'aérosol de combustion

Les résidus de combustion ont été récupérés en fin de combustion et les particules de combustion ont été prélevées durant la combustion. Les résultats des analyses off-line sont présentés ci-dessous.

1.2.2.1. Analyse des résidus

Les résidus se présentent sous forme de poudre blanche tapissant le fond du porte-échantillon. En effet, toute la partie organique (matrice polymère) a été convertie lors de la combustion et il ne reste plus que la partie inorganique (les nanotubes d'halloysite) comme il peut être constaté en Figure III.9.



Figure III.9 : Photographie du résidu dans le porte-échantillon provenant de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire

De manière à déterminer les modifications ayant affecté les HNTs, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les HNTs de départ (pristine HNTs) et sur les HNTs provenant des résidus de combustion (voir Figure III.10).



Figure III.10 : Analyse DRX sur l'halloysite d'origine (pristine halloysite) et sur les résidus de combustion provenant de l'incinération de PA6/5HNTs

Les spectres DRX révèlent que les résidus issus de l'incinération de PA6/5HNTs sont essentiellement constitués de cristobalite et de quartz. L'halloysite n'est pas détectée dans les résidus et la légère bosse observable 20 et 30° est associée à une structure aluminosilicate amorphe. A 44°, un pic reste non-identifié. Ainsi, nous ne parlerons plus de HNTs mais de HNTs* pour dénommer l'halloysite en aval de l'incinération. Les HNTs* sont désormais considérés comme des pseudo-HNTs à la structure minérale modifiée.

L'imagerie MET et MEB (couplée à la micro-analyse X) sur les résidus de combustion révèle que les résidus sont entièrement inorganiques et sont constitués d'agrégats microniques de HNTs* et des objets isolés (ou individuels) de HNTs* dont la morphologie tubulaire est bien conservée.

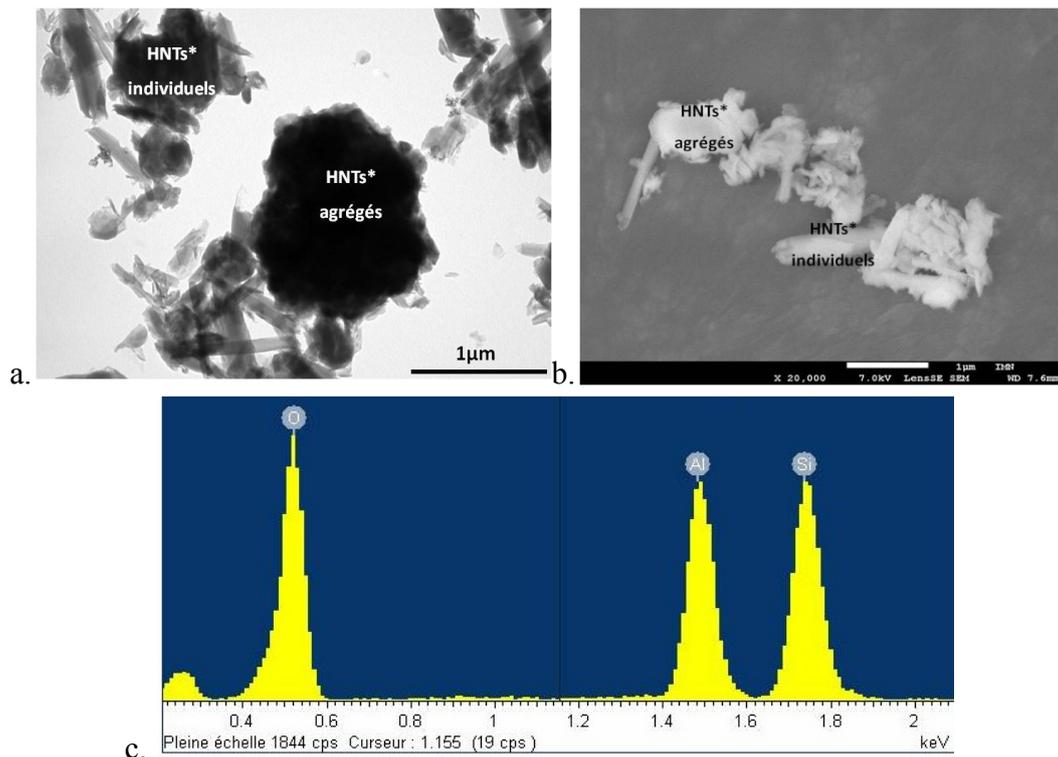


Figure III.11 : Résidus de combustion provenant de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire
a. Image MET, b. Image MEB et c. Micro-analyse X

Par ailleurs, il est important de se demander si la nanostructure des agrégats de HNTs* est conservée car il est en effet possible que les points de contact dans l'agrégat de HNTs* aient fait perdre à l'agrégat son caractère nanométrique qui est caractérisé par une surface spécifique élevée. Pour ce faire, la surface spécifique des HNTs* a été mesurée et comparée à la surface spécifique des HNTs de départ (pristine HNTs). Les HNTs* ont été obtenus en plaçant les HNTs de départ dans le four tubulaire à 850 °C pendant une durée au moins équivalente à la durée d'un essai d'incinération (10 min). Le même essai a été réalisé à 1000 °C. Ces deux températures 850 et 1000 °C ont été choisies car elles représentent d'une part la température « basse » de séjour des HNTs dans le four, d'autre part la température « haute » liée à la présence de la flamme avec laquelle les HNTs ont certainement été en contact. Les résultats de l'analyse BET réalisée sur l'halloysite d'origine et les deux halloysites après traitement thermique à 850 °C et 1000 °C révèlent que les surfaces spécifiques, volumes de micropores et de mésopores ne présentent pas de différences significatives. Ainsi, nous pouvons considérer que les HNTs* ont conservé leur nanostructure initiale (voir tableau en annexe C).

En outre, environ 10 mg (+/- 1 mg) de matière sont récupérés au fond de la nacelle. Cependant, au moment de récupérer la nacelle contenant le résidu, une quantité de matière (difficile à évaluer) est perdue dans le four par rappel de flux d'air. Il est toutefois possible d'évaluer la quantité approximative de HNTs* soit perdue dans le four, soit présente dans l'aérosol de combustion. La limite de quantification est rediscutée dans la partie 1.4.3 et le détail du calcul y est présenté. On devrait donc retrouver une quantité de HNTs* (difficilement évaluable avec exactitude) dans l'aérosol de combustion, comme nous allons le constater ci-après.

1.2.2.2. Morphologie, structure et nature des particules de l'aérosol de combustion

Les particules de l'aérosol de combustion sont recueillies de deux manières différentes :

- Sur substrat d'impaction à l'aide d'un impacteur gravimétrique (DGI) sur toute la durée de l'essai de combustion ;
- Sur grilles MET à l'aide d'un MPS sur des temps ciblés (avant, pendant, après la ZI) de l'essai de combustion pendant quelques secondes.

A l'aide de l'imagerie et de la micro-analyse X, la morphologie, la structure et la nature chimique des particules de l'aérosol de combustion peuvent être analysées.

1.2.2.2.1. Les particules de suies

En Figure III.12, sont présentées deux images MET de particules de suies qui ont été prélevées sur grille MET pendant quelques secondes (6 à 10 s).

La suie, comme largement décrite dans la littérature (voir chapitre 1), se présente sous forme d'agrégats ou encore appelés « collier de perle » ; les particules primaires de suies formant les agrégats sont des quasi-sphères avec des plans de carbone de structure dite turbostratiques (ou en « peau d'oignon ») qu'il est possible de distinguer sur l'image Figure III.12.b.

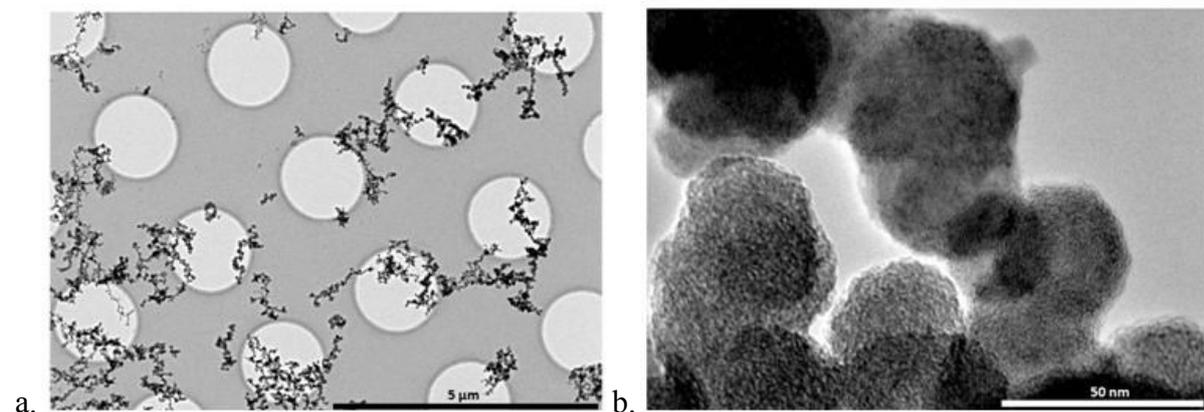


Figure III.12 : Images MET de l'aérosol de combustion : suies émises lors de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire
a. Agrégats de suies en « collier de perles »
b. Les couches turbostratiques des particules primaires de suies

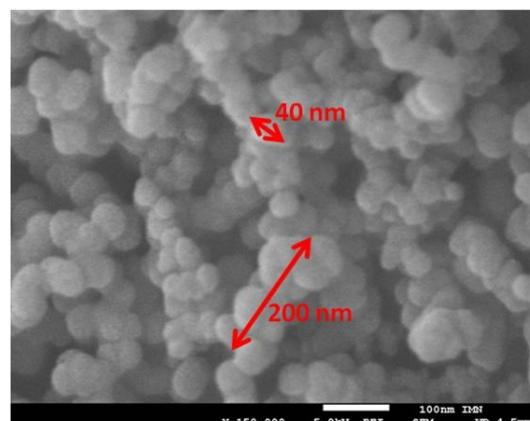


Figure III.13 : Image MEB de l'aérosol de combustion : suies émises lors de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire

Parfois, les agrégats peuvent former des agglomérats (définitions rappelées dans l'état de l'art). Les agglomérats mesurent quelques microns et sont constitués d'agrégats de tailles submicroniques (Figure III.13). Les particules primaires, elles, ont un diamètre de moins de 50 nm. Ces particules de suies se sont formées par nucléation de HAP (hydrocarbures polycycliques aromatiques), par coagulation (collision puis fusion de petites particules primaires d'une dizaine de nanomètres) et agglomération (rapprochement sans fusion de type particules-particules ou amas-amas) donnant aux agrégats de suies ainsi formés des allures de chapelets plus ou moins compacts [Ham93, Boc94].

1.2.2.2.2. Les particules de suies et de HNTs*

Sur les images ci-dessous (Figure III.14), les prélèvements sur grilles MET révèlent la présence de HNTs* parmi de la suie. Ici encore, comme pour les résidus, il sera question de HNTs* car nous supposons que les temps de séjour de l'aérosol de combustion à de hautes températures est suffisant pour que les transitions thermiques s'opèrent de la même manière que dans les résidus.

Avant la zone d'intérêt, les HNTs* observés forment un agrégat peu dense dans lequel la forme tubulaire se distingue clairement. Pendant la zone d'intérêt, les HNTs* se sont agrégés en un objet micronique plus dense. Enfin, après la zone d'intérêt, l'agrégat de HNTs* observé est encore de taille micronique et apparaît plus dense.

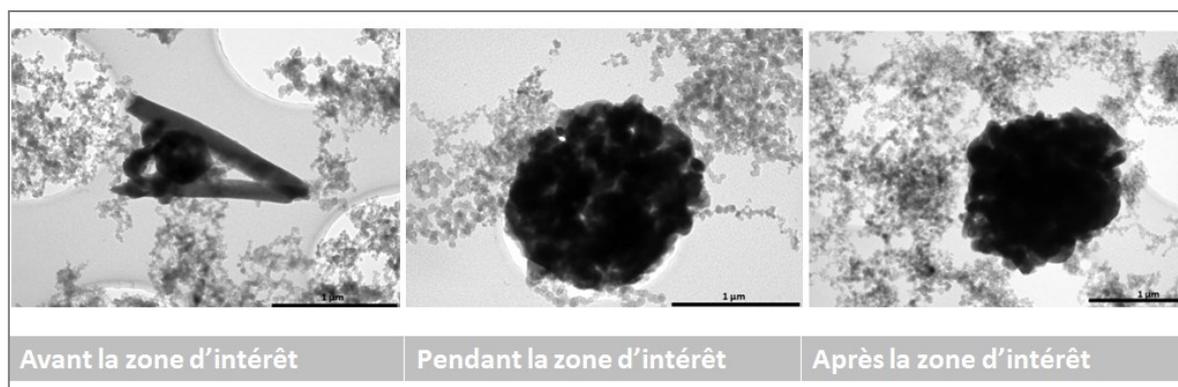


Figure III.14 : Images MET de l'aérosol de combustion : suies et HNTs* agrégés émis lors de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire

L'évolution de l'état d'agrégation des HNTs* est donc bien observable au travers des images ci-dessus (Figure III.14) et on peut constater que plus les HNTs* résident dans le four plus l'agrégat est dense.

La Figure III. 15 témoigne de la présence de nombreux agrégats de HNTs*. Il s'agit d'une observation MEB réalisée sur une portion de substrat d'impaction sur lequel le prélèvement de l'aérosol a été effectué sur toute la durée de la combustion. Cependant, il n'est malheureusement pas possible d'établir des considérations quantitatives. En effet, ces particules visibles sur ces clichés MEB ne sont pas représentatives de l'ensemble des particules recueillies ni sur ce substrat d'impaction ni sur tous les autres substrats d'impaction. Il est seulement possible d'affirmer (qualitativement) que des agrégats de

HNTs* sont retrouvés dans l'aérosol de combustion parmi des particules de suies. Sur le cliché de gauche (Figure III. 15), en particulier, six agrégats de HNTs* ont été détectés.

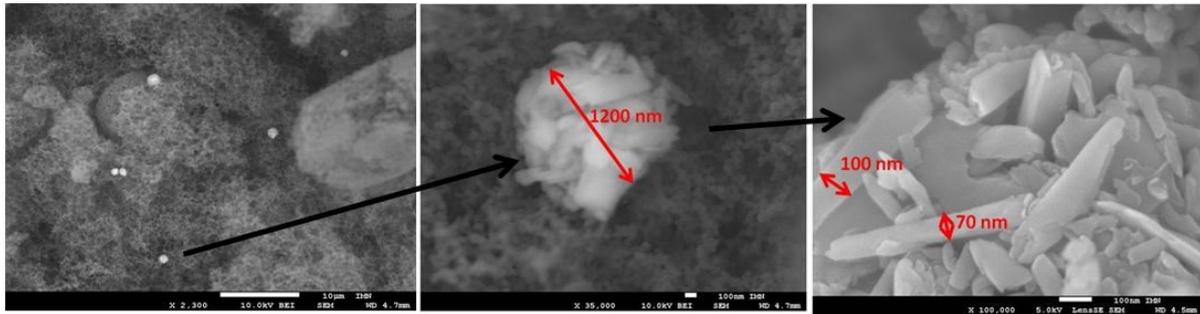


Figure III. 15 : Image MEB de l'aérosol de combustion : suies et HNTs* agrégés émis lors de l'incinération de PA6/5HNTs au four tubulaire

1.2.3. Synthèse des résultats

Pour résumer, quand le nanocomposite PA6/5HNTs est incinéré à l'échelle laboratoire dans un four tubulaire modifié, sont observés :

- Un mécanisme en deux temps :
 - un double pic de CO,
 - un épaulement dans la production de NO_x,
 - deux événements particulaires (PN₁₀₀) successifs,
- Des HNTs* (pseudo-HNTs à la structure minérale modifiée) sont retrouvés dans l'aérosol de combustion et dans les résidus de combustion ; certains sont agrégés d'autres sont isolés et ces HNTs* semblent conserver leur nanostructure.

Ci-après, les résultats des essais d'incinération au cône calorimètre sont présentés. L'ensemble des interprétations relatives aux résultats des essais au four tubulaire et au cône calorimètre sont abordées en 1.4.

1.3. Etude de l'incinération au cône calorimètre

Dans cette partie, les résultats de suivis temporels des concentrations en gaz et en particules dans le cas d'une incinération au cône calorimètre ainsi que les résultats des analyses différées sur les résidus et les particules de l'aérosol de combustion sont présentés, pour le nanocomposite PA6/5HNTs et sa matrice associée PA6.

1.3.1. Evolution temporelle des émissions de gaz et de particules

La Figure III. 16 présente le suivi temporel des concentrations en gaz et en particules lors d'un essai en condition « incinération » au cône calorimètre pour la matrice vierge PA6 et le nanocomposite PA6/5HNTs.

Concernant la consommation d'O₂ et la production de CO₂, elles semblent liées car leurs courbes présentent une symétrie, dans le cas des deux échantillons. Quant à la production de CO, dans les deux cas, un épaulement est observé vers t = 50 s, avant le pic de CO. Cet épaulement est beaucoup plus marqué pour le cas de la matrice vierge.

A propos de la flamme, un comportement quasi-identique est constaté. L'inflammation se produit à 28 s pour le nanocomposite et à 30 s pour le PA6 ; et l'extinction se produit à 70 s pour le nanocomposite et à 68 s pour le PA6

Enfin, concernant la concentration en nombre des particules, intéressons-nous successivement aux différentes classes de particules.

En début de combustion, ce sont les particules PN_{50} qui sont les plus nombreuses, pour les deux échantillons. Pour le PA6, après un pic à $2 \cdot 10^9$ Part./cm³, la concentration chute et se stabilise pendant la flamme vers $5 \cdot 10^6$ Part./cm³ puis elle augmente à nouveau après la flamme avec une traînée de particules. Pour le nanocomposite, le pic des PN_{50} ($3 \cdot 10^8$ Part./cm³) se produit avant la flamme puis la concentration chute pendant la flamme pour se maintenir en dessous de 10^7 Part./cm³ et enfin un dernier événement particulaire vers 60 s avec un second pic à $4 \cdot 10^7$ Part./cm³ est constaté.

Notons la valeur élevée du signal pour les PN_{50} (10^6 Part./cm³) pour les deux cas de matériaux, en fin de combustion. Ces PN_{50} atteignent, en fin d'essai, un signal qui reste élevé pour le cas du nanocomposite mais qui peu à peu retourne à la ligne de base. Par contre, pour le cas du PA6, une traînée (non retour à la ligne de base initiale) de ces particules est observée en fin de combustion. Cela pourrait s'expliquer par le ré-entraînement des particules déposées sur la ligne de mesure. Le dépôt serait dû à un phénomène de thermophorèse comme évoqué dans la partie 1.4.3.

Pour les deux échantillons, les PN_{50-100} se comportent de manière assez similaire aux PN_{50} mais avec des valeurs atteintes moins élevées. Dans le cas du nanocomposite, le second événement particulaire se manifeste avec un pic vers 80 s ($2 \cdot 10^6$ Part./cm³ en retard de phase avec le second pic des PN_{50}). Et pour le cas du PA6, de la même manière que pour les PN_{50} , il y a une traînée de particules en fin de combustion sans retour à la ligne de base initiale avant une durée de 200 s.

Quant aux $PN_{100-500}$, elles arrivent en retard de phase par rapport aux autres particules plus petites et elles semblent se former au détriment des PN_{50} et des PN_{50-100} . On remarque aussi, que pour le cas du nanocomposite, le second événement particulaire apparaît au même moment que celui des PN_{50-100} avec une valeur atteinte de pic plus élevée ($5 \cdot 10^7$ Part./cm³).

Enfin, les $PN_{500-1000}$, en dessous de 10^5 Part./cm³ sont relativement peu produites tout au long de la combustion.

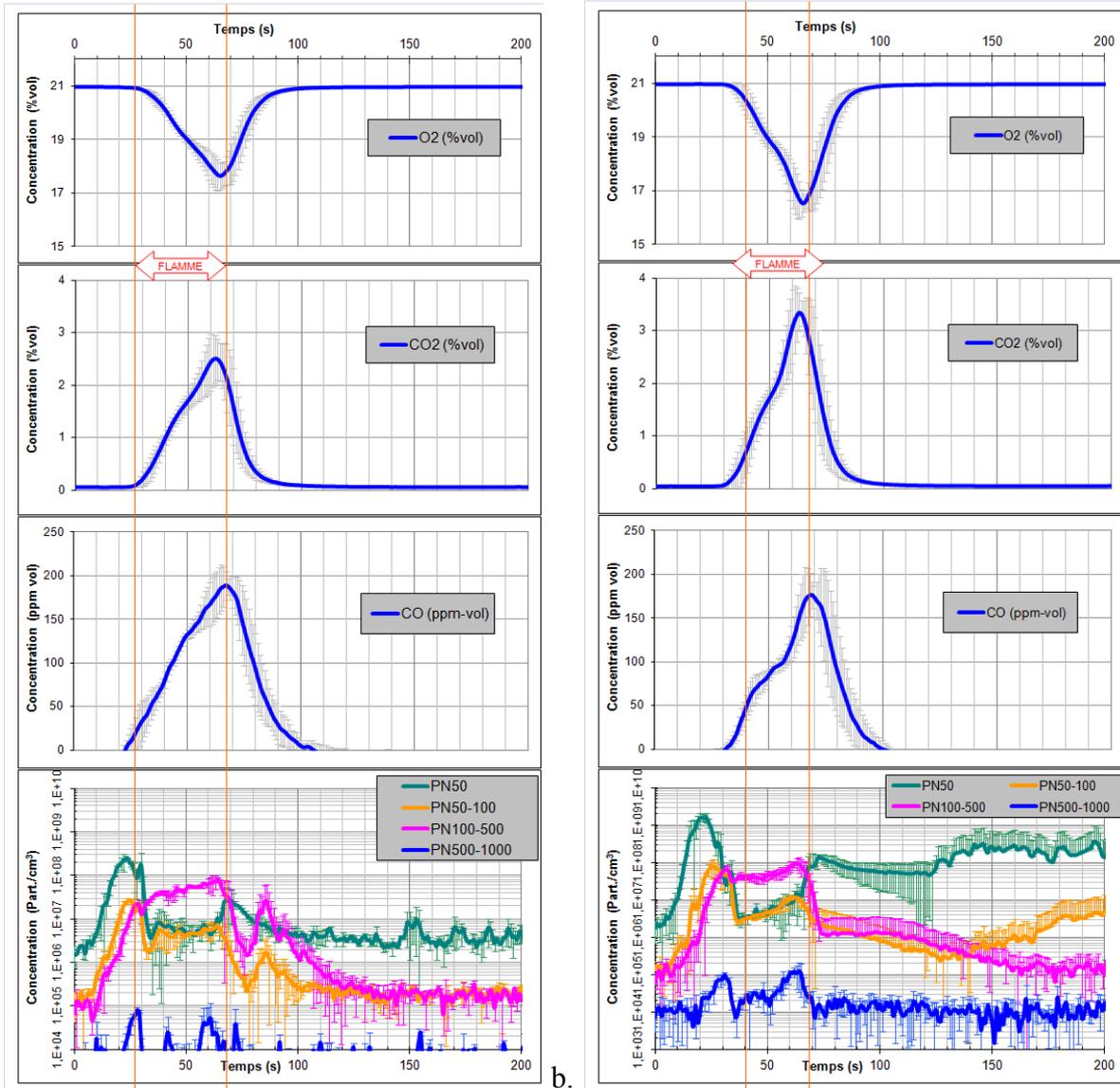


Figure III. 16 : Evolution des concentrations durant la combustion – Condition « incinération » au cône calorimètre a.PA6/5HNTs et b.PA6

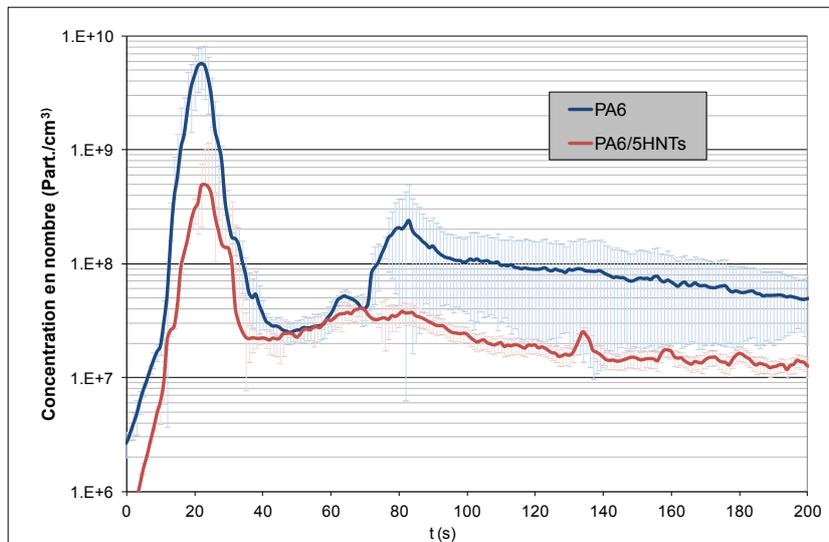


Figure III. 17 : Evolution des particules totales PN₁₀₀₀ durant la combustion – Incinération au cône calorimètre

La matrice vierge PA6 émet globalement plus de particules PN₁₀₀₀ (comptées au CPC) que le nanocomposite PA6/5HNTs (Figure III. 17).

1.3.2. Analyses des résidus et des particules de l'aérosol de combustion

Les résidus ont été récupérés en fin de combustion et les particules de combustion ont été prélevées durant la combustion. Les résultats des analyses off-line sont présentés ci-dessous.

Pour les résidus, une poudre blanche au fond du porte-échantillon est observée (Figure III. 18) et elle correspond à des HNTs* (pseudo-HNTs de structure minérale modifiée), comme dans le cas du four tubulaire.



Figure III. 18 : Résidus de combustion de PA6/5HNTs – Incinération au cône calorimètre

Une masse de 105 mg (+/- 5 mg) de matière est récupérée au fond du porte-échantillon (Figure III. 18). Cependant la masse exacte de résidus de HNTs* est difficile à évaluer car il se peut qu'une quantité non-évaluable de matière soit perdue dans le cône calorimètre au moment de récupérer le résidu. Cependant, il est possible d'évaluer la quantité approximative de HNTs* soit perdue dans le cône calorimètre, soit présente dans l'aérosol de combustion. Cette limite de quantification est rediscutée dans la partie 1.4.3 et le détail du calcul y est présenté. On devrait donc retrouver une quantité (difficilement évaluable avec exactitude) dans l'aérosol de combustion, comme nous allons le constater ci-après. Pour l'aérosol de combustion, de même que pour le cas du four tubulaire, les analyses microscopiques (MEB et MET couplées à la micro-analyse X) montrent que des HNTs* sont retrouvés parmi de la suie.

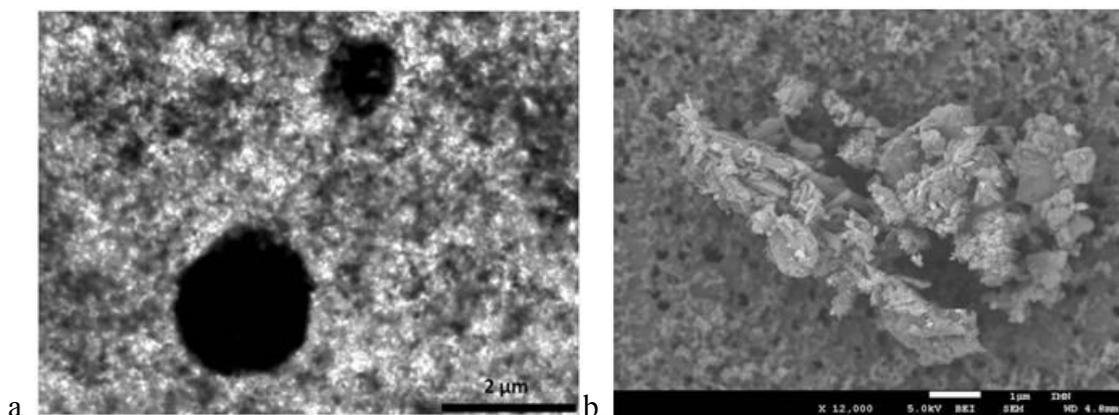


Figure III.19 : HNTs* agrégés émis lors de l'incinération de PA6/5HNTs au cône calorimètre

a. Image MET de l'aérosol de combustion

b. Image MEB de l'aérosol de combustion

La Figure III.19.a correspond à un prélèvement MPS réalisé pendant la flamme. On y distingue bien des HNTs* agrégés entourés de suies (confirmé par de la micro-analyse X). Sur la Figure III.19.b, des HNTs* sont observés parmi des particules de suies recueillies sur un substrat d'impaction du DLPI. Par ailleurs, les résultats relatifs au DLPI renseignent sur la fraction massique des particules par classe de taille, comme présenté ci-après.

La distribution granulométrique en masse des aérosols d'incinération (Figure III.20) montre une distribution polydispersée (écart-types géométriques étant supérieurs à 1,2) pour les deux échantillons, avec un écart-type géométrique de 1,57 pour le PA6 et de 1,73 pour le PA6/5HNTs.

Dans le cas du PA6, la masse prédominante est relative au canal n°8 avec un diamètre aérodynamique modal de 1,27 μm et un diamètre médian de 0,83 μm .

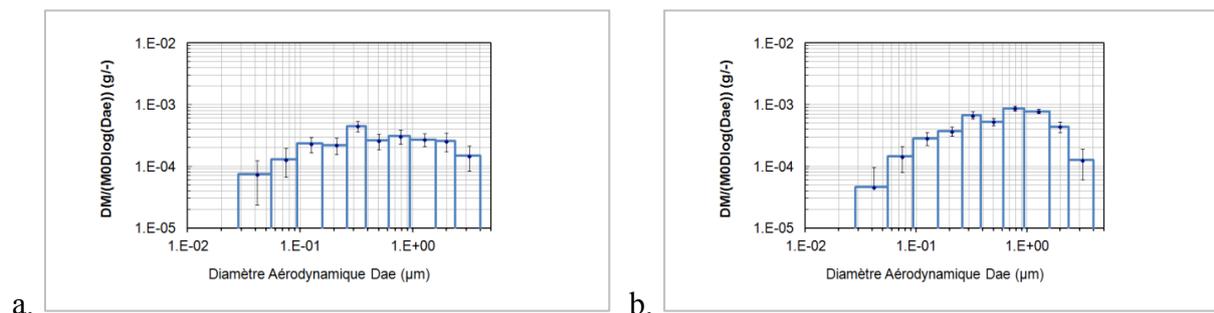


Figure III.20 : Distribution granulométrique différentielle des particules de l'aérosol de combustion
Condition « incinération » au cône calorimètre
a. PA6/5HNTs et b. PA6

Dans le cas du PA6/5HNTs, la masse prédominante est relative au canal n°5 avec un diamètre aérodynamique modal de 323 nm et un diamètre médian de 820 nm.

Les masses recueillies sur les trois derniers plateaux ($D > 2 \mu\text{m}$) sont nulles. Ceci s'explique aisément étant donné que le diluteur en amont du DLPI introduit une coupure aux alentours de 2 μm .

Pour le cas du nanocomposite, 50 % (en masse cumulée) de la population a une taille inférieure à 300 nm contre 450 nm pour le cas de la matrice PA6.

La courbe du nanocomposite PA6/5HNTs se trouve au dessus de celle du polymère vierge jusqu'à une taille de 700 nm, taille à laquelle la tendance s'inverse. Ainsi, le nanocomposite émet plus de particules de taille $< 700 \text{ nm}$ que la matrice vierge (en termes de masse).

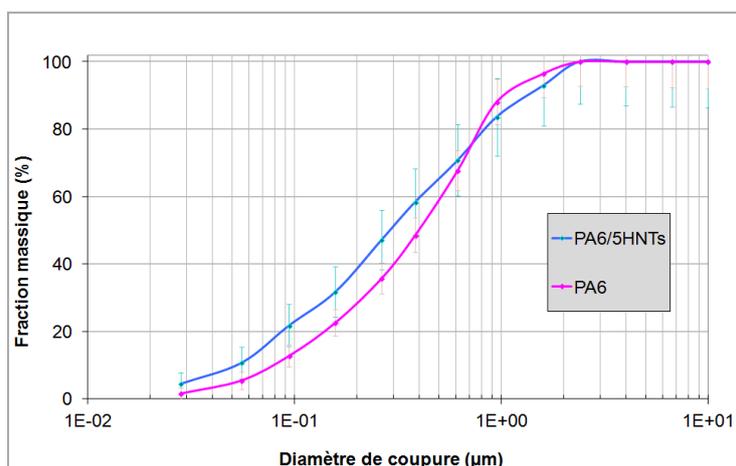


Figure III.21 : Fraction massique cumulée des particules de l'aérosol de combustion
Incinération au cône calorimètre

Il est intéressant aussi, pour des tailles de particules données (100 nm, 500 nm et 1000 nm), de comparer les valeurs de masses cumulées (%) (Tableau III.1), comme certains auteurs le font pour mettre en avant la toxicité potentielle des particules de suies vis-à-vis de leur capacité à s'introduire dans le système pulmonaire (alvéoles, bronchioles) [Rho11, Mot12]. L'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs semble émettre plus de particules <100 nm. Les autres valeurs relevées ne semblent pas différer (aux incertitudes près). Ces conclusions sont proches de celles trouvées dans la littérature [Rho11, Mot12] qui ne mettent pas en avant une influence particulière de l'ajout de nano-objets. Quant au facteur d'émission qui correspond à la masse de particules émises (particules de diamètre < 2 µm recueillies sur les substrats d'impaction du DLPI et pesées) par masse d'échantillon brûlé, la valeur du facteur d'émission du PA6 est supérieure à celle du PA6/5HNTs (nous reviendrons sur la représentativité de ce calcul dans la partie 1.4.3).

Tableau III.1 : Aérosol de combustion - Masse cumulée en fonction des tailles et facteur d'émission

Matériau	% Masse cumulée <100 nm	% Masse cumulée <500 nm	% Masse cumulée <1000 nm	Facteur d'émission (mg/g)
PA6	13 +/-1	60 +/-3	90 +/-5	54,9 +/-7
PA6/5HNT	23 +/-2	65 +/-2	85 +/-5	32,1 +/-3

1.3.3. Synthèse des résultats

Pour résumer, quand le nanocomposite PA6/5HNTs est testé à l'échelle laboratoire dans un cône calorimètre suivant des conditions « incinération », nous observons :

- Un comportement spécifique des HNTs : deux événements particuliers successifs (PN₅₀ et PN₅₀₋₁₀₀) se produisent en présence de HNTs,
- Une diminution des PN₁₀₀₀ relativement à la matrice vierge,
- Des HNTs* agrégés dans l'aérosol de combustion et dans les résidus de combustion dont la nanostructure n'est pas modifiée,

- Les distributions granulométriques massiques polydispersées avec un diamètre modal de 323 nm pour le nanocomposite contre 1270 nm pour la matrice vierge.

Concernant le comportement des HNTs, le second événement particulière des PN₁₀₀ (c'est-à-dire les PN₅₀ et PN₅₀₋₁₀₀) est clairement lié à la présence des HNTs qui conduit à une décomposition différente de la matrice polymère. Le nanocomposite PA6/5HNTs émet globalement moins de particules PN₁₀₀₀ que la matrice vierge PA6.

Concernant le devenir des HNTs, de même qu'en 1.2.3, les HNTs* (HNTs dont la structure minérale a évolué) se répartissent entre l'aérosol de combustion et les résidus de combustion avec une nanostructure qui n'a pas évolué.

Les résultats des essais d'incinération au four tubulaire et au cône calorimètre mis en parallèle avec les études de dégradation thermique et de réaction au feu peuvent maintenant être interprétés ci-après.

1.4. Discussion

La discussion ci-dessous porte dans un premier temps sur l'influence de la présence de HNTs sur les émissions et le comportement thermique du nanocomposite ; puis, dans un second temps, sur la proposition d'un schéma de décomposition et d'émission au cours de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs ; et enfin sur les limites de l'étude identifiées.

1.4.1. Influence de la présence des HNTs sur les émissions et la décomposition thermique

Au cours de cette étude, nous avons pu mettre en évidence expérimentalement l'influence de la présence de HNTs sur les émissions lors de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs. Notons que la présence de HNTs est clairement responsable d'un mécanisme en deux étapes ce qui est appuyé par la bibliographie et l'étude expérimentale de la réaction au feu et de la dégradation thermique du nanocomposite. Une barrière char/HNTs se constituerait et ferait alors écran aux échanges de matière et de chaleur. Cependant, cet effet barrière est limité car reposant sur la formation d'un char instable comme le montre la Figure III.22.



Figure III.22 : Etat de surface du nanocomposite PA6/5HNTs retiré avant l'ignition dans le cône calorimètre (t=20 s)

Des bulles, une partie fondue et du char sont observés en surface du nanocomposite en début de combustion. La couche barrière semble en effet limitée à certains endroits du matériau à $t = 20$ s.

Il a été montré dans la littérature [Lyo98, Van75], par ailleurs, que les chars se forment suivant un mécanisme en deux étapes : un char primaire peu stable thermiquement se forme puis il se décompose ensuite en char secondaire thermiquement plus stable et ce phénomène est accompagné d'un dégagement gazeux de monoxyde de carbone. Le double pic de CO observé pourrait être alors interprété comme un bon témoin de l'évolution de la couche protectrice char/HNTs. L'épaulement des NOx à 100 s reflèterait l'oxydation de la matière résiduelle qui ne serait plus protégée par la couche char/HNTs qui tendrait à se fissurer. Par ailleurs, le second pic de PN₁₀₀ témoigne également de la présence d'un second événement de combustion, traduisant également la fissuration de la couche protectrice.

Les observations expérimentales des émissions liées à l'incinération du nanocomposite témoignent de l'évolution de la couche protectrice char/HNTs et elles sont donc cohérentes avec le mécanisme en deux temps de formation puis destruction de la couche barrière. En effet, la couche protectrice se formerait tandis que des particules et du monoxyde de carbone sont émis ; puis la couche formée ferait écran aux échanges de matière ce qui correspondrait à une émission moindre de particules et à une consommation moindre d'oxygène ; enfin la couche se romprait et libérerait des particules et du monoxyde de carbone ainsi que des oxydes d'azote. Le résidu final est entièrement constitué de matière minérale car toute la matière organique a été consommée (aucun résidu charbonné n'a pu être observé) contrairement à l'étude de Marney *et al.* [Mar08] pour laquelle les conditions de combustion étaient différentes (température plus faible et ventilation pauvre).

Concernant le devenir des HNTs, compte tenu des températures élevées atteintes dans le four (au moins 850 °C et plus en présence d'une flamme), les HNTs subissent très certainement les transitions thermiques évoquées précédemment (en 1.1) lors de l'incinération de PA6/HNTs. Ainsi, la présence d'agrégats de HNTs* pourrait être expliquée par le processus thermique se produisant lors du séjour des HNTs dans le four. Mais l'état agrégé pourrait également s'expliquer autrement, à savoir par la présence d'agrégats préexistants.

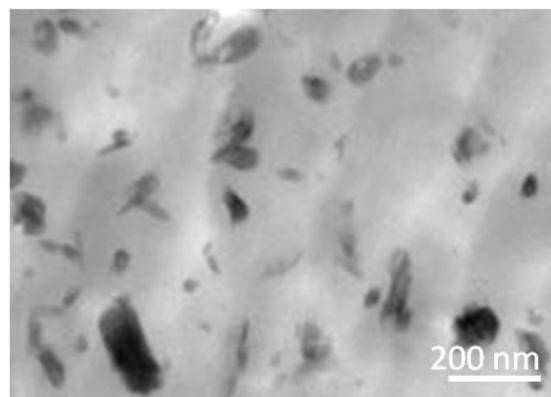


Figure III.23 : Etat de dispersion des HNTs dans la matrice PA6

Effectivement, l'observation MET de la dispersion des HNTs dans la matrice PA6 du nanocomposite révèle que des HNTs se sont agrégés au cours des procédés de mise en œuvre d'extrusion/injection (Figure III.23). La taille de certains agrégats peut atteindre 1 μm , comme illustré Figure III.23. Les agrégats retrouvés dans les aérosols et dans les résidus présentent des tailles similaires aux agrégats observés au sein de la matrice PA6.

Il est donc difficile d'associer, avec certitude, la présence de HNTs* agrégés à un effet thermique (lié à l'incinération) ou à l'état initial dans lequel se trouvaient les HNTs dans la matrice polymère. Cependant, nous pouvons supposer que la présence d'agrégats de HNTs* s'explique par le processus thermique se produisant lors du séjour dans le four (à 850 °C) des HNTs préalablement agrégés dans la matrice polymère ; probablement, un léger frittage thermique des nanotubes qui auraient été exposés à des températures élevées, notamment en contact de la flamme ($T \sim 1000$ °C). Ces agrégats conservent leur haute surface développée car les contacts cohésifs (ou contacts de fusion) seraient ponctuels.

Lors de la décomposition du nanocomposite, les HNTs* en raison de processus d'ablation et/ou de migration, se concentreraient en surface, et seraient alors susceptibles d'être emportés/entraînés par le flux d'air dans les fumées (phénomène qui serait intéressant de pouvoir investiguer de plus près), de par également la perte de cohésion interfaciale avec la matrice résiduelle.

En outre, certains auteurs ont mis en évidence que la présence de métaux et d'oxydes métalliques pouvait augmenter la production de HAP (par diminution de l'énergie d'activation de la réaction de formation des HAP [Vej13a]) et diminuer la production de suies (par catalyse de la réaction d'oxydation des suies [Fei93, Bon87, Zha96]) lors d'une combustion en présence de certains composés métalliques (par exemple des flammes d'hydrocarbure en présence de ferrocène). Il serait donc pertinent de se demander si les HNTs peuvent avoir une action catalytique similaire à celle des métaux. Au vu du suivi temporel des PN_{1000} (Figure III. 17) qui montre que le PA6/5HNTs émet moins de PN_{1000} que le PA6, il peut être supposé que les HNTs incorporés dans le polymère puissent provoquer une diminution de la production en suies lors de la décomposition thermique du polymère. Cependant, la diminution peut aussi être attribuée à la formation de la couche barrière char/HNTs. Par ailleurs, en perspective, il serait intéressant de mesurer les HAP lors de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs de manière à investiguer l'influence des HNTs sur la production de HAP.

D'autres auteurs [Du06] se sont intéressés au rôle des lumens (canaux tubulaires, dizaine de nanomètres de diamètre) des HNTs lors de la décomposition d'une matrice polymère incorporant ces nano-objets. En effet, ces lumens pourraient servir de piège à certaines espèces de décomposition thermique. Il s'agit là d'une piste intéressante mais que nous n'avons pas envisagé car il nous semble difficile de la vérifier.

Ainsi, il semble bien que les résultats convergent vers les mêmes conclusions et interprétations pour les deux dispositifs expérimentaux utilisés. Intéressons-nous, dans la

partie qui suit, à mettre en lumière les mécanismes d'émission et de décomposition qui s'en dégagent, puis à mettre en regard les convergences et divergences relatives à ces deux dispositifs et à identifier les limites de cette étude

1.4.2. Proposition d'un schéma de décomposition et d'émission au cours de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs

Au travers de nos observations expérimentales et de l'état de l'art, une approche physico-chimique des phénomènes mis en jeu dans la chambre de combustion (au niveau du matériau en phase condensée) et dans la chambre de post-combustion (au niveau des produits de la décomposition du matériau en phase gaz/aérosol) est proposée ci-dessous.

Toutes les étapes qui mèneraient à la formation de l'aérosol de combustion sont illustrées par le schéma en Figure III.24.

1.4.2.1. Dans la chambre de combustion

Nous nous intéressons ici à ce qui se produit en phase condensée au niveau du nanocomposite (matrice polymère PA6 et HNTs) positionné dans la chambre de combustion à 850 °C.

1.4.2.1.1. La matrice polymère

Le matériau s'échauffe rapidement : il passe en quelques secondes de la température ambiante à la température cible de 850 °C. Sous l'effet de la chaleur, sur tout le volume, le polymère subit des coupures de chaîne aléatoires avec notamment formation d' ϵ -caprolactame. Il y aurait formation progressive de char avec dégagement de molécules volatiles de masses molaires variables (acheminées dans la chambre de post-combustion) générant ainsi une ablation du polymère en phase condensée. Les réactions permettant la formation de cycles, puis de noyaux aromatiques supplémentaires contribuent à la formation du char. Ensuite, un réarrangement des noyaux aromatiques conduit à une plus forte réticulation entre ces noyaux aromatiques. La formation de char se ferait en deux temps [Lyo99] : tout d'abord un char peu stable qui se convertit en char secondaire plus stable. Ce phénomène lié au caractère charbonnant du PA6 serait amplifié par la présence de HNTs qui seraient des promoteurs de char. En effet, les HNTs subissent une dégradation thermique qui transforme leur chimie de surface ce qui leur confère un caractère acide ou hydrophobe qui catalyse la formation de char [Mar08]. Ce type de comportement est semblable à celui des argiles organomodifiées de type O-MMT [Lew06].

1.4.2.1.2. Les nano-objets

Dû à l'échauffement, il y aurait décohésion entre matrice et HNTs. En effet les HNTs subissent des transformations thermiques (transitions de phase) qui diminueraient leur affinité pour la matrice polymère. Rappelons que les HNTs perdent leur eau libre, leurs groupes hydroxyles et leur eau de constitution, comme indiqué précédemment (1.1). Leur concentration surfacique augmenterait dû à une ablation et à une migration supposée. En effet, par analogie aux nano-argiles du type O-MMT [Lew06], une migration peut-être supposée. Une barrière char/HNTs* se créerait sur la surface du matériau. Les HNTs ainsi concentrés en surface, non retenus par la matrice, pourraient être entraînés dans la chambre de post-

combustion (par mouvement de flux, phénomène qui mériterait des investigations supplémentaires) ou rester dans la chambre de combustion. Les HNTs restant dans la chambre de combustion seraient alors soumis à des températures hautes (850 °C voire plus en présence de la flamme) et seraient donc sujets à des transitions thermiques (transformation de la structure minérale) et subiraient des phénomènes d'agrégation à température élevée avec points de fusion peu nombreux (léger frittage). On parle alors de HNTs* (pseudo-HNTs à la structure minérale transformée) qui ont conservé leur nanostructure.

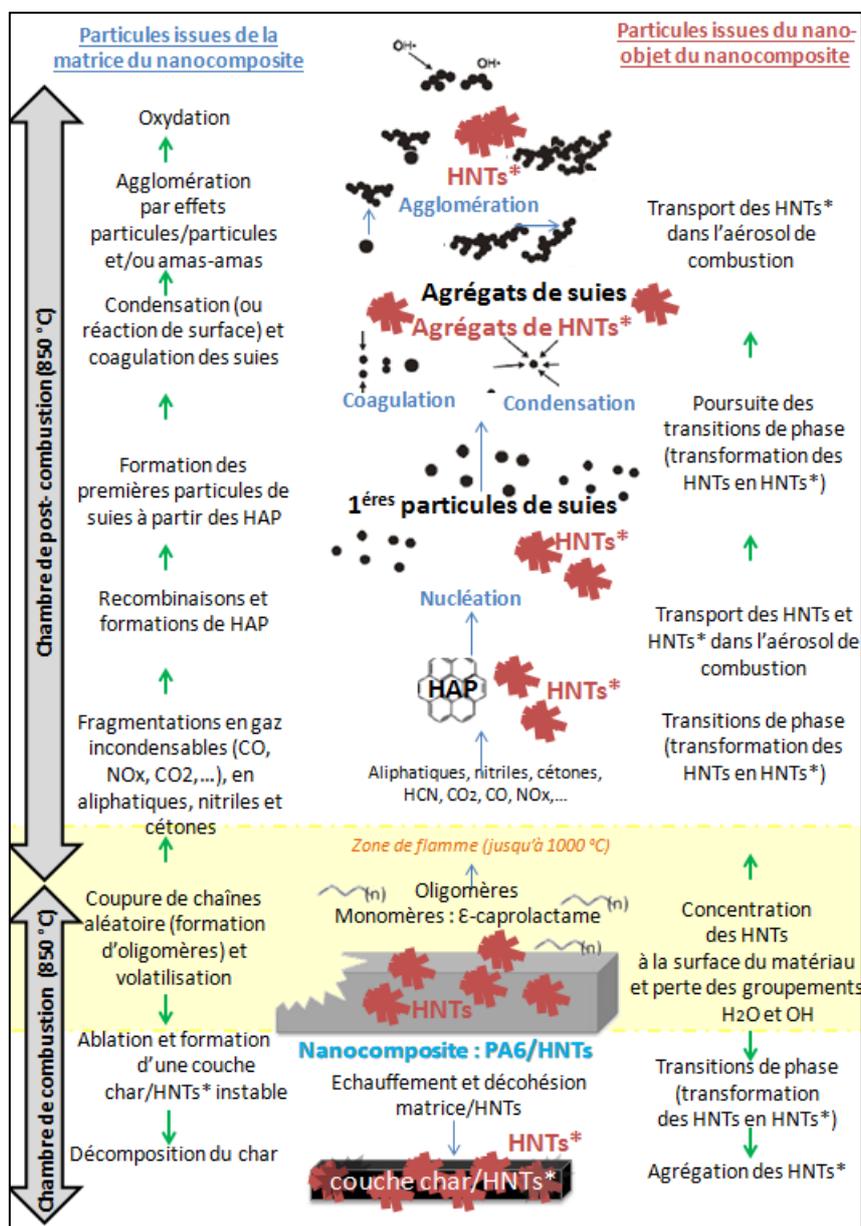


Figure III.24 : Formation de l'aérosol de combustion – Condition « incinération » du nanocomposite PA6/HNTs

Comme le suggère l'analyse des suivis temporels, une couche char/HNTs* se formerait progressivement, agirait comme une barrière (aux transferts de matière et de chaleur), se fissurerait, s'oxyderait et se retrouve entièrement minérale (HNTs*) à la fin de la combustion car toute la matière organique aura été consommée, tout en libérant lors de son évolution des gaz et des particules (suies et nano-objets minéraux) dans la chambre de post-combustion.

1.4.2.2. Dans la chambre de post-combustion

1.4.2.2.1. La phase gaz et les particules de suies

Les espèces produites dans la chambre de combustion se volatilisent et poursuivent ensuite leur transformation dans la chambre de post-combustion. Après la volatilisation, il y a fragmentation des molécules libérées. La fragmentation consiste en la rupture de diverses liaisons au sein des unités monomères.

Par conséquent, les produits de fragmentation sont généralement des molécules à courte chaîne et de faible masse molaire. D'après la littérature [Her01], on peut citer pour le PA6 :

- Des nitriles : 3-butenitrile, pentanenitrile, hexanenitrile, heptanenitrile, hexanedinitrile,
- Des cétones : Cyclopentanone, 2-cyclohexen-1-one,
- Des aliphatiques/hydrocarbures : C_xH_y ,
- Des incondensables : CO, CO₂, NO_x, HCN ...

Ces espèces sont des précurseurs aux aromatiques qui eux-mêmes sont des précurseurs de suies [Boc94, Pra82, Rit00, Oba12, Elo91]. Tous ces fragments réagiraient entre eux pour former des aromatiques qui se cyclisent (les HAP). Les HAP principaux pourraient être, selon Herera *et al.* [Her01] : toluène, benzonitrile, naphthalène, et le phénanthrène. Il y aurait alors nucléation et formation des premières particules de suies. Puis le grossissement se ferait par réactions de surface (condensation de HAP sur les premières particules de suies), coagulation (rencontre ou collision de deux particules de suies pour n'en former qu'une) et agglomération (regroupement de particules de suies pour former des colliers de perle). Enfin, le grossissement serait suivi de l'oxydation des particules de suies. En effet, la concentration élevée en oxygène (excès d'oxygène) et la présence de radicaux OH° rendraient possible l'oxydation des particules. L'oxygène peut diffuser dans le cœur des particules et donc entraîner une oxydation interne pouvant conduire à leur désagglomération. L'oxydation de surface réduit la masse des agrégats, sans conduire à leur désintégration.

1.4.2.2.2. Les nano-objets

Au cours de tous ces phénomènes, les particules de HNTs* qui se sont concentrées en surface et qui sont emportées par le flux d'air sont plongées dans l'aérosol en cours de formation comme décrit ci-dessus (composé de gaz incondensables, d'aliphatiques, d'aromatiques et de suies).

Les HNTs* auraient donc l'occasion de se transformer au cours de leur cheminement. Selon les conditions rencontrées, les HNTs* pourraient s'agréger ou subir un léger frittage (il faut dans ce cas des conditions de collision et de température suffisantes) ou alors ils pourraient rester sous forme individuelle. Par ailleurs, il est pertinent de se demander si les HNTs plongés dans cet aérosol de combustion en formation pourraient interagir avec tous les composés solides et gazeux avec lesquels ils sont en contact en devenant des sites de condensation, par exemple. Cependant rien ne nous indique, lors de nos essais expérimentaux,

cette interaction HNTs/aérosol, donc nous supposons que les HNTs ne sont pas des sites de condensation des HAP.

Ainsi l'aérosol de combustion et la phase gazeuse sortant de cette chambre de post-combustion sont ensuite acheminés vers la ligne de prélèvement pour être analysés. L'aérosol parcourt un chemin durant lequel il poursuit son évolution par coagulation, agglomération ou encore condensation.

1.4.3. Limites de l'étude

Dans cette partie, les limites de cette étude en termes de représentativité vis-à-vis de l'échelle industrielle et de représentativité de prélèvement de l'aérosol de combustion sont discutées.

1.4.3.1. L'échelle laboratoire et l'échelle industrielle

Précédemment, il a été montré, pour les deux d'études de l'incinération à l'échelle laboratoire, une convergence des résultats. Il est alors pertinent de comparer ces deux dispositifs expérimentaux.

Le schéma ci-dessous (Figure III.25) illustre les points communs et les différences relatives aux deux dispositifs expérimentaux.

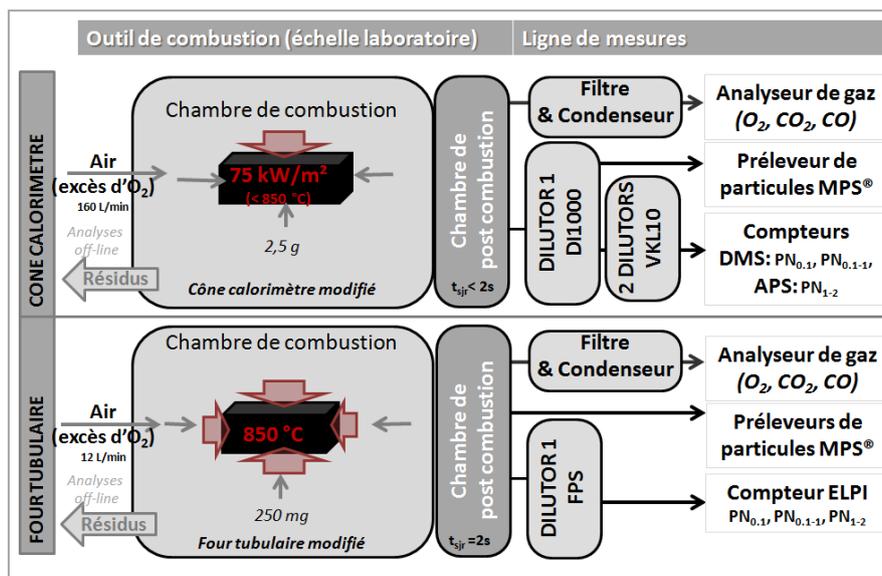


Figure III.25 : Schéma de principe des deux dispositifs expérimentaux (four tubulaire et cône calorimètre)

Pour les deux dispositifs (four tubulaire et cône calorimètre), les points suivants sont mis en évidence :

- les lignes de mesures sont différentes (ces lignes de mesures sont décrites en détail dans le chapitre 2 ;
- les modes de combustion ne sont pas les mêmes : flux thermique unidirectionnel à 75 kW/m² pour le cône calorimètre (avec une seule surface exposée induisant une répartition non homogène de la température au cœur du matériau) contre résistance chauffante à 850 °C tout autour de l'échantillon pour le four tubulaire (avec une exposition en volume). Ceci implique un ratio [surface exposée/volume] différent.

- les masses testées ne sont pas identiques (facteur 10) : 250 mg pour le four tubulaire contre 2,5 g pour le cône calorimètre, mais le ratio combustible/comburant est à peu près conservé avec 250 mg pour 12 L/min dans le four tubulaire et 2,5 g pour 160 L/min dans le cône calorimètre;
- le temps de séjour des gaz à 850°C dans la chambre de post-combustion est de 0,2 s pour le cône calorimètre contre 2 s pour le four tubulaire.

Malgré toutes ces différences, les graphes ci-dessous (Figure III.26) montrent que les résultats convergent globalement avec des tendances similaires dans les émissions de gaz et de particules. En effet, les tendances sont les mêmes en termes de suivis temporels des particules avec des événements particuliers assez similaires, et nous avons aussi constaté dans les parties précédentes que le devenir des HNTs était aussi le même pour les deux cas. Les PN_{100} dominant en début de combustion, puis elles diminuent au profit des $PN_{100-1000}$ et les $PN_{1000-2000}$ sont les moins nombreuses et ceci pour les deux cas.

Cependant, une première divergence notable concerne les valeurs de concentration atteintes par les gaz et les particules. Par exemple un pic de CO à près de 200 ppm pour le cas du cône calorimètre contre moins de 40 ppm pour le four tubulaire ce qui correspond à des facteurs d'émission de 9 kg/tonne et 1,9 kg/tonne respectivement. Les particules elles aussi sont émises à des valeurs plus élevées pour le cas du cône calorimètre. D'autres divergences sont aussi notables : telles que l'absence du double pic de CO pour le cas du cône calorimètre pour lequel seul un épaulement est observable.

Il est cependant difficile d'expliquer la provenance de telles divergences qui s'expliqueraient par plusieurs raisons : le facteur de masse, la différence de sensibilité des appareils de la ligne de mesure (pour le CO notamment), la différence de technique de combustion (c'est-à-dire la géométrie : surface exposée contre volume exposé), la différence du respect de la règle des 4T (notamment temps de séjour des fumées de combustion en chambre de post-combustion).

Par ailleurs, l'incinération étant un procédé industriel, il serait intéressant de se demander en quoi les échelles laboratoires sont représentatives de l'échelle industrielle réelle. Pour ce faire, il faudrait pouvoir connaître les valeurs de concentration en gaz et en particules en sortie de chaudière et les comparer aux valeurs obtenues expérimentalement pour les deux échelles laboratoires four tubulaire et cône calorimètre. Cependant, la confrontation de ces valeurs est critiquable et ne peut pas aboutir à une comparaison non biaisée étant donné les facteurs d'échelles déjà évoqués précédemment et ceux évoqués ci-après.

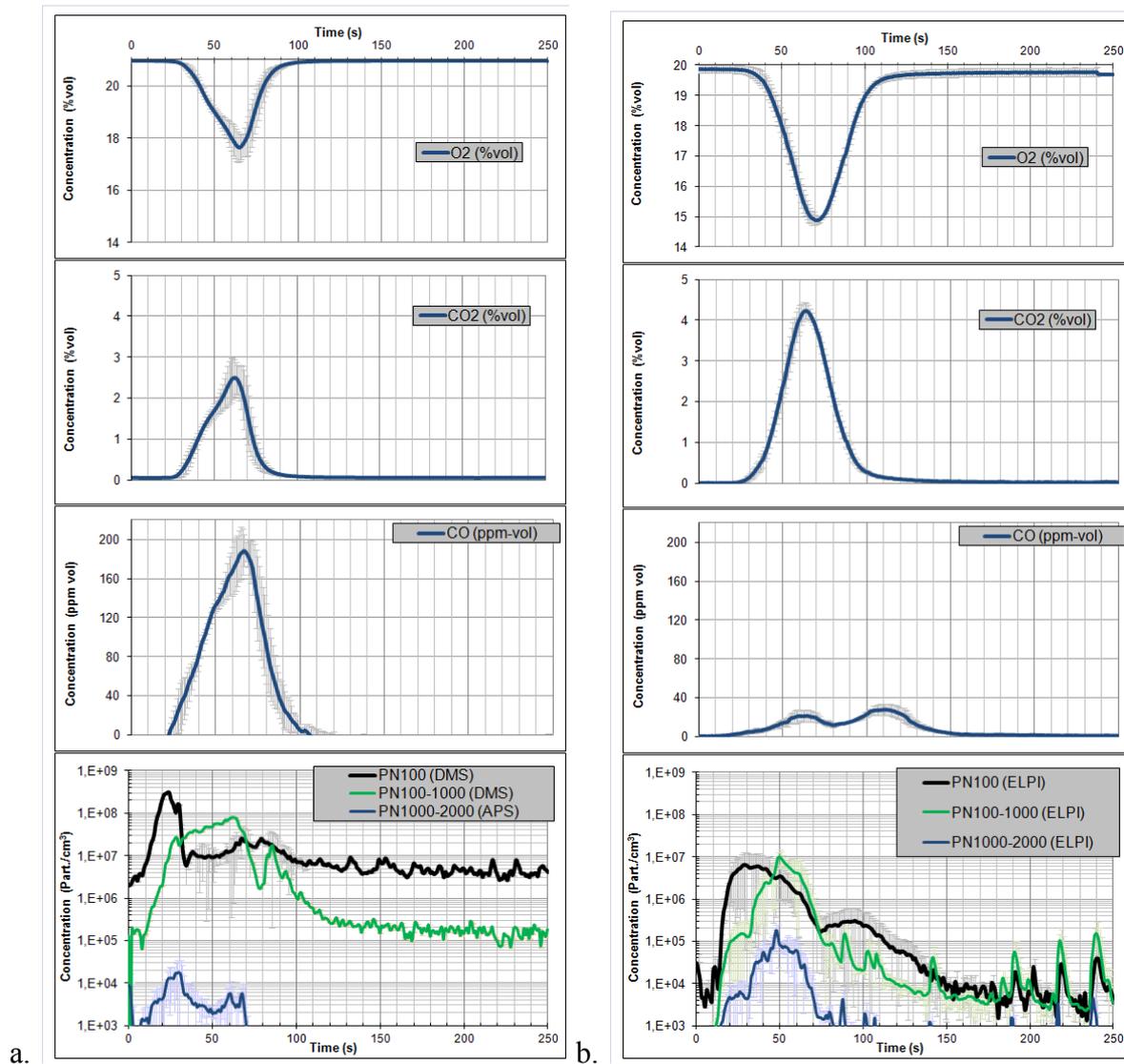


Figure III.26 : Evolution des concentrations durant l'incinération de PA6/SHNTs
a. Cône calorimètre et b. Four tubulaire

En effet, même si les deux appareils de combustion (four tubulaire et cône calorimètre modifiés) tentent de respecter au mieux la règle des 4T, certains points de fonctionnement restent éloignés de la réalité industrielle, à savoir :

- Le procédé d'incinération industriel est un procédé continu : lors de nos essais en laboratoire, nous opérons en discontinu ;
- Plusieurs déchets de nature différente sont en présence dans un four industriel : nous ne testons qu'un seul échantillon à la fois ; cependant, des essais prospectifs mélangeant plusieurs échantillons ont été réalisés (voir annexe F) ;
- Les géométries des chambres de post-combustion industrielles pourraient influencer sur les phénomènes de coagulation/agglomération dans les fumées : nous ne pouvons pas contrôler la géométrie des chambres de post-combustion en laboratoire.

Il s'agit là d'une limite de l'étude de l'incinération en échelle laboratoire.

1.4.3.2. Représentativité de l'aérosol mesuré

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont mis en évidence les risques d'artéfacts qui altéreraient la nature de l'aérosol lors de prélèvements (dilutions) d'aérosols de combustion et lors du comptage de particules. En effet, la complexité liée aux mesurages de particules issues d'un aérosol chaud de combustion comprenant des espèces condensables a fait l'objet de plusieurs travaux (cf chapitre 1). Cependant nous nous sommes appliqués à atténuer (autant que faire se peut) tous les risques d'artéfacts en faisant des choix judicieux sur la température et le moyen de dilution. Cependant, nous ne sommes pas à l'abri de modification de l'aérosol pendant son prélèvement/échantillonnage/vieillessement.

Le lecteur aura constaté certaines valeurs élevées de la ligne de base dans le suivi de concentration des particules PN_x-y en début et en fin de combustion. Cela pourrait s'expliquer par un ré-entraînement des particules issues d'un effet de thermophorèse. La thermophorèse, qui est un phénomène suivant lequel les particules aérosols dans un gaz avec un gradient de température, se déplacent dans la direction des températures décroissantes, causerait un dépôt des particules sur certains endroits de la ligne de mesure.

Il est pertinent de préciser que certains prélèvements MPS ont été difficiles à exploiter à cause d'une saturation de la grille MET qui rendait impossible l'analyse. Le temps de prélèvement a dû être optimisé. Cependant ceci amène à se poser une question importante : l'agglomération/agrégation des particules de suies observée sur les grilles MET provient-elle d'un effet de saturation (concentration trop élevée) ou d'un phénomène de combustion ? En effet, une quantité élevée de particules recueillies sur une surface pourrait conduire à de l'agglomération/agglomération et même coagulation des particules. Cette question se pose aussi dans le cas des substrats d'impaction, mais il est peu aisé d'y répondre.

De plus, toutes les considérations données dans les résultats sont qualitatives (mis à part les facteurs d'émission annoncés et l'estimation de la répartition des HNTs* aérosol/résidu). En effet, au vu des pertes de particules en ligne et au vu de l'incertitude de la valeur exacte de nano-objets présents dans l'échantillon, il n'est pas possible d'évaluer la quantité exacte de nano-objets émise dans l'aérosol de combustion. Cependant, il est possible de l'estimer grossièrement comme montré dans le Tableau III.2 de manière semi-quantitative. Ainsi, il est estimé entre 1 à 10 % des HNTs de départ pouvant se retrouver dans l'aérosol de combustion.

Tableau III.2 : Estimation des HNTs* présents dans l'aérosol de combustion

	Masse HNTs i théorique (mg)	Masse HNTs i anhydre (HNTs*) théorique (mg)	Masse résidus pesés (mg)	Masse HNTs* dans aérosol (mg)	% HNTs* dans aérosol
Four	12,5	10,625	10 +/-1	0,625 +/-1	entre 5 et 10 %
CC	125	106,25	105 +/-5	1,25 +/-5	entre 1 et 6 %

La quantité de départ de HNTs (introduite dans le nanocomposite) est difficile à évaluer précisément car il s'agit d'une valeur nominale (5% en masse du nanocomposite) mais cette valeur peut varier selon l'échantillon. Elle est notée « Masse HNTs i théorique ». Puis la « Masse HNTs anhydre (HNTs*) théorique » est calculée en considérant la perte d'eau des HNTs (15 % de perte d'eau, déterminé à l'ATG). La « Masse résidus pesés » est inférieure à

la masse réelle de résidus produits par la combustion car une quantité de matière est perdue dans la chambre de combustion et n'est donc pas pesée. La « Masse HNTs* dans aérosol » est obtenue par différence : [Masse HNTs i sec (HNTs*) théorique] – [Masse résidus pesés].

Aussi, il est peu aisé de réaliser un bilan sur tout l'essai. En effet, si l'on souhaite déterminer la masse de carbone du polymère transformée en particules et la masse transformée en gaz, il faudrait introduire dans le bilan la contribution des hydrocarbures formés pendant la combustion, cependant, seules les espèces gazeuses CO et CO₂ ont été mesurées lors des essais. Par ailleurs, les pertes en particules (dans les chambres de combustion et de post-combustion et sur toute la ligne de mesure) ne sont pas négligeables, mais celles-ci n'ont pas été évaluées. Ainsi le bilan qui pourrait être réalisé devrait introduire deux hypothèses : celle que la formation des hydrocarbures est négligeable et celle que la perte de particules est négligeable. Ceci mènerait alors à un bilan non bouclé.

1.5. Synthèse et conclusion

Ainsi, les résultats de l'étude de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs à l'échelle laboratoire au four tubulaire et au cône calorimètre (avec toutes les limites que l'échelle laboratoire présente) permettent de tirer des conclusions quant au devenir et au comportement des HNTs.

D'une part, les résultats de l'analyse des résidus de combustion récupérés et des particules d'aérosol de combustion recueillies permettent de conclure sur le devenir des HNTs. Comme illustré ci-dessous (Figure III.27), des HNTs* (définis comme pseudo-HNTs à structure minérale modifiée) sont retrouvés dans les mâchefers (résidus de combustion) et dans les fumées (aérosol de combustion). Certains d'entre eux sont agrégés (objets microniques) et d'autres sont isolés/individuels. Leur nanostructure est conservée. La répartition aérosol/résidus ne peut pas être évaluée quantitativement.

D'autre part, concernant le comportement des HNTs, les suivis temporels des concentrations et gaz et en aérosol de combustion ont mis en évidence que la présence des HNTs implique un mécanisme en deux temps d'émission. Ces résultats, couplés à l'étude de la dégradation thermique et de la réaction au feu du nanocomposite ont permis d'identifier le mécanisme de décomposition suivant : une couche char/HNTs* se forme progressivement, agit comme une barrière (aux transferts de matière et de chaleur), se fissure, s'oxyde tout en libérant lors de son évolution des gaz et des particules de combustion et se retrouve entièrement minérale (HNTs*) à la fin de la combustion. La présence de HNTs implique une diminution des émissions PN₁₀₀₀ par rapport à la matrice vierge qui pourrait soit être attribuée à la couche barrière char/HNTs qui se forme, soit à un effet catalytique des HNTs sur la destruction des suies par oxydation.

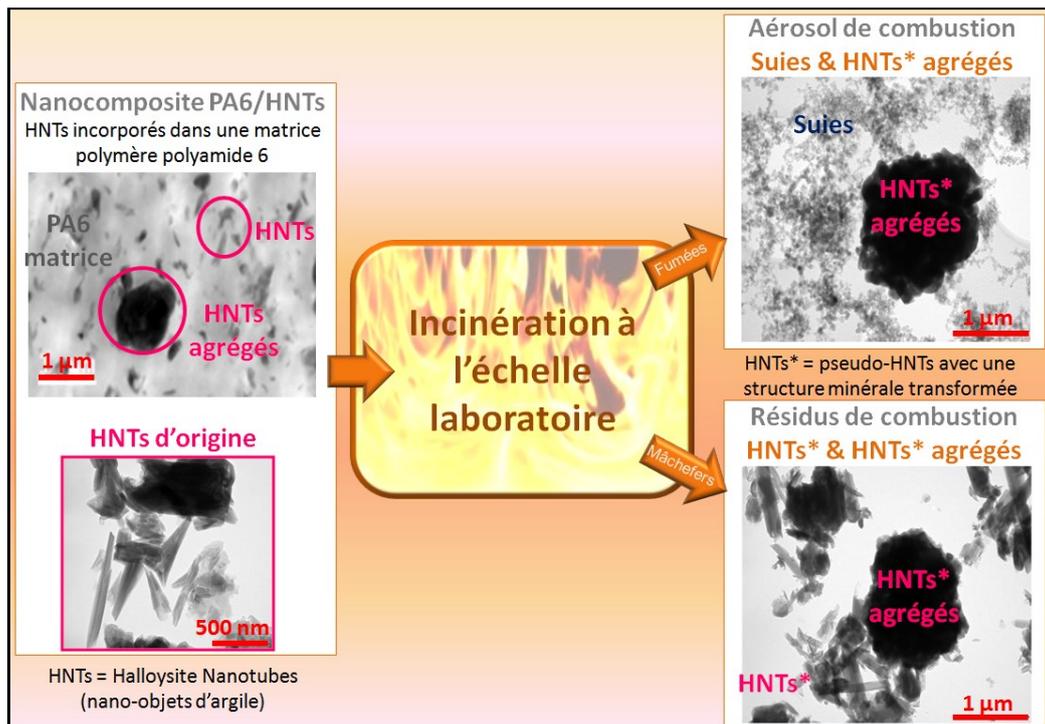


Figure III.27 : Schéma bilan du devenir des HNTs lors de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs

De manière à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors d'une décomposition thermique de type incinération, il est pertinent d'étudier l'influence de conditions de combustion, comme nous allons le voir dans la partie qui suit.

2. Influence des conditions de combustion sur la nature des fumées de combustion

Dans cette section, pour le cas du nanocomposite PA6/5HNTs, l'influence de deux conditions de combustion sur la nature de l'aérosol de combustion est étudiée : l'influence de la température au travers d'essais en condition « incendie » et l'influence de l'oxygénation au travers d'essais en condition « sous-oxygénation ».

2.1. Influence de la température

2.1.1. Evolution temporelle des émissions de gaz et de particules

Les suivis temporels des concentrations en gaz et en particules sont présentés ci-dessous (Figure III. 28) pour les conditions « incendie » et « incinération ». Rappelons que dans le cas des essais en condition « incendie », la température avoisine les 700 °C (correspondant à un flux thermique de 50 kW/m²) contre une température avoisinant les 850 °C pour les essais en condition « incinération » (correspondant à un flux thermique de 75 kW/m²), avec 21 % d'O₂ pour les deux conditions.

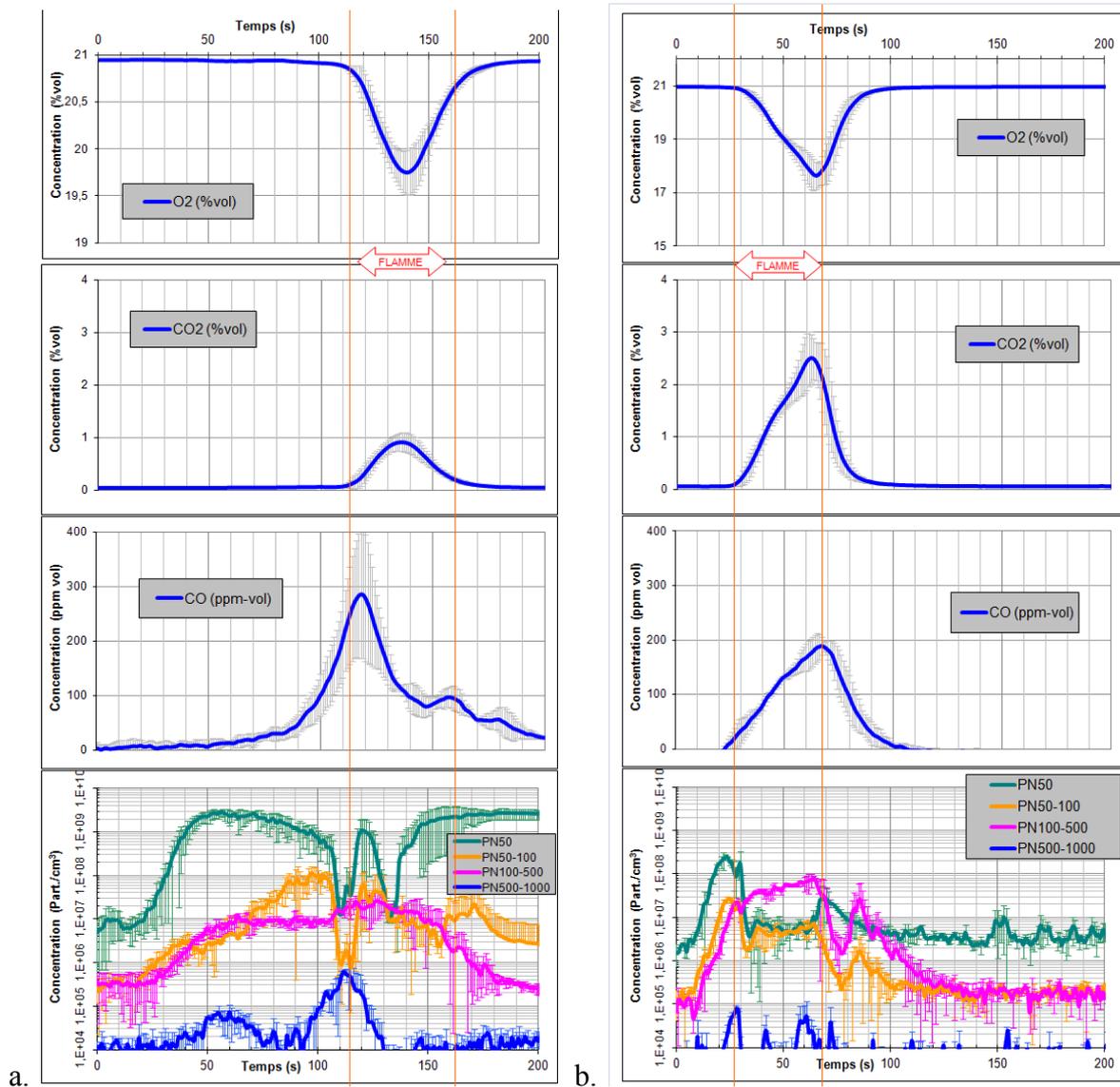


Figure III. 28 : Evolution des concentrations durant la combustion de PA6/SHNTs au cône calorimètre
a. Condition « Incendie » et b. Condition « Incinération »

Un retard d'environ 50 s est observé pour le cas des essais en condition « incendie » relativement à l'incinération, dans la consommation en O_2 et la production en CO et CO_2 . L'inflammation est elle aussi décalée (la flamme apparaît à $t=115$ s pour le cas incendie contre 25 s pour le cas incinération). Les vitesses de réaction ne sont alors pas identiques. Cela est tout à fait cohérent avec les conditions de température dans lesquelles les deux combustions sont réalisées. Une température faible implique une vitesse de réaction faible. Par ailleurs, en terme de quantités de particules, la condition « incinération » semble produire des quantités moins importantes de particules car comme il peut être observé, les valeurs de concentrations atteintes pour les particules sont nettement plus élevées dans le cas incendie ($>10^9$ Part./ cm^3 pour les PN_{50} par exemple, contre $5 \cdot 10^8$ Part./ cm^3 pour le cas incinération). Soulignons que la teneur en CO_2 peut être indicatrice de la qualité de combustion. En effet, ici en condition « incendie » la concentration en CO_2 est inférieure à 1 %vol alors que pour la condition « incinération », les 3 %vol sont presque atteints, soit trois fois plus. Quand la

température est plus importante, il paraît logique de considérer que la réaction de combustion est plus complète. Quant au CO qui peut aussi être indicateur de la qualité de combustion, il confirme cette tendance de meilleure combustion pour le cas de l'incinération vu que les concentrations de CO sont plus faibles en condition « incinération ».

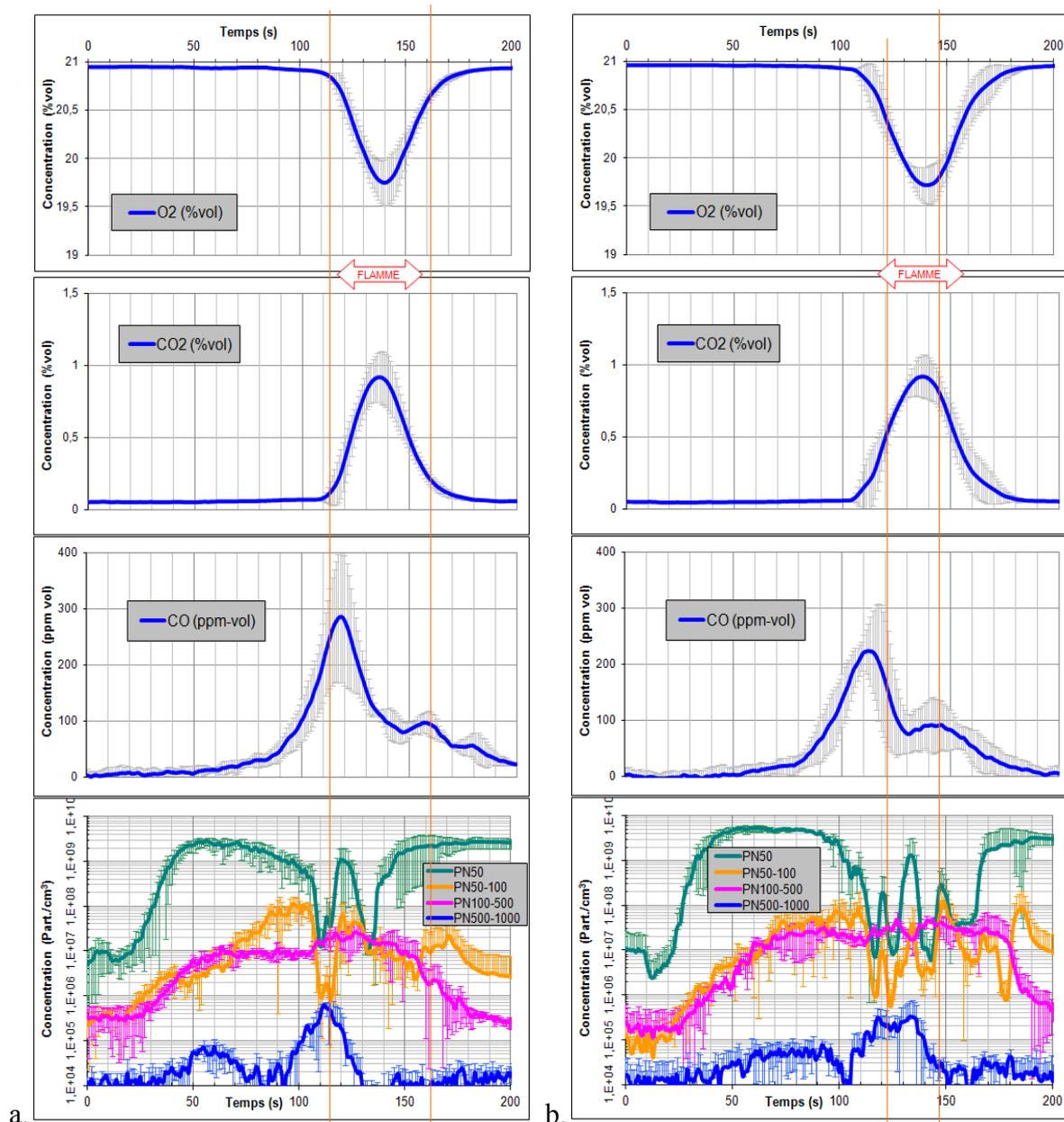


Figure III.29 : Evolution des concentrations durant la combustion – Condition « Incendie » au cône calorimètre a.PA6/5HNTs et b.PA6

Précisons que pour la matrice vierge PA6, le comportement est similaire au cas du nanocomposite (voir Figure III.29). En effet, pour les deux cas les gaz sont produits et consommés de manière assez similaire avec une flamme n'apparaissant qu'après 100 s. Une symétrie entre les courbes d'O₂ et de CO₂ est là aussi constatée. Le CO lui est émis en deux temps : un pic suivi d'épaulements (deux épaulements pour le nanocomposite et un seul pour

la matrice vierge). Les particules ont un comportement assez similaire aussi. Les PN_{50} dominant largement (avec des concentrations élevées dépassant les 10^9 Part./cm³) pendant toute la phase d'avant ignition puis les valeurs varient fortement pendant l'inflammation avec deux minimums et un maximum marqués et de fortes oscillations en fin de combustion. Les PN_{50-100} et les $PN_{100-500}$ sont formées en quantité moindre ($<10^8$ Part./cm³) de manière assez stationnaire avant et pendant la flamme puis diminuent après extinction de la flamme. Enfin, les $PN_{500-1000}$ sont les moins nombreuses et apparaissent en deux temps : un premier pic vers $t = 50$ s ($<10^5$ Part./cm³) suivi d'un second ($<10^6$ Part./cm³) plus important à l'apparition de la flamme.

Ainsi, la présence des HNTs ne semble pas provoquer un comportement spécifique de la matrice pendant sa décomposition thermique en condition « incendie ».

2.1.2. Analyses des résidus et des particules de l'aérosol de combustion

Les résidus de combustion du nanocomposite PA6/5HNTs en condition « incendie » sont constitués de HNTs* uniquement comme pour le cas « incinération » (aucun résidu charbonné n'est retrouvé). Pour le cas de la matrice vierge PA6, aucun résidu n'est retrouvé à la fin de l'essai.

Les observations en microscopie électronique de l'aérosol de combustion recueilli sur grille MET et sur substrat d'impaction révèlent que l'aérosol provenant de la condition « incendie » se distingue de l'aérosol « incinération ». En effet, l'aérosol issu de la condition « incendie » est constitué en partie de condensats (hydrocarbures formant une phase huileuse) qui se présentent sous forme de tache ou encore d'enrobage (Figure III. 30). On peut alors parler de suies grasses. Par opposition, l'aérosol issu de la condition « incinération » sera qualifié de sec car il n'est constitué que de particules de suies sèches (la partie huileuse n'a pas été observée).

Selon la littérature, cette huile de pyrolyse est appelée goudron (voir chapitre 1). Elle proviendrait de la fragmentation incomplète des espèces libérées lors de la dépolymérisation de la matrice par manque d'énergie nécessaire à la rupture des liaisons, et serait due aux conditions de basse température. Les goudrons sont ainsi le signe d'une combustion incomplète. Certains auteurs [Chi13, Cha10] ont observé les aérosols issus de combustion incomplète et ils constatent notamment des particules de suies enrobées par une phase goudronneuse. Par ailleurs, notons que des HNTs sont observés parmi les particules de suies enrobées (Figure III. 30.b.).

Une analyse HPLC qualitative a permis une identification des composés majoritaires retrouvés dans ces goudrons. Elle révèle qu'ils sont constitués d' ϵ -caprolactame et de naphthalène.

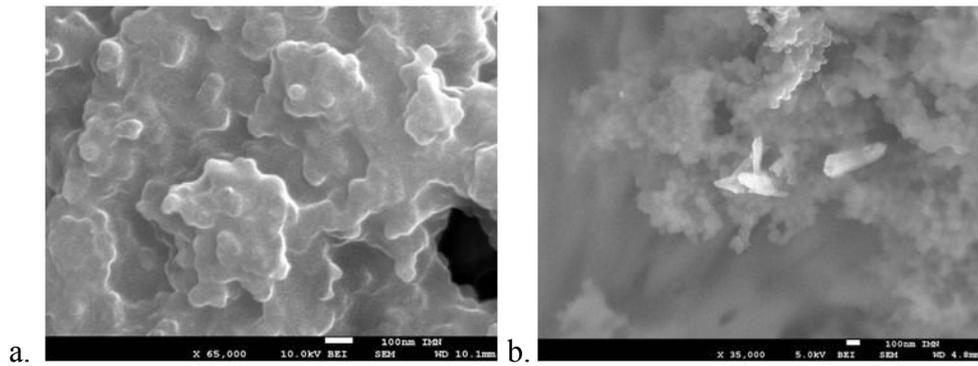


Figure III. 30 : Images de l'aérosol de combustion en condition « incendie »
a. MEB – Condensats de goudron enrobant des particules de suies
b. MEB – HNTs* parmi des condensats de goudron

Les distributions granulométriques en masse (Figure III. 31) sont polydispersées et mettent en évidence une classe modale centrée sur 781 nm pour la condition « incendie » alors que pour la condition « incinération », la classe modale est centrée sur 323 nm et l'écart-type géométrique de la distribution est beaucoup plus grand dans le cas « incendie ». Ainsi, il y a un décalage vers les plus grands diamètres quand la température est diminuée pour le PA6/5HNTs.

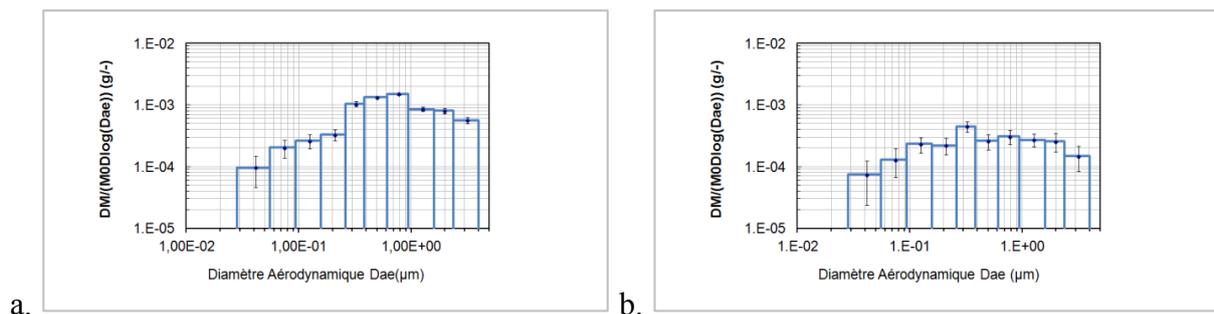


Figure III. 31 : Distribution granulométrique différentielle des particules de l'aérosol de combustion de PA6/5HNTs
a. Incendie et b. Incinération

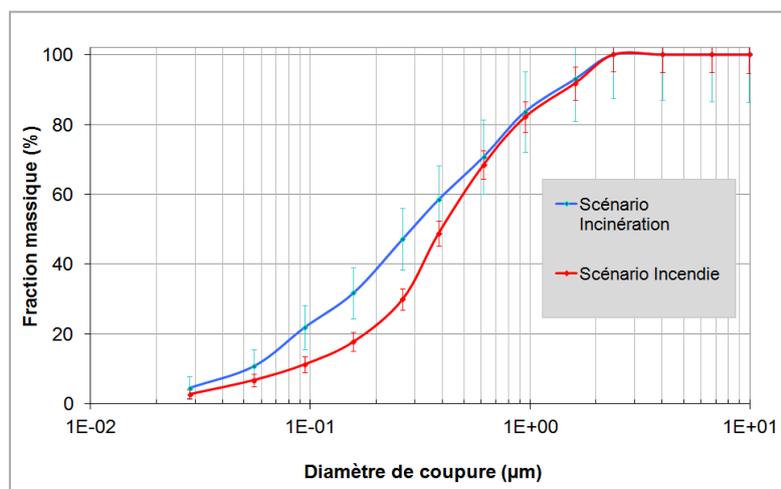


Figure III. 32 : Fraction cumulée de la distribution granulométrique des particules de l'aérosol de combustion – PA6/5HNTs

La distribution en masse cumulée ci-dessus (Figure III. 32) montre que la courbe en condition « incinération » se trouve au dessus de celle du condition « incendie » pour la gamme de taille de particules comprises entre 60 et 300 nm. Cela signifie que l' « incendie » produit moins de particules de diamètre $60 < D < 300$ nm que l' « incinération » (en masse).

Quant à l'aérosol de combustion du PA6 en condition « incendie », les observations en microscopie électronique montrent qu'il est de même constitué de goudrons. Les distributions granulométriques en masse (voir annexe B) sont polydispersées et montrent que la classe modale est centrée sur 498 nm pour la condition « incendie » alors que pour la condition « incinération », la classe modale est centrée sur 1,27 μ m. Ainsi, il y a un décalage vers les plus petits diamètres quand la température est diminuée, pour le PA6.

2.2. Influence de l'oxygénation

2.2.1. Evolution temporelle des émissions de gaz et de particules

Dans le cas « incinération », l'air est composé de 21 % d'oxygène contre seulement 15 % pour le cas « sous-oxygénation » (avec un même flux thermique de 75 kW/m², soit 850 °C).

A première vue, les deux conditions n'ont rien en commun, comme nous allons le voir ci-après. Le monoxyde de carbone atteint 1000 ppm pour le cas sous-oxygéné contre 200 ppm pour l'autre cas (facteur 5). L'oxygène et le dioxyde de carbone suivent une évolution en deux temps en sous oxygénation.

Quant aux particules, les PN₅₀₀₋₁₀₀₀ sont produites de manière plus importante et semblent se développer spécifiquement dans la zone d'inflammation et au détriment des particules plus fines dont l'émission décroît. Des oscillations pour les PN₅₀ et les PN₅₀₋₁₀₀ sont observables dans le cas sous-oxygéné. La durée d'inflammation est beaucoup plus réduite que dans le cas incinération. La flamme n'apparaît pas au même moment et ne dure pas autant dans les deux cas (à peine 10 s de 82 à 92 s en « sous-oxygénation », près de 40s de 29 à 69 s en « incinération »). L'oxygénation s'avère donc être un paramètre très influent à même de modifier significativement les émissions de gaz et de particules.

Les teneurs en CO₂ et CO sont indicatrices de la qualité de combustion. En effet, ici en condition « sous-oxygénation » la concentration en CO₂ est inférieure à 0,5 %vol alors que pour la condition « incinération », les 3 %vol sont presque atteints. Le CO quant à lui culmine à près de 1000 ppm pour le cas sous-oxygéné contre seulement 200 ppm pour le cas incinération. Nous concluons que la réaction de combustion est plus complète dans la condition « incinération ».

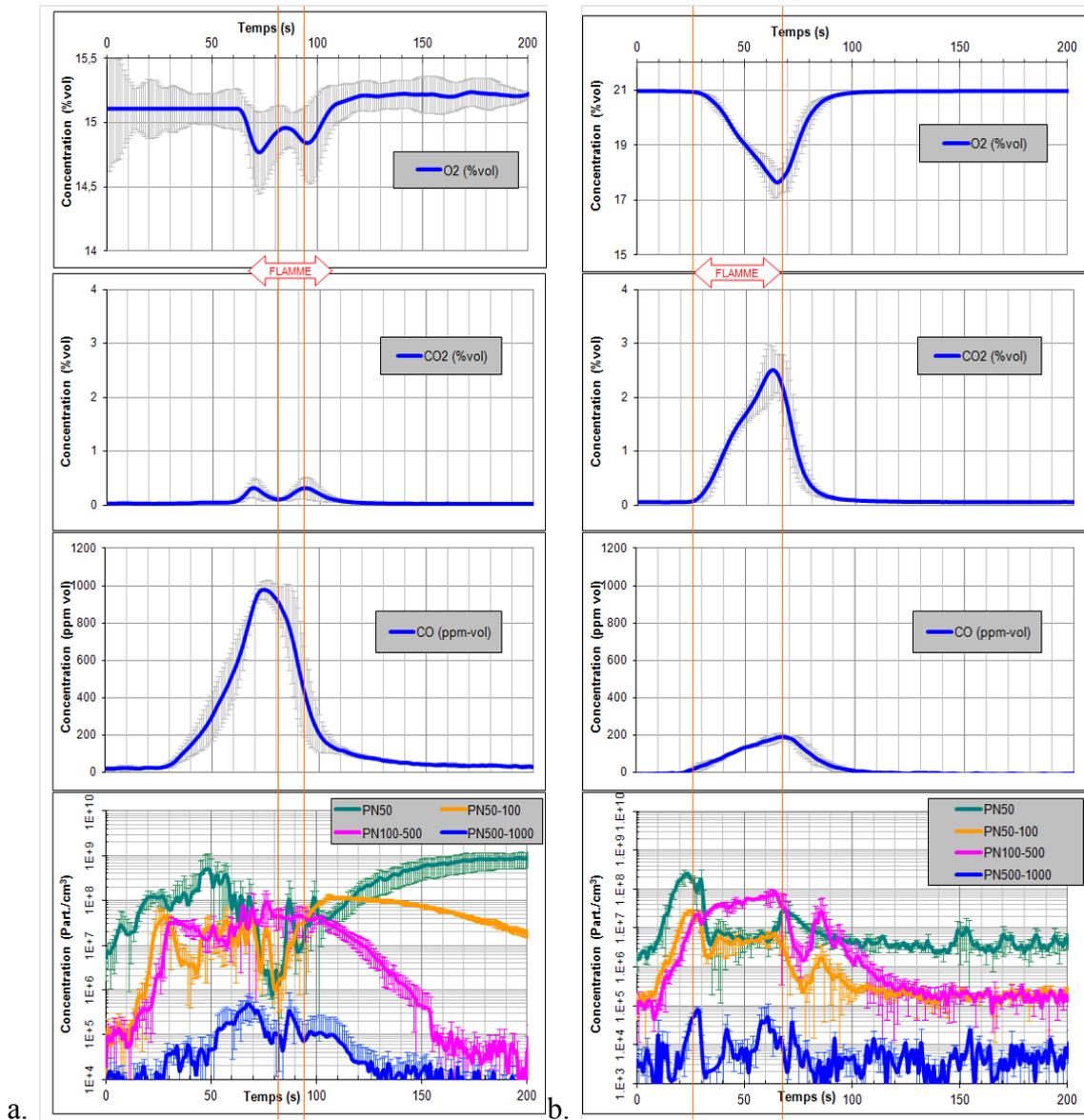


Figure III. 33 : Evolution des concentrations durant la combustion de PA6/5HNTs au cône calorimètre
a. Condition « sous-oxygénation » et b. Condition « incinération »

Précisons que pour la matrice vierge PA6, le comportement présente des différences significatives par rapport au cas du nanocomposite, comme illustré ci-dessous (Figure III.34).

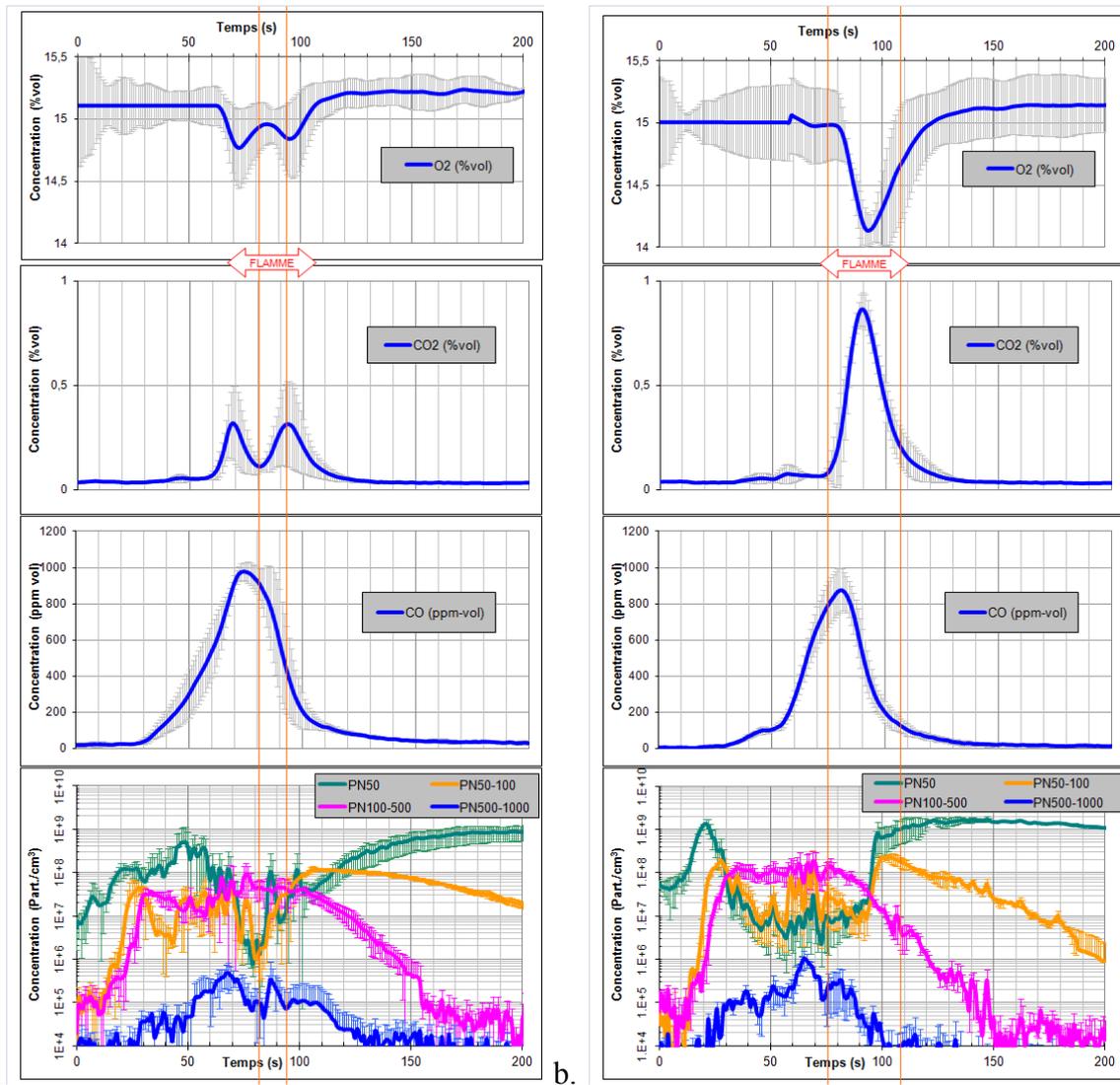


Figure III.34 : Evolution des concentrations durant la combustion – Condition « sous-oxygénation » au cône calorimètre a.PA6/5HNTs et b.PA6

Les courbes Figure III.34 montrent une différence notable dans les suivis temporels. En effet, pour le cas du nanocomposite, la flamme apparaît de manière très brève (comme un flash) et la consommation d'oxygène se fait en deux temps (deux pics avec une symétrie dans la production de CO_2). Alors que pour le cas de la matrice vierge, la consommation d'oxygène se fait avec un pic symétrique à celui du CO_2 . Pour les particules, le comportement n'est pas similaire non plus. Concernant les PN_{50} pour le cas du nanocomposite, on voit qu'elles prédominent pendant un long moment avant la flamme puis la concentration chute brusquement pendant la flamme puis ré-augmente après l'extinction et finit en traînée. Alors que dans le cas du PA6 seul, les PN_{50} ne prédominent que pendant quelques secondes en début de combustion. Par ailleurs, ce qui semble remarquable, c'est que les PN_{50} et PN_{50-100} semblent diminuer au profit des $\text{PN}_{100-500}$ et des $\text{PN}_{500-1000}$. Ainsi, la présence des HNTs semble provoquer une dégradation de la matrice bien spécifique en condition « sous-oxygénation ».

2.2.2. Analyses des résidus et des particules de l'aérosol de combustion

Les résidus de combustion ont été récupérés à la fin de l'essai de la condition « sous-oxygénation » dans le porte-échantillon pour analyse différée. Ils attestent de la formation d'un char. Ce char est associé à des HNTs* et se présente sous forme poudreuse, comme on peut l'observer en Figure III. 35.b. En effet, la micro-analyse X montre la signature de l'hallowysite (Al et Si) et une contribution en carbone correspondant à du char (Figure III. 36). Par ailleurs, la Figure III. 35.a. montre une tache de goudron retrouvée sur le film d'aluminium (placé en dessous du porte-échantillon).

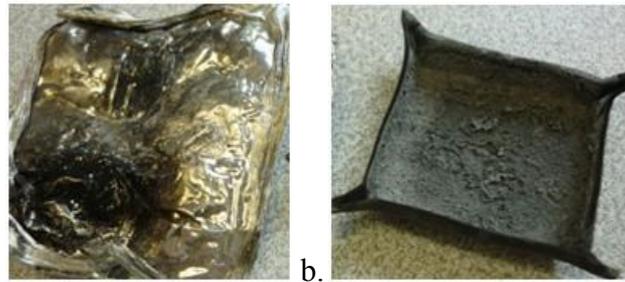


Figure III. 35 : Résidus de combustion de PA6/5HNTs – Condition « sous-oxygénation » au cône calorimètre
a. Film aluminium avec tache de goudron et b. Porte-échantillon avec poudre résiduelle de char/HNTs*

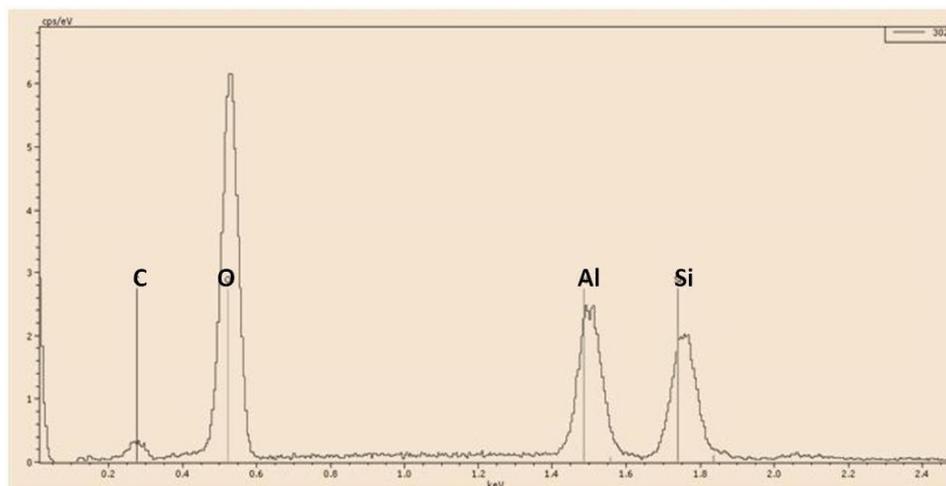


Figure III. 36 : Micro-analyse X au MEB sur résidus de combustion de PA6/5HNTs – Condition « sous-oxygénation » au cône calorimètre

Par ailleurs, l'aérosol de combustion en condition « sous-oxygénation » a été prélevé sur grilles MET pendant l'essai et sur substrat d'impaction sur tout le temps de l'essai. L'aérosol peut être qualifié de « gras » car il est constitué d'une phase liquide huileuse dominante (huile de pyrolyse ou goudron), comme observé en Figure III.37 sur les carreaux de la grille MET.

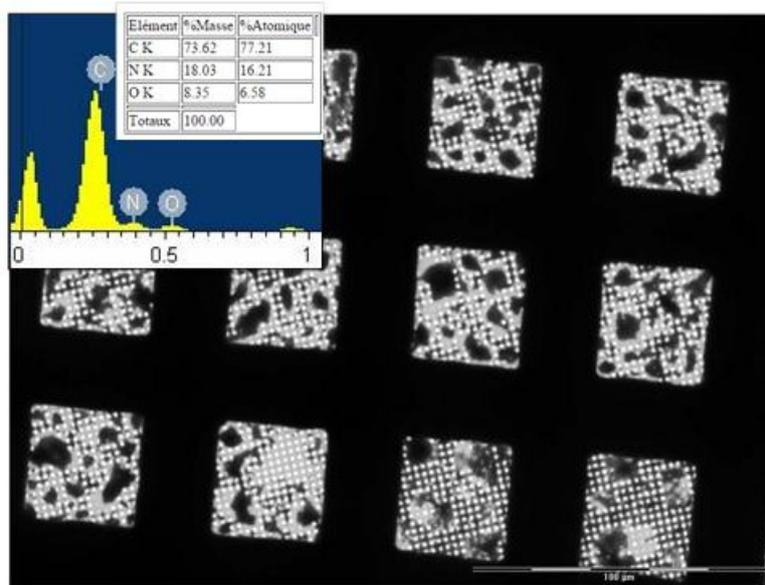


Figure III.37 : Observation de taches de goudron sur une grille MET - Condition « sous-oxygénation » (échelle à 100 µm)

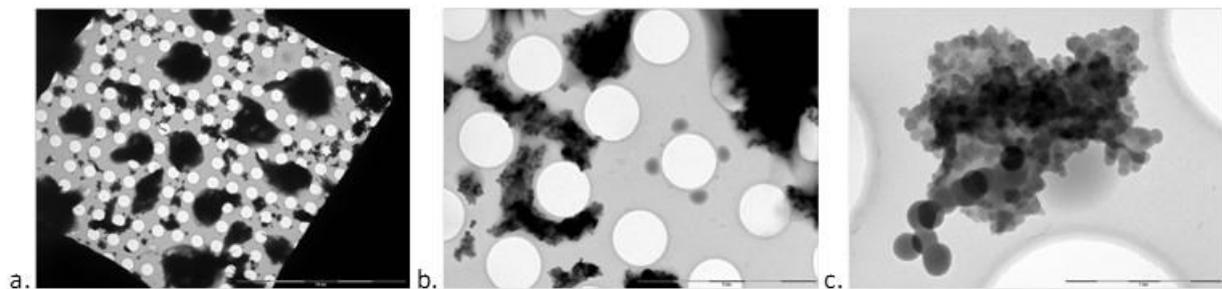


Figure III.38 : Observation de taches d'huile/goudrons sur une grille MET - Condition « sous-oxygénation »

- a. Objets de combustion incomplète (échelle à 20 µm)
 b. Suies enrobées, tar-balls et objets en forme de neurone (échelle à 5 µm)
 c. Suies enrobées et tar-balls (échelle à 1 µm)

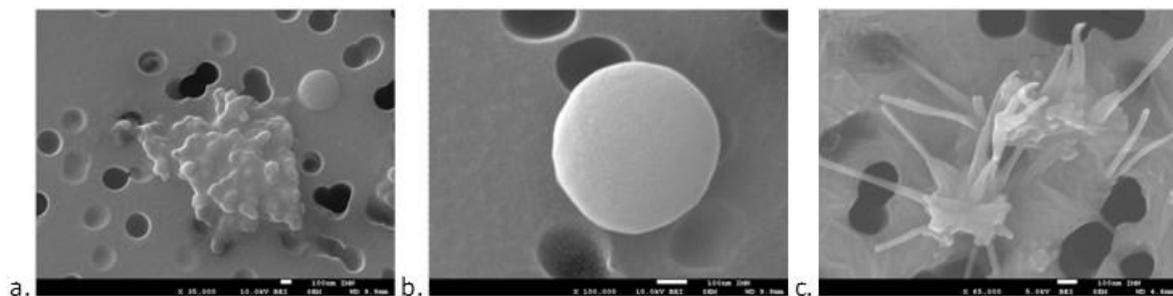


Figure III.39 : Observations des particules sur un substrat d'impaction au MEB - Condition « sous-oxygénation »

- a. Suies enrobées et tarball (échelle 100 nm)
 b. Tarball (échelle 100 nm)
 c. Objets en forme de neurone (échelle 100 nm)

La micro-analyse X sur tous ces objets montre qu'ils sont constitués de carbone et d'azote (Figure III.37). On distingue sur la grille MET Figure III.38 et sur le substrat d'impaction observé au MEB Figure III.39, plusieurs types d'objets : des suies enrobées, des tar-balls et des objets en forme de neurone. Ces particules sont présentes de manière significative.

Dans la littérature les tar-balls ainsi que les suies engluées ont été identifiées par certains auteurs comme étant des produits de combustion incomplète dans le cas d'incendie de forêt notamment [Chi13, Cha10], comme présenté dans le chapitre 1. Cependant, l'objet en Figure III.39.c. présente une morphologie très particulière et inattendue. Tel un neurone, l'objet possède un corps central duquel plusieurs branches jaillissent. Excepté un auteur qui évoque succinctement des particules en forme de bâtons dans un aérosol de combustion (« rod-like particles » [Ma95]), ce type d'objet n'est pas décrit dans la littérature. Cependant, nous pouvons émettre l'hypothèse que ces particules proviendraient de gouttes de goudrons chaudes ayant impacté une surface froide (surface de la grille MET ou du substrat d'impaction) et qui par effet thermo-mécanique se seraient étalées puis rétractées. Cela dit, des investigations supplémentaires seraient nécessaires pour asseoir cette hypothèse et aller plus loin dans la compréhension. Des clichés MEB supplémentaires de ces objets sont présentés en annexe D.

Toutes ces particules sont représentatives d'une combustion incomplète. Elles proviendraient de la fragmentation incomplète des espèces libérées lors des coupures de chaînes de la matrice par manque d'énergie nécessaire à la rupture des liaisons, un manque dû aux conditions d'atmosphère peu oxydantes. De même que précédemment (condition « incendie »), les gaz condensables issus de cette combustion incomplète se condensent sur les substrats d'impaction et grilles MET.

L'analyse HPLC (qualitative) de ces goudrons révèle qu'ils sont constitués, d' ϵ -caprolactame et de naphthalène majoritairement et des traces d'autres HAP (acénaphthylène, acénaphène, fluorène, anthracène, phenanthracène, fluoranthène, pyrène).

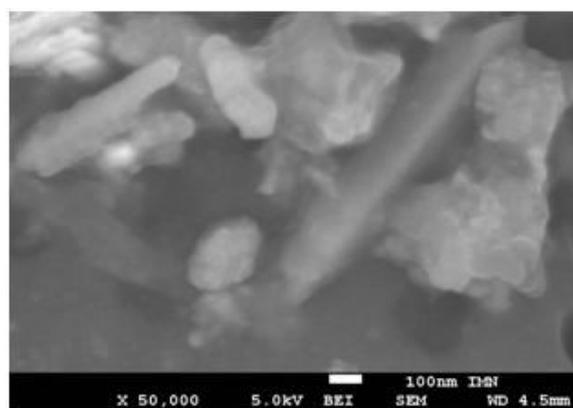


Figure III.40 : MEB - HNTs* parmi des particules de suies enrobées - Condition "sous-oxygénation"

L'analyse MEB (Figure III.40) couplée à de la micro-analyse X des substrats d'impaction a pu révéler la présence de HNTs* dans l'aérosol de combustion recueilli pour la condition « sous-oxygénation ».

De plus, les distributions granulométriques en masse (Figure III. 41) sont polydispersées et montrent une classe modale centrée sur 498 nm pour la condition « sous-oxygénation » alors que pour la condition « incinération », la classe modale est centrée sur 323 nm. Ainsi, il y a un décalage vers les plus grands diamètres quand la température est diminuée pour le PA6.

Concernant la distribution en masse cumulée (Figure III. 42), on remarque que la courbe de la condition « incinération » se trouve au dessus de celle de la condition « sous-oxygénation » pour les particules entre 100 et 300 nm de diamètre. Cela signifie que la condition « sous-oxygénation » produit moins de particules de diamètre < 300 nm que la condition « incinération » (en masse).

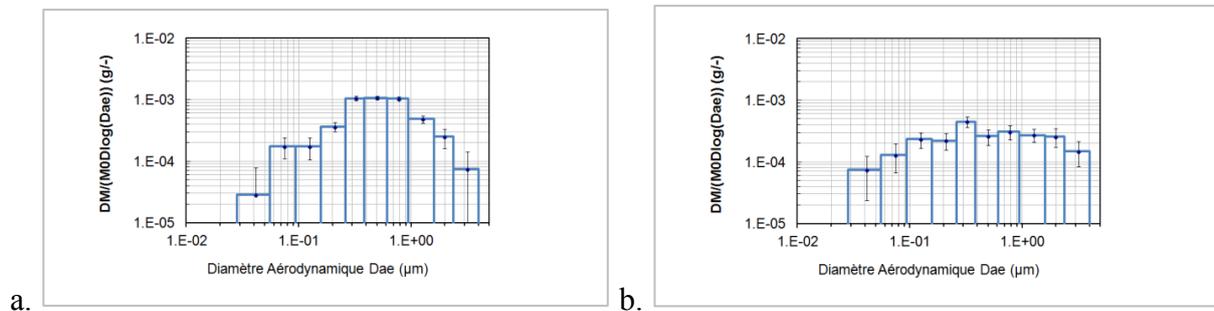


Figure III. 41 : Distribution granulométrique différentielle des particules de l'aérosol de combustion de PA6/5HNTs
a. Sous-oxygénation b. Incinération

Certaines études se sont intéressées à l'influence des conditions de ventilation dans un four sur la distribution granulométrique de l'aérosol de combustion [Rho11]. Quand le PA6 est brûlé dans un four aux conditions de ventilation dégradées, il a été observé que l'émission de suies est plus importante relativement au cas de bonne ventilation. Par contre il n'y a pas de changement radical suivant les additifs incorporés (nano-objets de Cloisite 30B). Ce qui est cohérent avec nos observations.

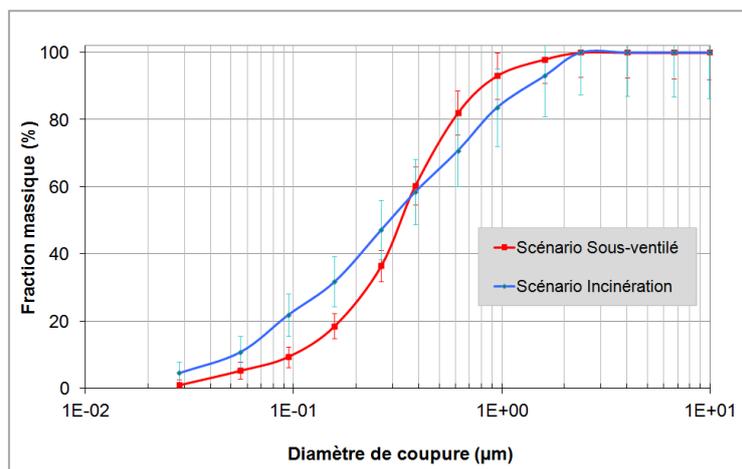


Figure III. 42 : Distribution granulométrique des particules de l'aérosol de combustion du PA6/5HNTs – Fraction cumulée

Quant à l'aérosol de combustion du PA6 en condition « sous-oxygénation », les observations en microscopie électronique montrent qu'il est de même constitué de goudrons. Les distributions granulométriques en masse (voir annexe B) sont polydispersées et montrent un mode à 498 nm pour la condition « sous-oxygénation » alors que pour la condition « incinération », le mode est à 1,27 µm. Ainsi, il y a un décalage vers les plus petits diamètres quand la température est diminuée pour le PA6.

2.3. Discussion

A la lumière des résultats précédents et de l'état de l'art, la discussion porte sur les mécanismes d'émissions liés aux décompositions thermiques du type incendie et sous-oxygénation.

2.3.1. Etapes de décomposition thermique : smoldering, flaming, glowing

Une approche « temporelle » est proposée, qui intègre ce qui se déroule au fur et à mesure de la décomposition thermique. La flamme est la référence, c'est-à-dire qu'on s'intéresse à ce qui précède l'ignition (smoldering), à la période de l'inflammation (flaming) et à l'extinction (glowing), comme énoncé au chapitre 1. Pour la suite, nous emploierons les termes anglais smoldering, flaming et glowing qui sont communément utilisés dans la bibliographie.

Il serait intéressant de connaître la morphologie des particules comptées (par le DMS et le CPC) à chacune des phases smoldering, flaming et glowing. La Figure III.43 présente les clichés MET réalisés sur des prélèvements avant l'ignition et pendant l'ignition pour chacune des trois conditions. Les clichés liés aux prélèvements réalisés après l'ignition (glowing), ne sont pas montrés car ils sont identiques à ceux de la phase « pendant la combustion vive » (flaming).

En condition « incinération », les particules recueillies se présentent toutes sous forme de suies sèches que ce soit avant, pendant ou après l'ignition (Figure III.43.a et b.).

En condition « incendie », avant l'ignition, des taches de goudron impactées sur la paroi de la grille MET sont observées en majorité et les particules de suies sont rares (Figure III.43.c.) ; et pendant la combustion vive (Figure III.43.d.), nous observons des particules de suies dont certaines engluées dans du goudron et moins de taches de goudron (et il en est de même pour la phase de glowing après l'extinction).

En condition « sous-oxygénation », la Figure III.43.e. montre des taches de goudrons impactées et présentant une morphologie en aiguille avant l'ignition (la même morphologie particulière observée pour les objets dits « neurones » évoqués en 2.2.2) ; la Figure III.43.f. montre que pendant la combustion vive, de la suie engluée, des tar-balls et des taches de goudron impactées sont recueillis (et il en est de même pour la phase de glowing après l'extinction).

Ainsi, mis à part pour la condition « incinération » qui ne produit que des particules de suies durant tout le temps de la combustion (avant l'ignition, pendant la combustion vive et après l'extinction), les deux autres conditions présentent une évolution de la nature des objets produits suivant le moment de la combustion.

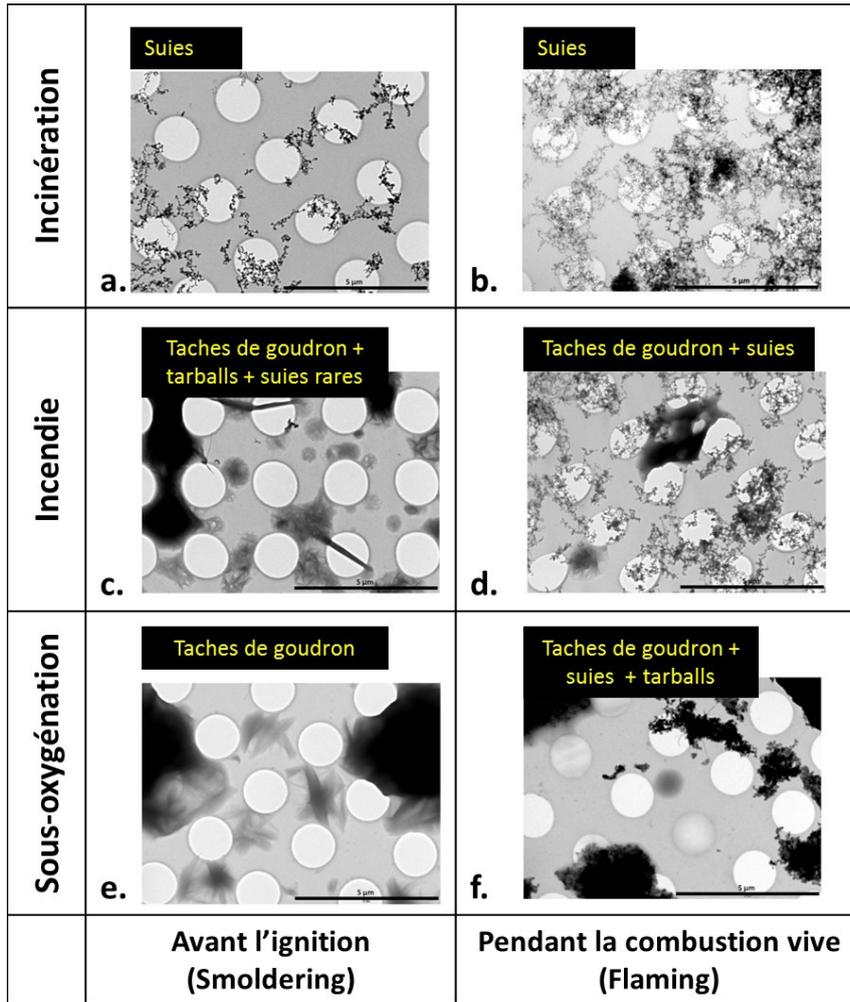


Figure III.43 : Clichés MET – Avant l'ignition et pendant la combustion vive pour les trois conditions (échelle 5 µm)

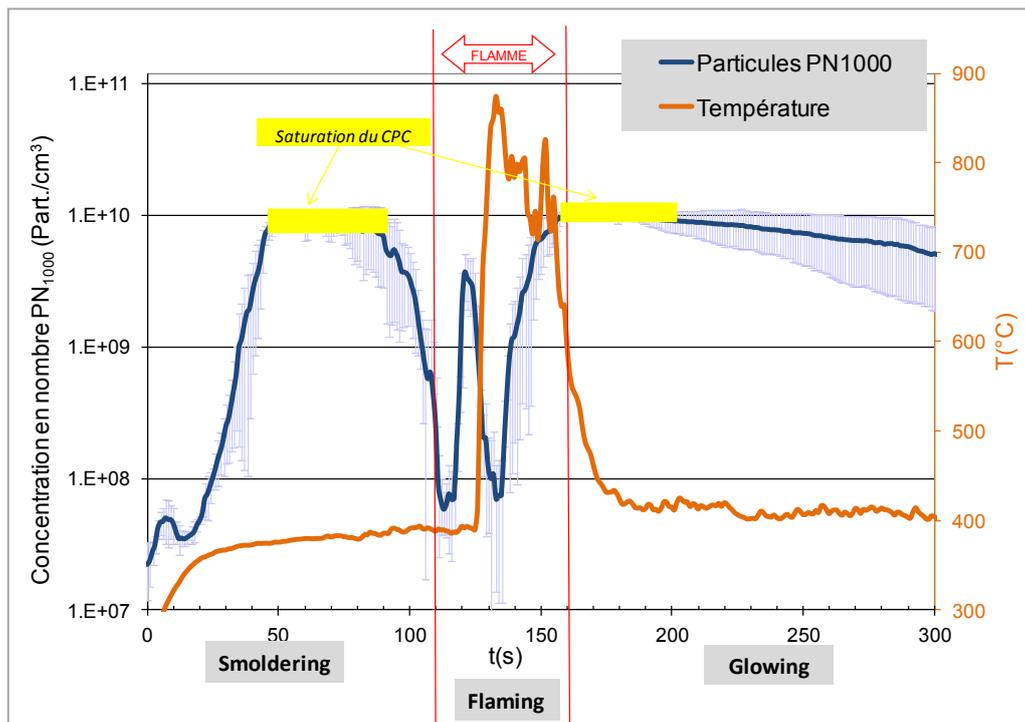


Figure III. 44 : Suivi des PN₁₀₀₀ – Condition « incendie » au cône calorimètre – Echantillon PA6/5HNTs

En début de combustion, l'échantillon passe en moins de quelques secondes d'une température ambiante à une température cible (l'échantillon est placé dans le réacteur en moins de 10 s). Puis, des phénomènes de décomposition thermique se produisent au cours de cette phase initiale. Ainsi cette phase sera dite phase initiale de smoldering. Pendant cette phase, les objets comptés sont des gouttes de goudrons condensées, des tar-balls et très peu d'agrégats de suies, selon les observations MET (Figure III.43).

Le phénomène de smoldering bascule vers une combustion avec flamme quand des gaz inflammables sont émis.

Notons le rôle de la flamme (Figure III. 44), qui, au moment de son apparition fait augmenter la température (axe des ordonnées de droite). Elle est présente entre 115 et 160 s. Il s'agit d'une phase de combustion vive. Le temps d'ignition correspond pour les particules PN_{1000} à une chute brutale suivie d'un pic de quelques secondes lui-même suivi d'une ré-augmentation. Comme une chute brutale des particules est observée juste avant l'inflammation, il est possible de supposer que la réaction de production des gaz inflammables est en compétition avec la réaction de production de particules. Les particules observées pendant la combustion vive sont des agrégats de suies et des taches de goudrons (Figure III.43). Nous pouvons supposer alors que la flamme, conduit à la formation de moins de goudrons et de plus de suies car les conditions thermodynamiques sont favorables et elles induisent aussi la production de gaz susceptibles de s'enflammer.

Par ailleurs, une autre explication serait envisageable concernant la diminution des particules. On a remarqué précédemment (Figure III. 28) que les $PN_{100-500}$, arrivent en retard de phase par rapport aux autres particules plus petites et elles semblent se former au profit des PN_{50} et des PN_{50-100} . Au vu des températures élevées (pic à 900 °C en présence de flamme), les effets de collisions seraient importants. Un phénomène de coagulation (collision puis fusion de petites particules primaires d'une dizaine de nanomètres) et/ou d'agglomération (rapprochement sans fusion de type particules-particules ou amas-amas) peut être supposé, donnant aux agrégats de suies ainsi formés des allures de chapelets plus ou moins compacts. Ceci conduirait à la diminution du nombre de particules. En outre, cette diminution peut aussi s'expliquer par le fait que la combustion produit au même moment du CO et du CO₂. La production de particules serait alors en compétition avec la production de CO et de CO₂. Certains auteurs ont en effet mis en évidence la corrélation entre la production de CO et la production de HAP [Kha00].

Une autre possibilité d'explication serait un phénomène d'oxydation des suies (dû aux températures croissantes avant l'ignition) qui contribuerait à faire diminuer le nombre de particules.

Ainsi la diminution du nombre de particules PN_{1000} avant l'ignition pourrait s'expliquer :

- soit par la diminution de production de particules de goudrons au profit de CO, CO₂ et des gaz inflammables,

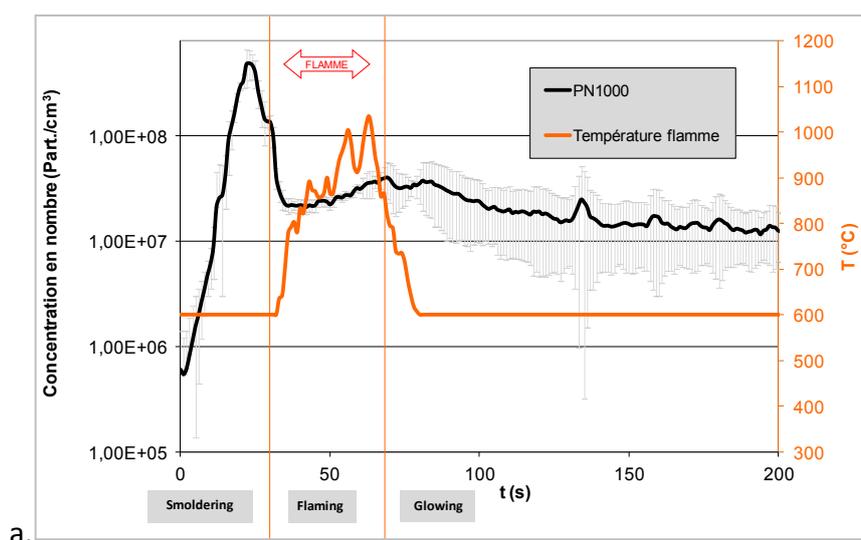
- soit par l'augmentation du nombre d'agrégats (par effet de collisions à haute température)
- soit par l'oxydation des particules de suies.

Par ailleurs, le pic de particules observé pendant la combustion vive mérite aussi une tentative d'explication. En effet, une ré-émission de particules est observée (la Figure III. 28, indique qu'il s'agit des PN50 et des PN50-100) pendant la combustion vive. Cette ré-émission pourrait être due à une fissuration de la couche char/HNTs qui libérerait des particules. Puis, un phénomène d'oxydation des suies (dû aux hautes températures atteintes pendant l'ignition) contribuerait à faire diminuer le nombre de particules produites.

Après l'épuisement des gaz inflammables, c'est la phase de glowing. Des particules sont émises durant cette phase. Le résidu a subi une ablation importante et finit sa combustion lentement et sans flamme. La température diminue sur cette phase (suite à la disparition de la flamme). Selon les observations sur grille MET, pendant cette phase, le même type de particules que précédemment sont émises, à savoir des agrégats de suies et des taches de goudron.

Cette succession de phases particulières décomposées sur plusieurs phases (avant l'ignition, pendant la combustion vive et après l'extinction) est peu étudié dans la littérature. Cependant certains auteurs ont constaté que la phase de smoldering émet plus de particules que la phase de flaming [Tis08, Ols04, Hyt09] et que la phase de glowing [Ols04], mais aucune indication n'est donnée sur la morphologie et la nature des particules comptées.

Ajoutons que les phénomènes décrits plus haut peuvent s'appliquer aussi en condition « incinération » et « sous-oxygénation » (Figure III.45).



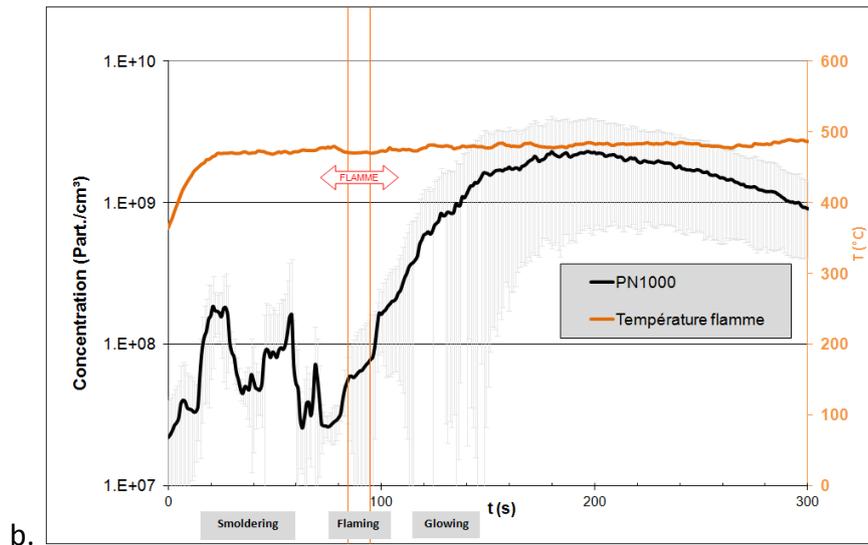


Figure III.45 : Suivi des PN₁₀₀₀ (CPC) – Nanocomposite PA6/5HNTs

a. Condition « incinération » au cône calorimètre

b. Condition « sous-oxygénation » au cône calorimètre

Pour la condition « incinération » en Figure III.45.a., on observe : un avant, un pendant et un après flamme. Le pic de particules d'avant ignition (smoldering) est là aussi présent. Cependant, ce qui diffère c'est l'absence d'événements particuliers importants pendant la combustion vive (flaming) et après l'extinction (glowing). Nous pourrions expliquer cela par des températures relativement plus élevées que dans le cas de la condition « incendie » qui plutôt que d'impliquer une formation de suies, impliquerait des productions de CO₂ et CO jusqu'à épuisement du résidu ce qui ferait de la phase de glowing (après-ignition) une phase très peu émissive.

Pour la condition « sous-oxygénation » en Figure III.45.b., par contre, la flamme étant très brève (à peine 10 s), elle ne provoque pas de montée en température suffisante. Il est alors difficile d'attribuer un rôle à la flamme dans ce cas là. D'ailleurs les observations MET montrent une présence importante de goudron.

2.3.2. Emissions particulaires provenant de la combustion incomplète

Nous constatons expérimentalement que la production de goudron augmente quand la température diminue et quand l'oxygénation diminue, ce qui est cohérent avec les observations d'autres études [Her13, Li09]. En effet, Il a été largement démontré dans la littérature [Her13, Li09] que la composition en goudrons dans un aérosol de combustion dépend directement des conditions opératoires (température, pression, atmosphère oxydante ou non, temps de séjour), du type de réacteur utilisé et de la nature du combustible. C'est ce qu'il est constaté ici, notamment par rapport à la température et à l'atmosphère oxydante. La Figure III. 46 illustre bien ce point car il peut être observé, sur les photographies, la présence d'une phase jaunâtre (goudronneuse) dans l'aérosol de combustion recueilli qui est associé à la présence plus ou moins importante de goudrons.

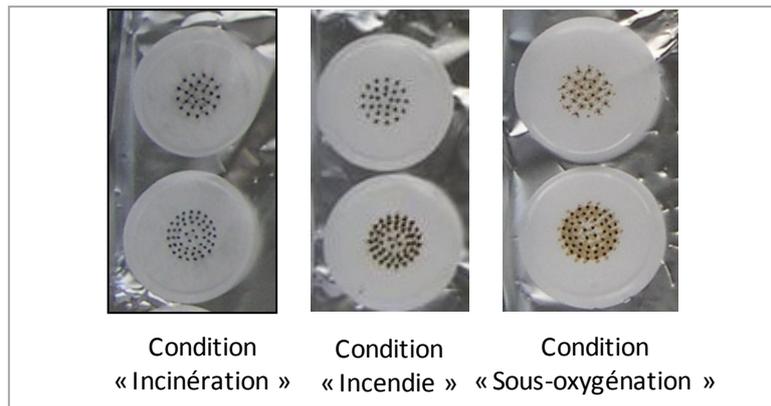


Figure III. 46 : Les substrats d'impaction du DLPI (étages 5 et 6)

En effet, pour la condition « sous-oxygénation », la phase jaunâtre entourant les points d'impaction est bien visible, elle l'est moins pour la condition « incendie » et non présente pour la condition « incinération ». Comme nous l'avons constaté en microscopie électronique, les goudrons issus d'une combustion incomplète se condensent sur les substrats d'impaction et sur les grilles MET de manière marquée pour la condition « sous-oxygénation » et moins marquée pour la condition « incendie ».

Les PN_{1000} comptées par le CPC Figure III. 47 illustrent bien la différence entre ces trois conditions, en termes d'émission de particules. La condition « incendie » émet largement plus de particules submicroniques (dominées par les PN_{50} , comme nous l'avons constaté en 2.1.1) que les autres conditions. En effet, sur les suivis temporels, des paliers de saturation (du CPC) sont remarqués sur plusieurs secondes à 10^{10} Part./ cm^3 pour la condition « incendie ».

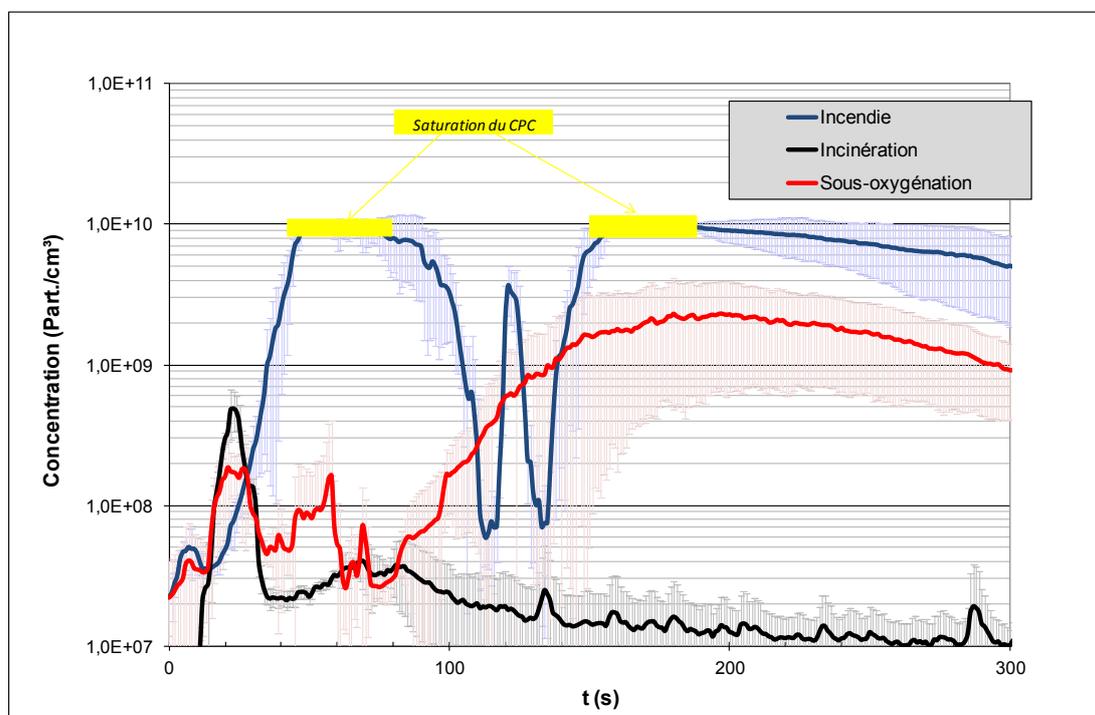


Figure III. 47: Evolution des PN_{1000} (CPC) durant la combustion de PA6/5HNTs au cône calorimètre

Cela peut s'expliquer de différentes manières : il se pourrait que la formation des particules soit favorisée ou que leur destruction soit atténuée à cause d'une température de réaction plus basse que dans les autres conditions. Cependant, comme nous l'avons vu, les objets comptés ne sont plus des particules de suies agrégées (comme pour la condition « incinération ») mais des tar-balls ou des suies engluées dans du goudron voire même des taches de goudron condensées.

Ainsi, l'abaissement de la température conduirait à la production de plus de particules. La condition « sous-oxygénation » émet moins de particules que la condition « incendie » mais plus de particules submicroniques (dominées par les PN_{100}) que la condition « incinération » sur la fin de combustion. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'un résidu goudronneux qui continue à émettre des particules ou par la présence de goudrons répandus sur les conduites qui réémettent des particules.

Par ailleurs, pour une même condition de combustion, il est important de préciser que les émissions de particules PN_{1000} entre le nanocomposite PA6/5HNTs et la matrice vierge sont voisines. En effet, la Figure III.48 montre des suivis temporels globalement similaires. Pour la condition « incendie », mis à part un léger décalage dans le temps, le PA6 et le PA6/5HNTs émettent des PN_{1000} de manière quasi-similaire. Pour la condition « sous-oxygénation », il existe seulement un décalage dans l'intensité des pics, pour les deux matériaux. La présence de HNTs ne semble pas induire une modification radicale dans l'émission des PN_{1000} . Ceci est confirmé, par ailleurs, par les observations aux microscopes électroniques qui montrent des aérosols similaires dans les différentes conditions pour les deux échantillons.

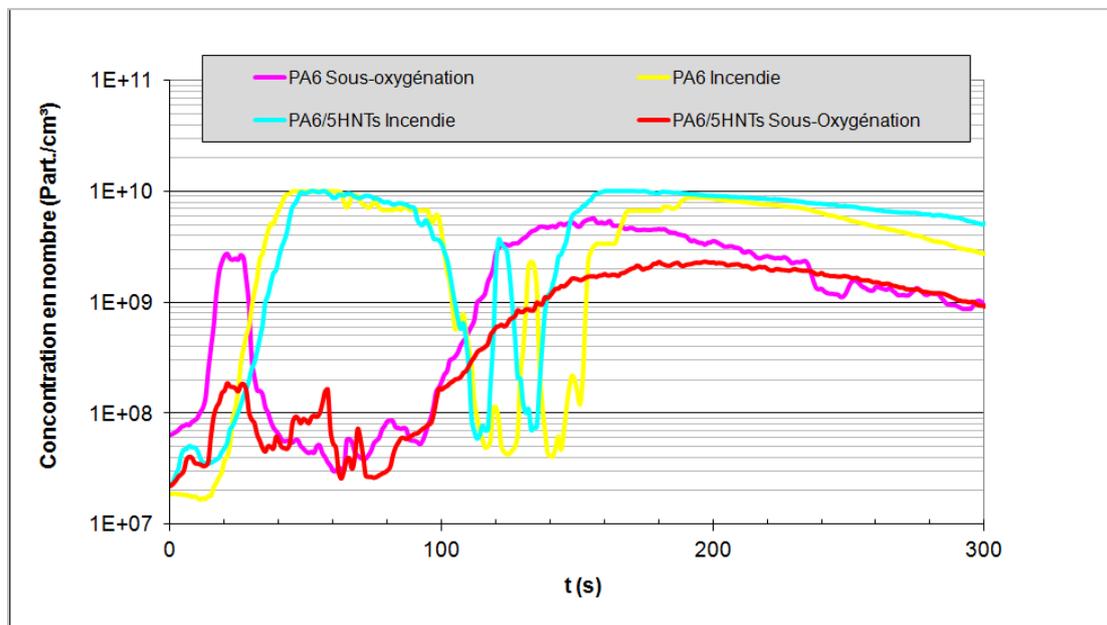


Figure III.48: Evolution des PN_{1000} (CPC) durant la combustion incomplète de PA6/5HNTs et de PA6 au cône calorimètre

Une température plus basse et une sous-oxygénation mènent donc à la génération de goudrons dans l'aérosol de combustion et de monoxyde de carbone. Ces deux composés sont le signe d'une combustion incomplète.

L'évolution des $PN_{1000-2000}$ comptées à l'APS montrent les mêmes tendances que les PN_{1000} (voir annexe B).

2.3.3. Proposition d'un schéma de décomposition et d'émission en combustion incomplète

Au travers de nos observations expérimentales et de l'état de l'art, les étapes menant à la formation de l'aérosol de combustion comprenant des goudrons et des particules de suies sont illustrées par la Figure III. 49, dans le cas d'une combustion incomplète du type « sous-oxygénation » ou « incendie ». Il s'agit d'une approche dite « spatiale » c'est-à-dire qu'elle décrit ce qui se déroulerait dans la chambre de combustion et dans la chambre de post-combustion à un instant t de la combustion.

2.3.3.1. Dans la chambre de combustion

La rupture des liaisons covalentes entre les unités monomères (fragmentation des chaînes polymères en oligomères et radicaux libres) se produirait partiellement et de manière plus lente pour le cas d'une combustion incomplète (sous-oxygénation et incendie) que pour le cas d'une combustion complète (incinération).

Le char qui se forme serait moins irradié et moins consommé. A la fin de la combustion c'est un résidu char/HNTs* qui est retrouvé pour le cas de la condition « sous-oxygénation » qui se présente sous forme de taches de goudron. Les HNTs perdent leurs groupements OH et H_2O et se transforment en HNTs*.

2.3.3.2. Dans la chambre de post-combustion

La fragmentation des molécules volatilisées est dite aussi « partielle », dans le cas de température basse et d'atmosphère peu oxydante. Par conséquent, les produits de fragmentation cohabiteraient avec des oligomères non fragmentés. De même, la recombinaison en HAP se ferait partiellement en présence de goudrons non convertis (dont des HAP non convertis). Les goudrons non convertis seraient autant d'espèces qui contribuent au grossissement des particules de suies par condensation des goudrons sur les suies. Ainsi l'aérosol de combustion final serait constitué de gaz incondensables, de suies et de goudrons. Les goudrons seraient donc le résultat de la non-conversion de plusieurs espèces du fait d'une atmosphère peu oxydante et d'une température pas assez élevée : oligomères non fragmentés, HAP non convertis, ...

La présence importante de goudrons conduit alors à un aérosol de combustion qu'on pourrait qualifier de « gras », riche en particules. De plus, la dernière étape destructive d'oxydation qui apparaît sur la Figure III. 49 est supposée atténuée en condition de combustion incomplète (basse température et défaut d'oxydant) et cela contribuerait aussi à l'augmentation du nombre de particules dans l'aérosol de combustion des conditions « incendie » et « sous-oxygénation ». L'aérosol est donc chargé en gouttes de goudrons. Une partie de ces goudrons interagirait et se condenserait sur les particules de suies pour former des suies enrobées ou engluées, une autre partie se condense en tar-balls.

Par ailleurs, les HNTs se retrouveraient dans la chambre de post-combustion dans laquelle ils poursuivraient leur transformation en HNTs*. Encore ici, comme pour le cas de la condition

« incinération » en 1.4.2.2.2, rien ne permet de savoir si les HNTs* sont des sites de condensation pour les goudrons ou pas.

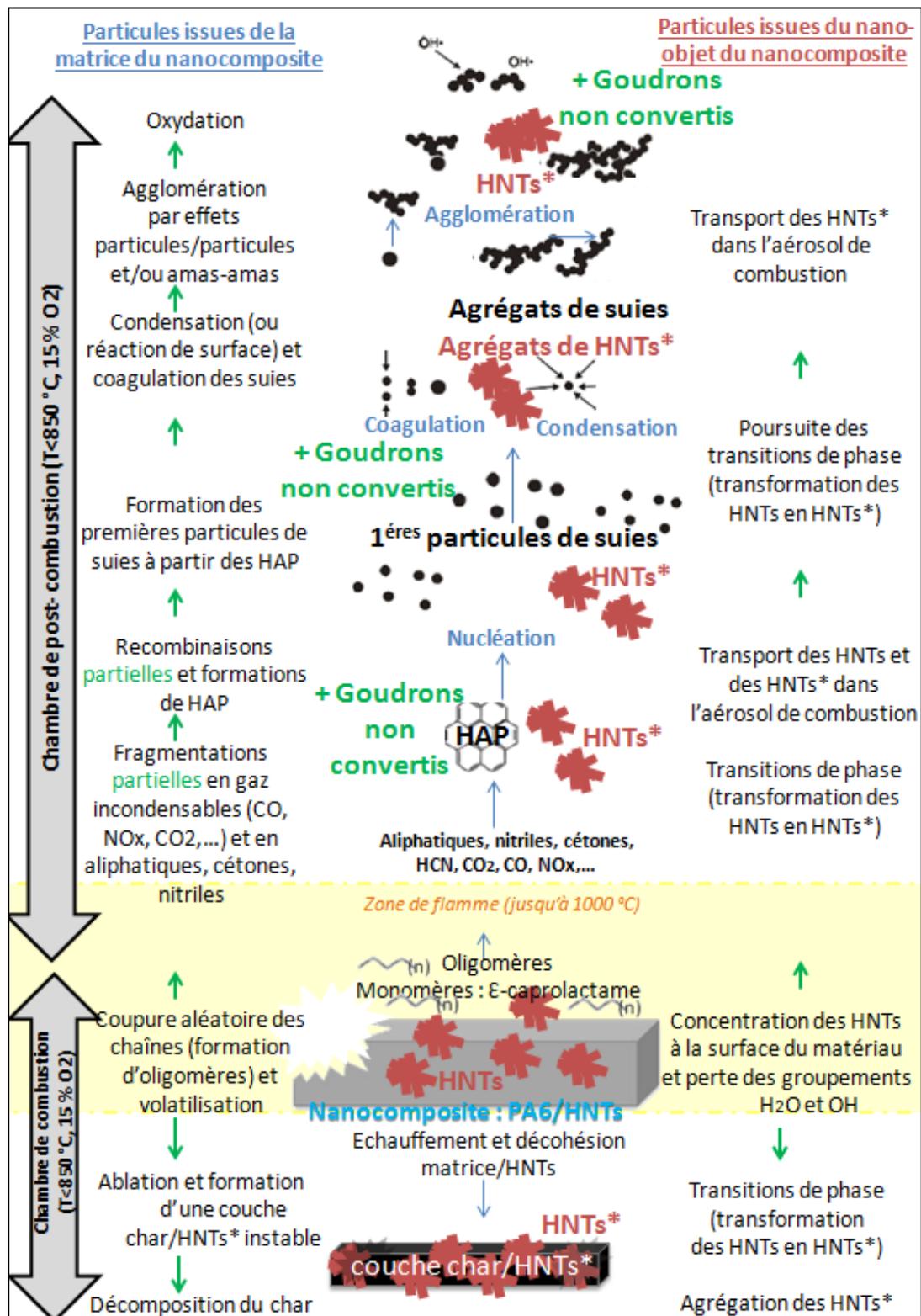


Figure III. 49 : Formation de l'aérosol de combustion comprenant des goudrons en condition « incendie » ou « sous-oxygénation »

2.4. Synthèse et conclusion

Une diminution de la température et un appauvrissement en oxygène mènent à des émissions en gaz et en aérosols différents avec une génération de goudrons dans l'aérosol de combustion et de monoxyde de carbone en concentration élevée relativement à la condition « incinération ». Ces deux composés sont le signe d'une combustion incomplète.

La production de goudron augmente quand l'oxygénation est insuffisante et quand la température est basse, ce qui est cohérent avec les observations d'autres études [Her13, Li09].

Les particules issues de la combustion incomplète mettant en jeu des goudrons se présentent sous différentes formes. En effet, il a été constaté la présence de tar-balls et de suies enrobées qui sont des particules identifiées dans la littérature au cours d'études s'intéressant à des particules générées lors d'incendie de forêt. Par contre, d'autres objets qui prennent la forme de neurones n'ont pas pu être identifiés à des objets rencontrés dans d'autres études de la littérature. Cependant, nous pensons que ces particules proviendraient de gouttes de goudrons chaudes ayant impacté une surface froide (surface de la grille MET ou du substrat d'impaction) et par effet thermo-mécanique, elles se seraient étalées puis rétractées.

La condition « sous-oxygénation » émet plus de goudrons que la condition « incendie ». Ceci est observé non seulement à travers l'analyse HAP mais aussi visuellement sur les substrats d'impaction (Figure III. 46) et sur les clichés MET et MEB qui montrent des taches goudroneuses jaunâtres beaucoup plus nombreuses pour la condition « sous-oxygénation ».

Concernant l'influence de ces deux paramètres sur les distributions granulométriques massiques de l'aérosol de combustion, nous avons constaté un décalage vers les plus petits diamètres quand la température et l'oxygénation sont diminuées, pour le PA6 ; et un décalage vers les plus grands diamètres quand la température et l'oxygénation sont diminuées, pour le PA6/5HNTs. Etant donné la sous-estimation de la granulométrie due au caractère gras et volatil de l'aérosol, il est difficile de conclure sur ces différences.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été l'occasion d'étudier les émissions liées à la décomposition thermique et à l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs au travers d'essais au four tubulaire et au cône calorimètre modifiés. Une étude préliminaire de la dégradation thermique et de la réaction au feu (PCFC, CC ISO5660, ATG) a permis de mettre en évidence l'influence de la présence des HNTs sur le comportement thermique du PA6. Nous avons alors pu identifier des mécanismes d'émission mis en jeu lors de l'incinération du nanocomposite. Par ailleurs, l'influence de la température et de l'oxygénation a été investiguée au travers d'essais en condition « incendie » et « sous-oxygénation » au cône calorimètre.

Le Tableau III.3 donne le récapitulatif des résultats liés à l'étude de l'incinération et de la décomposition thermique du nanocomposite PA6/5HNTs concernant le devenir et le comportement des HNTs.

Concernant le devenir des HNTs lors de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs, grâce à l'analyse des particules de l'aérosol collecté et grâce à l'analyse des résidus, on peut dire qu'ils se répartissent entre l'aérosol et le résidu et que leur structure minérale est modifiée (on parle alors de HNTs* qui ont conservé leur nanostructure). La quantité exacte de cette répartition aérosol/résidu est difficile à évaluer avec exactitude, seule une tranche peut être donnée : entre 1 et 10 % des HNTs* se retrouveraient dans l'aérosol de combustion.

Tableau III.3 : Récapitulatif de l'étude de l'incinération et de la décomposition thermique de PA6/5HNTs

Devenir et comportement des HNTs			
Conditions	Résidus	Aérosol	Mécanismes
Incinération	HNTs*	HNTs*/PN(+)	En deux temps : Formation puis destruction d'une couche char/HNTs
Incendie	HNTs*	HNTs*/PN(+++)/goudrons(+)	Réaction lente avec formation de goudron
Sous-oxygénation	Char/HNTs*	HNTs*/PN(++)/goudrons(+++)	Combustion incomplète avec formation élevée de goudron

HNTs : pseudo-HNTs avec structure minérale modifiée
 (+), (++) , (+++) : marque la quantité relative de PN et de goudron généré respectivement
 (+) pour peu, (++) pour moyennement et (+++) pour beaucoup*

Quant au comportement des HNTs et quant au comportement qu'ils induisent sur la matrice polymère lors de l'incinération du nanocomposite PA6/5HNTs, un mécanisme en deux temps a été identifié au travers des suivis temporels en gaz et en aérosol de combustion. En effet, la littérature annonce que les HNTs ont des propriétés retardatrices de flamme et vont conduire à la formation d'une couche barrière char/HNTs - cependant limitée - lors de la décomposition thermique [Mar08], ce qui a été confirmé par nos études de réaction au feu/dégradation thermique. Ainsi, durant l'incinération du nanocomposite, une couche char/HNTs se formerait avec une première émission de CO et de particules puis se décomposerait et émettrait de nouveau du CO accompagné d'un second événement particulaire.

Les limites de l'étude ont été identifiées. La représentativité de l'aérosol de combustion mesuré ainsi que la représentativité du procédé d'incinération en échelle réelle ont été discutées.

L'investigation des émissions relatives à des conditions de combustion « incendie » et « sous-oxygénation » montre l'influence de la température et de l'oxygénation. Une température plus basse et une sous-oxygénation mènent à la génération de goudrons dans l'aérosol de combustion et de monoxyde de carbone. Ces deux composés sont le signe d'une combustion incomplète. La condition « incendie » est la condition qui génère le plus de particules (PN₁₀₀₀). La condition « incinération » est celle qui génère le moins de particules (PN₁₀₀₀). La condition « sous-oxygénation » est celle qui génère le plus de goudron. Les HNTs* se répartissent entre aérosol et résidus.

Des schémas d'émission et de décomposition thermique dans des conditions de combustion complète (incinération) et incomplète (incendie et sous-oxygénation) ont été proposés. Ils décrivent les phénomènes physico-chimiques qui mèneraient à la formation de l'aérosol de

combustion pour le cas du nanocomposite PA6/5HNTs. Cette tentative de schématisation se base sur la littérature, sur nos observations expérimentales et sur des hypothèses.

Ceci dit, cette étude de cas complète sur le nanocomposite PA6/5HNTs nous pousse à nous demander ce qu'il en est avec d'autres nanocomposites. Comment se déroule l'incinération avec plus ou moins de nano-objets incorporés? Comment se comportent d'autres nano-objets dans une même matrice PA6 ? Comment se comportent d'autres matrices incorporant d'autres nano-objets ?

Le chapitre suivant répond à ces questions.

CHAPITRE IV - Incinération de nanocomposites : étude des caractéristiques communes, vers une typologie de comportements

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de l'incinération de différents nanocomposites afin de mettre en évidence l'influence du taux d'incorporation et de la nature du nano-objet incorporé. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, un mécanisme en deux étapes est associé à la décomposition du nanocomposite PA6/5HNTs au vu du second pic de CO, de l'épaulement des NO_x et de la deuxième phase d'émissions de particules. Nous pouvons donc nous interroger sur les mécanismes mis en jeu pour un nanocomposite incorporant d'autres types de nano-objets. Au travers des résultats de dégradation thermique, de réaction au feu et d'incinération, et au travers de la littérature, nous allons essayer de comprendre l'action de trois nano-objets de morphologie et de nature différentes lors de l'incinération des nanocomposites PA6/nano-objets.

Une première partie nous permettra de chercher les tendances et de montrer l'influence des nano-objets et des taux d'incorporation sur la nature des fumées émises et sur le mécanisme d'émission et de décomposition thermique. Plusieurs nano-objets et taux d'incorporation sont étudiés pour une même matrice, le polyamide 6 (PA6). Les nano-objets choisis pour cette étude sont des nanotubes d'halloysite, des nanofibres de sépiolite, des nanoplaquettes (ou nano-feuillets) de cloisite 30B (montmorillonite organomodifiée), des nanosphères de silice et des nanotubes de carbone.

L'étude se consacre ensuite à des nanocomposites à base d'autres matrices polymères telles que le polydiméthylsiloxane (PDMS) ou le poly(éthylène-acétate de vinyle) (EVA), de manière à mettre en avant des tendances et des comportements « génériques » d'incinération.

La même démarche que celle utilisée dans le chapitre précédent est employée ici. Dans un premier temps, les études de dégradation thermique et de réaction au feu sont présentées afin de connaître le comportement thermique global du nanocomposite étudié. Dans un deuxième temps, de manière à étudier les mécanismes d'émission de gaz et d'aérosol de combustion, nous nous intéresserons aux suivis temporels des concentrations en gaz et en aérosol de combustion ainsi qu'aux analyses off-line réalisées sur les résidus et les particules de l'aérosol de combustion.

1. Influence de la nature du nano-objet et du taux d'incorporation sur l'incinération de différents nanocomposites à matrice PA6

Différents taux d'incorporation pour différents nano-objets ont été testés de manière à mettre en évidence l'influence de ces deux paramètres (comme illustré Tableau IV.1).

Dans un premier temps, pour étudier l'influence du taux d'incorporation, la nature du nano-objet est fixée et les taux d'incorporation choisis sont 1%, 5% et 10% (la matrice vierge est le matériau témoin). Nous avons comparé les nanocomposites PA6/1HNTs, PA6/10HNTs et PA6/5HNTs (HNTs comme nanotubes d'halloysite), puis PA6/1SNFs et PA6/5SNFs (SNFs comme nanofibres de sépiolite), et enfin PA6/1CNPs et PA6/5CNPs (CNPs comme nanoplaquettes de cloisite 30B).

Par la suite, l'influence de la nature du nano-objet a été étudiée pour un même taux d'incorporation (1% ou 5%), dans une même matrice polymère PA6. Nous avons alors comparé des nanocomposites chargés à 5% : le PA6/5HNTs le PA6/5CNPs et le PA6/5SNFs ; puis nous avons réalisé la même étude pour les mêmes nanocomposites chargés à 1% en y ajoutant le PA6/1CNTs (CNTs = nanotubes de carbone) et le PA6/1SiO₂ (SiO₂ = nanosphère de silice).

Tableau IV.1 : Influence du nano-objet et du taux d'incorporation : approche et objectif

Objectif	Approche	Matériaux
Etude de l'influence du taux d'incorporation de nano-objet	Comparaison de trois taux pour l'halloysite (HNTs) : 1%, 5% et 10%, Comparaison de deux taux : 1% et 5%, ceci pour la cloisite (CNPs) et la sépiolite (SNFs)	Témoin PA6 PA6/1HNTs, PA6/5HNTs et PA6/10HNTs PA6/1CNPs et PA6/5CNPs PA6/1SNFs et PA6/5SNFs
Etude de l'influence de la nature du nano-objet	Pour 1% de nano-objets incorporés, comparaison entre silice (SiO ₂), nanotubes de carbone (CNTs), cloisite (CNPs), sépiolite (SNFs), et halloysite (HNTs)	Témoin PA6 PA6/1HNTs PA6/1SiO ₂ PA6/1CNTs PA6/1SNFs PA6/1CNPs
	Pour 5% de nano-objets incorporés, comparaison entre cloisite (CNPs), halloysite (HNTs), et sépiolite (SNFs)	Témoin PA6 PA6/5CNPs PA6/5HNTs PA6/5SNFs

Dans ce qui suit, dans un premier temps, une étude préliminaire de dégradation thermique et de la réaction au feu est présentée, ensuite les suivis temporels des concentrations en gaz et en aérosol de combustion pour les essais d'incinération ; puis les analyses différées sur les résidus de combustion et les particules de l'aérosol d'incinération.

1.1. Influence de la nature du nano-objet

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, rappelons que les HNTs (nanotubes d'halloysite) et les SNFs (nanofibres de sépiolite) sont des argiles naturelles, en revanche, les CNPs (nanoplaquettes de cloisite) sont des argiles organomodifiées. De plus, ces trois nano-argiles ont des nanostructures différentes. La cloisite présente une structure nanométrique unidimensionnelle en nano-feuillet ou nano-plaquette (1D : épaisseur à l'échelle nanométrique) alors que celles de l'halloysite et de la sépiolite sont bidimensionnelles en nanotubes et nanofibres respectivement (2D : épaisseur et largeur à l'échelle nanométrique). Les CNTs (nanotubes de carbone) ont eux aussi une structure tubulaire 2D. Quant aux nanosphères de silice (SiO_2), elles présentent une structure tridimensionnelle.

1.1.1. Etude de l'incinération des nanocomposites PA6/nano-argiles

1.1.1.1. Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu

Dans un premier temps, une caractérisation thermique des nano-objets a été réalisée afin de comprendre l'effet de chacun sur le comportement thermique du matériau. Les analyses thermogravimétriques (ATG) des nano-argiles (Figure IV. 1) montrent qu'elles se décomposent en plusieurs étapes.

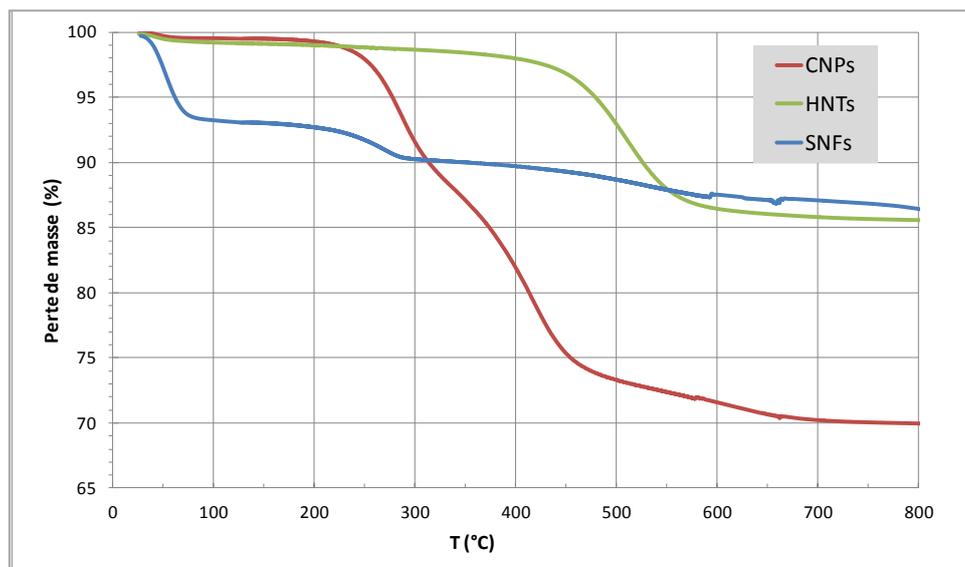


Figure IV. 1 : Perte de masse des nano-argiles - ATG sous azote

Sous l'effet de la chaleur, de nombreuses nano-argiles perdent leur eau physisorbée, puis se déshydroxylent, et enfin perdent leur eau de constitution, c'est notamment le cas des HNTs étudiés dans le chapitre précédent [Mar08].

Pour les CNPs, qui sont des argiles organo-modifiées, il n'y a pas d'eau de constitution et il a été montré par Xie *et al.* et Ribeiro *et al.* [Xie01, Rib08] :

- Une première décomposition de la partie organique entre 200 et 500 °C avec libération de NH_3 ,
- Une déshydroxylation entre 500 et 700 °C qui forme le spinelle, la cristobalite, la mullite, et l'enstatite,

- La décomposition finale de la partie organique résiduelle entre 700 et 1000 °C,
- Une transformation en mullite, cristobalite, et cordierite se produit à 1300 °C,
- La fusion se produit vers 1500 °C.

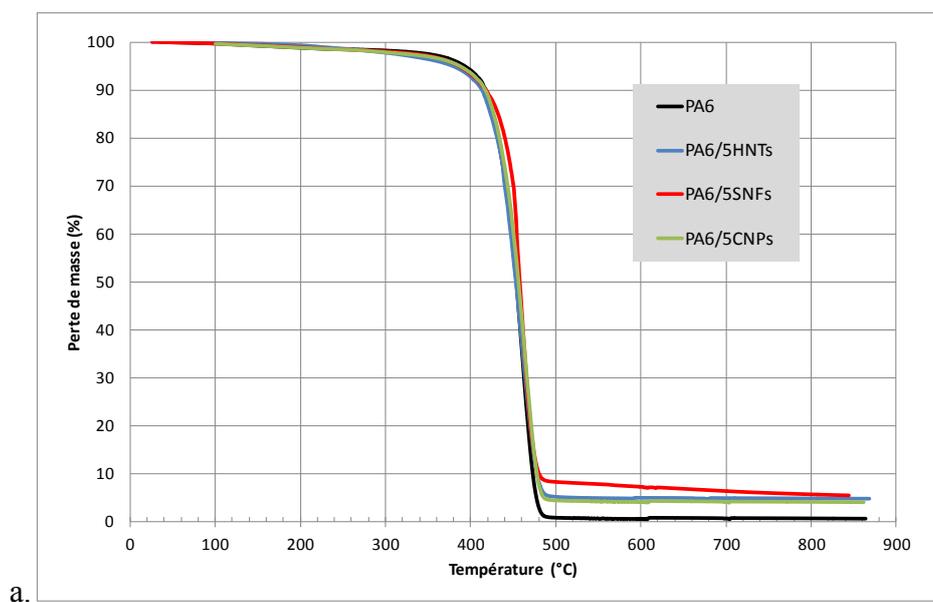
Tartaglione *et al.* [Tar08] décrivent la dégradation thermique des SNFs de la manière suivante :

- une perte d'eau physisorbée zéolitique entre 110 °C et 200 °C,
- une perte d'eau chimisorbée entre 200 et 300 °C puis entre 400 et 700 °C,
- puis la déshydroxylation jusqu'à 850 °C formant l'enstatite et la silice.

En conclusion, les pertes de masse observées pour l'halloysite et la sépiolite correspondent à la perte de l'eau physisorbée et chimisorbée. Dans le cas de la cloisite 30B cette perte de masse correspond principalement à la dégradation de l'ion intercalaire utilisé pour modifier la montmorillonite initiale. La sépiolite et l'halloysite perdent environ 15% de leur masse, la cloisite perd 30%. Les produits de décomposition induisent la dégradation de la matrice PA6 par hydrolyse ou aminolyse ce qui a pour effet de libérer des espèces pouvant générer un char comme montré dans la littérature par Davis *et al.* [Dav03].

L'étude de la dégradation thermique des trois nanocomposites en ATG sous azote ne montre pas de différence notable en dessous de 480 °C (Figure IV.2.a.). Par contre l'ATG sous air (Figure IV.2.b.) met en évidence une influence de la présence des nano-argiles sur la dégradation, avec un décalage vers des températures plus hautes pour les nanocomposites.

Au travers de l'évolution du débit calorifique (HRR) au PCFC, le comportement au feu des nanocomposites en phase gazeuse est mis en évidence (Figure IV. 3). Le PA6/5HNTs présente le pHRR le plus faible des essais réalisés, il libère donc des composés qui sont moins énergétiques que la matrice vierge ou que les autres nanocomposites.



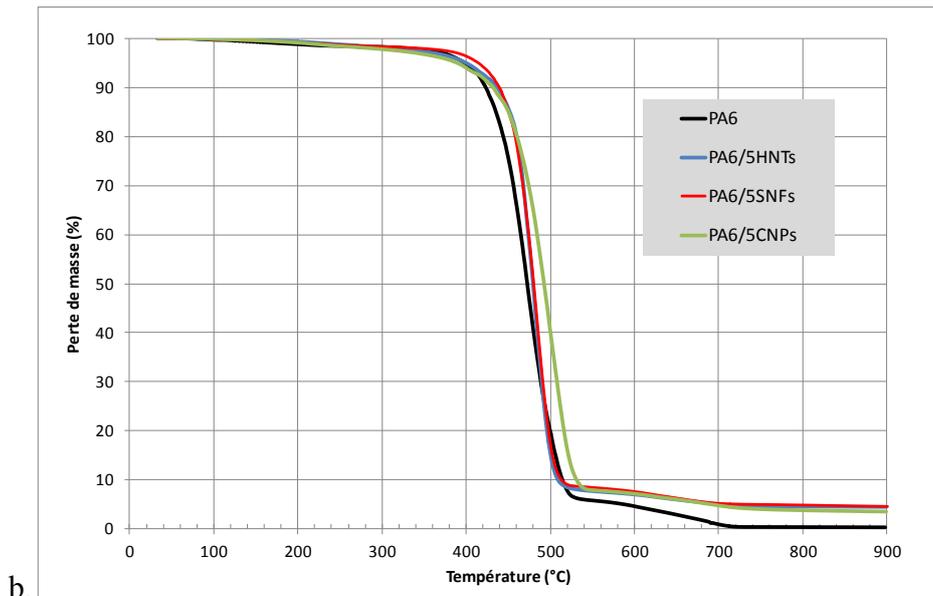


Figure IV.2 : ATG de PA6, PA6/5HNTs, PA6/5SNFs et PA6/5CNPs
a. Sous azote et b. Sous air (20 % O₂)

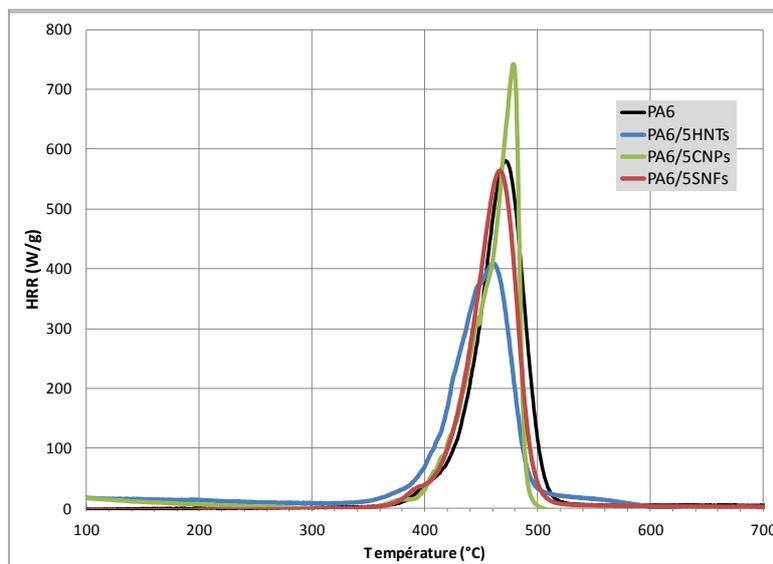


Figure IV.3 : Débit calorifique au PCFC – Nanocomposites PA6/5nano-argiles

En ce qui concerne le PA6/5SNFs et le PA6/5CNPs ils présentent un pHRR au mieux identique voire plus élevé que celui de la matrice vierge. Les analyses au PCFC ne permettent de mettre en évidence que les effets dans la phase gazeuse, nous pouvons donc en conclure que les formulations PA6/5SNFs et PA6/5CNPs n'ont *a priori* pas d'action en phase gazeuse. Des analyses complémentaires au cône calorimètre nous permettront d'évaluer en plus l'action en phase solide des nano-argiles choisies, en visualisant par exemple la formation d'une couche barrière.

La Figure IV.4. met en évidence l'effet des trois nano-argiles sur le HRR mesuré au cône calorimètre (CC ISO5660). Les pics HRR des trois nanocomposites sont inférieurs à celui de la matrice vierge PA6 ce qui confirme l'effet de retard au feu des nano-objets d'argile en

phase solide. Contrairement à ce qui avait été observé au PCFC, le nanocomposite PA6/5CNPs, testé au cône calorimètre, est celui présentant la meilleure réponse au test avec une nette diminution de pHRR et la présence d'un plateau qui nous permet de visualiser la formation d'une couche barrière significative [Sch07]. La meilleure efficacité de la couche barrière pour le PA6/5CNPs est ainsi démontrée expérimentalement au CC ISO 5660.

La Figure IV.4.b. montre la perte de masse des trois nanocomposites et du PA6 mesurée au cône calorimètre (CC ISO5660). Nous observons un décalage notable entre la courbe de la matrice vierge et celle des nanocomposites. De plus, la perte de masse des trois nanocomposites n'est pas identique : le PA6/5CNPs semble se dégrader le premier et le PA6/5HNTs le dernier.

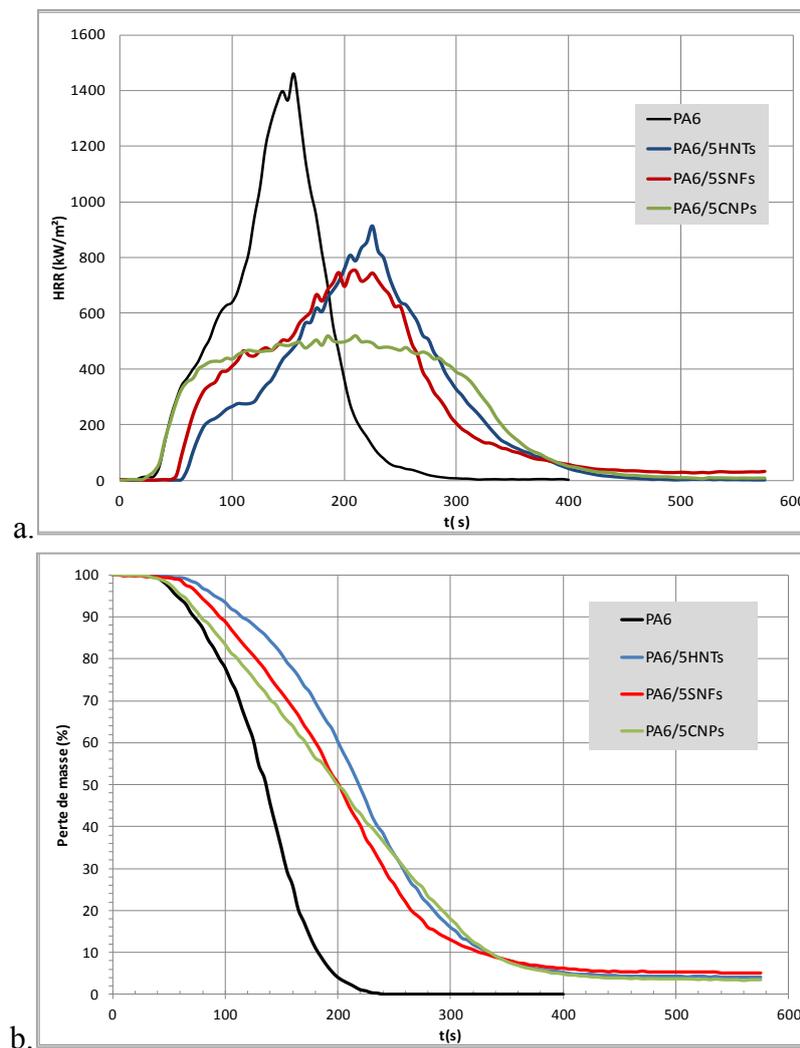


Figure IV.4 : CC ISO5660 - Nanocomposites PA6/5nano-argiles

a. Débit calorifique (HRR) – b. Perte de masse

Les temps d'ignition pour les nanocomposites PA6/5CNPs et PA6/5HNTs mesurés à l'essai au cône calorimètre (CC ISO 5660) sont plus élevés que pour la matrice seule (le temps d'ignition est de 30 s pour le PA6 contre 58 s pour le nanocomposite PA6/5HNTs et 52 s pour le PA6/5CNPs). Les temps d'ignition du PA6 et de PA6/5SNPs sont considérés égaux.

De plus, les pics des débits calorifiques pHRR (peak Heat Rate Release) sont plus bas pour les nanocomposites par rapport à la matrice vierge (1460 kW/m² au CC ISO5660 et 579 W/g au PCFC). Les pics des débits calorifiques qui sont abaissés apparaissent à des temps beaucoup plus élevés pour les nanocomposites (t pHRR = 225 s et 210 s pour les nanocomposites contre 155 s pour le PA6), au cône calorimètre. La diminution de l'amplitude des pics HRR ainsi que leur décalage dans le temps mettent en évidence l'effet retardateur de flamme des HNTs, CNPs et SNFs.

Le graphe Figure IV.5 donne les valeurs pour les principaux paramètres obtenus au cône calorimètre ISO 5660 et au microcalorimètre PCFC. Elles mettent en évidence que les nano-argiles incorporées améliorent la réaction au feu du PA6.

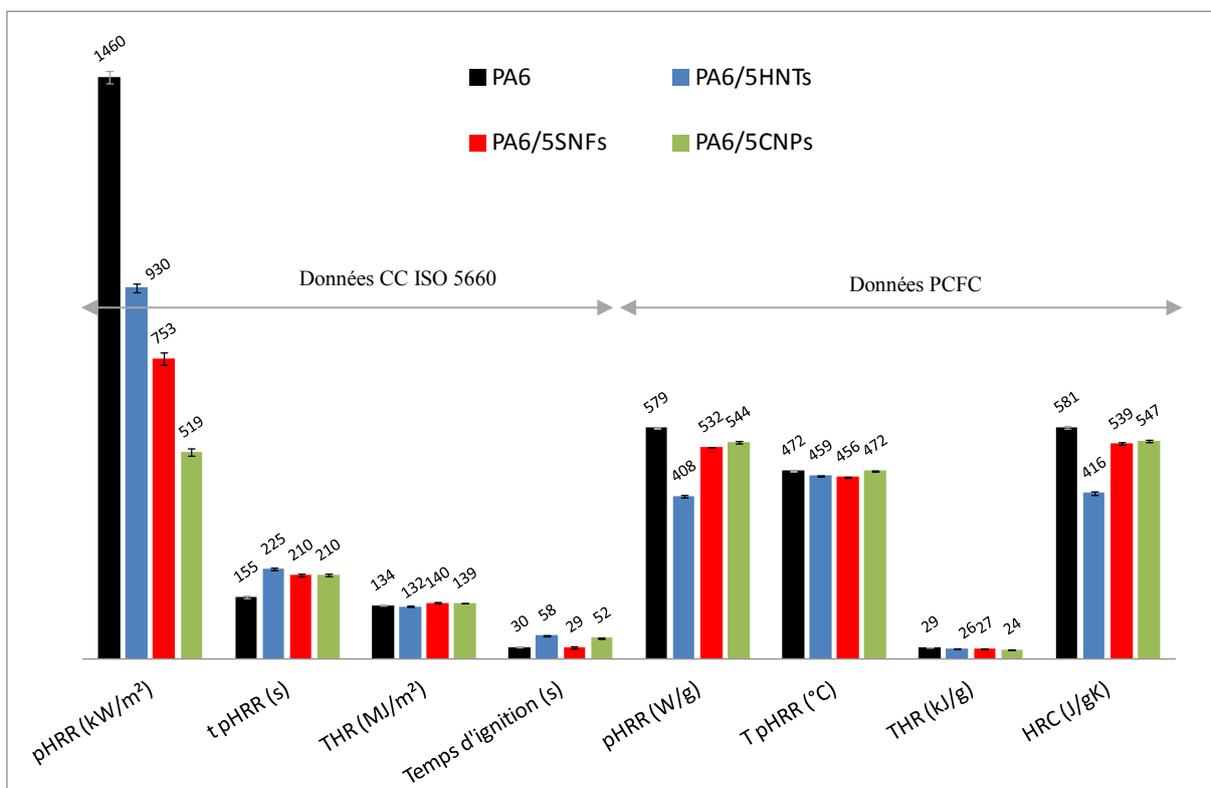


Figure IV.5 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – PA6 et PA6/nano-argiles

La température correspondant au pHRR (notée T pHRR) est de 472 °C pour le PA6 contre 459 °C pour le PA6/5HNTs et 456 °C pour PA6/5SNFs ce qui signifie que les nanocomposites se décomposent avant la matrice vierge, vraisemblablement par hydrolyse, compte tenu de l'existence de groupes hydroxyles à la surface des argiles. Pour PA6/5CNPs, la température correspondant au pHRR est égale à celle du PA6.

La quantité totale de chaleur dégagée notée THR (Total Heat Release) du PA6 vierge est supérieure à celle des nanocomposites au PCFC (29 kJ/g pour le PA6 contre 24 à 27 kJ/g pour les nanocomposites). Au CC ISO 5660, excepté le PA6/5HNTs (132 MJ/m²), tous les

nanocomposites ont un THR supérieur à celui du PA6 (134 MJ/m² contre 139 et 140 MJ/m²). Cependant, ces écarts ne sont pas significatifs.

Par ailleurs, d'après la méthode développée par Sonnier *et al.* [Son11], il est possible de calculer les valeurs des ratios R1 et R2 qui sont respectivement le rapport du HRC du nanocomposite sur le HRC du polymère vierge obtenus au PCFC ($R1 = \text{HRC nanocomposite} / \text{HRC matrice}$) et le rapport du pHRR du nanocomposite sur le pHRR du polymère vierge obtenus au CC ISO-5660 ($R2 = \text{pHRR nanocomposite} / \text{pHRR matrice}$). Les ratios R2 du cône calorimètre sont toujours plus faibles que les ratios R1 du PCFC (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Calcul des ratios R1 et R2 – Nanocomposites PA6/5nano-argiles

	PA6/5SNFs	PA6/5CNPs	PA5/5HNTs
R1 (HRC nanocomposite/ HRC matrice) PCFC	0,93	0,94	0,72
R2 (pHRR nanocomposite/ pHRR matrice) CC ISO 5660	0,52	0,36	0,64

Ceci peut s'interpréter par l'existence d'effets retardateurs de flamme d'origine non chimique produits par les nanocomposites, et particulièrement par l'existence d'un effet barrière vis-à-vis des processus de diffusion de matière volatile combustible.

Maintenant que nous avons une vision plus précise du comportement au feu global des nanocomposites PA6/nano-argiles, nous allons pouvoir nous intéresser à la nature des effluents libérés lors des essais d'incinération.

1.1.1.2. *Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)*

Ci-après, on s'intéresse aux suivis temporels des gaz de combustion (CO, CO₂, O₂ et NO_x) ainsi que des particules de l'aérosol de combustion (PN₁₀₀, PN₁₀₀₋₁₀₀₀ et PN₁₀₀₀₋₁₀₀₀₀) pour les trois nanocomposites de manière à étudier l'influence de la nature des nano-objets incorporés sur les émissions en gaz et en aérosol de combustion.

La Figure IV.6 montre les suivis temporels complets pour les deux cas de nanocomposites PA6/5SNFs et PA6/5CNPs, (rappelons que le cas de PA6/5HNTs est présenté dans le chapitre précédent). Les suivis temporels des gaz O₂, CO₂ et NO_x, semblent présenter des tendances globalement similaires. Cependant des différences se manifestent pour les suivis temporels de CO et PN_x. Afin de mettre en évidence ces différences plus nettement, les suivis temporels de CO et de particules des différentes formulations ont été reportés sur un même graphique Figure IV.7.

La Figure IV.7.a. montre que les émissions de CO de la sépiolite SNFs et de l'halloysite HNTs sont assez proches avec un double pic de CO bien marqué : le premier pic autour de 20 ppm pour les deux argiles avec cependant une intensité du second pic plus élevée dans le cas des HNTs (28 ppm contre 16 ppm pour SNFs). La formulation contenant la cloisite (CNPs) se différencie des autres avec un premier pic de CO intense (près de 40 ppm) et un second pic de CO très étalé et aplati (autour de 10 ppm sur plus de 50 s). La matrice vierge, elle, présente un

pic suivi d'un léger épaulement (vers $t = 100$ s). L'incorporation de nano-argiles induit donc une modification dans l'émission de CO.

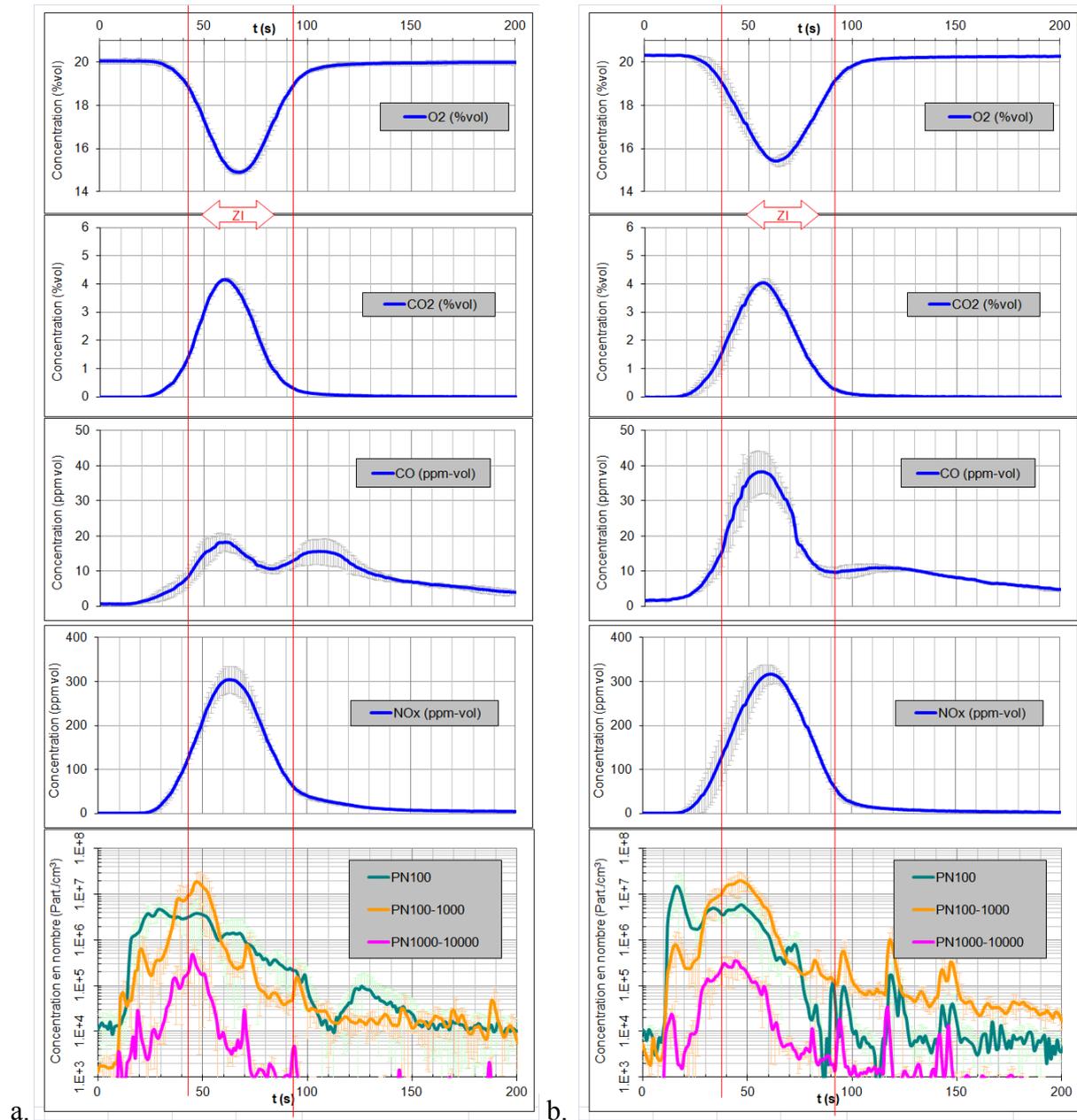


Figure IV.6 : Evolution de concentrations durant l'incinération four tubulaire
a.PA6/5SNFs et b.PA6/5CNPs

Le suivi des particules PN_{100} présenté en Figure IV.7.b. permet de visualiser les émissions particulaires comparées. Pour toutes les formulations, on observe un pic principal commun à toutes qui s'étale de 10 s à 70 s. Dans le cas du PA6/5HNTs, ce premier événement particulaire est suivi d'un second pic étendu de 70 s à 130 s. Le PA6/5SNPs présente également un second pic mais celui-ci arrive plus tard entre 110 s et 160 s). Le PA6/5CNPs présente en plus de l'émission principale trois événements successifs (de 85 s à 110 s, de 110

s à 130 s et de 140 s à 150 s) beaucoup plus brefs que ceux mentionnés pour les autres formulations.

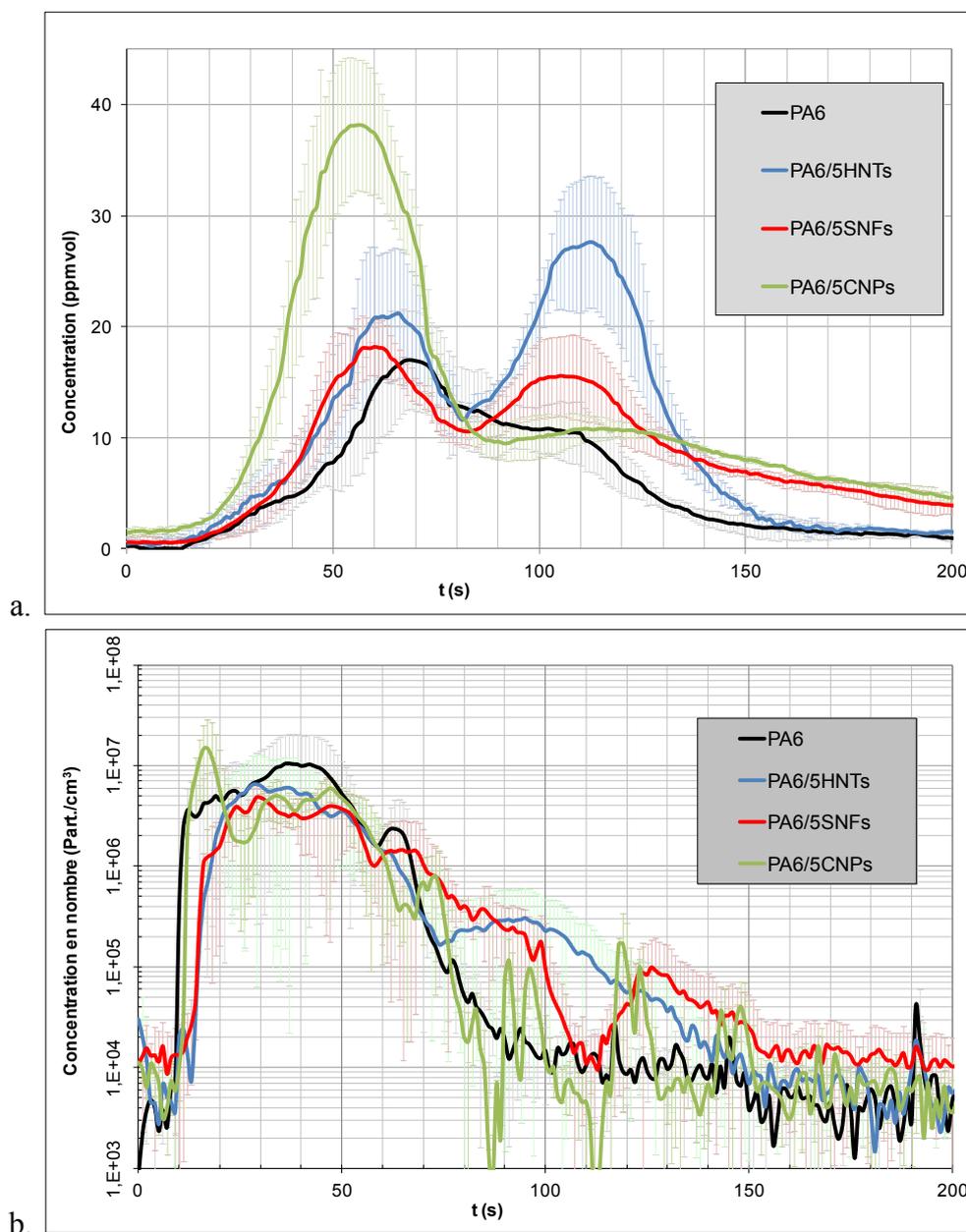


Figure IV.7 : Nanocomposites incorporant 5% de nano-argiles - Incinération au four tubulaire

a. Concentration en CO et b. Concentration en PN₁₀₀

Concernant les résultats des essais au cône calorimètre en condition « incinération » pour le nanocomposite PA6/5CNPs, les suivis temporels ont été comparés à ceux de PA6/5HNTs et ils ne montrent pas de différences significatives (voir annexe B). Cependant, précisons que dans le cas de PA6/5CNPs, la flamme apparaît plus tôt (25 s contre 28 s pour HNTs) et dure plus longtemps (78 s contre 41 s pour HNTs) (voir annexe B).

Le Tableau IV.3 nous permet de résumer les différences observées lors du suivi temporel de CO et des PN_x-y. Ainsi, on peut dire que la sépiolite et l’halloysite ont des comportements proches avec un double pic CO bien marqué et un événement particulière secondaire ; tandis que la cloisite se distingue des deux autres argiles avec un second pic CO très étalé et plusieurs événements particuliers secondaires (voir Tableau IV.3).

Tableau IV.3 : Observation des émissions - Incinération four tubulaire - PA6/nano-argiles

Nanocomposites	Intensité 1 ^{er} pic CO (ppm)	Intensité 2 nd pic CO (ppm)	Nombre d'événements particuliers secondaires
PA6/5HNTs	20	28	1 (t=80 s)
PA6/5SNFs	18	15	1 (t=125 s)
PA6/5CNPs	40	10 (Très étalé)	3 (t= [85 à 110 s], [110 à 130 s] et [140 s à 150 s])

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment lors de l’étude de la dégradation thermique et de la réaction au feu montrant que le nanocomposite PA6/5CNPs développe une couche barrière très efficace, plus stable thermiquement et se décomposant plus difficilement que dans le cas des deux autres nanocomposites PA6/5HNTs et PA6/5SNFs.

En effet, au travers des suivis temporels des concentrations en CO et en particules PN₁₀₀, on voit que :

- le premier pic de CO confirme la formation d’une couche barrière, il est très intense dans le cas des CNPs ce qui montrerait la stabilité de cette couche ;
- le second pic de CO témoigne de la décomposition de cette couche barrière, il est très étalé pour le cas des CNPs ce qui montre que cette couche se décompose lentement ;
- les événements particuliers secondaires témoignent également de la décomposition de la couche barrière ; ils sont très nombreux pour le cas des CNPs, ce qui montre que cette couche se décompose en se fissurant graduellement.

1.1.1.3. Analyse des particules de l’aérosol de combustion et des résidus

Les résidus de combustion récupérés en fin d’essai d’incinération ainsi que les particules de l’aérosol de combustion recueillis pendant l’essai sont analysés dans le but de déterminer le devenir des nano-argiles lors de l’incinération des nanocomposites PA6/nano-argiles.

L’imagerie couplée à de la micro-analyse X sur les résidus et les aérosols prélevés, nous ont permis de montrer que les nano-argiles sont retrouvées aussi bien dans les aérosols que dans les résidus pour le cas de la sépiolite et de la cloisite de la même manière que pour l’halloysite (pour les résultats de l’halloysite, voir chapitre précédent). Les résidus se présentent sous forme de poudre beige tapissant le fond du porte-échantillon.

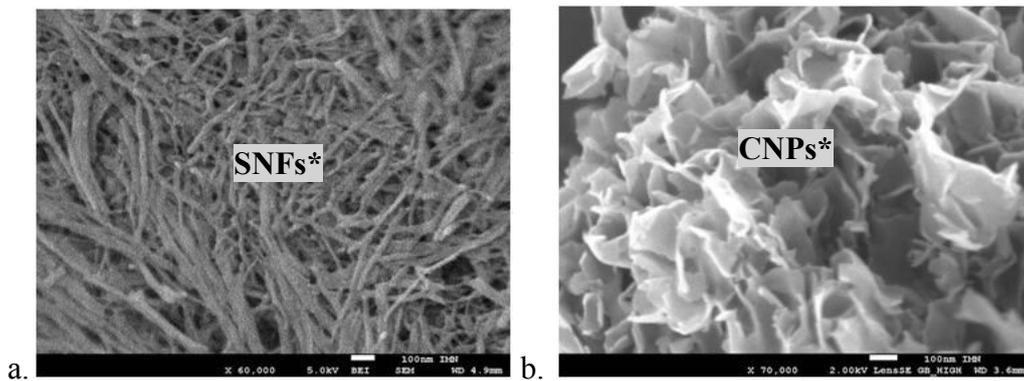


Figure IV. 8 : Résidus de combustion – Incinération au four tubulaire
a.PA6/5SNFs b.PA6/5CNPs

Sur la Figure IV. 8 on peut observer les clichés MEB des résidus de combustion retrouvés en fin d’essais d’incinération. Les résidus sont entièrement inorganiques. Les fibres et les feuillets sont bien visibles pour les résidus de PA6/5SNFs et PA6/5CNPs respectivement et la micro-analyse X confirme la signature des deux argiles.

L’analyse DRX sur les résidus d’incinération confirme que leur structure minérale a évolué, de la même façon que pour les HNTs comme mentionné dans le chapitre précédent. Nous introduisons alors les dénominations CNPs* pour la cloisite modifiée et SNFs* pour la sépiolite modifiée (tout comme HNTs* pour la l’halloysite modifiée). Les nano-argiles* sont donc des nano-argiles ayant subi des transitions thermiques (changements structuraux) lors de leur séjour dans la chambre de combustion, et nous pouvons supposer que leur nanostructure n’a pas évolué comme cela a été montré pour le cas des HNTs* dans le chapitre précédent.

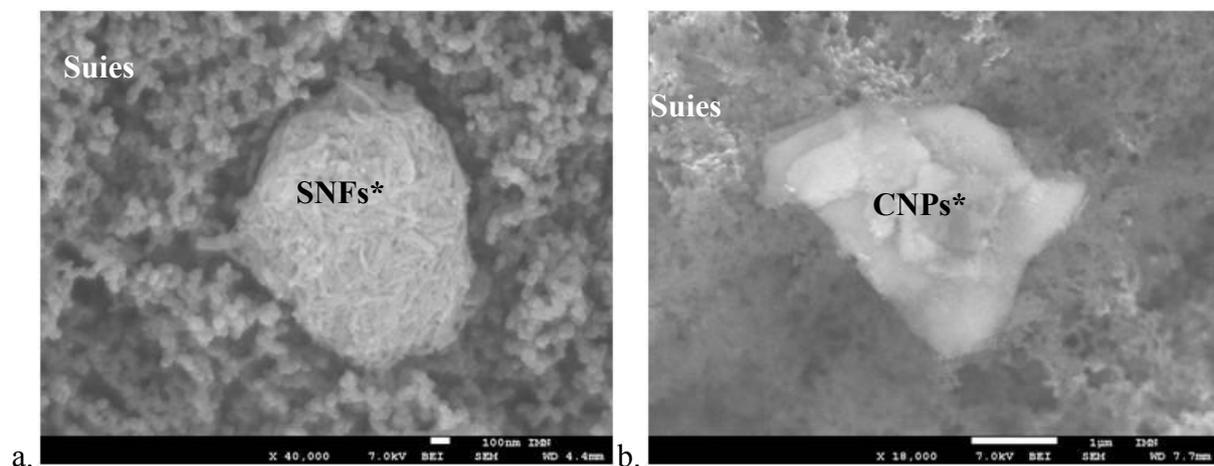


Figure IV. 9 : Particules de l’aérosol de combustion – Incinération au four tubulaire
a.PA6/5SNFs b.PA6/5CNPs

Les clichés MEB en Figure IV. 9 montrent les particules de l’aérosol de combustion recueillies sur les substrats d’impaction du DGI durant l’incinération au four tubulaire. L’observation de l’aérosol de combustion en microscopie électronique à balayage couplée à la micro-analyse X montre qu’il s’agit de suies et de nano-argiles. Nous supposons ces nano-argiles retrouvés dans l’aérosol sont modifiés de la même façon que ceux retrouvés dans les

résidus. Il s'agit alors de SNFs* et de CNPs*. Ainsi, nous pouvons proposer la composition suivante de ces aérosols : des suies et des SNFs* pour l'incinération de PA6/5SNFs ; des suies et des CNPs* pour l'incinération de PA6/5CNPs (Figure IV. 8).

1.1.1.4. Discussion et synthèse

La littérature a montré que les nano-argiles restreignent la mobilité des chaînes polymères et augmentent la viscosité du milieu [Gil00, Ale00]. De plus, Lewin *et al.* ont montré que les nano-argiles pouvaient migrer à la surface du matériau et former au cours de la combustion une couche barrière à la surface de l'échantillon [Lew06]. Les résultats présentés ci-dessus sont en adéquation avec ces modes d'action. D'après les résultats liés aux évolutions des concentrations des particules et des gaz de combustion et d'après les analyses réalisées sur les résidus de combustion et sur les particules de combustion recueillies, on peut conclure que :

- les nano-argiles ont le même devenir : elles se répartissent entre les résidus et l'aérosol de combustion (car elles sont concentrées en surface et non retenues par la matrice ; et la probabilité qu'elles soient emportées par le flux d'air serait élevée, suivant un phénomène d'entraînement qui mériterait d'être investigué, en perspectives) ; leur température de fusion étant supérieure à 1500 °C, elles ne sont pas dégradées à 850 °C mais leur structure minérale est modifiée ;
- les nano-argiles présentent des comportements variés : elles induisent des mécanismes d'émissions de gaz (CO notamment) et de particules de combustion (PN₁₀₀ notamment) différents.

La littérature a montré que les morphologies 1D (nano-feuillets) et 2D (nanotubes ou nanofibres) ne présentent pas la même efficacité au niveau de la formation d'une couche barrière [Glo07, Ale00]. Ces argiles sont connues pour avoir le même effet promoteur de char et de couche barrière mais il a été mis en évidence une meilleure performance en termes d'effet barrière de la cloisite avec la matrice PA6 grâce à sa structure 1D à condition qu'elle soit suffisamment intercalée ou exfoliée (voir chapitre 1). La cloisite incorporée dans le PA6 est une montmorillonite organomodifiée (changement de l'ion intercalaire) ce qui a permis d'améliorer son affinité avec le PA6, elle se disperse donc mieux que l'halloysite [Lop12, Jan05b] et elle est de plus intercalée/exfoliée. Il est donc important que les nano-objets soient bien dispersés pour qu'ils puissent agir comme barrière et pour que le matériau présente une réaction au feu améliorée.

Les résultats mettent en évidence que le nanocomposite PA6/5CNPs développe une couche barrière très efficace, plus stable thermiquement et plus difficile à décomposer que les deux autres nanocomposites PA6/5HNTs et PA6/5SNFs.

La Figure IV.10 confirme les observations expérimentales précédentes concernant l'efficacité de la couche protectrice en présence de CNPs. En effet, la Figure IV.9 montre l'état de surface des nanocomposites PA6/5HNTs et PA6/5CNPs et révèle que pour la formulation PA6/5CNPs la couche carbonnée formée est beaucoup plus homogène sur la totalité de la

surface alors que pour la formulation PA6/5HNTs elle est non homogène et la phase polymère est encore visible.

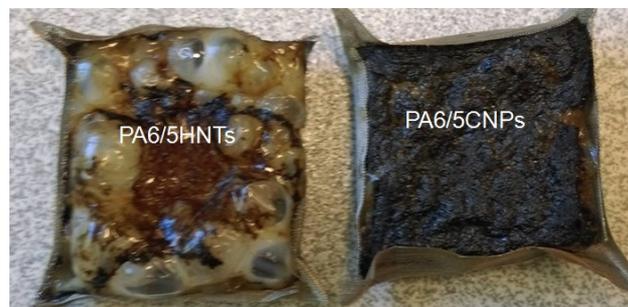


Figure IV.10 : État de surface des nanocomposites ayant séjourné 20 s dans le cône calorimètre – Condition « incinération »

L'ajout de nano-argiles dans une matrice PA6, pour un même taux d'incorporation (5%) a montré, lors de l'incinération des nanocomposites, que les CNPs se distinguent des HNTs et des SNFs vis-à-vis des émissions de CO et de PN₁₀₀ car les CNPs induisent la formation d'une couche barrière plus efficace et plus protectrice que celle développée par les SNFs et les HNTs. Les HNTs et les SNFs présentent des émissions aux tendances proches mais non identiques.

En somme, pour un même type de famille de nano-objets, à savoir les nano-argiles, il a donc été mis en évidence que les nano-objets ont une influence sur les mécanismes d'émission et de décomposition thermique. Les deux argiles naturelles (SNFs et HNTs) ont des comportements similaires tandis que l'argile organomodifiée (CNPs) se distingue. D'une part, le changement de leur chimie de surface contribue à la formation de la couche barrière char/nano-argiles par effet catalytique : les SNFs et les HNTs vont subir une déshydroxylation les rendant hydrophobes et la surface des CNPs devient acide à cause de la décomposition de l'agent modifiant ce qui est à même de conduire à des processus catalytiques. D'autre part, les nanofeuillets plaquettaires seront plus efficaces pour former une couche barrière par rapport aux nanotubes ou aux nanofibres. Enfin, une argile organomodifiée dont l'état de dispersion et d'exfoliation/intercalation est amélioré dans la matrice peut développer une couche barrière plus efficace. Ceci dit, les trois nano-objets étudiés ici ont le même devenir lors de l'incinération : ils se répartissent entre les résidus et l'aérosol et ont une structure minérale finale modifiée.

1.1.2. Etude de l'incinération du nanocomposite PA6/1SiO₂

Dans cette partie, nous étudions le cas du nanocomposite PA6/1SiO₂ afin de mettre en évidence l'influence de la nanosilice sur la décomposition du PA6. De la même manière que pour les nano-argiles, nous regarderons l'incidence de la présence de 1% de nanosilice dans la matrice par rapport à la présence de 1% de HNTs sur la dégradation thermique, la réaction au feu, et l'incinération.

1.1.2.1. Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu

Dans un premier temps, la réaction au feu du nanocomposite incorporant de la nano-silice, le PA6/1SiO₂, est étudiée au cône calorimètre CC ISO 5660 et au PCFC et est comparée à celle du nanocomposite PA6/1HNTs.

La Figure IV.11.b. montre la perte de masse des deux nanocomposites et du PA6 mesurée au cône calorimètre (CC ISO5660). Nous notons un décalage important entre la courbe de la matrice vierge et celle des nanocomposites. De plus, la perte de masse des deux nanocomposites est quasi- identique.

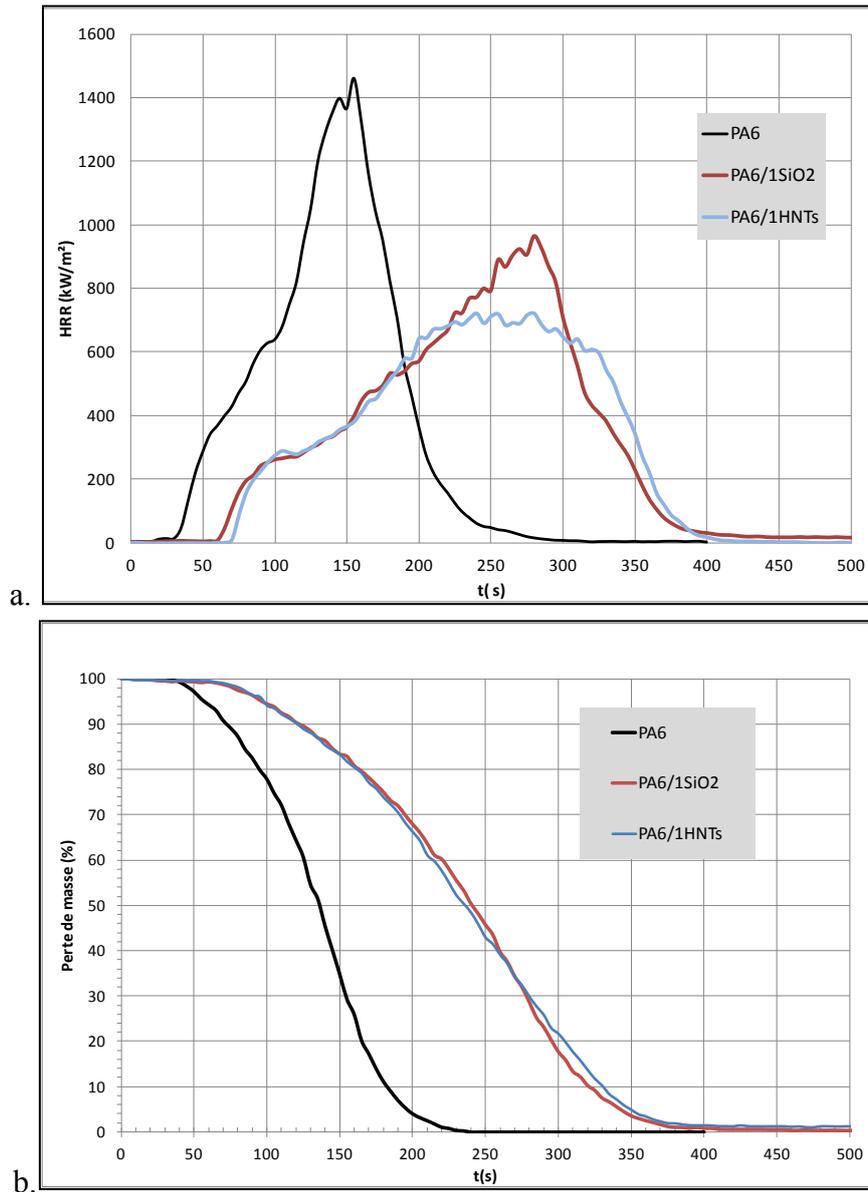


Figure IV.11 : CC ISO5660 - Nanocomposites PA6/1HNTs et PA6/SiO₂

a. Débit calorifique HRR et b. Perte de masse

Le suivi du HRR au CC ISO5660 (Figure IV.11.a) montre une réduction du pHRR pour les deux nanocomposites PA6/1HNTs et PA6/SiO₂ relativement à la matrice vierge PA6. Le HRR du nanocomposite PA6/1HNTs fait apparaître un pic aplati à 700 kW/m² (qui représente

52% de réduction) alors que pour le nanocomposite PA6/SiO₂ on observe un pic à environ 1000 W/g (qui représente 52% de réduction).

Le graphe Figure IV.12 donne les valeurs pour les principaux paramètres obtenus au cône calorimètre ISO 5660 et au microcalorimètre PCFC. Elles mettent en évidence que les nano-objets incorporés améliorent la réaction au feu du PA6.

Les temps d'ignition pour les nanocomposites PA6/1SiO₂ et PA6/1HNTs mesurés à l'essai au cône calorimètre (CC ISO 5660) sont plus élevés que pour la matrice seule (le temps d'ignition est de 30 s pour le PA6 contre 72 s pour le nanocomposite PA6/1HNTs et 65 s pour le PA6/1SiO₂).

De plus, les pics des débits calorifiques pHRR (peak Heat Rate Release) sont plus bas pour les nanocomposites par rapport à la matrice vierge (1460 kW/m² au CC ISO5660 et 579 W/g au PCFC). Nous relevons 722 kW/m² au CC ISO5660 et 512 W/g au PCFC pour PA6/1HNTs ; et 965 kW/m² au CC ISO5660 et 526 W/g au PCFC pour PA6/1SiO₂. Les pics des débits calorifiques qui sont abaissés apparaissent à des temps beaucoup plus élevés pour les nanocomposites (t_{pHRR} = 240 s pour PA6/1HNTs et 280 s pour PA6/1SiO₂ contre 155 s pour le PA6), au cône calorimètre. La diminution de l'amplitude des pics HRR ainsi que leur décalage dans le temps mettent en évidence l'effet retardateur de flamme des nano-objets SiO₂ et HNTs.

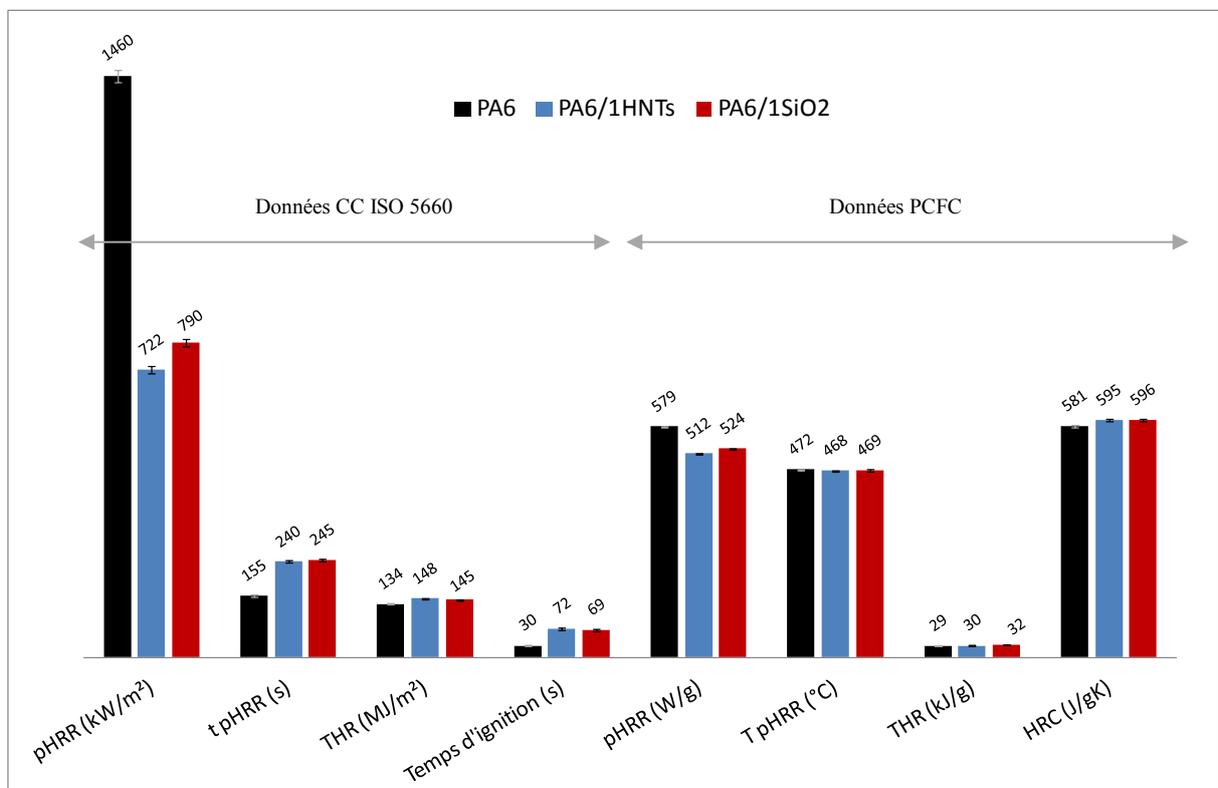


Figure IV.12 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – PA6, PA6/1HNTs et PA6/SiO₂

Concernant les températures correspondant au pHRR (notée T pHRR), elles sont très proches pour les trois matériaux (472 °C pour le PA6 contre 468 °C pour le PA6/1HNTs et 471 °C pour PA6/1SiO₂). Ceci signifie qu'il n'y a pas de différence significative dans la décomposition thermique

La quantité totale de chaleur dégagée au PCFC notée THR (Total Heat Release) est assez proche entre le PA6 vierge et les nanocomposites (29 kJ/g pour le PA6 contre 30 et 32 pour les nanocomposites). Au CC ISO 5660, les nanocomposites ont un THR supérieur à celui du PA6 (134 MJ/m² contre 148 et 145 MJ/m²).

Par ailleurs, d'après la méthode développée par Sonnier *et al.* [Son11], il est possible de calculer les valeurs des ratios R1 et R2 qui sont respectivement le rapport du HRC du nanocomposite sur le HRC du polymère vierge obtenus au PCFC ($R1 = \text{HRC nanocomposite} / \text{HRC matrice}$) et le rapport du pHRR du nanocomposite sur le pHRR du polymère vierge obtenus au CC ISO-5660 ($R2 = \text{pHRR nanocomposite} / \text{pHRR matrice}$). Les ratios R2 du cône calorimètre sont plus faibles que les ratios R1 du PCFC (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Calcul des ratios R1 et R2 – Nanocomposites PA6/1HNTs et PA6/1SiO₂

	PA6/1HNTs	PA5/1SiO ₂
R1 (HRC nanocomposite/ HRC matrice) PCFC	1,02	1,03
R2 (pHRR nanocomposite/ pHRR matrice) CC ISO 5660	0,49	0,66

Ceci peut s'interpréter par l'existence d'effets retardateurs de flamme d'origine non chimique produits par les nanocomposites, et particulièrement par l'existence d'un effet barrière vis-à-vis des processus de diffusion de matière volatile combustible.

Les résultats obtenus (Figure IV.11) sont cohérents avec les études de Kashiwagi *et al.* [Kas00, Kas03] qui attribuent aux nano-silices une réduction du pHRR par restriction de la mobilité des chaînes polymères, augmentation de la viscosité et formation au cours de la combustion d'une couche protectrice à la surface de l'échantillon, de la même manière que pour les nano-argiles. Cependant, dans notre cas le taux d'incorporation n'étant que de 1%, les effets devraient être limités.

1.1.2.2. Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)

La Figure IV. 13 présente les suivis temporels des concentrations de CO pour les trois matériaux PA6, PA6/1HNTs et PA6/1SiO₂. Elle montre que l'ajout de nano-silice à 1% dans le nanocomposite PA6/1SiO₂ induit un second pic de CO comme pour le cas de la formulation contenant 1% de HNTs dans la matrice PA6. Les pics de CO de PA6/1SiO₂ ont cependant des intensités plus fortes (29 ppm pour le premier pic et 25 ppm pour le second dans le cas de PA6/1SiO₂ ; contre 21 ppm pour le premier pic et 19 ppm pour le second dans le cas de PA6/1HNTs). La matrice vierge émet seulement un pic de CO suivi d'un léger épaulement vers 100 s.

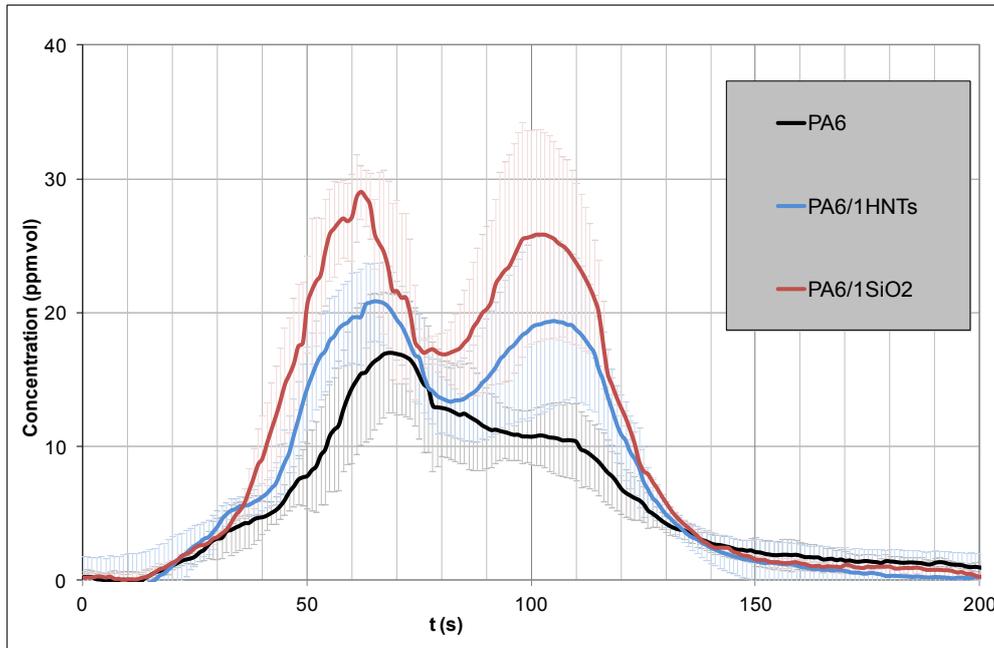


Figure IV. 13 : Concentration en CO - Cas des nanocomposites incorporant 1% de nano-objets de nature différente

Les autres suivis temporels (CO_2 , NO_x , PN_{x-y}) ne montrent aucune différence significative (voir annexe B).

Les essais au cône calorimètre montrent de fortes ressemblances pour les suivis temporels des gaz et des aérosols lors de l'incinération de PA6/1HNTs et PA6/1SiO₂ (voir annexe B). Pour ces deux nanocomposites, l'inflammation et l'extinction se produisent quasiment au même moment : les flammes apparaissent (vers 20 s) et disparaissent (vers 65 s) (voir annexe B). Pour la matrice vierge, l'ignition a lieu à $t = 29$ s et l'extinction à $t = 65$ s.

1.1.2.3. Analyse des particules de l'aérosol de combustion et des résidus

Le nanocomposite n'étant chargé qu'à 1%, au vu de la méthode exploratoire (qui a déjà été discutée au chapitre précédent), il est statistiquement peu probable de retrouver des nanosphères de silice dans l'aérosol de combustion. De plus, la silice qui prend la même apparence que la suie (sphères nanométriques), est très difficilement différenciable parmi des agrégats de suies aux microscopes à balayage et à transmission. Les investigations de silice en microscopies électroniques dans l'aérosol de combustion n'ont donc pas abouti à des clichés concluants.

Par ailleurs, les résidus de combustion (provenant des essais d'incinération au cône calorimètre et au four tubulaire) ont été observés et analysés au MEB et micro-analyse X. Les résidus se présentent sous forme de poudre blanchâtre tapissant le fond du porte-échantillon. Ils sont constitués de silicium et d'oxygène uniquement. Il s'agit donc de silice.

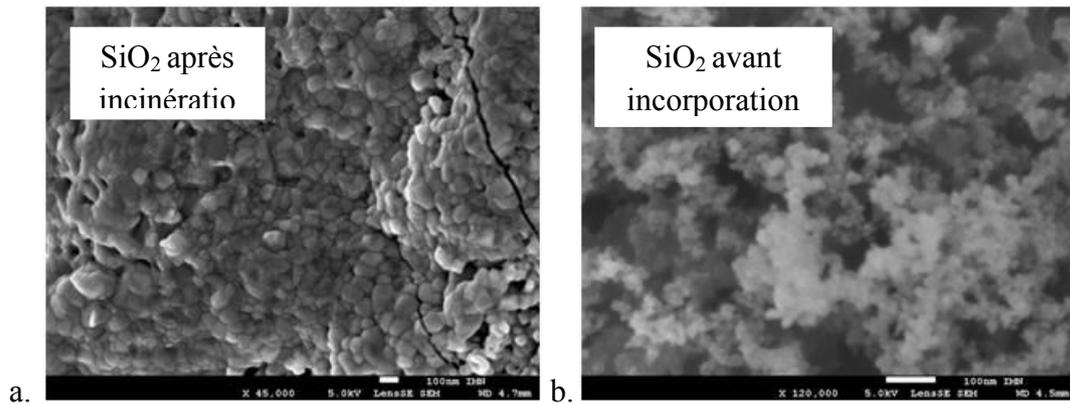


Figure IV.14 : Observations MEB – Cas de la silice
 a. Résidus d'incinération au four tubulaire de PA6/1SiO₂ et b. SiO₂ avant incorporation

Les observations MEB Figure IV.14 montrent la morphologie et l'état de surface de la silice avant incorporation et après incinération du nanocomposite PA6/1SiO₂. La silice semble avoir subi un phénomène de frittage (fusion avec plusieurs points de contact). En effet, on observe des objets fusionnés au point de contact très important ne présentant plus de contour bien défini [Wid09].

1.1.2.4. Discussion et synthèse

Concernant le devenir des nanosphères de silice lors de l'incinération du nanocomposite PA6/1SiO₂, étant donné que la température de fusion de SiO₂ est de 1700 °C [Sch02a], la silice n'est pas dégradée au cours de l'incinération du nanocomposite PA6/1SiO₂ et elle est donc retrouvée dans les résidus de combustion et nous supposons qu'elle est également retrouvée dans l'aérosol de combustion même s'il n'a pas été expérimentalement possible de la mettre en évidence.

Concernant le comportement des nanosphères de silice lors de l'incinération du nanocomposite PA6/1SiO₂, les résultats de suivis temporels de la concentration en CO montrent des similitudes avec le cas des nanotubes d'halloysite. En effet, il apparaît un mécanisme d'émission en CO en deux temps symbolisé par un double pic de CO. Ainsi, une charge minérale de type nanotube d'halloysite et une charge oxyde du type nanosphère de silice impliqueraient des comportements assez similaires lors de l'incinération des nanocomposites PA6/1HNTs et PA6/1SiO₂. L'étude de la réaction au feu des deux nanocomposites montre aussi des comportements similaires de PA6/1HNTs et PA6/1SiO₂ qui induiraient une amélioration du comportement au feu par formation de couche barrière. Cependant, l'occurrence de celle-ci est forcément limitée à cause d'un taux d'incorporation faible.

1.1.3. Etude de l'incinération d'un nanocomposite PA6/CNTs

L'étude de l'incinération de nanocomposites incorporant des nanotubes de carbone (CNTs) est l'occasion de mettre en évidence l'influence de nano-objets carbonés sur la décomposition thermique et les émissions. Comme précisé dans le chapitre 2, le nanocomposite PA6/1CNTs a été formulé à partir d'un masterbatch PA6/30CNTs ; pour les besoins de l'étude, le masterbatch PA6/30CNTs a lui aussi été testé et les résultats sont présentés ci-dessous.

1.1.3.1. Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux résultats de caractérisation thermique des nanocomposites PA6/1CNTs et PA6/30CNTs et de la matrice vierge. Les analyses thermogravimétriques (ATG) en Figure IV.15 montrent des phases de décomposition différentes. La première phase de décomposition correspond à la décomposition de la matrice PA6. Le nanocomposite chargé à 30% de CNTs se distingue le plus. L'incorporation de 30% de CNTs induit une dégradation anticipée de la matrice PA6. Ce phénomène n'est pas présent dans le cas du nanocomposite PA6/1CNTs. La seconde phase de décomposition à partir de 500 °C correspondrait à la décomposition des CNTs qui produisent un charbonnement résiduel et libèrent des oxydes métalliques. Les résidus d'oxydes métalliques représentent au plus 4,5 % de la masse initiale de l'échantillon à la fin de la dégradation thermique de PA6/30CNTs. Plusieurs auteurs ont constaté la production d'oxydes métalliques au cours de la décomposition thermique des CNTs qui sont les catalyseurs entrant dans la formulation des CNTs [Bey02, Kas02, Kas04b, Sch14, R'mi11]. Ces oxydes métalliques peuvent représenter jusqu'à 10% de la masse des nanotubes de carbone MWCNT Baytubes® C150P⁶.

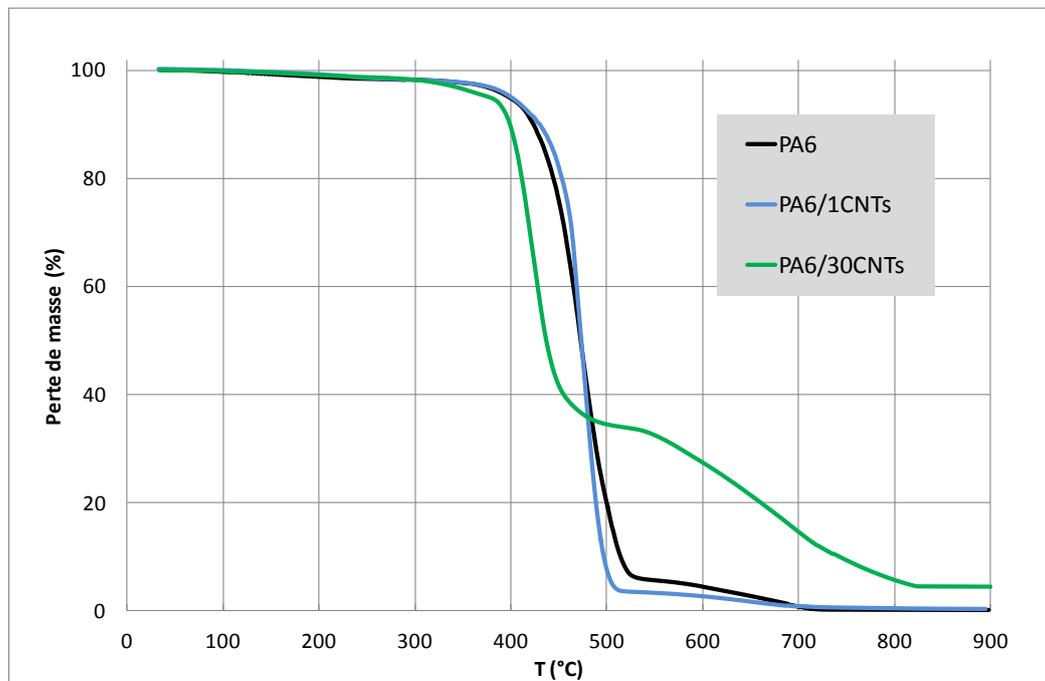


Figure IV.15 : ATG sous air de PA6, PA6/1CNTs et PA6/30CNTs

La Figure IV. 16 montre la comparaison des pics HRR obtenu au PCFC et met en évidence une différence notable entre le PA6/30CNTs (pHRR à 340 W/g) et la matrice vierge ou le PA6/1CNTs qui présentent des pHRR proches (environ 500 W/g pour les deux échantillons). Ainsi, l'effet marqué des CNTs est observable seulement à 30% d'incorporation et ils induisent une diminution du pHRR d'environ 40% ainsi qu'une diminution de la température du pHRR.

⁶ Fiche de données de sécurité – MSDS Hanwha Chemical

La Figure IV. 17.a. montre la perte de masse du nanocomposite PA6/1CNTs et du PA6 mesurée au cône calorimètre (CC ISO5660). Nous notons un décalage entre la courbe de la matrice vierge et celle du nanocomposite qui se décompose plus tôt. La comparaison des courbes HRR mesurées au CC ISO 5660 (Figure IV. 17.b) montre que le pHRR du nanocomposite PA6/1CNTs est inférieur à celui de la matrice vierge et que le nanocomposite se décompose plus tôt.

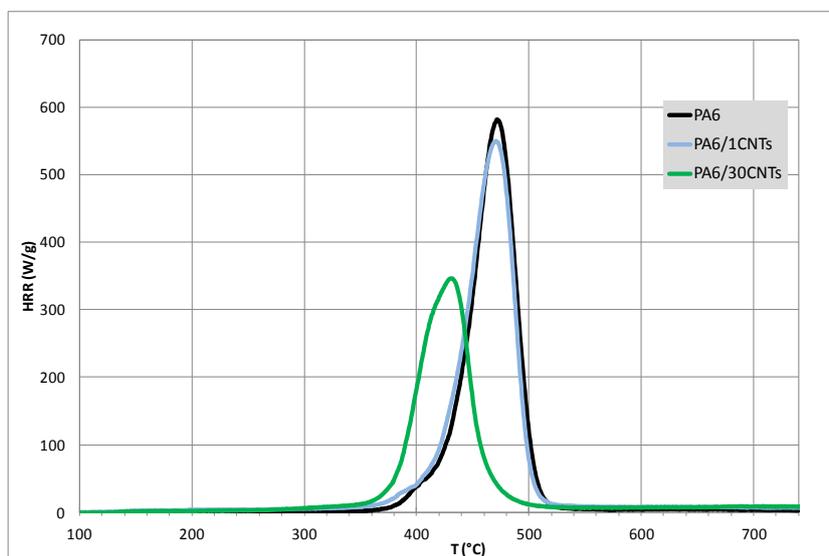
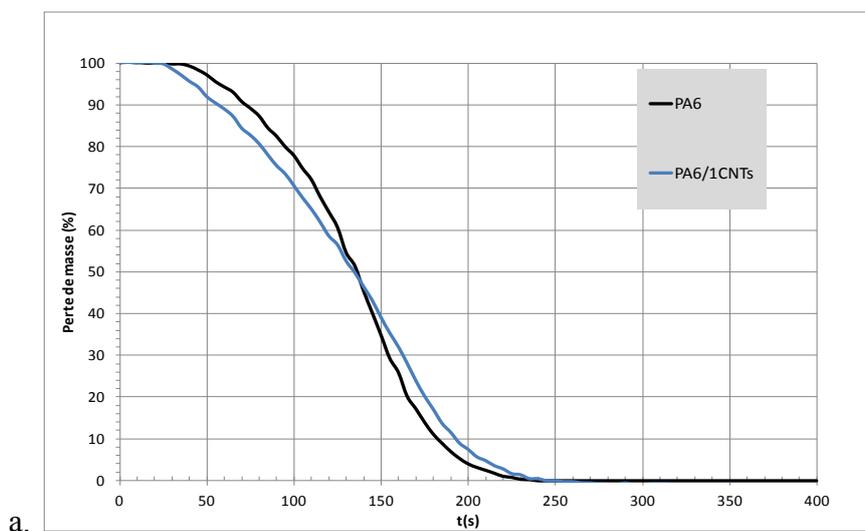


Figure IV. 16 : PCFC – HRR de PA6, PA6/1CNTs et PA6/30CNTs



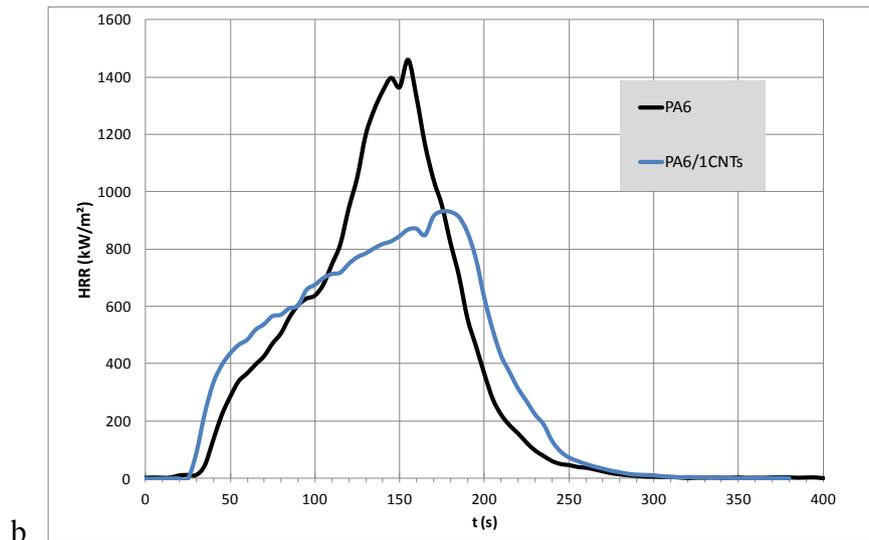


Figure IV. 17 : Cône calorimètre ISO 5660 - PA6 et PA6/1CNTs
a. Débit calorifique (HRR) et b. Perte de masse

Le graphe Figure IV.18 donne les valeurs des principaux paramètres obtenus au cône calorimètre ISO 5660 et au microcalorimètre PCFC pour le PA6 et le PA6/1CNTs. Elles mettent en évidence que les CNTs incorporés améliorent la réaction au feu du PA6. Le temps d'ignition pour le nanocomposite PA6/1CNTs mesuré à l'essai au cône calorimètre (CC ISO 5660) est inférieur à celui de la matrice seule (le temps d'ignition est de 30 s pour le PA6 contre 23 s pour le nanocomposite PA6/1CNTs). La présence des CNTs induit donc une décomposition avancée ce qui est en phase avec une action catalytique des CNTs sur le PA6.

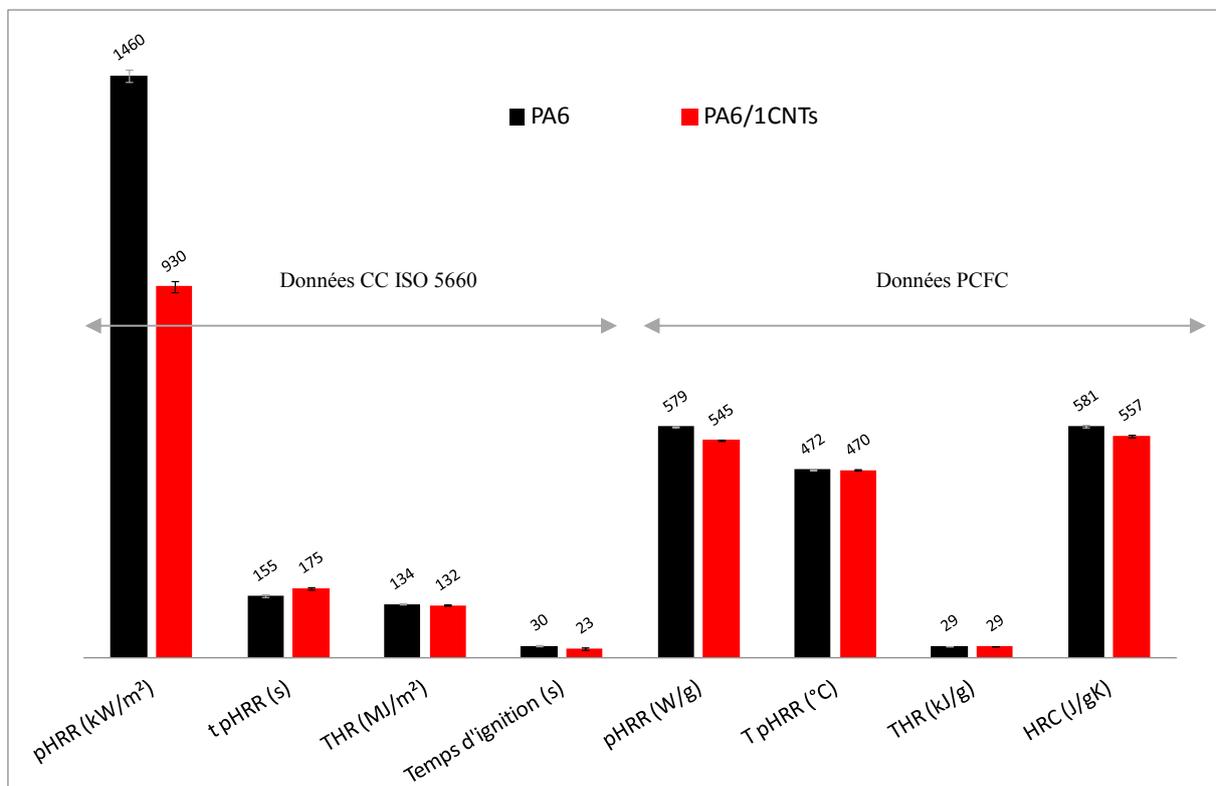


Figure IV.18 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – PA6 et PA6/1CNTs

De plus, les pics des débits calorifiques pHRR (peak Heat Rate Release) sont plus bas pour le nanocomposite par rapport à la matrice vierge (1460 kW/m² au CC ISO5660 et 579 W/g au PCFC contre 930 kW/m² au CC ISO5660 et 545 W/g au PCFC pour PA6/1CNTs). Le pic des débits calorifiques qui est abaissé apparaît à un temps plus élevé pour le nanocomposite ($t_{pHRR} = 175$ s pour PA6/1CNTs contre 155 s pour le PA6), au cône calorimètre. Tout ceci met en évidence un l'amélioration de la réaction au feu grâce à l'incorporation des CNTs.

Concernant les températures correspondant au pHRR (notée T_{pHRR}) et la quantité totale de chaleur dégagée notée THR (Total Heat Release), elles sont très proches pour les deux matériaux.

Par ailleurs, d'après la méthode développée par Sonnier *et al.* [Son11], il est possible de calculer les valeurs des ratios R1 et R2 qui sont respectivement le rapport du HRC du nanocomposite sur le HRC du polymère vierge obtenus au PCFC ($R1 = \text{HRC nanocomposite} / \text{HRC matrice}$) et le rapport du pHRR du nanocomposite sur le pHRR du polymère vierge obtenus au CC ISO-5660 ($R2 = \text{pHRR nanocomposite} / \text{pHRR matrice}$). R1 est égal à 0,96 et R2 à 0,64. Les ratios R2 du cône calorimètre sont plus faibles que les ratios R1 du PCFC. Ceci peut s'interpréter par l'existence d'effets retardateurs de flamme d'origine non chimique produits par le nanocomposite, et particulièrement par l'existence d'un effet barrière vis-à-vis des processus de diffusion de matière volatile combustible.

Ainsi, d'après les résultats présentés ci-dessus, nous pouvons dire que les CNTs améliorent le comportement au feu par formation d'un écran thermique constitué de CNTs, comme annoncé dans la littérature [Kas02, Kas04b, Pee07, Sch14]. Cependant, ils favorisent la décomposition thermique du PA6.

1.1.3.2. Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)

Nous nous intéressons ci-après aux émissions de gaz et d'aérosol de combustion liées à l'incinération du PA6, du PA6/1CNTs et du PA6/30CNTs de manière à étudier l'influence de la présence de CNTs sur ces émissions. La Figure IV.19 met en évidence des émissions différentes de CO, de NO_x et de particules lors de l'incinération de la matrice vierge PA6 et du nanocomposite PA6/1CNTs.

En effet, le premier pic de CO du nanocomposite PA6/1CNTs est plus intense comparé au PA6 (28 ppm contre 35 ppm). La production de NO_x est moins élevée pour le cas du nanocomposite (200 ppm pour PA6/1CNTs contre 300 ppm pour le PA6). La production de particules PN₁₀₀ s'étend sur une plus large période de temps pour le nanocomposite (de $t=20$ s à $t=100$ s). La fin de combustion est marquée pour le nanocomposite par des événements particuliers assez nombreux (au moins 4 à $t = 110-130$ s, 135-145 s, 145-160 s et 170-190 s) après la ZI pour les trois classes de taille.

Par ailleurs, les suivis temporels obtenus au cône calorimètre présentent des tendances similaires et montrent que la flamme apparaît plus tôt et dure plus longtemps dans le cas du nanocomposite PA6/1CNTs (flamme de 22 à 73 s) par rapport au PA6 seul (flamme de 29 à 67 s) (voir annexe B).

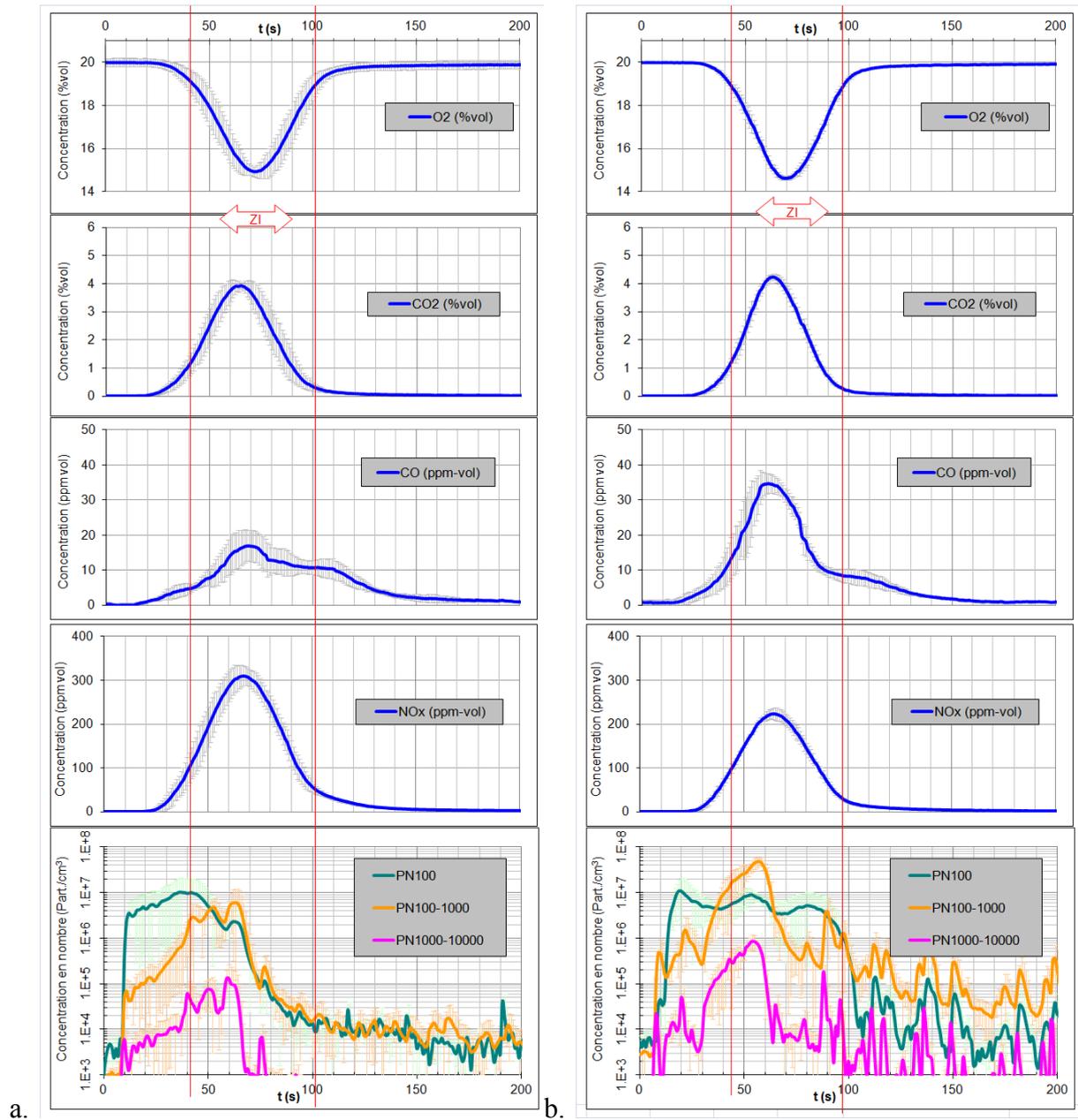


Figure IV.19 : Evolution de concentrations durant l'incinération four tubulaire
a.PA6 et b.PA6/1CNTs

De manière à mieux comprendre les phénomènes, nous avons aussi testé le masterbatch PA6/30CNTs ayant servi à la formulation du nanocomposite PA6/1CNTs. L'incinération du masterbatch PA6/30CNTs montre une cinétique différente du cas du nanocomposite PA6/1CNTs, surtout au-delà de 80 s.

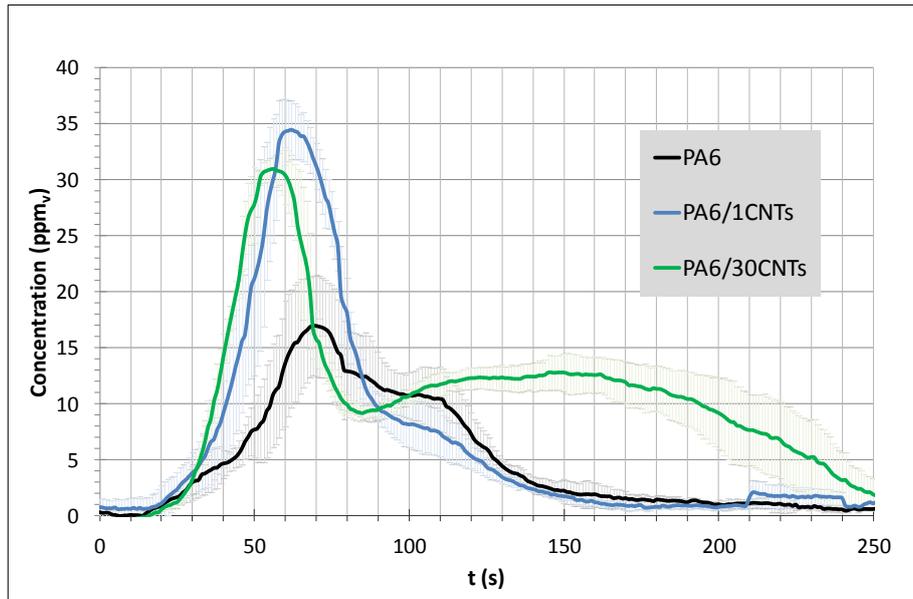
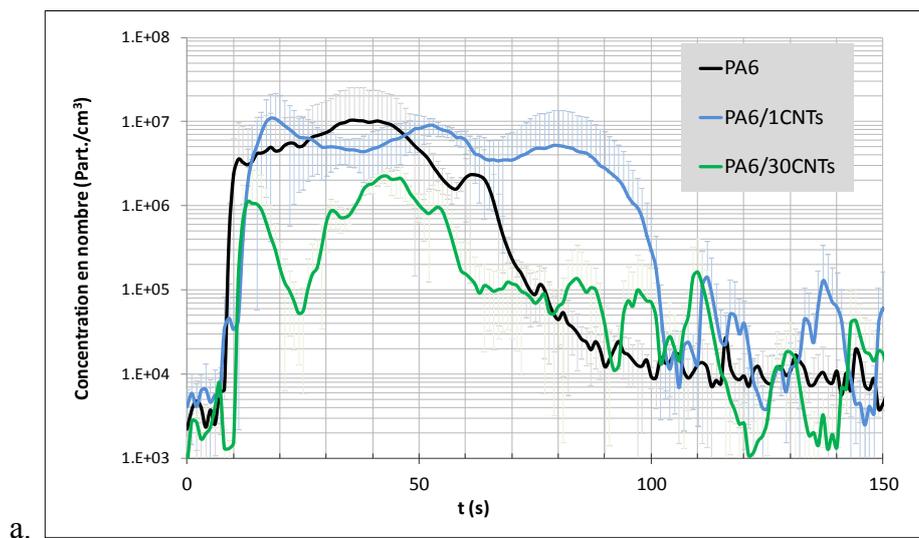


Figure IV.20 : Concentration en CO - Cas du nanocomposite et du masterbatch incorporant des CNTs – Incinération four tubulaire

D'après le suivi de la concentration en CO (Figure IV.20), les mécanismes se font en deux étapes : une première phase « rapide » représentée par un premier pic intense en CO pour le nanocomposite et le masterbatch qui arrivent en avance par rapport au PA6 vierge ; puis une phase plus « lente » avec un second pic en CO étalé pour PA6/30CNTs et seulement un épaulement peu marqué pour PA6/1CNTs (moins marqué que celui de la matrice vierge) à partir de $t = 100$ s. L'intensité du premier pic de CO est donc amplifiée quand on augmente la quantité de CNTs dans le matériau. Quant à la seconde phase : l'épaulement de CO est accentué par l'incorporation de 30% de CNTs et il est atténué par l'incorporation de seulement 1% de CNTs par rapport à la matrice vierge.



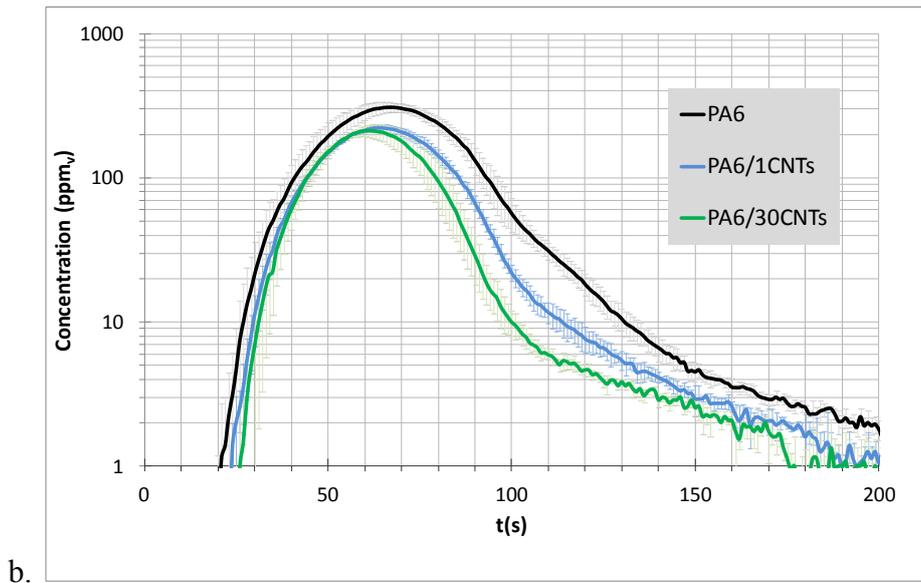


Figure IV.21 : Cas du nanocomposite et du masterbatch incorporant des nanotubes de carbone - Incinération four tubulaire
a. PN₁₀₀ et b. NOx

Le masterbatch émet moins de particules PN₁₀₀ que le nanocomposite à 1 % et que la matrice vierge (Figure IV.21.a). Les événements particuliers successifs en fin de combustion (à partir de 100 s) sont visibles pour le nanocomposite et le masterbatch.

Les suivis temporels de la concentration en NOx montrent des différences pour les trois matériaux (Figure IV.21.b). En effet, on observe pour le nanocomposite et le masterbatch un changement de régime vers 100 s qui n'est pas visible pour le cas de la matrice seule.

Le Tableau IV.5 récapitule les observations présentées et met en évidence l'influence de l'incorporation du nano-objet CNTs sur les mécanismes d'émission.

Tableau IV.5 : Observation des émissions - Incinération four tubulaire - PA6/CNTs

Matériaux	Intensité et apparition du 1 ^{er} pic CO (ppm)	Allure du 2 nd pic CO	Nombre d'événements particulaires secondaires	Changement de régime NOx
PA6 (témoin)	17 à t=70 s	Epaulement	-	Non
PA6/1CNTs	35 à t=60 s	Epaulement peu marqué à partir de t=100 s	Plusieurs à partir de t=100 s	Oui à t=100 s
PA6/30CNTs	30 à t=55 s	Pic très étalé à partir de t=100 s	Plusieurs à partir de t=100 s	Oui à t=100 s

Ainsi la décomposition du nanocomposite et du masterbatch se réalise prématurément et en deux temps avec des émissions différentes en CO, NOx et PN_{x-y} par rapport à la matrice vierge. La première phase de décomposition présente un pic de CO à l'intensité élevée pour le nanocomposite et le masterbatch. Puis à partir de t=100 s, la seconde phase de décomposition commence avec une modification des émissions de NOx, de CO et de particules. Tout ceci peut être mis en relation avec les observations liées aux études de dégradation thermique et de réaction au feu qui ont mis en évidence l'amélioration du comportement au feu grâce à

l'incorporation de CNTs par formation d'une couche barrière accompagnée d'un effet catalytique de décomposition.

1.1.3.3. Analyse des particules de l'aérosol de combustion et des résidus

Les résidus de combustion récupérés à la fin des essais d'incinération sont orangés (pour les essais d'incinération au four tubulaire et au cône calorimètre). Il s'agit d'oxydes métalliques (aluminium et aluminium/fer) comme illustré en Figure IV.22.

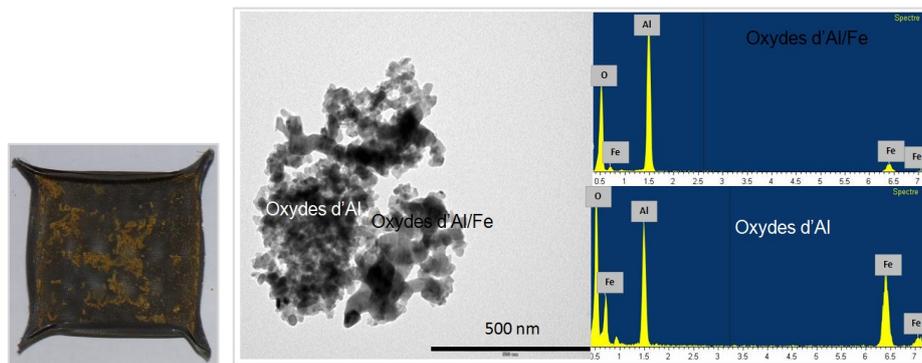


Figure IV.22 : Les résidus du nanocomposite PA6/1CNTs – Incinération au cône calorimètre

Aucun nanotube de carbone n'a été détecté ni dans les résidus ni dans l'aérosol de combustion. A 850 °C, les CNTs se sont décomposés laissant des oxydes d'aluminium et de fer résiduels qui sont les catalyseurs qui ont servi à leur formulation [Bey02, Kas04b, Kas02, R'mi11, Sch14]. Selon plusieurs études menées sur la décomposition thermique de nanocomposites incorporant des CNTs répertoriées par Schlagenhauf *et al.* [Sch14], quand la température est suffisamment élevée (au-delà de 600 °C) et que l'atmosphère suffisamment oxydante (excès d'oxygène), les CNTs sont consommés lors d'une combustion complète. Dans des conditions de combustion incomplète, les CNTs peuvent être retrouvés dans l'aérosol et/ou dans les résidus [Sch14]. En effet, d'après Pang *et al.* [Pan93], les CNTs se dégradent à partir de 600 °C sous air.

1.1.3.4. Discussion et synthèse

L'étude de Peeterbroeck *et al.* [Pee07] a mis en évidence que les CNTs peuvent manifester un effet retardateur de flamme par capture de radicaux libres et par formation de barrière protectrice pour un nanocomposite éthylène vinyle acétate (EVA) incorporant 3% de CNTs. Kashiwagi *et al.* ont mis en évidence la présence d'une couche barrière constituée de CNTs pour le cas d'un nanocomposite polypropylène/CNTs [Kas02]. La première phase de cinétique rapide observée dans les suivis temporels de CO pourrait correspondre à la décomposition de la matrice et des CNTs et à la formation d'une couche barrière (CNTs) puis la seconde phase de cinétique correspondrait à la décomposition de cette couche.

Par ailleurs, lors de leur décomposition, les CNTs libèrent des oxydes métalliques. Il est pertinent de se demander quelle est l'influence de ces oxydes métalliques libérés par les CNTs. D'une part, en phase condensée, ces oxydes métalliques catalyseraient la décomposition thermique du PA6. En effet, Duemichen *et al.* [Due15] ont mis en évidence les

effets catalytiques d'oxydes métalliques sur la décomposition de polyamides. D'autre part, en phase gaz, nous observons Figure IV.21.a que l'introduction de 30% de CNTs implique une réduction du nombre de particules PN₁₀₀ émises. Certains auteurs [Fei93, Bon91, Zha96, Nee96, Bue14, Liu15, Ste15, She13] ont mis en évidence que les métaux peuvent diminuer la production de suies lors d'une combustion en présence de composés métalliques (comme les ferrocènes, le cérium ou les oxydes de fer) par catalyse de la réaction d'oxydation des suies.

A travers ce cas relatif à l'incorporation d'un nano-objet carboné dans une matrice PA6, l'influence du nano-objet est bien mise en évidence. En effet, le nano-objet carboné est détruit à l'issue de l'incinération et il émet des produits susceptibles de modifier les émissions à savoir des oxydes métalliques catalysant l'oxydation des suies et impliquant donc la réduction d'émission de suies.

1.1.4. Bilan sur l'influence de la nature du nano-objet

Les deux tableaux ci-après (Tableau IV.6 et Tableau IV.7), soulignent que l'incorporation de différents nano-objets dans une matrice polymère PA6 modifie la décomposition thermique de celle-ci et les émissions en gaz et en aérosol lors de l'incinération du nanocomposite. De plus, selon leur nature, il s'avère que les nano-objets ont un devenir et un comportement différents.

Tableau IV.6 : Influence des nano-objets - Nanocomposites incorporant 5% de nano-argiles HNTs, SNFs et CNPs

Effet observé	HNTs	SNFs	CNPs
Pic de CO en phase 1 (ppm)	20	18	38
Pic de CO en phase 2 (ppm)	28	15	10 (sur 100 s)
Nombre d'événements particulaires secondaires	1	1	Plusieurs
Mécanisme identifié	Couche char/HNTs	Couche char/SNFs	Couche char/CNPs efficace
Nano-objet dans aérosol ?	Oui	Oui	Oui
Nano-objet dans résidu ?	Oui	Oui	Oui

Tableau IV.7 : Influence des nano-objets - Nanocomposites incorporant 1% de 1HNTs, CNTs, et SiO₂

Effet observé	HNTs	CNTs	SiO ₂
Pic de CO en phase 1 (ppm)	20	34	30
Pic de CO en phase 2 (ppm)	18	Epaulement peu marqué	25
Événement particulaire secondaire	1	Plusieurs	1
Mécanisme identifié	Couche char/HNTs	Couche barrière de CNTs et effet des oxydes métalliques	Couche barrière char/SiO ₂
Nano-objet dans aérosol ?	Oui	Non (détruit)	Oui (supposé)
Nano-objet dans résidu ?	Oui	Non (détruit)	Oui (fritté)

Les trois nano-argiles agissent de manière homologue par création d'une couche char/nano-argiles limitant les transferts de matière et de chaleur. La couche barrière se forme dû au charbonnement induit par la présence des nano-argiles et du à leur migration à la surface du matériau ; puis elle est détruite lors de l'incinération des nanocomposites PA6/nano-argiles. Les suivis temporels en CO et en particules sont les témoins de ce mécanisme en deux temps. Cependant, les nano-argiles organomodifiées (CNPs) améliorent l'efficacité de la couche barrière par rapport aux argiles naturelles HNTs et SNFs non organomodifiées en raison d'une structure 1D en feuillets et d'une meilleure nanostructure intercalée/exfoliée. Les nano-argiles ne sont pas détruites pendant l'incinération mais elles subissent des modifications de leur structure minérale. Elles se répartissent entre résidus et aérosol.

Au vu des suivis temporels observés lors de l'incinération, des résultats de réaction au feu et de la littérature, il semble que les nanosphères de silice présentent des tendances similaires aux HNTs, avec un mécanisme en deux temps de formation puis destruction d'une couche barrière char/SiO₂. Les particules de silice récupérées en fin d'essais d'incinération dans le porte-échantillon semblent avoir subi un phénomène de frittage durant leur séjour dans le four. Cependant, ces conclusions doivent être modérées en raison du taux d'incorporation peu élevé de 1% ne permettant pas de conclure sur la présence de SiO₂ dans l'aérosol et sur la pertinence d'une couche barrière cohésive frittée.

Les CNTs se dégradant vers 600°C, ils sont donc détruits à l'issue de l'incinération à 850°C et ils libèrent des oxydes métalliques qui induiraient deux effets catalytiques : l'un en phase condensée avec une décomposition accélérée de la matrice PA6 et l'autre en phase gaz avec une réduction d'émission de suies lors de l'incinération du nanocomposite PA6/CNTs. La cinétique observée au travers des suivis temporels en CO montre deux phases : une première phase rapide correspondant principalement à la décomposition de la matrice et d'une partie des CNTs conduisant à la formation d'une couche barrière constituée de CNTs, suivie d'une seconde phase lente correspondant à la destruction de cette couche barrière.

La partie suivante traite de l'influence du taux d'incorporation sur les émissions et sur les mécanismes de décomposition thermique.

1.2. Influence du taux d'incorporation

1.2.1. Etude des nanocomposites PA6/HNTs

Dans le chapitre précédent, le nanocomposite PA6/5HNTs a été étudié en détail. Dans cette section, il est comparé au nanocomposite PA6/1HNTs cinq fois moins chargé en HNTs et au nanocomposite PA6/10HNTs deux fois plus chargé en HNTs.

1.2.1.1. Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu

Dans un premier temps, l'étude de la réaction au feu au PCFC et au CC ISO5660 permet de comprendre l'effet du taux d'incorporation sur le comportement thermique du matériau.

Les suivis du HRR au CC ISO5660 (Figure IV.23.a.) montrent que c'est le nanocomposite PA6/1HNTs qui présente le meilleur comportement au feu parmi les trois nanocomposites avec une courbe qui présente un pic étalé.

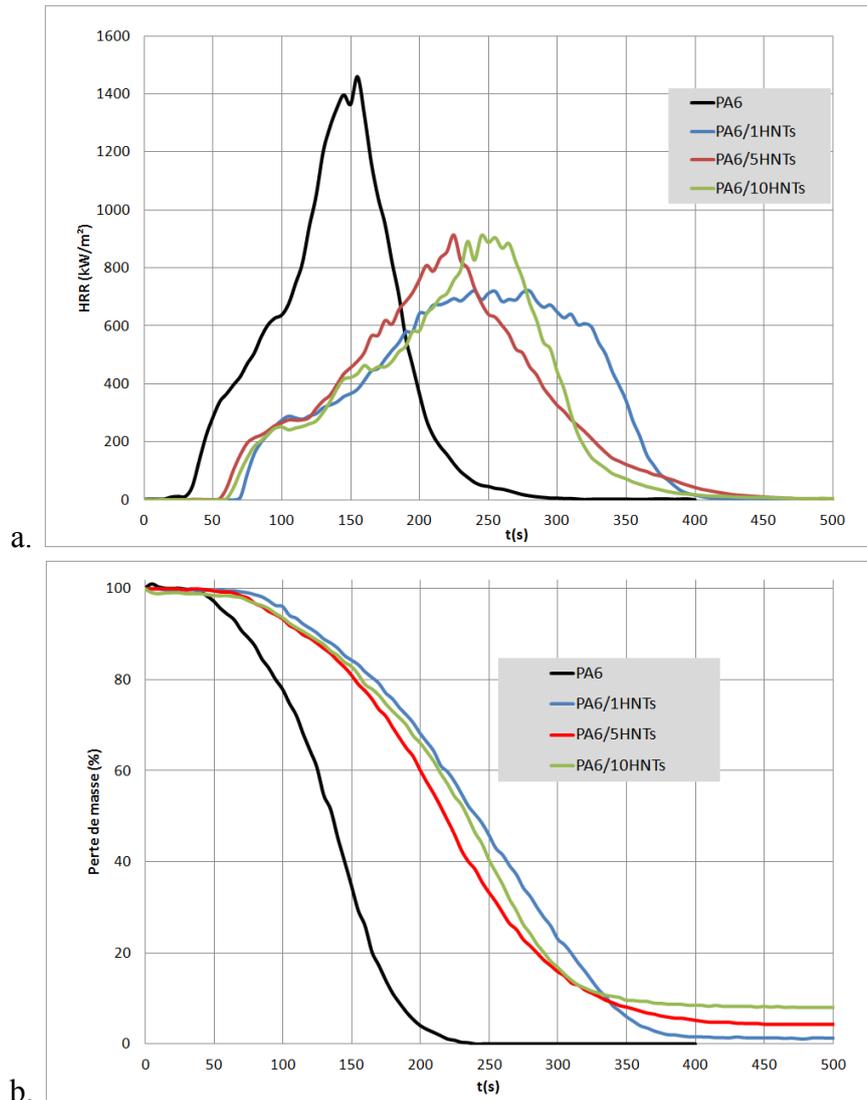


Figure IV.23 : Nanocomposites PA6/HNTs – CC ISO 5660
a. Débit calorifique et b. Perte de masse

Les nanocomposites PA6/10HNTs et PA6/1HNTs présentent un pHRR plus élevé que celui du PA6/5HNTs comme le révèle le PCFC, Figure IV.24. Ceci nous montre que les espèces libérées lors de la pyrolyse des formulations chargées à 1 et à 10% sont plus énergétiques. Le taux de 5% semble être le plus efficace, au niveau de l'amélioration de comportement au feu en PCFC. Cette observation ne coïncide pas avec les résultats obtenus au cône calorimètre où la formulation la plus efficace est celle chargée à 1%. Ceci proviendrait d'une différence de techniques utilisées par les deux outils PCFC et CC ISO 5660.

La Figure IV.23.b. montre la perte de masse des nanocomposites et du PA6 mesurée au cône calorimètre (CC ISO5660). Nous notons un décalage entre la courbe de la matrice vierge et celles des nanocomposites qui se décomposent relativement au même moment, mais plus tard que la matrice.

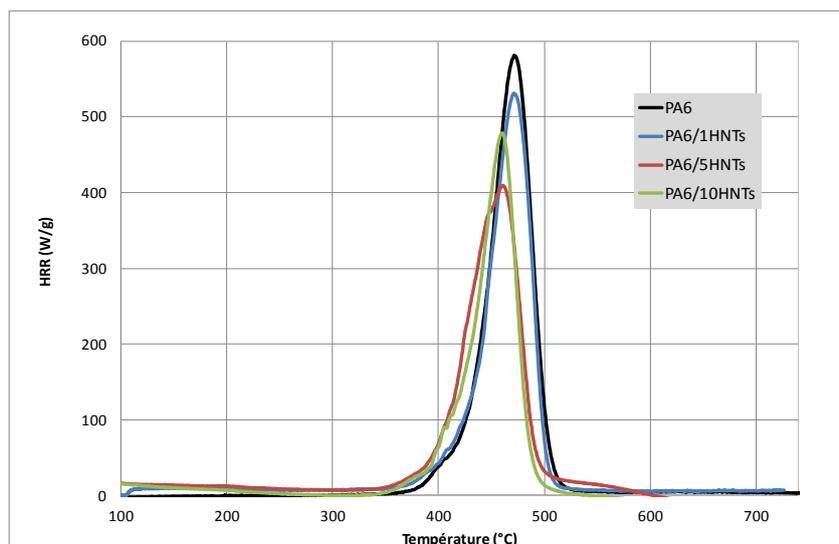


Figure IV.24 : Débit calorifique obtenu au PCFC - Nanocomposites PA6/HNTs

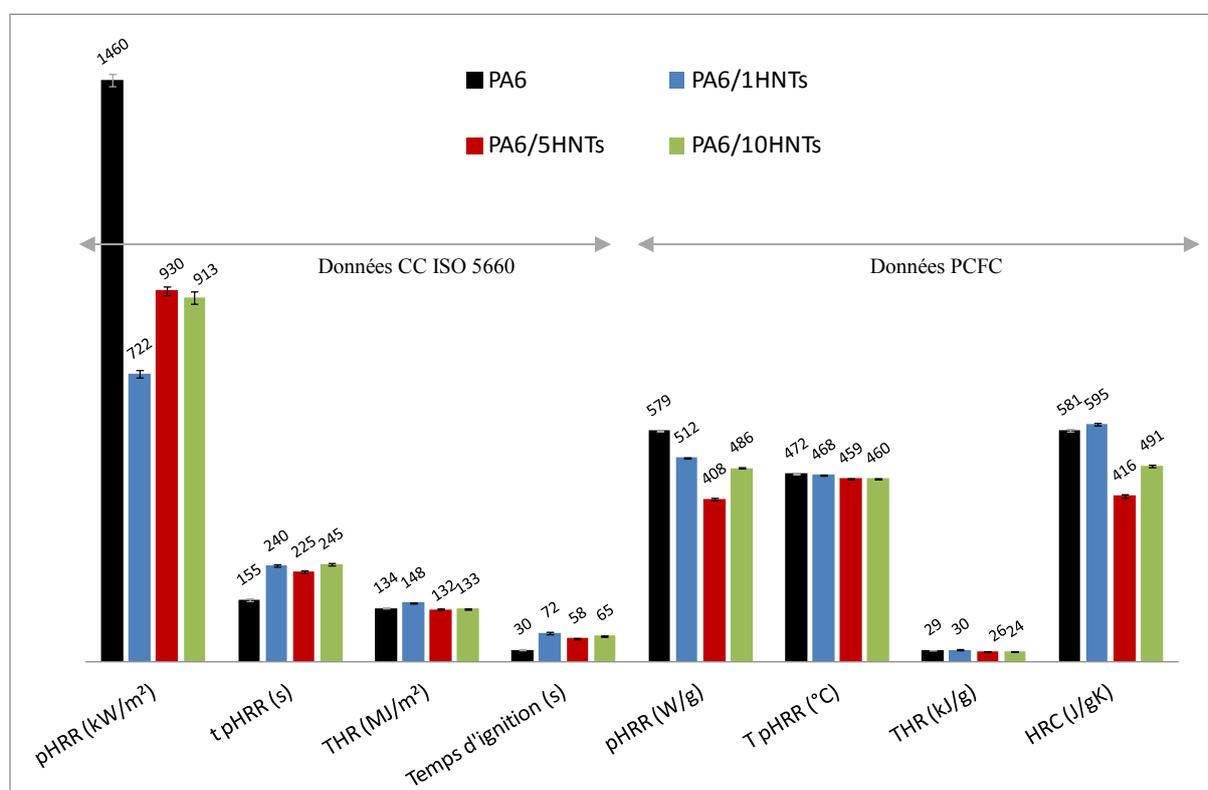


Figure IV.25 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – Nanocomposites PA6/HNTs

Le graphe Figure IV.25 donne les valeurs des principaux paramètres obtenus au cône calorimètre ISO 5660 et au microcalorimètre PCFC pour le PA6 et les nanocomposites PA6/HNTs. Elles mettent en évidence que les HNTs incorporés améliorent la réaction au feu du PA6. Le temps d'ignition pour les nanocomposites PA6/HNTs mesurés à l'essai au cône calorimètre (CC ISO 5660) est inférieur à celui de la matrice seule (le temps d'ignition est de 30 s pour le PA6 contre respectivement 72 s, 58 s et 65 s pour les nanocomposites PA6/1HNTs, PA6/5HNTs et PA6/10HNTs). Le pic des débits calorifiques qui est abaissé apparaît à un temps plus élevé pour le nanocomposite (t pHRR = 155 s pour PA6 contre 240 s, 245 s et 245 s pour les nanocomposites PA6/1HNTs, PA6/5HNTs et PA6/10HNTs), au

cône calorimètre. Concernant les températures correspondant au pHRR (notée T pHRR) et la quantité totale de chaleur dégagée notée THR (Total Heat Release) au PCFC, plus le taux de HNTs est élevé, plus la valeur décroît. Quant au THR au CC ISO 5660, les valeurs sont très proches pour le PA6, le PA6/5HNTs et le PA6/10HNTs (134, 132 et 133 MJ/m²) ; et le nanocomposite PA6/1HNTs se distingue avec un THR de 148 MJ/m².

1.2.1.2. *Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)*

Ci-après, on s'intéresse aux suivis temporels des gaz de combustion ainsi que des particules de l'aérosol de combustion pour les trois nanocomposites PA6/1HNTs, PA6/5HNTs et PA6/10HNTs de manière à étudier l'influence du taux d'incorporation sur les émissions en gaz et en aérosol de combustion. Les différences les plus significatives dans les suivis temporels ont été observées pour la concentration de CO et les PN_{x-y} ; nous les regarderons de manière plus précise dans la suite de cette section. Les suivis temporels des autres gaz (O₂, CO₂ et NO_x) montrent des tendances similaires. Ils sont présentés en annexe B.

La présence de deux pics dans le suivi de CO Figure IV.26 nous permet de visualiser un mécanisme en deux étapes pour les nanocomposites PA6/HNTs. Bien que les premiers pics se superposent pour les deux nanocomposites PA6/1HNTs et PA6/5HNTs, nous notons que les intensités des seconds pics de CO ne sont pas les mêmes. Pour PA6/1HNTs, le second pic de CO (20 ppm) s'insère entre le second pic de CO de PA6/5HNTs (28 ppm) et l'épaule de CO de PA6. Pour le cas de PA6/10HNTs, le premier pic de CO est de même intensité mais décalé (en avance de phase pour PA6/10HNTs à t=50 s contre 65 s pour PA6/5HNTs) et l'intensité du second pic de CO n'est pas la même. Pour PA6/10HNTs, le second pic de CO est moins haut que le premier pic (premier pic à 20 ppm et second pic à 16 ppm), alors que pour PA6/5HNTs, le second pic est plus élevé que le premier pic (premier pic à 20 ppm et second pic à 30 ppm).

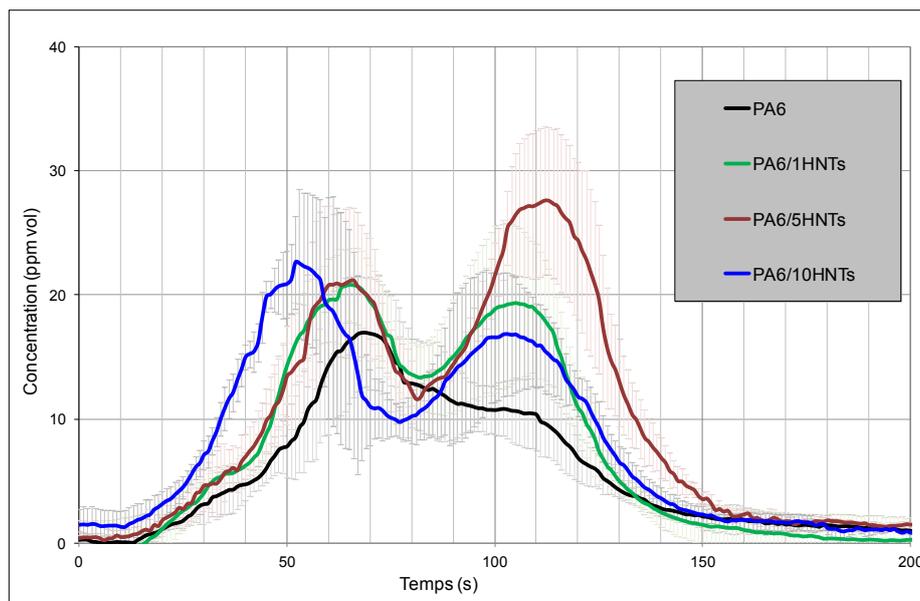


Figure IV.26 : Concentration en CO lors de l'incinération au four tubulaire : influence du taux d'incorporation de HNTs

Concernant les suivis temporels des particules (Figure IV.27), le nanocomposite PA6/1HNTs semble émettre globalement plus de particules PN₁₀₀ et PN₁₀₀₋₁₀₀₀ que PA6/5HNTs (les courbes PN_{x-y} de PA6/1HNTs se situent au dessus de celles de PA6/5HNTs). Pour PA6/1HNTs, plusieurs événements particuliers secondaires sont observés à partir de t=110 s (de 110 à 120 s, de 130 à 145 s, de 145 à 155 s, de 155 à 180 s) pour les PN₁₀₀₋₁₀₀₀ alors que pour le PA6/5HNTs, l'événement particulaire secondaire est observé pour les PN₁₀₀ à partir de 70 s.

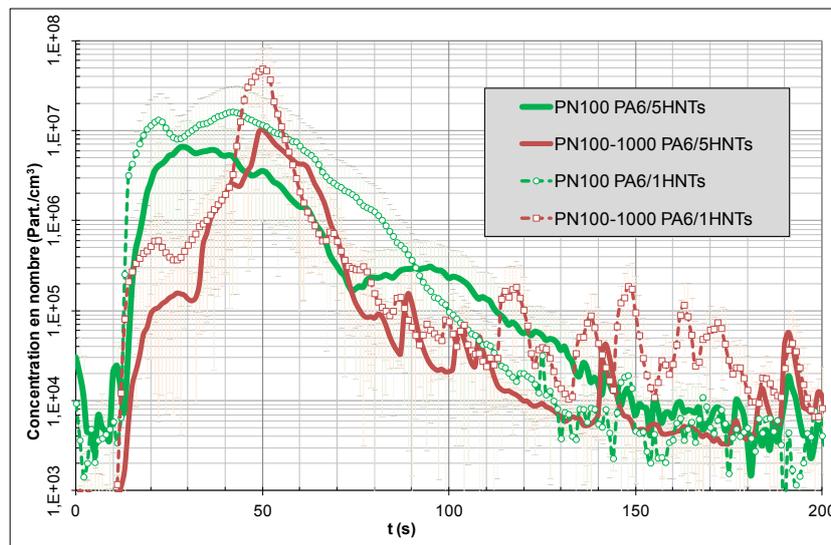


Figure IV.27 : Concentration des PN_{x-y} lors de l'incinération au four tubulaire : influence du taux d'incorporation de HNTs

Quant à l'émission particulaire PN₁₀₀, pour le nanocomposite PA6/10HNTs, on compte deux phases (comme pour le nanocomposite PA6/5HNTs) mais avec une intensité plus importante ($3 \cdot 10^7$ Part./cm³) pour le second événement particulaire de PA6/10HNTs vers 50 s (voir annexe B, Figure B.6). Cette seconde phase est très émissive en particules. Pour le nanocomposite PA6/10HNTs (deux fois plus chargé en HNTs que PA6/5HNTs), une décomposition anticipée (par rapport à la matrice vierge) est observée. Celle-ci s'expliquerait par l'état de dégradation de la matrice PA6 symbolisée par une consommation d'O₂ et une production de CO débutant plus tôt. En effet, comme évoqué dans les chapitres 1 et 2, la matrice PA6 est sensible à la dégradation hydrolytique (masse molaire inférieure) lors des procédés de mise en œuvre et sa couleur plus foncée en témoigne. Cette aggravation serait due à la présence d'eau de structure et physisorbée que les HNTs libèrent et qui favoriserait l'hydrolyse des chaînes polymères. Cet effet semble d'autant plus accentué lorsque le taux d'incorporation de HNTs est important.

Il a été mis en évidence lors de l'étude de la réaction au feu des nanocomposites incorporant des HNTs, que c'est le nanocomposite PA6/1HNTs qui présente le meilleur comportement au feu parmi les trois nanocomposites. En effet, les résultats de suivi du HRR au CC ISO 5660 montrent que le nanocomposite PA6/1HNTs développe une couche barrière efficace (présence d'un plateau) alors que celles des nanocomposites PA6/5HNTs et PA6/10HNTs seraient limitées.

L'évolution de la couche barrière char/HNTs est symbolisée par les émissions de CO et de particules PN_x-y. En effet, la formation de la couche s'accompagnerait d'un premier événement émissif et sa destruction s'accompagnerait d'un événement émissif secondaire. Le Tableau IV.8 récapitule les observations concernant les pics de CO et les événements particuliers secondaires pour les trois nanocomposites.

Tableau IV.8 : Observation des émissions - Incinération four tubulaire - PA6/HNTs

Matériaux	Intensité et apparition du 1 ^{er} pic CO (ppm)	Intensité et apparition du 2 nd pic CO (ppm)	Nombre d'événements particuliers secondaires et apparition	Développement d'une couche barrière mise en évidence au CC ISO 5660
PA6/5HNTs (témoin)	20 à t=60 s	30 à t=110 s	1 à partir de t=70 s	Limitée
PA6/1HNTs	20 à t=60 s	20 à t=110 s	4 à partir de t=110 s (de 110 à 120 s, de 130 à 145 s, de 145 à 155 s, de 155 à 180 s)	Efficace
PA6/10HNTs	20 à t=50 s	16 à t=100 s	1 à partir de t=50 s	Limitée

Ainsi, pour le nanocomposite PA6/1HNTs le moins chargé en HNTs, nous pouvons observer des émissions particulières secondaires importantes à partir de 110 s correspondant au pic de l'émission secondaire de CO. Pour le nanocomposite PA6/10HNTs le plus chargé, l'émission particulaire secondaire se déroule à partir de 50 s correspondant au premier pic de l'émission de CO. Pour le nanocomposite PA6/5HNTs, l'émission particulaire secondaire se déroule à partir de 70 s correspondant à l'apparition du second pic d'émission de CO. Ces émissions secondaires liées à la décomposition de la couche barrière montrent que la couche barrière serait moins efficace et plus facile à se décomposer en libérant dès t= 50 s un grand nombre de particules pour le nanocomposite PA6/10HNTs alors que pour le nanocomposite PA6/1HNTs, la couche barrière se décomposerait et se fissurerait plus lentement à partir de t=110 s avec une émission graduelle de particules. Quant au nanocomposite PA6/5HNTs, la couche barrière se décomposerait et se fissurerait à partir de t=70 s.

Nous constatons donc que, pour ces compositions, le taux d'incorporation influence le comportement en émission particulaire et gazeuse. L'ajout de nano-objets peut altérer l'effet de la couche barrière. Ceci peut s'expliquer par l'hydrolyse de la matrice PA6 causée par l'eau libérée par les HNTs, lors de leur dégradation thermique, qui induirait une émission plus importante de volatils combustibles et limiterait l'efficacité de cette barrière protectrice. Par ailleurs, au-delà de certains taux d'incorporation, la viscosité de la matière fondue s'accroît, ce qui peut entraîner des processus de cisaillement responsables de coupures de chaîne lors de la mise en forme des nanocomposites, d'où également l'émission accrue de volatils.

Il est, de plus, davantage difficile de disperser des nano-objets dans une matrice polymère lorsque le taux d'incorporation croît. Pour autant, les clichés MET présentés en Figure II.3 ne nous permettent pas d'évaluer précisément les états de dispersion des trois nanocomposites PA6/1HNTs, PA6/5HNTs et PA6/10HNTs. Ainsi, il serait intéressant, en perspective, de

caractériser précisément l'influence de l'état de dispersion initiale des nano-objets sur la structuration de la couche barrière.

Pour le nanocomposite PA6/1HNTs, la quantité de HNTs incorporés dans la matrice polymère est cinq fois moins importante par rapport au nanocomposite PA6/5HNTs et c'est apparemment lui qui développe la couche barrière la plus efficace car la quantité d'interface nano-argile/polymère est la plus faible avec moins d'eau libérée. Les HNTs pourraient, de plus, être mieux dispersés dans la matrice PA6, pour le cas du nanocomposite PA6/1HNTs.

Ainsi, au final plus on incorpore de HNTs dans la matrice PA6, plus l'effet barrière apparaît atténué.

1.2.1.3. Analyse des particules de l'aérosol de combustion et des résidus

Les résidus de combustion sont récupérés à la fin de l'essai et sont analysés. De même pour les particules de l'aérosol de combustion qui sont prélevées au cours de l'essai de combustion puis analysées.

Des HNTs* sont observés dans les résidus des nanocomposite PA6/1HNTs après l'essai d'incinération. Cependant, pour l'aérosol de combustion généré lors de l'incinération de PA6/1HNTs qui a été prélevé pendant l'essai, la quantité de HNTs incorporée dans la matrice (1% en masse) est trop faible pour nous permettre de vérifier concrètement la présence des HNTs dans les fumées parmi les particules de suies (faible probabilité de trouver des HNTs sur un échantillon représentatif).

Cependant, étant donné les résultats de suivis temporels, l'hypothèse que les HNTs se comportent de la même manière et ont le même devenir à 1% d'incorporation ou à 5% semble acceptable (les résultats liés au nanocomposite PA6/5HNTs sont présentés dans le chapitre précédent). Donc, même si les HNTs (du nanocomposite PA6/1HNTs) ne sont pas détectables dans l'aérosol de combustion, nous supposons qu'une fraction y soit émise car les HNTs se concentreraient en surface du matériau et seraient alors susceptibles d'être emportés par le flux d'air.

Pour le cas du nanocomposite PA6/10HNTs, les HNTs* sont retrouvés à la fois dans les résidus et dans les fumées, de la même manière que pour le cas du nanocomposite PA6/5HNTs (cas présenté en détail dans le chapitre précédent).

1.2.2. Etude comparée des nanocomposites PA6/SNFs et PA6/CNPs

1.2.2.1. Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu

Dans un premier temps, l'étude de la réaction au feu au PCFC et au CC ISO5660 permet de comprendre l'effet du taux d'incorporation sur la réaction au feu des différents nanocomposites.

Les suivis du HRR au cône calorimètre ISO5660 (Figure IV.28) montrent que le nanocomposite PA6/5CNPs développe une couche barrière visualisée grâce à la formation sur une longue durée (250 s) d'un plateau d'intensité fortement réduite (500 kW/m²) par rapport à la matrice vierge (1450 kW/m²). Les trois autres nanocomposites présentent des pHRR de même intensité (environ 800 kW/m²) mais un décalage est notable : t(pHRR PA6/5SNFs) = 210 s, t(pHRR PA6/1SNFs) = 245 s et t(pHRR PA6/1CNPs) = 270 s, dans l'ordre

d'apparition. Les suivis du HRR au PCFC (Figure IV.29) montrent que les nanocomposites PA6/5CNPs et PA6/1CNPs présentent un dégagement de chaleur plus élevé (pHRR à 900 et 750 W/g respectivement) que les nanocomposites PA6/SNFs et que la matrice vierge PA6 (pHRR à environ 560 W/g pour les trois matériaux).

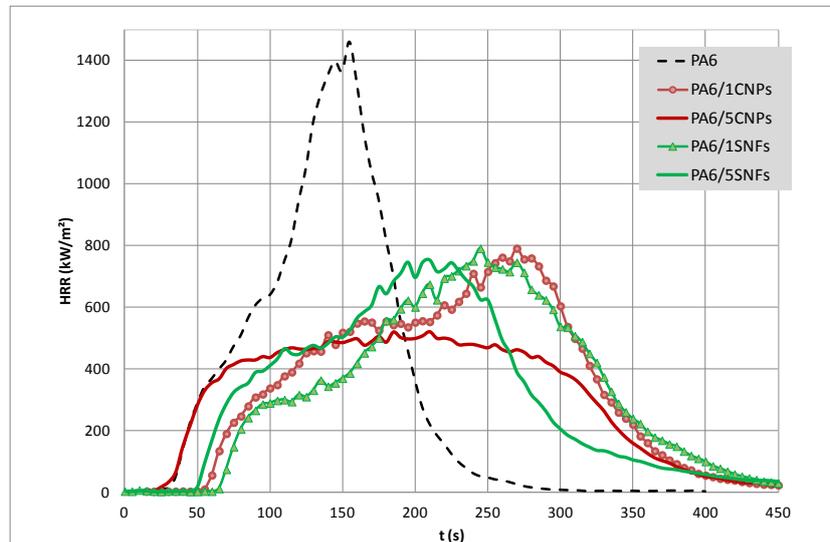


Figure IV.28 : HRR obtenu au CC ISO 5660 – Nanocomposites PA6/CNPs et PA6/SNFs

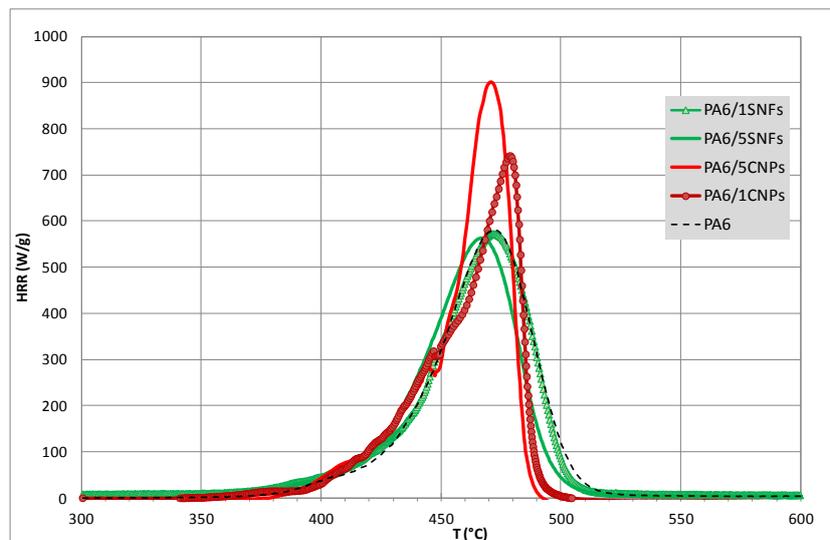


Figure IV.29 : HRR obtenu au PCFC – Nanocomposites PA6/CNPs et PA6/SNFs

Le graphe Figure IV.30 donne les valeurs des principaux paramètres obtenus au cône calorimètre ISO 5660 et au microcalorimètre PCFC pour le PA6 et les nanocomposites PA6/CNPs et PA6/SNFs. Les temps d'ignition mesurés à l'essai au cône calorimètre (CC ISO 5660) pour les nanocomposites chargés à 1% sont supérieurs à ceux des nanocomposites chargés à 5% (le temps d'ignition est de 29 s pour le PA6/5SNFs contre 69 s pour PA6/1SNFs, et 52 s pour PA6/5CNPs contre 57 s pour PA6/1CNPs). Le pic des débits calorifiques qui est abaissé apparaît à un temps plus élevé pour les nanocomposites chargés à 1% ($t_{pHRR} = 210$ s pour le PA6/5SNFs contre 245 s pour PA6/1SNFs, et 210 s pour PA6/5CNPs contre 270 s pour PA6/1CNPs), au cône calorimètre.

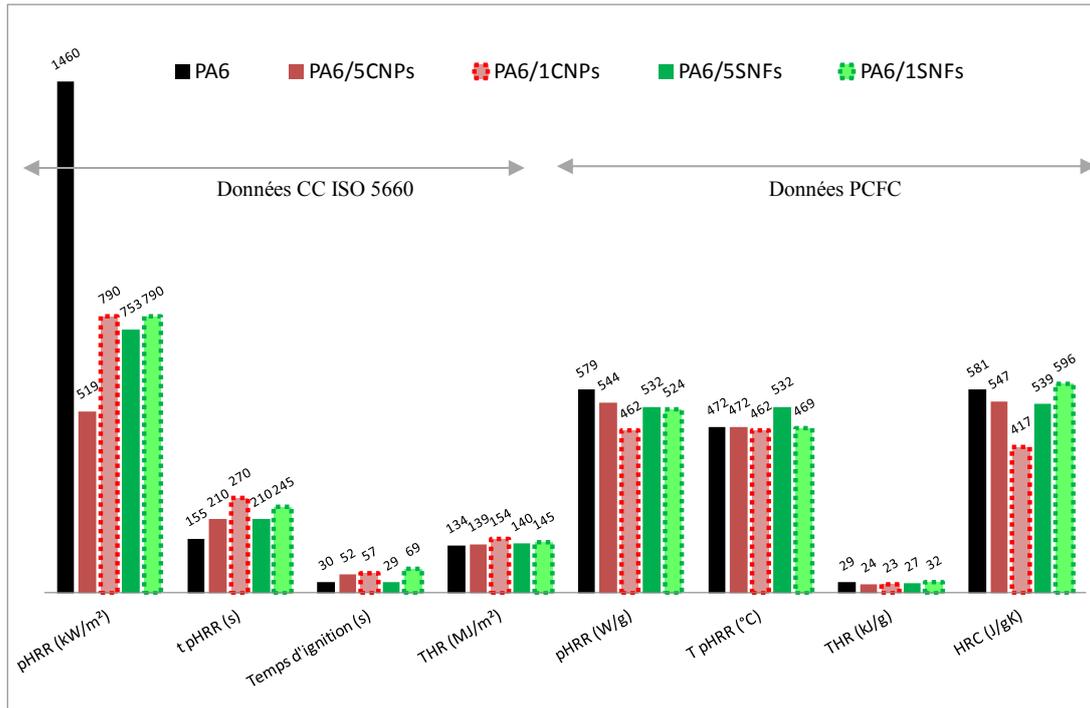


Figure IV.30 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – Nanocomposites PA6/CNPs et PA6/SNFs

Concernant les températures correspondant au pHRR (notée T pHRR), les valeurs diminuent quand le taux d'incorporation diminue (532 °C pour le PA6/5SNFs contre 469 °C pour PA6/1SNFs, et 472 °C pour PA6/5CNPs contre 462 °C PA6/1CNPs) au PCFC. Quant à la quantité totale de chaleur dégagée notée THR (Total Heat Release) : d'une part au PCFC les valeurs les plus basses sont pour PA6/1CNPs avec 23 kJ/g suivie par 24 kJ/g de PA6/5CNPs et les autres valeurs sont de 27 kJ/g pour PA6/1SNFs et 32 pour PA6/5SNFs ; d'autre part au CC ISO5660 les valeurs augmentent quand le taux d'incorporation diminue (140 MJ/m² pour PA6/5SNFs contre 150 pour PA6/1SNFs, et 139 MJ/m² pour PA6/5CNPs contre 154 pour PA6/1CNPs).

1.2.2.2. *Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)*

De même que précédemment, nous comparons les nanocomposites à matrice PA6 à 1% et 5% de taux d'incorporation avec des nanoplaquettes de cloisite (CNPs) et des nanofibres de sépiolite (SNFs) de manière à mettre en évidence les différences d'émission pour des taux d'incorporation différents.

Les émissions en gaz O₂, CO₂ et NO_x suivent des tendances similaires. Ces sont les concentrations de CO et de PN_{x-y} qui présentent des différences que nous allons décrire (Figure IV.31).

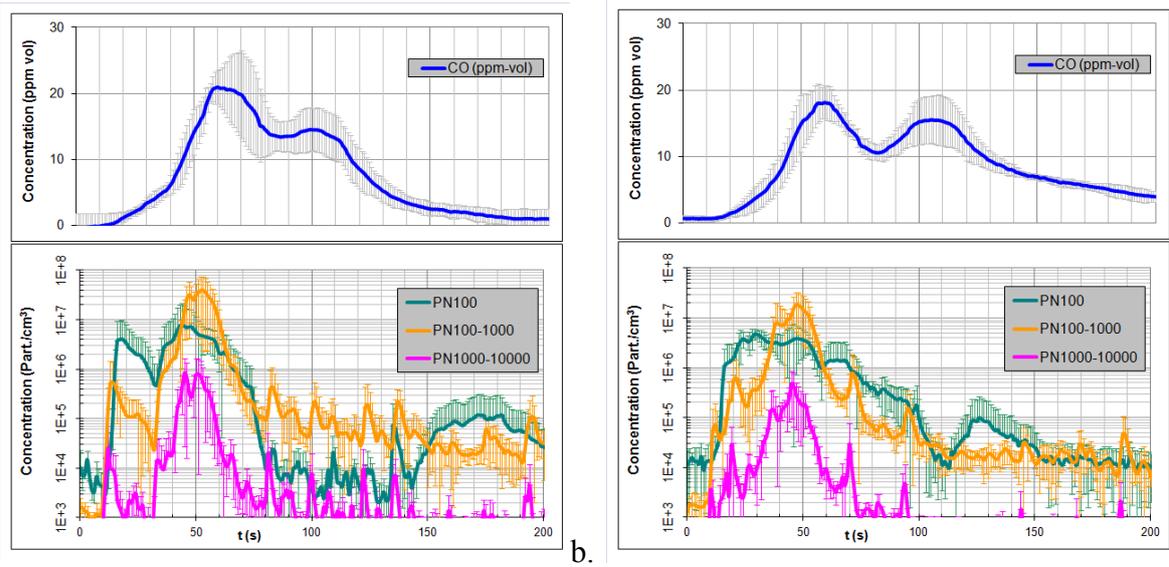


Figure IV.31 : Evolution des concentrations durant l'incinération au four tubulaire
a.PA6/1SNFs et b.PA6/5SNFs

Pour les nano-objets SNFs (Figure IV.31), le second pic de CO du nanocomposite le moins chargé est moins prononcé que celui du nanocomposite le plus chargé (épaulement à 14 ppm à $t = 100$ s pour PA6/1SNFs contre pic à 16 ppm à $t=115$ s pour PA6/5SNFs); et l'émission des particules montre une différence notable sur l'événement particulière secondaire des PN₁₀₀ qui apparaît à partir de 110 s pour PA6/5SNFs contre 140 s PA6/1SNFs.

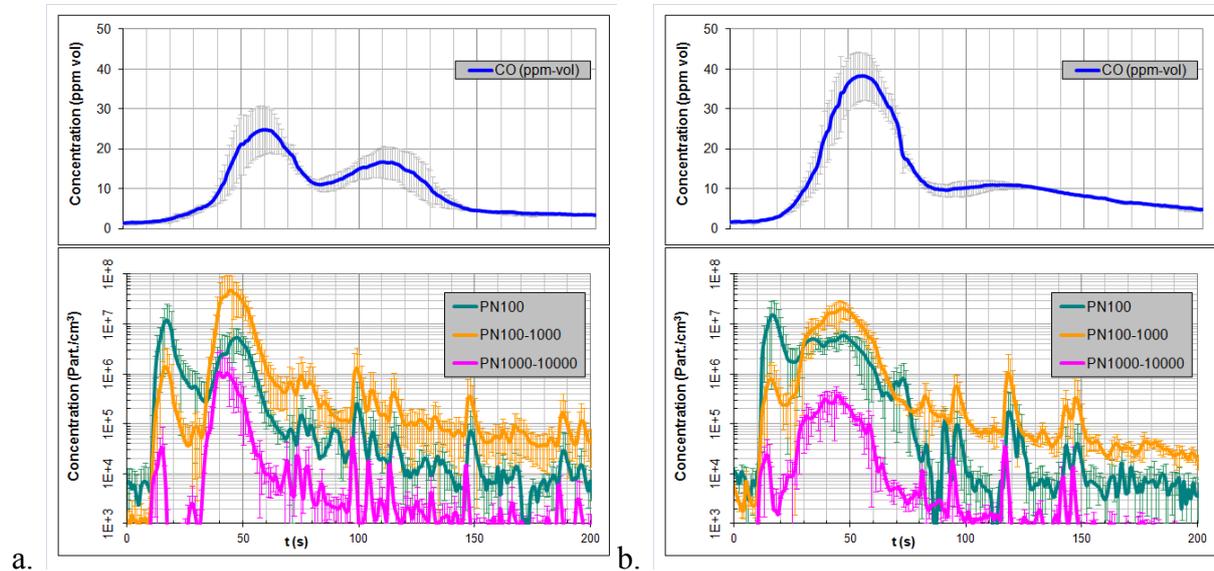


Figure IV.32 : Evolution des concentrations durant l'incinération au four tubulaire
a.PA6/1CNPs et b.PA6/5CNPs

Concernant les nano-objets CNPs (Figure IV.32), l'intensité du premier pic de CO du nanocomposite PA6/5CNPs est plus élevée que l'intensité du premier pic de CO de PA6/1CNPs (40 ppm contre 25 ppm) ; le second pic de CO du nanocomposite le plus chargé est moins prononcé et plus étalé que celui du nanocomposite le moins chargé (second pic à 17 ppm à $t = 115$ s pour PA6/1SNFs contre pic à 10 ppm à partir de $t=95$ s s'étalant jusqu'à la fin de combustion pour PA6/5SNFs) ; et l'émission des particules montre plusieurs événements

particulaires secondaires des PN_x-y qui apparaissent à partir de 95 s pour les deux nanocomposites (3 pour PA6/5CNPs entre 95 et 105 s, entre 115 et 125 s et entre 140 et 155 s ; et 3 pour PA6/1CNPs entre 95 et 120 s, entre 140 et 155 s et entre 180 et 200 s).

Le Tableau IV.9 récapitule les émissions en CO et en particules PN_x-y lors de l'incinération des nanocomposites PA6/SNFs et PA6/CNPs incorporant 1 et 5 % de nano-objets, et met en évidence des différences selon le taux d'incorporation. En effet, les intensités des pics de CO et la présence de seconds événements particuliers montrent que la couche barrière char/nano-argiles qui se forme n'est pas de même efficacité dans chacun des cas. Ceci est en accord avec les observations faites précédemment lors de l'étude de la réaction au feu des nanocomposites qui montre que le nanocomposite PA6/5CNPs développe la couche barrière la plus efficace et que les trois autres nanocomposites développent une couche barrière limitée.

A l'observation du premier pic de CO (40 ppm), pour le cas du PA6/5CNPs, nous considérons qu'une réaction vive se produit dans cette première phase qui correspondrait à la formation de la couche barrière (par migration, ablation, effet catalytique de la surface des nano-objets pour créer le char) ; puis la phase qui suit correspondrait à une décomposition graduelle assez lente de la couche barrière s'accompagnant d'une émission secondaire de CO et de plusieurs événements particuliers secondaires. Le nanocomposite PA6/1CNPs, lui développe une couche barrière limitée et présente donc des émissions différentes.

Tableau IV.9 : Observation des émissions - Incinération four tubulaire - PA6/CNPs et PA6/SNFs

Matériaux	Intensité du 1 ^{er} pic CO (ppm)	Intensité du 2 nd pic CO (ppm)	Nombre de seconds événements particuliers	Développement d'une couche barrière mise en évidence au CC ISO 5660
PA6/5CNPs	40	10 (étalé sur 100 s à partir de t=95 s)	3 (95-105 s, 115-125 s 140-155 s)	Efficace
PA6/1CNPs	25	18 (à partir de t=95s)	3 (95-120 s, 140-155 s et 180-200 s)	Limitée
PA6/5SNFs	20	18 (à partir de t=90 s)	1 (à partir de 110 s)	Limitée
PA6/1SNFs	21	15 (épaulement à partir de t=90 s)	1 (à partir de 140 s)	Limitée

Les nanocomposites PA6/1SNFs et PA6/5SNFs développent tous les deux des couches barrières limitées et leurs émissions sont quasi-similaires avec cependant deux différences : un épaulement au lieu d'un pic bien marqué pour l'émission de CO du PA6/1SNFs et un événement particulaire secondaire assez tardif. Il peut être alors considéré que le passage de 1 à 5% d'incorporation de SNFs ne modifie pas les émissions de manière marquée.

Ainsi, au travers de l'étude du cas PA6/CNPs à 1 et 5% d'incorporation, on peut mettre en évidence que le taux d'incorporation influe significativement sur les émissions et le comportement au feu. Par contre, pour le cas du PA6/SNFs à 1 et 5% d'incorporation, le

changement de taux d'incorporation ne conduit pas à un effet significatif sur les émissions et sur le comportement au feu. Le taux d'incorporation n'est ainsi significativement influent que pour les nano-objets plaquettaires qui peuvent créer un effet barrière plus efficace.

1.2.2.3. Analyse des particules de l'aérosol de combustion et des résidus

Concernant les résidus récupérés à la fin de l'essai d'incinération pour les cas de PA6/CNPs et PA6/SNFs à 1% et 5% d'incorporation, ils sont constitués de nano-objets d'argile de la même manière que pour le cas de PA6/HNTs (voir Figure IV. 8). L'analyse DRX confirme que ces nano-argiles ont subi une modification de leur structure minérale lors de leur séjour dans le four. On parle alors de CNPs* et de SNFs*, comme évoqué précédemment en 1.1.1.3.

Concernant les particules de l'aérosol de combustion des nanocomposites chargés à 1% (PA6/1SNFs et PA6/1CNPs), la quantité de nano-argiles incorporée dans la matrice est trop faible pour permettre d'investiguer la présence des nano-objets dans les fumées comme évoqué précédemment pour le cas des HNTs (en 1.2.1.3). Nous pouvons donc seulement supposer que les nano-objets provenant des nanocomposites à 1% de taux d'incorporation ont le même devenir que ceux provenant des nanocomposites à 5% de taux d'incorporation.

1.2.3. Synthèse sur l'influence du taux d'incorporation

L'étude de l'influence du taux d'incorporation montre que :

- pour le cas des HNTs, le passage de 1 à 5% et de 5 à 10% de taux d'incorporation altère l'effet de couche barrière et se traduit par des émissions différentes de CO et de PN_{x-y} ;
- pour le cas des CNPs, le renforcement de la couche barrière est considérable quand le taux d'incorporation passe de 1 à 5% et les émissions sont alors différentes ;
- pour le cas des SNFs, l'effet du passage de 1 à 5% de taux d'incorporation n'est pas marqué car le comportement au feu des deux nanocomposites PA6/1SNFs et PA6/5SNFs sont identiques et les émissions sont quasi-similaires.

1.3. Conclusion

Le Tableau IV.10 dresse le bilan des constatations précédentes concernant l'influence du taux d'incorporation et l'influence des différents nano-objets incorporés dans la matrice PA6.

Au travers des études de dégradation thermique et de réaction au feu, il a été possible d'interpréter les différences d'émissions (en gaz et en aérosol de combustion) observées lors des essais d'incinération.

Tableau IV.10 : Influence du nano-objet et du taux d'incorporation du nano-objet

Nanocomposites	Taux d'incorporation	Mécanismes	Résidus	Aérosol
PA6 (témoin)	-	-	Aucun	Suies
PA6/HNTs	5%	En 2 temps : Formation puis destruction d'une couche char/nano-argiles	Nano-argiles*	Nano-argiles*/ Suies

	1%	effet altéré de 1 à 5%		
	10%	effet altéré de 5 à 10%		
PA6/SNFs	1%	Idem HNTs (pas de différence notable de 1 à 5%)	Nano-argiles*	Nano-argiles*/Suies
	5%			
PA6/CNPs	1%	Idem HNTs avec couche char/nano-argiles plus efficace. Effet très renforcé de 1 à 5%.	Nano-argiles*	Nano-argiles*/Suies
	5%			
PA6/CNTs	1% (et 30%)	Formation de couche barrière carbonée (constituée de CNTs). Effet catalytique supposé des oxydes métalliques sur la réduction des suies et sur la décomposition de la matrice	Oxydes métalliques Pas de CNTs (CNTs détruits)	Suies Pas de CNTs (CNTs détruits)
PA6/SiO ₂	1%	En deux temps : Formation puis destruction d'une couche char/SiO ₂	Nano-objets de SiO ₂ frittés	Suies/ (SiO ₂ supposé)

Pour un même nano-objet, un taux d'incorporation différent peut impliquer un mécanisme de décomposition et des émissions différentes en gaz et aérosol de combustion. Pour les HNTs, le comportement au feu est altéré de 1 à 5% et de 5 à 10% et les émissions sont donc différentes. Pour les CNPs de 1 à 5%, une nette amélioration de l'efficacité de la couche barrière est constatée et les gaz et aérosols sont émis différemment.

Pour les SNFs, le passage de 1 à 5% ne semble pas induire d'effet significatif.

Pour un même taux d'incorporation, une différence de nature de nano-objet peut impliquer un mécanisme de décomposition et des émissions différentes. Pour la SiO₂, les CNTs, et les HNTs incorporés à 1% dans une matrice PA6, les mêmes tendances d'émission pour HNTs et SiO₂ avec une formation de couche barrière ont été constatées. Les CNTs à la différence des autres charges se dégradent lors de leur exposition à des températures supérieures à 500°C et on retrouve en fin d'essai des oxydes métalliques uniquement. L'incinération des nanocomposites chargés HNTs et SiO₂ produit des résidus dans lesquels on retrouve des particules constitués de HNTs* et de SiO₂ frittée.

Lors de l'incorporation de 5% de nano-argiles HNTs, SNFs et CNPs, le rôle de la morphologie et de l'état dispersion/exfoliation des nano-objets sur l'efficacité de la couche protectrice char/nano-argiles a été mis en évidence. Les HNTs et les SNFs étant des nano-argiles naturelles de nanostructure 2D, la couche charbonnée formée est moins efficace que pour les CNPs qui sont des nano-argiles organomodifiées à nanostructure 1D exfoliées/intercalées pour lesquelles on a mis en évidence la formation de couche barrière efficace à 5% d'incorporation. Ceci implique alors des différences d'émission de CO et de particules d'aérosol de combustion. Ces nano-argiles, en fin d'essai, se répartissent entre les résidus de combustion et l'aérosol de combustion et leur structure minérale est modifiée.

2. Etude de la décomposition thermique et de l'incinération des nanocomposites EVA/58FR et PDMS/27SiO₂

Cette partie présente les comportements en décomposition thermique de deux nanocomposites différents : le PDMS/27SiO₂ à matrice silicone hybride organique/inorganique incorporant 27% de nanosphères de SiO₂ ; et le nanocomposite EVA/58FR à matrice organique incorporant 58% d'un système retardateur de flamme. De manière analogue à ce qui a été réalisé dans le chapitre précédent pour le nanocomposite PA6/5HNTs, nous allons étudier l'incinération des deux nanocomposites et l'influence des paramètres température et oxygénation sur les émissions. L'objectif est de tirer de cette étude des tendances générales et des comportements génériques en proposant des schémas de formation des aérosols de combustion applicables à différents types de nanocomposites.

Dans ce qui suit, dans un premier temps, nous présentons une étude préliminaire de dégradation thermique et de réaction au feu ; dans un second temps, les suivis temporels des concentrations en gaz et en aérosol de combustion pour les essais d'incinération ; puis les analyses différées sur les résidus de combustion et les particules de l'aérosol d'incinération ; et enfin, les interprétations et la discussion.

2.1. Etude de l'incinération du nanocomposite EVA/58FR

Le nanocomposite EVA/58FR est particulier car il contient 58% de charges inorganiques (3% de silice nanométrique SiR200, 5% de montmorillonite organomodifiée nanométrique Nanofil5 (O-MMT) et 50% d'ATH micronique), comme décrit dans le chapitre 2. Ce type de formulation est à même de correspondre à des compositions ignifugées utilisées en câblerie.

2.1.1. Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu

Tout d'abord, intéressons-nous à l'étude de la réaction au feu de l'EVA et du nanocomposite EVA/58FR au CC ISO5660 et au PCFC.

Les débits calorifiques (Figure IV.33 et Figure IV.34) montrent le pouvoir retardant du système FR. Les pHRR mesurés au PCFC et au CC ISO5660 sont considérablement réduits grâce à l'incorporation du système FR (89% de réduction). Le profil de la courbe HRR du nanocomposite tracé au cône calorimètre met en évidence la formation d'une couche barrière symbolisée par l'apparition d'un plateau de débit calorifique dont l'intensité est bien plus faible que le HRR obtenu pour la matrice vierge. La perte de masse très lente du nanocomposite met en évidence l'effet de la couche barrière.

Comme annoncé dans la littérature [Bey01, Bey05, Hul03, Wit12], cette étude de comportement au feu montre clairement l'effet de retard au feu pour le nanocomposite.

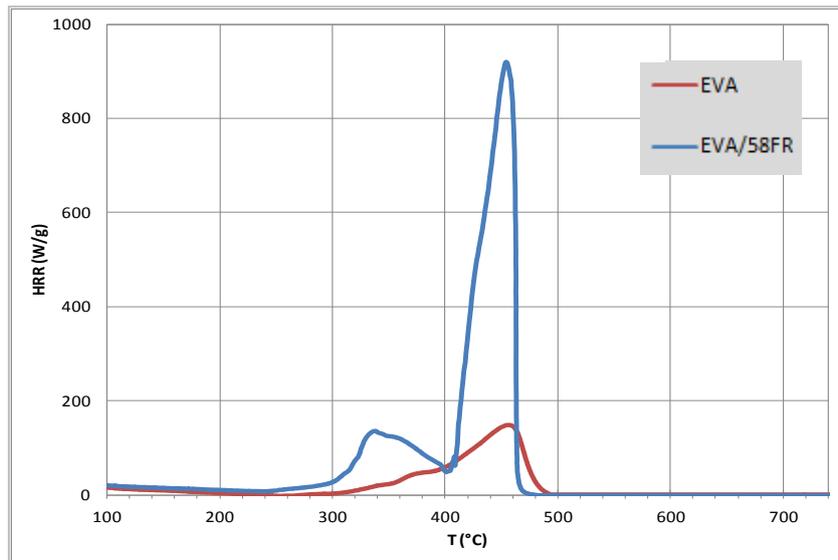


Figure IV.33 : Débit calorifique de l'EVA et du nanocomposite EVA/58FR au PCFC

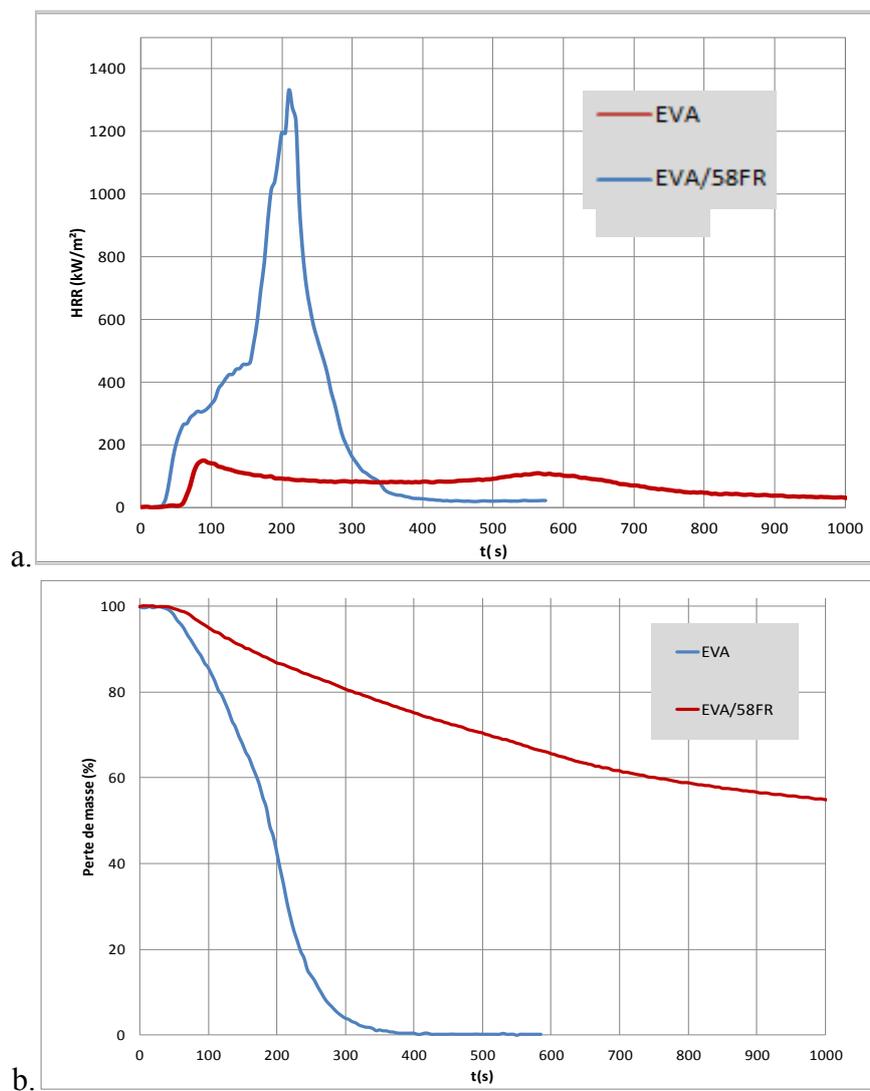


Figure IV.34 : Etude de la réaction au feu de l'EVA et du nanocomposite EVA/58FR au CC ISO5660
a. Débit calorifique et b. Perte de masse

Le graphe Figure IV.35 donne les valeurs pour les principaux paramètres obtenus au cône calorimètre ISO 5660 et au microcalorimètre PCFC. Elles mettent en évidence que le système FR incorporé améliore considérablement la réaction au feu de l'EVA.

Le temps d'ignition pour le nanocomposite EVA/58FR mesuré à l'essai au cône calorimètre (CC ISO 5660) est plus élevé que celui de la matrice seule (le temps d'ignition est de 36 s pour l'EVA contre 60 s pour le nanocomposite EVA/58FR).

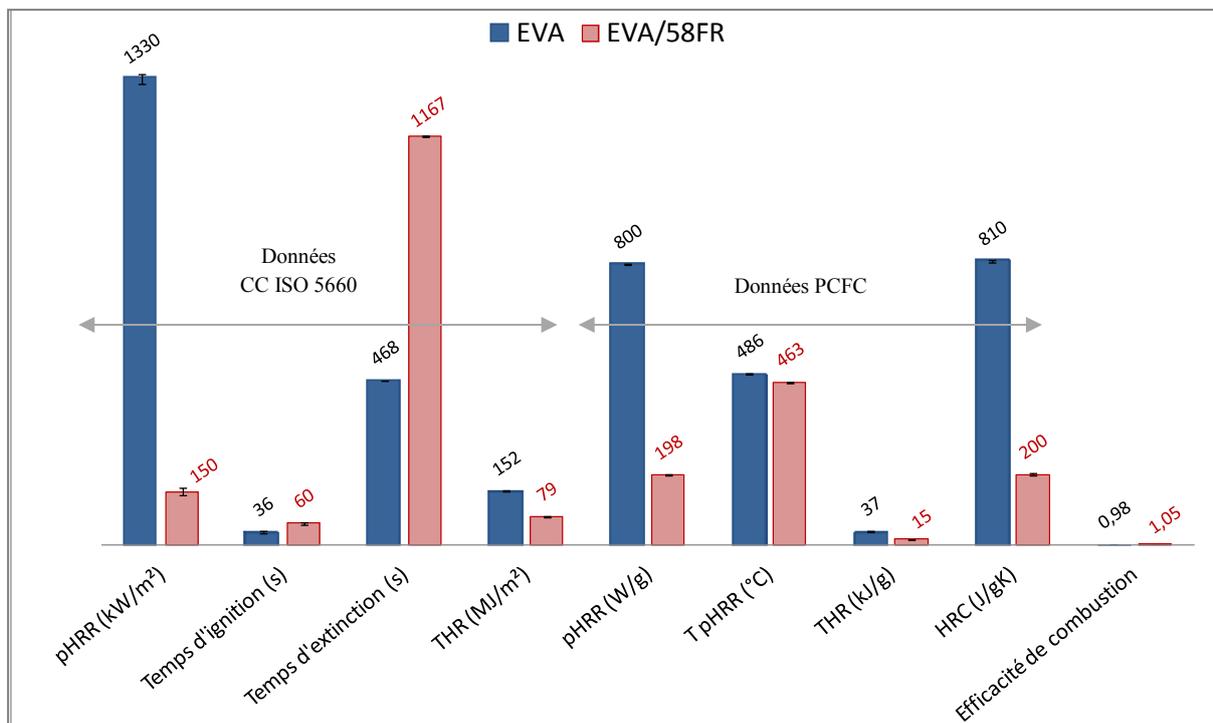
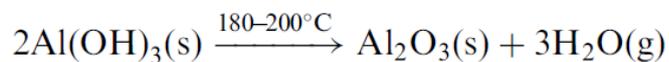


Figure IV.35 : Données de calorimétrie CC ISO 5660 et PCFC – EVA et EVA/58FR

De plus, les pics des débits calorifiques pHRR (peak Heat Rate Release) sont plus bas pour le nanocomposite (150 kW/m² au CC ISO5660 et 198 W/g au PCFC) par rapport à la matrice vierge (1330 kW/m² au CC ISO5660 et 800 W/g au PCFC) soit une réduction de 89% au CC ISO-5660 et de 75% au PCFC. La température correspondant au pHRR (notée T pHRR) est de 486 °C pour l'EVA contre 463 °C pour l'EVA/58FR ce qui signifie que le nanocomposite se décompose avant la matrice vierge. La quantité totale de chaleur dégagée notée THR (Total Heat Release) de l'EVA vierge est supérieure à celle des nanocomposites au PCFC (37 kJ/g pour l'EVA contre 15 kJ/g pour le nanocomposite) et au CC ISO5660 (152 MJ/m² pour l'EVA contre 79 MJ/m² pour le nanocomposite).

Pour décrire l'effet retardant de flamme de l'ensemble {ATH, SiO₂ et O-MMT}, dans la littérature des processus de synergie sont évoqués [Fer05]. L'association d'ATH, de silice et de montmorillonite promeut la formation d'une barrière aux transferts de chaleur et de matière. Les mécanismes spécifiques évoqués sont : viscosité accrue, une libération d'eau importante impliquant une dilution des gaz limitant les transferts de composés volatils, ainsi que la promotion du charbonnement par des effets catalytiques [Lao06, Bey01, Lop12].

L'ATH est connue pour avoir une action endothermique par dilution des gaz combustibles grâce à la libération d'eau de structure. De plus, l'oxyde d'aluminium résultant de la déshydratation (comme mis en évidence dans l'équation V.1) forme une couche superficielle thermo-isolante vis-à-vis d'une dégradation ultérieure du matériau résiduel [Hul03, Wit12].



Équation V.1.

Les ATG en Figure IV.36 mettent en évidence les phénomènes se produisant au sein du matériau pendant sa dégradation. La décomposition de l'EVA se traduit par la perte du groupe pendant libérant de l'acide acétique à partir de 300 °C (correspondant au premier pic HRR visible en Figure IV.33).

On voit que l'ATH perd jusqu'à 34% de masse à partir de 200°C correspondant à la libération de son eau de structure comme illustré par l'équation V.1. Concernant la montmorillonite, elle se décompose en plusieurs étapes. Enfin, la silice ne subit pas de perte de masse significative. L'ATG simulée de l'EVA/58FR réalisée en utilisant une simple loi des mélanges des composants de la formulation suit la même tendance que celle obtenue expérimentalement pour le nanocomposite, avec cependant un décalage. Ceci met donc en évidence qu'il n'y a pas d'interactions considérables entre les processus de décomposition des différents constituants, dans les conditions de dégradation thermique considérées.

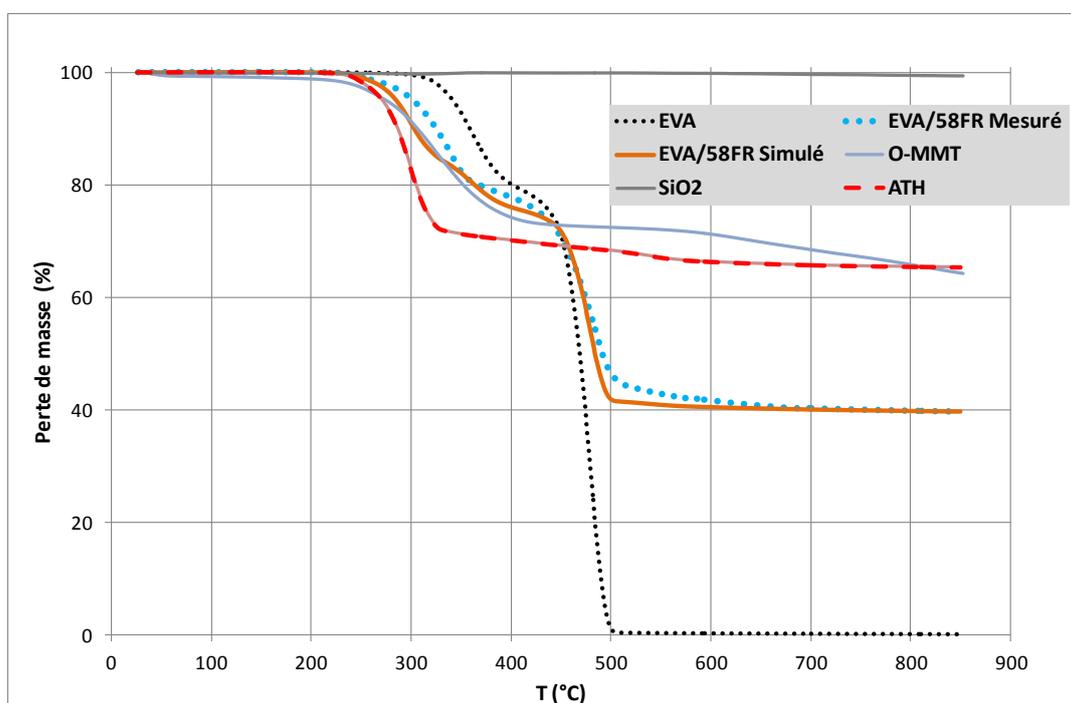


Figure IV.36 : ATG sous N₂ et ATG simulée - EVA/58FR

Ainsi, l'effet combiné des charges du nanocomposite conduit à une dégradation particulière du nanocomposite. A la fin de la dégradation, il ne reste que 40% de la masse initiale du nanocomposite.

2.1.2. Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)

Ci-après sont présentés les résultats liés à l'incinération au four tubulaire et au cône calorimètre pour le nanocomposite EVA/58FR et pour la matrice vierge associée.

La Figure IV. 37 montre les suivis temporels des émissions liées à l'incinération des deux matériaux au four tubulaire.

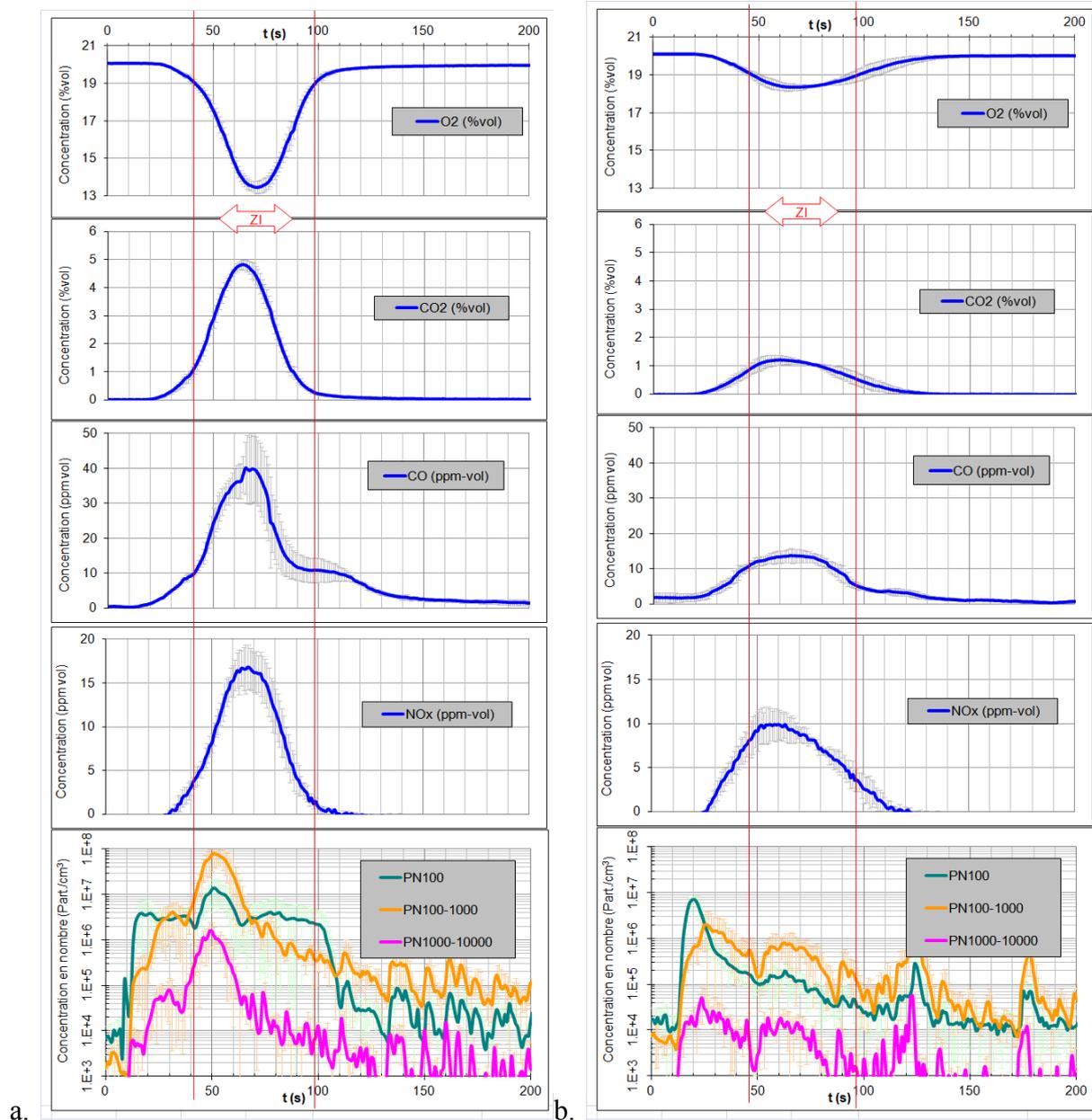


Figure IV. 37 : Evolution des concentrations durant la combustion – Incinération au four tubulaire
a. EVA et b. EVA/58FR

Les observations sont les suivantes :

- une consommation très faible en oxygène pour le nanocomposite relativement à la matrice vierge ;
- une production de gaz CO en deux temps avec un premier pic suivi d'un épaulement pour les deux échantillons ; l'intensité du premier pic CO de l'EVA (40 ppm) est supérieure à celle du premier pic CO de l'EVA/58FR (15 ppm)

- une production de gaz CO₂ légèrement plus élevée pour la matrice vierge (18 ppm) relativement au nanocomposite (10 ppm);
- une production de gaz NO_x similaire mais faible pour les deux matériaux (quelques ppm seulement, du fait que la matrice polymère ne soit pas composée d'azote - contrairement à la matrice PA6- il s'agirait alors de NO_x thermique) ;
- une production de particules globalement moins importante pour le nanocomposite par rapport à la matrice EVA vierge. Pour le nanocomposite, les PN₁₀₀ dominent en début de combustion puis elles diminuent au profit des autres PN_{x-y}. Vers 120 s, un pic de particules est remarquable ce qui correspond à un épaulement dans la production de CO. Ceci témoignerait d'un évènement de combustion secondaire.

Les résultats obtenus au cône calorimètre pour l'EVA/FR (Figure IV. 38.b.) montrent des différences par rapport aux résultats obtenus au four tubulaire (Figure IV. 37.b.). Cependant, pour la matrice vierge EVA, les résultats en Figure IV. 37.a. et en Figure IV. 38.a. ne montrent pas de différences aussi prononcées.

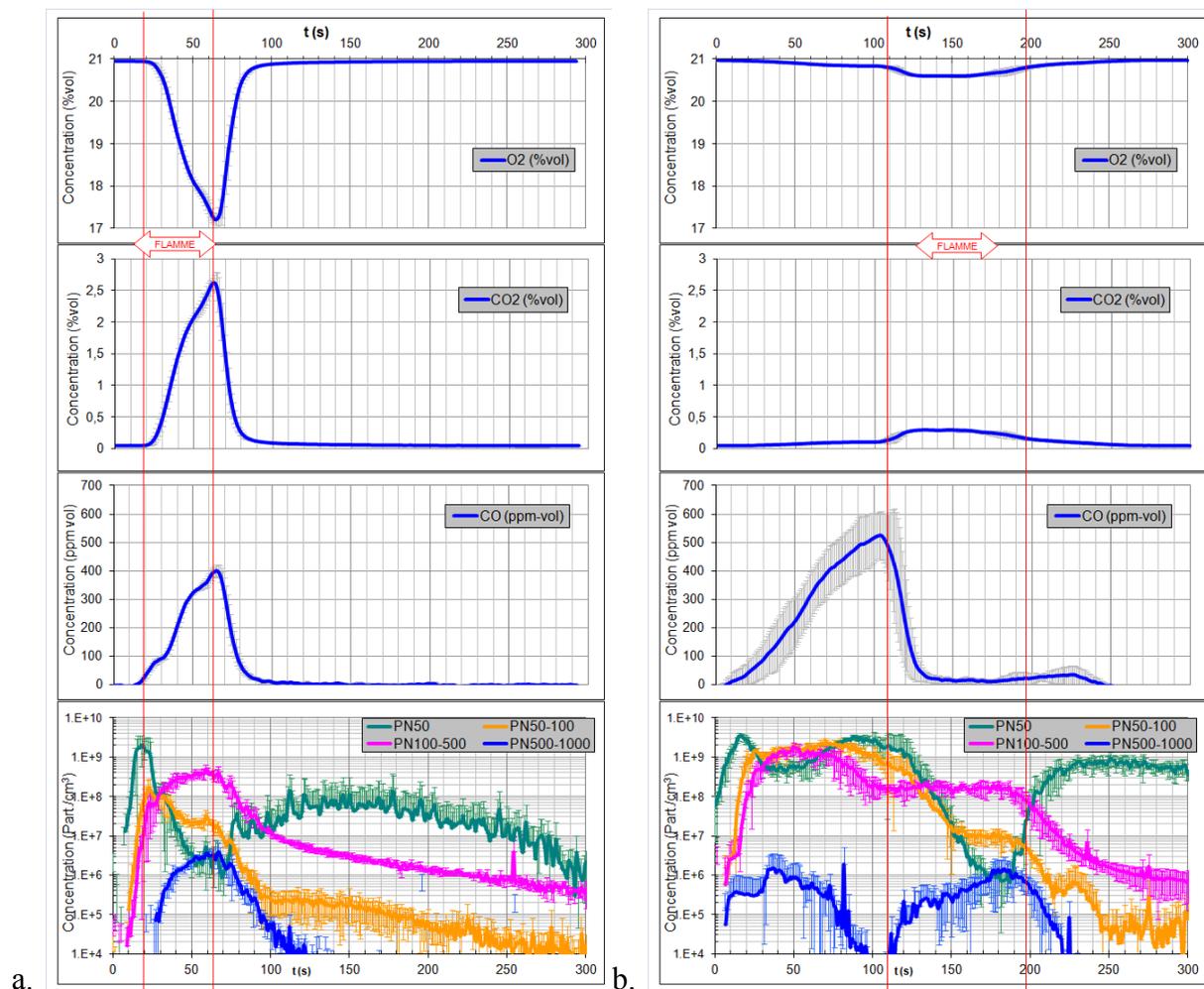


Figure IV. 38 : Evolution des concentrations durant la combustion – Condition « Incinération » au cône calorimètre
a. EVA et b. EVA/58FR

La Figure IV. 38 et la Figure IV. 39 mettent en évidence une production très importante en particules pour le nanocomposite EVA/58FR par rapport à la matrice vierge EVA durant

l'incinération au cône calorimètre. La flamme n'apparaît qu'à partir de 109 s pour le cas du nanocomposite contre 20 s pour la matrice EVA vierge. Pour le nanocomposite EVA/58FR, nous observons un mécanisme en deux temps lors de son incinération au cône calorimètre (Figure IV. 38.b.).

Avant l'ignition, il se produit une combustion incomplète symbolisée par une production importante de CO, pas de production de CO₂ et sans consommation significative d'O₂ avec une très grande production de particules.

Pendant la combustion vive (en présence de flamme), il se produit une combustion complète avec une production de CO₂ et une consommation d'O₂ élevées tandis que le CO est peu produit et que les PN₁₀₀ diminuent au profit des PN₅₀₀₋₁₀₀₀.

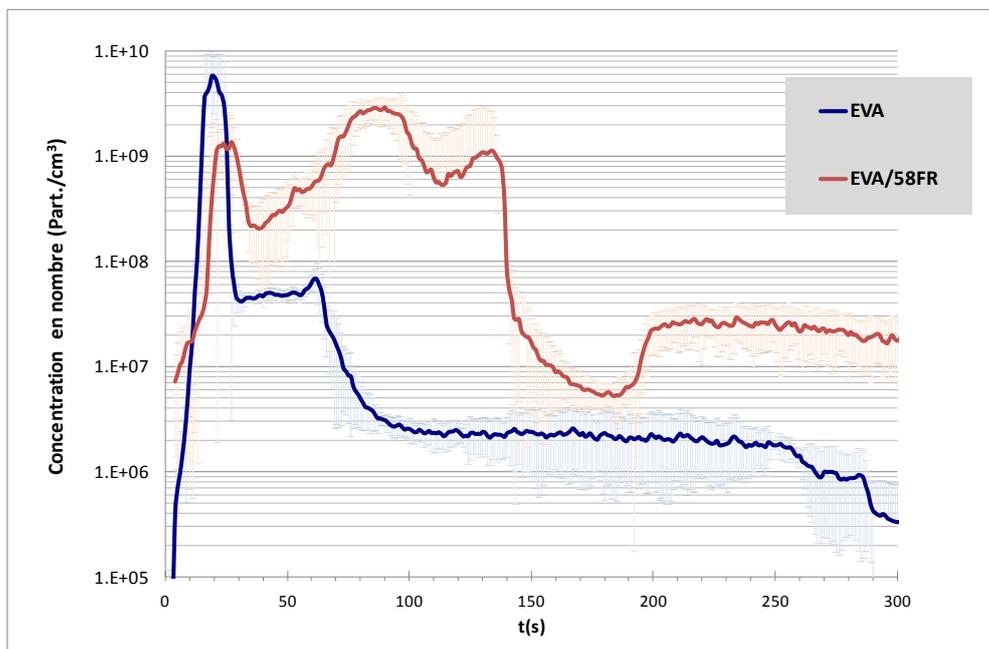


Figure IV. 39 : Evolution des particules totales PN₁₀₀₀ durant la combustion – Condition « Incinération » au cône calorimètre

Il paraît alors pertinent de mettre en comparaison les résultats de suivis temporels obtenus au four tubulaire et au cône calorimètre de manière à comprendre d'où provient cette différence de comportement pendant l'incinération du nanocomposite EVA/58FR entre les deux dispositifs.

Sur la Figure IV. 40, la différence d'émission est bien mise en évidence. Autant pour les suivis temporels des concentrations en CO, CO₂, O₂ que pour les particules, tout sépare les deux cas présentés. L'oxygène est très peu consommé dans le cas de l'essai au cône calorimètre avec un plateau de consommation sur 50 s (seulement 0,3 % d'O₂ consommé de 120 à 170 s). Dans le cas du four tubulaire la consommation d'oxygène atteint un pic de 1,8 % d'O₂ consommé à t=65 s. La production de CO₂ est symétrique de la consommation d'O₂ avec un plateau de production à 0,25 % de t= 120 à 170 s pour l'essai au cône calorimètre et à 2,5 % pour l'essai au four tubulaire à t=65 s. Le CO est émis à 30 ppm vers t=65 s pour l'essai au four tubulaire alors qu'il atteint un pic à 500 ppm à t=100 s suivi d'un autre pic largement moins intense (30 ppm) au-delà de t=200 s. Les PN_{x-y} sont très fluctuantes pour l'essai au

four tubulaire avec plusieurs événements particuliers successifs (de 10 à 50 s, de 50 à 85 s, de 85 à 105 s, de 110 à 135 s, de 170 à 190 s et de 210 à 230 s). Pour l'essai au cône calorimètre, on compte un événement particulière principal très intense tout au long de la combustion. Les PN_{100} atteignent jusqu'à $9 \cdot 10^9$ Part./ cm^3 et le $PN_{100-1000}$ jusqu'à $1 \cdot 10^9$ Part./ cm^3 . Notons par ailleurs que les PN_{100} ré-augmentent à $t=190$ s et passent de $1 \cdot 10^7$ à $1 \cdot 10^9$ Part./ cm^3 .

Dans le four tubulaire, la totalité du volume de l'échantillon est exposé à $850 \text{ }^\circ\text{C}$ alors que dans le cône calorimètre, seule une surface est exposée au flux thermique. Cette différence de configuration de la chambre de combustion permet d'expliquer que l'effet barrière est plus visible au sein du cône calorimètre car la couche barrière se forme préférentiellement sur la surface exposée faisant ainsi efficacement écran au flux thermique et induisant ainsi un gradient de température au sein du matériau. La seconde phase de combustion identifiée lors de l'essai d'incinération au cône calorimètre correspondrait à la combustion du matériau résiduel lorsque la couche protectrice a été dégradée/fissurée.

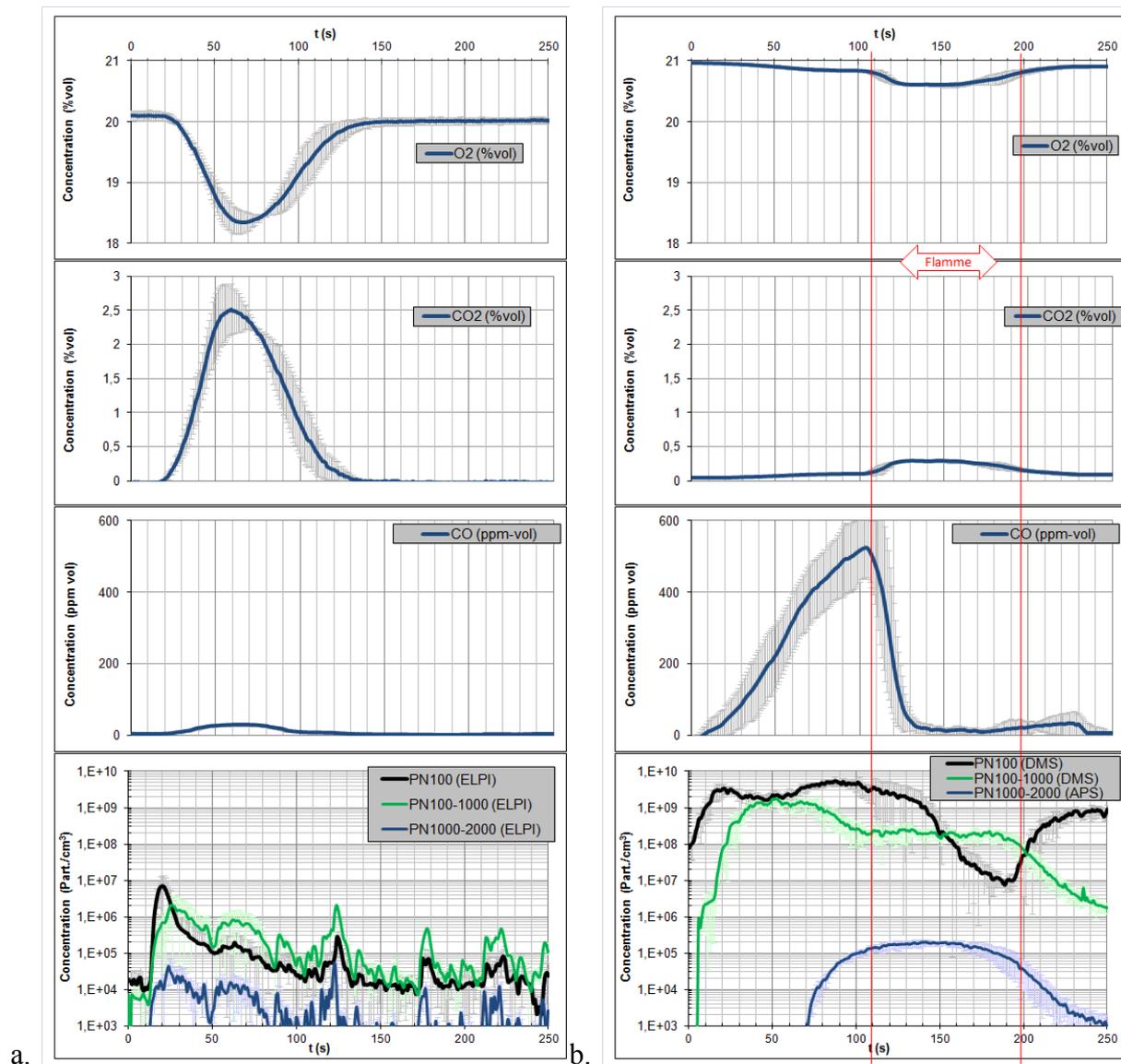


Figure IV. 40 : Evolution des concentrations durant l'incinération de l'EVA/58FR

a. Four tubulaire et b. Cône calorimètre

2.1.3. Analyses des résidus et de l'aérosol de combustion

Les résidus de combustion récupérés en fin d'essais d'incinération ainsi que les particules de l'aérosol de combustion recueillis pendant l'essai sont analysés dans le but de déterminer le devenir du système FR lors de l'incinération du nanocomposite EVA/58FR (au four tubulaire et au cône calorimètre).

Les résidus se présentent sous forme de structure cohésive dont la surface est fissurée (comme illustré sur la Figure IV. 41). L'essai d'incinération au cône calorimètre conduit à un résidu représentant 42% (+/-1) du matériau alors que pour l'essai au four tubulaire, le résidu représente 40% (+/-1) du matériau initial. Les résidus ainsi obtenus correspondent à la partie inorganique du nanocomposite pour le four tubulaire alors que dans l'essai au cône calorimètre ces résidus semblent comprendre un mélange char/FR comme montré par la micro-analyse X effectuée au MEB (Figure IV. 41 et Figure IV. 42).

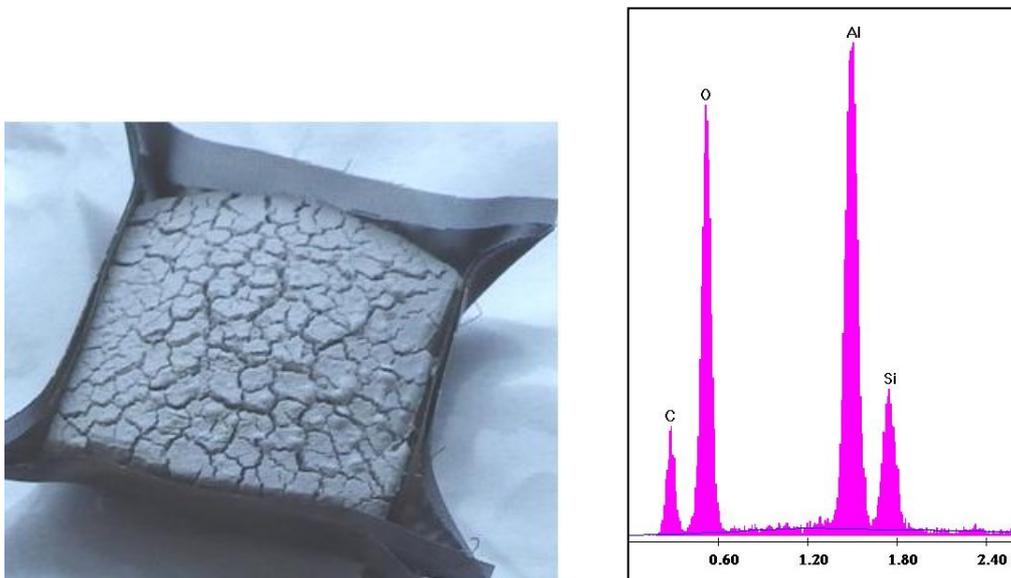


Figure IV. 41 : Photographies des résidus de combustion – Incinération de EVA/58FR (Résidus du cône calorimètre)

Sur les clichés MEB (Figure IV. 42), nous observons des objets microniques et nanométriques qui correspondent, d'après la micro-analyse X, à l'ATH déshydratée (soit de l'alumine Al et O) et à des nanosphères de silice (Si et O) et des nanofeuillets de montmorillonite (Al, Si et O). Des traces de carbone sont détectées dans les résidus provenant des essais au cône calorimètre contrairement au cas des essais au four tubulaire. Ceci confirme la formation d'une structure majoritairement inorganique et partiellement charbonnée pour les essais au cône calorimètre.

La matrice vierge EVA ne produit pas de résidus de combustion.

Concernant l'aérosol d'incinération de l'EVA/58FR, il n'a pas été détecté de constituant du système FR. Le résidu étant cohésif, il aurait moins tendance à laisser le flux d'air emporter les particules inorganiques qui le constituent, ainsi, dans l'aérosol de combustion, il n'a pas

été possible de mettre en évidence la présence d'objets du système FR. L'aérosol de combustion est uniquement constitué de suies.

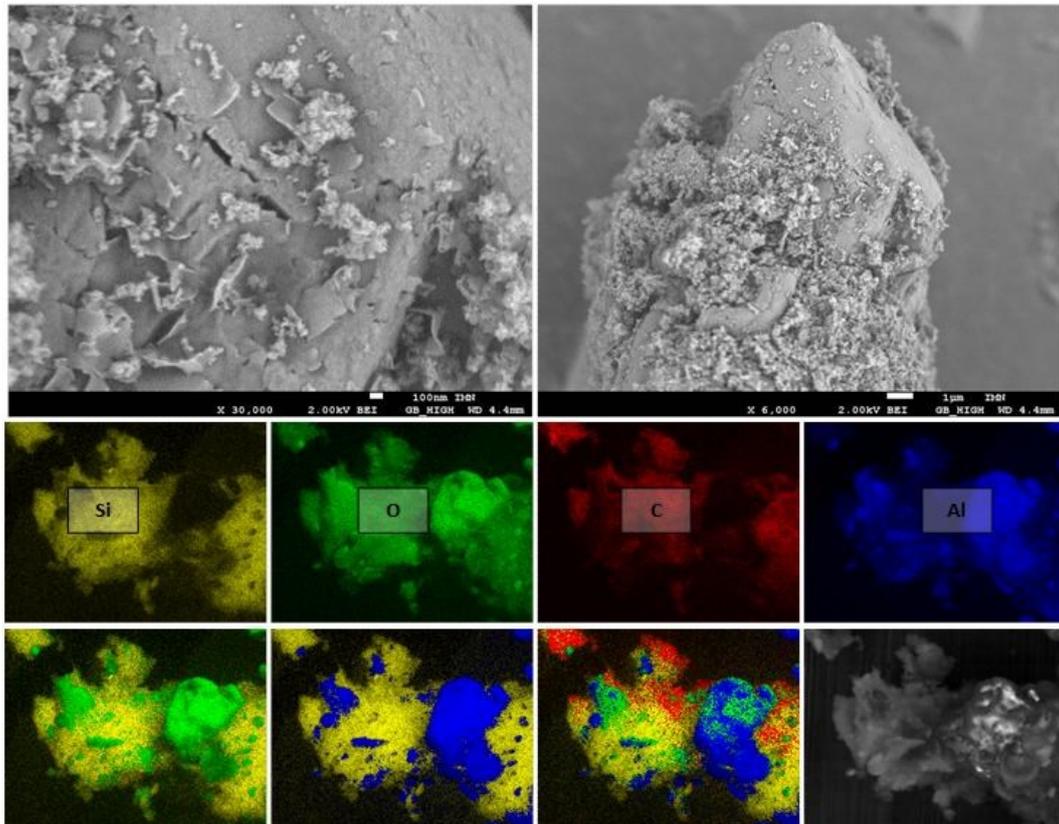


Figure IV. 42 : Clichés MEB et micro-analyse X des résidus de combustion – Incinération de EVA/58FR au cône calorimètre

2.1.4. Discussion

L'étude de la réaction au feu et de la dégradation thermique de l'EVA/58FR met en évidence la formation d'une couche barrière qui est également observée grâce aux suivis des émissions gazeuses et particulaires lors des essais d'incinération au four tubulaire et au cône calorimètre. Cependant, des différences importantes entre les émissions générées par ces deux dispositifs expérimentaux ont été constatées.

L'étude de ce nanocomposite est particulière car elle met en avant un comportement spécifique d'un polymère contenant un très haut taux d'incorporation d'un système retardateur de flammes comportant de l'ATH micronique et des nano-objets qui impliquent une synergie.

On peut penser que lors de l'incinération au four tubulaire, tout l'EVA est très rapidement dégradé alors qu'au cône calorimètre, l'effet barrière décale fortement cette dégradation mais au détriment d'une émission importante de suies. Le four tubulaire semble effectivement plus représentatif à condition que la mise en température soit instantanée.

Les conclusions sur l'incinération qu'il est préférable de considérer pour ce cas sont celles liées à l'incinération au four tubulaire car il est plus adapté pour la simulation de l'incinération du nanocomposite EVA/58FR.

Ainsi, on peut dire que grâce à la synergie de l'ATH avec les autres nano-objets, la couche barrière très cohésive développée lors de l'incinération limite les émissions particulaires et retient les nano-objets au sein du résidu.

2.2. Etude de l'incinération du nanocomposite PDMS/27SiO₂

De même que précédemment, nous allons nous intéresser ci-dessous au cas de l'incinération du nanocomposite PDMS/27SiO₂ en présentant les résultats liés au four tubulaire et au cône calorimètre (nous rappelons que pour ce nanocomposite, nous n'avons pas testé d'échantillon témoin associé).

2.2.1. Etude préliminaire de la dégradation thermique et de la réaction au feu

Dans un premier temps, l'échantillon est étudié en ATG sous azote à 100°C/min (Figure IV.43).

La dégradation du PDMS/27SiO₂ se fait en une seule étape et débute un peu avant 400 °C. La perte de masse finale observée à l'ATG (Figure IV.43) est de 32%. Le résidu représente donc 68 % de la masse initiale du matériau.

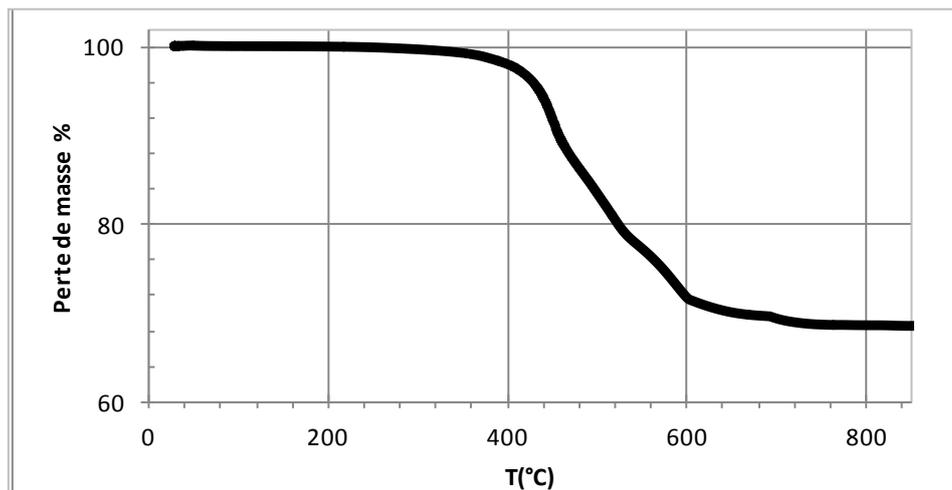


Figure IV.43 : ATG sur PDMS/27SiO₂, 100°C/min, N₂

2.2.2. Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)

Les suivis des concentrations en gaz et en aérosol de combustion durant l'incinération du PDMS/27SiO₂ sont présentés et comparés pour les deux dispositifs expérimentaux, ci-après (Figure IV. 44).

Les mêmes tendances d'émission sont observées pour les deux essais d'incinération du nanocomposite au cône calorimètre et au four tubulaire. Au cours des 20 premières secondes de l'essai, les premiers dégagements de particules et de gaz sont dus à l'élévation de température et aux premières dégradations. Ensuite (entre 20 et 150 s à peu près), la production faible de CO (moins de 10 ppm) et élevée de CO₂ (0,45 % au cône calorimètre et 1% au four tubulaire) et la consommation d'O₂ (pic de consommation à 0,8% au cône calorimètre et 1,8% au four tubulaire) témoignent d'une combustion complète. Durant cette phase, une couche protectrice se forme (observation visuelle) et l'émission des particules est

importante (pic de $PN_{100-1000}$ à 10^8 Part./ cm^3 au four tubulaire et 7.10^9 Part./ cm^3 pour les PN_{100} au cône calorimètre). Enfin, sur les 100 dernières secondes (entre 150 et 250 s), on constate une production plus élevée de CO (90 ppm au cône calorimètre et 10 ppm au four tubulaire), pas de production de CO_2 ni de consommation d' O_2 qui sont révélateurs d'une combustion incomplète. Sur cette dernière phase, la couche protectrice est en place et fait barrière aux transferts de matière.

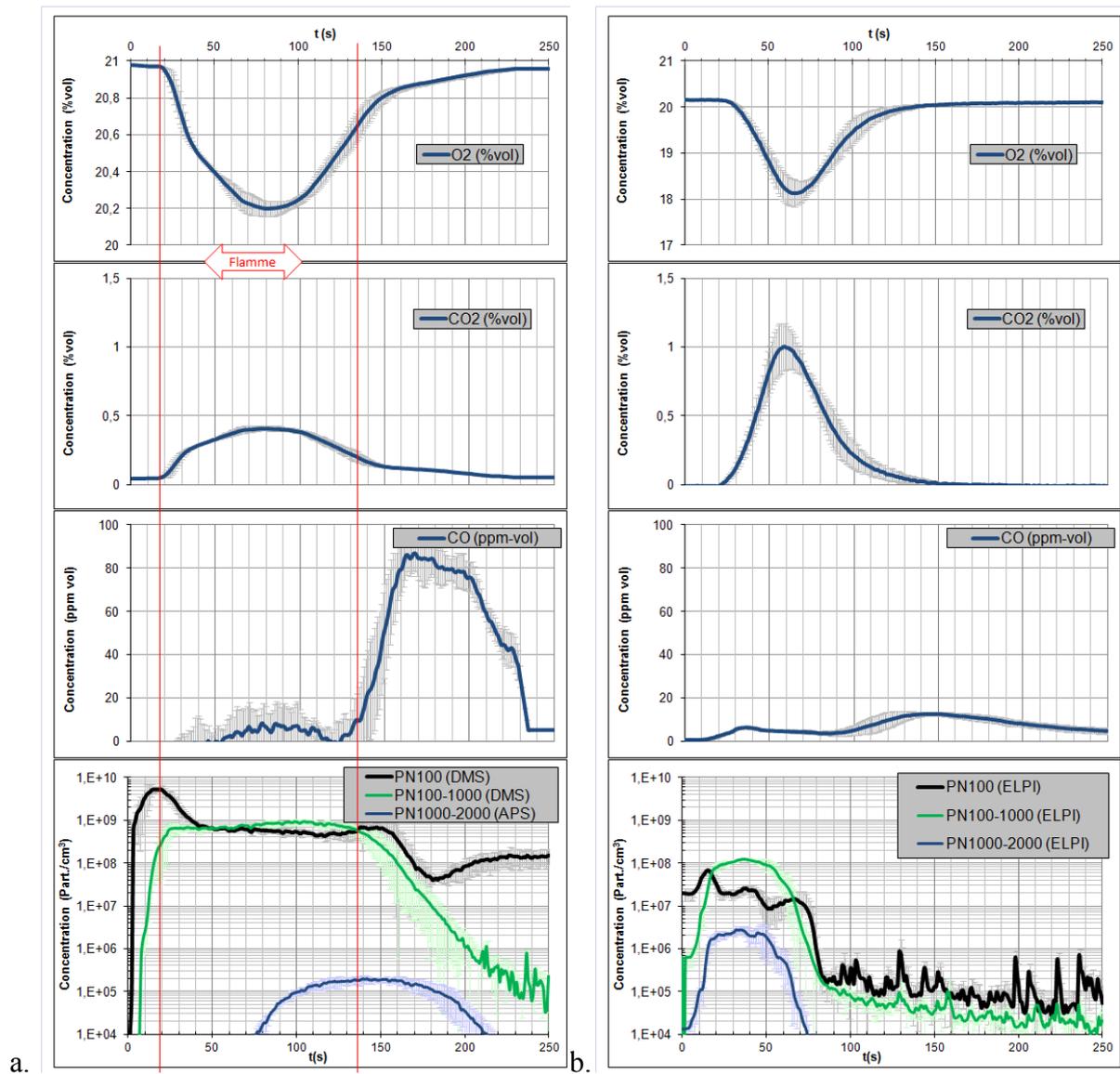


Figure IV. 44 : Evolution des concentrations durant l'incinération du silicone PDMS/27SiO₂
a. Cône calorimètre et b. Four tubulaire

2.2.3. Analyses des résidus et des aérosols de combustion

Pour les deux essais, les résidus de combustion ont été récupérés et les particules de l'aérosol de combustion ont été recueillies pour réaliser des analyses différées.

Les particules de l'aérosol de combustion recueillies sur grilles MET se présentent toutes sous forme d'agrégats/agglomérats. L'analyse des images a montré trois tailles de particules primaires : 15 nm pour les plus petites, environ 50 nm pour les intermédiaires et $D > 100$ nm pour les plus grosses (Figure IV. 45 et Figure IV. 46).

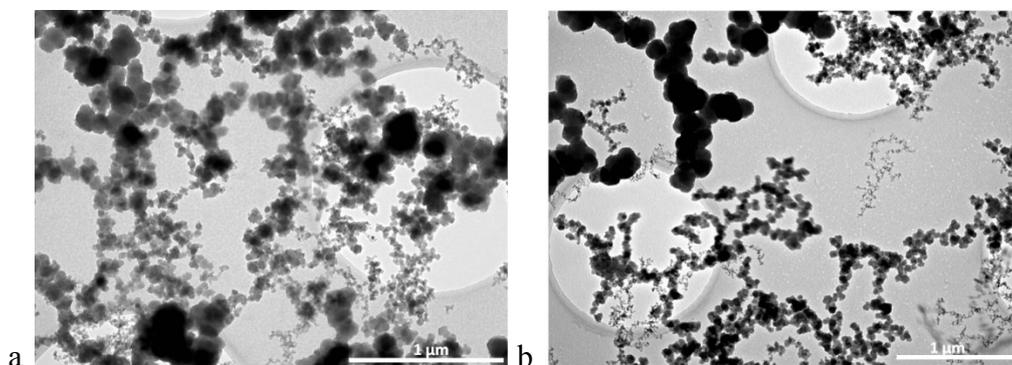


Figure IV. 45 : Particules de l'aérosol de combustion durant l'incinération du PDMS/27SiO₂
a. Cône calorimètre et b. Four tubulaire

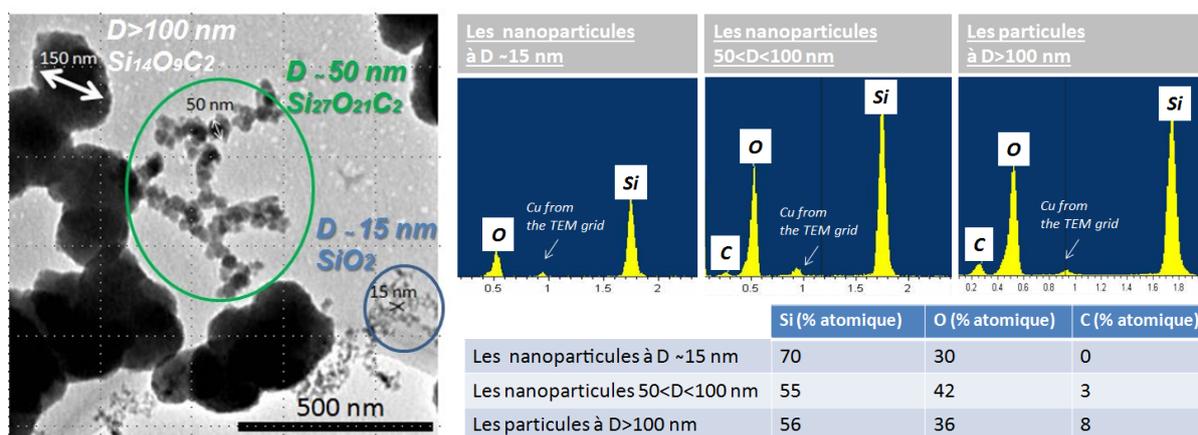


Figure IV. 46 : Particules de l'aérosol de combustion durant l'incinération du PDMS/27SiO₂
Mise en évidence de trois tailles de particules primaires constituées de Si, O et C

Selon la micro-analyse X (Figure IV. 46), les particules de l'aérosol de combustion sont constituées de Si, O et C. L'analyse étant semi-quantitative, ces valeurs sont à considérer avec précaution. Cependant, la contribution en carbone de ces particules n'est pas identique et on note que plus les particules sont grosses, plus la contribution en carbone est grande. Les particules primaires les plus petites seraient de la silice, les particules primaires intermédiaires et les plus grosses seraient des oxycarbures de silicium SixOyCz.

Deux études de Camino *et al.* [Cam02, Cam01] ont montré que la matrice silicone pouvait émettre des oxycarbures de silicium (notés SixOyCz) en se décomposant avec une vitesse de chauffe élevée. En effet, il a été montré que les liaisons Si-C et Si-O pouvaient se recombinaison pour former des composés SixOyCz [Cam02, Rad99, Pan99, Bru01] appelés oxycarbures de silicium.

L'analyse des résidus a montré qu'ils sont amorphes et qu'ils sont composés d'agrégats. On retrouve, comme dans les aérosols, les trois mêmes tailles de particules primaires (~15nm, entre 50 et 100 nm et >100 nm), que l'essai soit réalisé au four tubulaire ou au cône

calorimètre. La micro-analyse X révèle la présence à la fois de nano-silice et d'oxycarbures de silicium (voir Figure IV. 47).

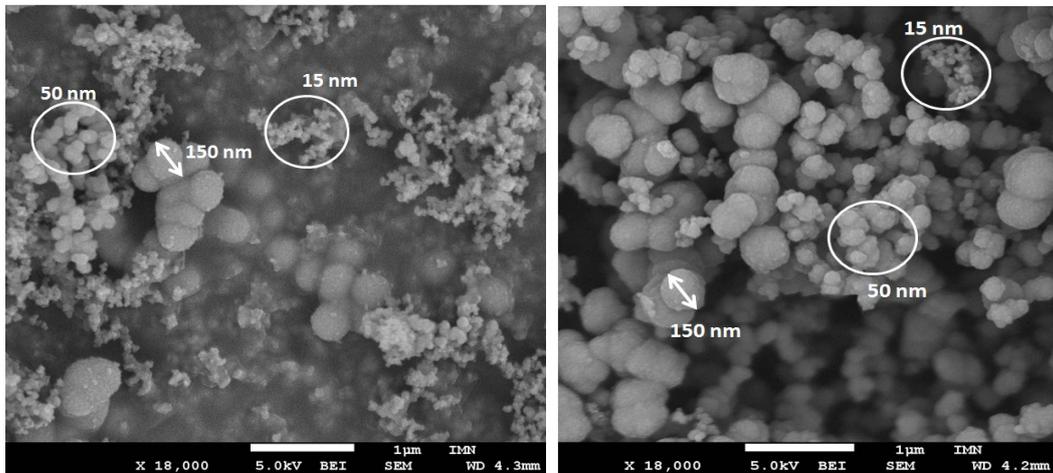


Figure IV. 47 : Résidus de combustion – Incinération du nanocomposite PDMS/27SiO₂
a. Cône calorimètre et b. Four tubulaire



Figure IV. 48 : Résidus de combustion – Incinération du nanocomposite PDMS/27SiO₂ au cône calorimètre
Photographie du résidu expansé (meringue blanche)

L'apparence des résidus est la même pour les deux essais : on obtient à la fin de la combustion un résidu blanc expansé qu'on peut décrire comme une « meringue » (Figure IV. 48). Le nanocomposite silicone a donc « gonflé » dans la direction de la flamme. Ainsi, on peut qualifier ce matériau d'« intumescent ». Les masses de résidus récupérés varient entre : 70 et 68 % de la masse initiale de l'échantillon pour les deux essais. Ceci est cohérent avec les observations en ATG.

Une analyse IRTF a été réalisée sur les résidus d'incinération (Figure IV.49). Elle révèle la présence de deux bandes à 813 et 1033 cm⁻¹ qui correspondent respectivement aux liaisons Si-O-C et Si-O-Si.

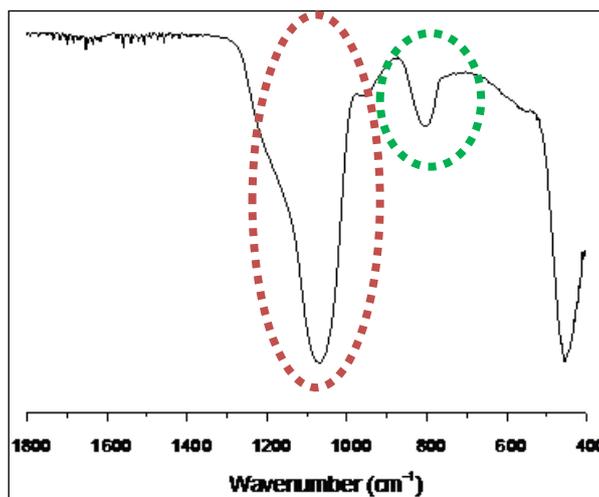


Figure IV.49: Spectres IRTF des résidus d'incinération du PDMS/27SiO₂
 (Liaison Si-O-Si : 1033 cm⁻¹; liaison Si-O-C : 813 cm⁻¹)

La micro-analyse X et la spectroscopie FTIR mènent donc aux mêmes conclusions concernant la présence de silice et d'oxycarbure de silicium dans les résidus.

2.2.4. Discussion

Le PDMS/27SiO₂ a un comportement « intumescent ». On peut le voir gonfler pendant sa dégradation thermique et les suivis temporels des gaz et aérosol de combustion (four tubulaire et cône calorimètre) présentés témoignent de la formation d'une couche protectrice qui se forme progressivement au cours d'une combustion complète, et une fois formée elle fait barrière aux échanges de matière et de chaleur au cours d'une combustion incomplète. Ceci est cohérent avec plusieurs études de la bibliographie qui mettent en évidence l'effet barrière de la silice [Ham09, Kash03]. En effet, Kashiwagi *et al.* ont montré que la silice a cette capacité de s'accumuler à la surface du matériau (du PMMA dans leur cas) et de constituer une couche isolante qui fait barrière efficacement contre les transferts de chaleur et de matière [Kas03].

Hamdani *et al.* [Ham09] rapportent que, lors de leur décomposition thermique, les silicones émettent des produits tels que : CH₄, SiO₂, H₂O, CO, CO₂ et des composés cycliques volatils dans la phase gazeuse. Camino *et al.* [Cam01, Cam02] ont mis en évidence que pour des vitesses importantes de montée en température (plusieurs dizaines de degré par minute), le silicone peut produire des oxycarbures de silicium. Nous nous sommes intéressés aux distributions granulométriques et aux morphologies de ces produits de décomposition des silicones qui n'ont jamais été étudiées dans la littérature.

Les résidus et les aérosols provenant de l'incinération du PDMS/27SiO₂ sont constitués d'agrégats de particules avec trois tailles de particules primaires observées (~15nm, entre 50 et 100 nm et >100 nm) composés de Si, O et C. Les particules intermédiaires (50<D<100 nm) et les plus grosses (D>100 nm) semblent être des oxycarbures de silicium. Le devenir des nano-objets ainsi observé est cohérent avec celui observé lors du projet Nanofluegas [LeB14] sur un déchet de silicone.

Il est pertinent de déterminer l'origine de ces agrégats de particules. Les particules de taille intermédiaire et les particules les plus grossières pourraient provenir de la décomposition thermique de la matrice PDMS étant donné leur composition en carbone. Quant aux particules primaires les plus petites qui semblent être de la silice SiO_2 , elles pourraient correspondre à la fois à des particules de décomposition thermique (le PDMS produit de la silice lors de sa décomposition) et à des nano-objets de silice initialement incorporés dans le nanocomposite dont la taille annoncée par le fournisseur est environ de 15 nm (diamètre moyen des particules primaires de silice A200 incorporées : 12 nm).

Cependant, pour confirmer ces hypothèses, nous avons testé un échantillon de PDMS vierge pour analyser les particules de l'aérosol de combustion et les résidus de combustion générés lors de son incinération. La Figure IV.50 montre que les aérosols provenant de l'incinération du PDMS vierge sont constitués d'agrégats de particules avec trois tailles de particules primaires observées (~15 nm, entre 50 et 100 nm et >100 nm). Les résidus quant à eux sont constitués d'agrégats de particules avec deux tailles de particules primaires observées (entre 50 et 100 nm et >100 nm).

Ainsi, la silice retrouvée dans l'aérosol de combustion du nanocomposite PDMS/27SiO₂ proviendrait bien à la fois de la nano-silice initialement incorporée dans le nanocomposite et à la fois de la décomposition thermique du PDMS et il est donc difficile de distinguer ces deux nano-silices.

La silice retrouvée dans le résidu de combustion du nanocomposite PDMS/27SiO₂ proviendrait quant à elle de la nano-silice initialement incorporée car seul le résidu de nanocomposite comporte les particules de silice les plus petites (~15 nm).

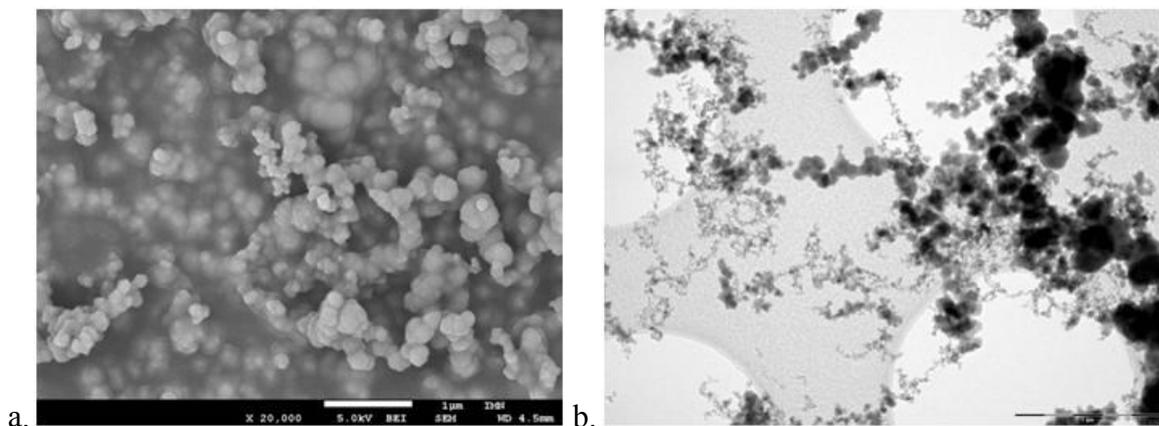


Figure IV.50: Particules provenant de l'incinération du PDMS vierge

a. Observation MEB – Résidus de combustion

b. Observation MET : Particules de l'aérosol de combustion

Cette étude de l'incinération du nanocomposite PDMS/27SiO₂ nous permet de conclure que :

- de la nano-silice est retrouvée dans les aérosols : elle proviendrait soit de la nano-silice initialement incorporée dans le PDMS soit de la décomposition de la matrice silicone ;
- de la nano-silice est retrouvée dans les résidus : elle proviendrait de la nano-silice initialement incorporée dans le PDMS ;
- des agrégats d'oxycarbures de silicium $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ qui proviendraient de la décomposition thermique de la matrice silicone sont générés dans les aérosols et dans

les résidus : la taille des particules primaires de ces agrégats varie de $D \sim 50$ nm à $D > 100$ nm.

2.3. Influence de la température et de la sous-oxygénation lors de la décomposition des nanocomposites PDMS/27SiO₂ et EVA/58FR

Dans le chapitre précédent, l'influence de la température (condition « incendie ») et de l'oxygenation (condition « sous-oxygenation ») a été étudiée pour le nanocomposite PA6/5HNTs. De même dans cette partie, nous allons étudier l'influence de ces deux paramètres pour les deux nanocomposites PDMS/27SiO₂ et EVA/58FR. Rappelons que dans le cas « incinération », l'air est composé de 21 % d'oxygène contre seulement 15 % pour le cas « sous-oxygenation » (avec un même flux thermique de 75 kW/m², soit 850 °C). Pour le cas des essais en condition « incendie », la température avoisine les 700 °C (correspondant à un flux thermique de 50 kW/m²) avec 21 % d'O₂.

2.3.1. Suivis temporels des concentrations (gaz et aérosol de combustion)

Nous nous intéressons à l'évolution des concentrations en gaz et aérosols de combustion pour les deux nanocomposites sous deux conditions « sous-oxygenation » et « incendie ».

2.3.1.1. Nanocomposite EVA/58FR

Les conditions « incendie » et « sous-oxygenation » pour le nanocomposite EVA/58FR (Figure IV. 51) présentent des suivis temporels voisins. Les émissions particulaires élevées ($> 10^8$ Part./cm³) et dominées par les PN₅₀ tout au long de la combustion. Les PN₅₀₀₋₁₀₀₀ sont les moins nombreuses et elles ne sont présentes que sur un court temps en début de combustion pour la condition « sous-oxygenation » et à partir de $t=50$ s pour la condition « incendie ». En fin d'essai, les PN₅₀ ré-augmentent (à $t=270$ s pour condition « incendie » et à $t=220$ s pour la condition « sous-oxygenation »).

Aucune flamme n'est observée en condition « incendie » pour le cas de l'EVA/58FR alors qu'une flamme est observée de $t=186$ s à $t=210$ s pour la condition « sous oxygenation ».

Quant aux gaz de combustion CO et CO₂, l'intensité des émissions est voisine pour les deux conditions (environ 0,1 % de CO₂ et environ 400 ppm de CO). Cependant, Pour la condition « sous-oxygenation », nous observons un pic de production de CO₂ correspondant à la consommation maximale d'O₂, à la présence de la flamme et à la chute de production de CO. Ceci marque le passage d'une combustion incomplète à une combustion complète.

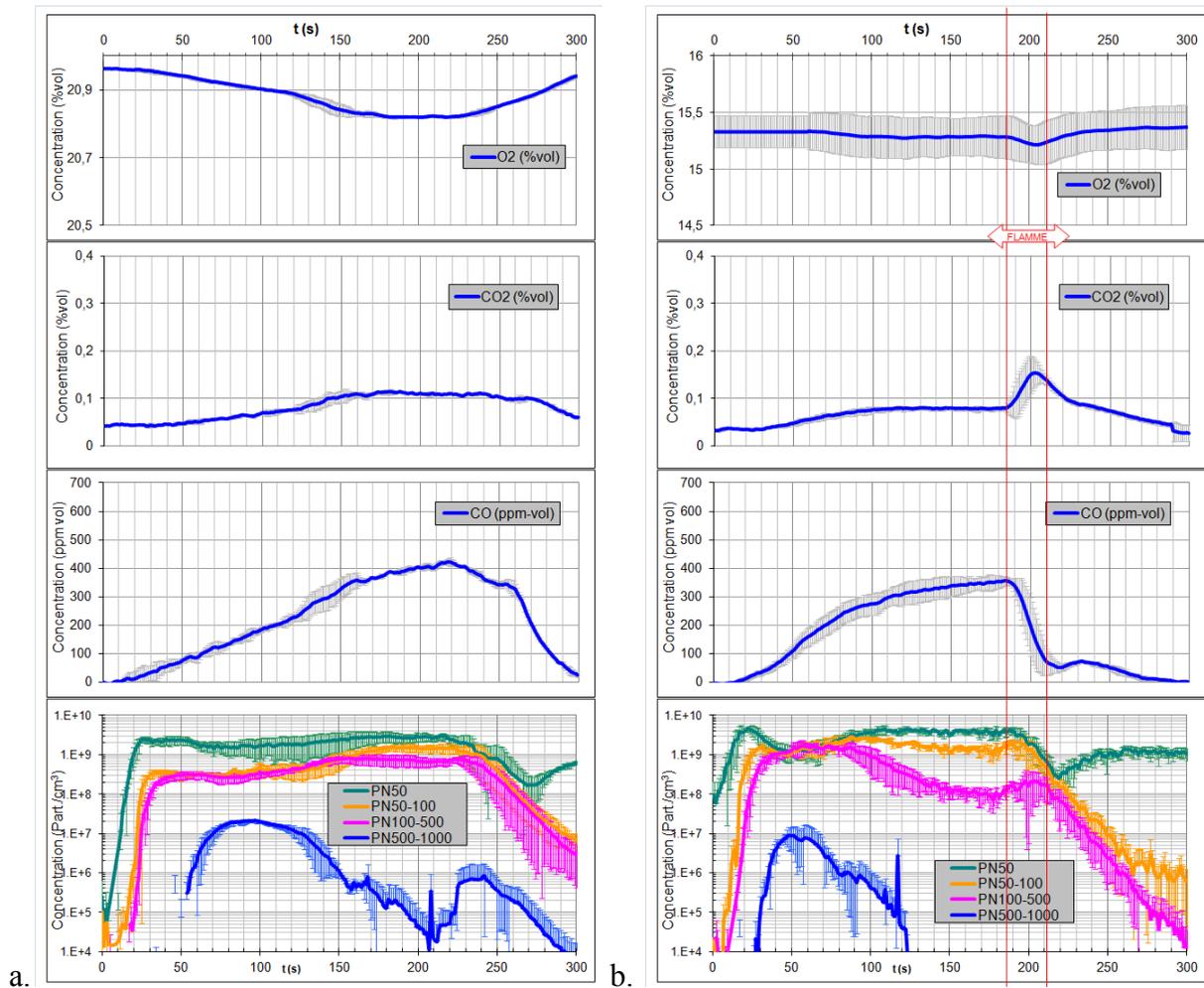


Figure IV. 51 : Evolution des concentrations durant la combustion du nanocomposite EVA/58FR – Cône calorimètre
a. Incendie et b. Sous-oxygénation

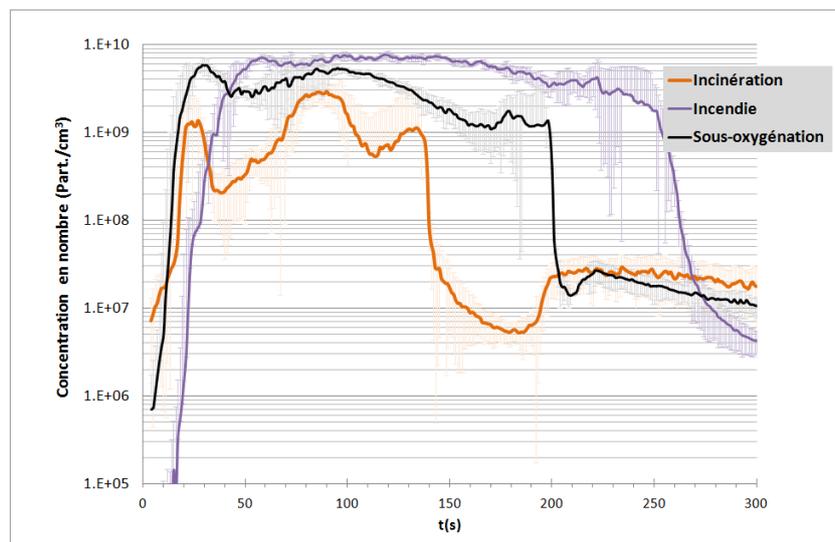


Figure IV.52 : Suivi temporel des PN₁₀₀₀ sous différentes conditions - EVA/58FR

Notons qu'en condition «incendie», un retard de 20 s sur les émissions avec des concentrations élevées de particules. Ceci est mis en évidence avec le suivi temporel des

PN₁₀₀₀ comptées au CPC (Figure IV.52). La condition « incinération » émet moins de particules que la condition « sous-oxygénation ».

Ainsi, les émissions du nanocomposite EVA/58FR sont influencées par la diminution de température et par la diminution du taux d'oxygénation. Les mêmes constatations sont faites pour le cas de la matrice vierge EVA (voir Figure IV.53). En effet, les émissions sont modifiées avec un décalage d'une vingtaine de secondes (par rapport à la condition « incinération »), un pic de CO plus élevé et un pic de CO₃ plus bas pour la condition « sous-oxygénation » (800 ppm de CO et 0,5 % de CO₂ contre 400 ppm de CO et 2,5 % de CO₂). Les PN_{x-y} sont globalement plus produites en condition « sous-oxygénation ».

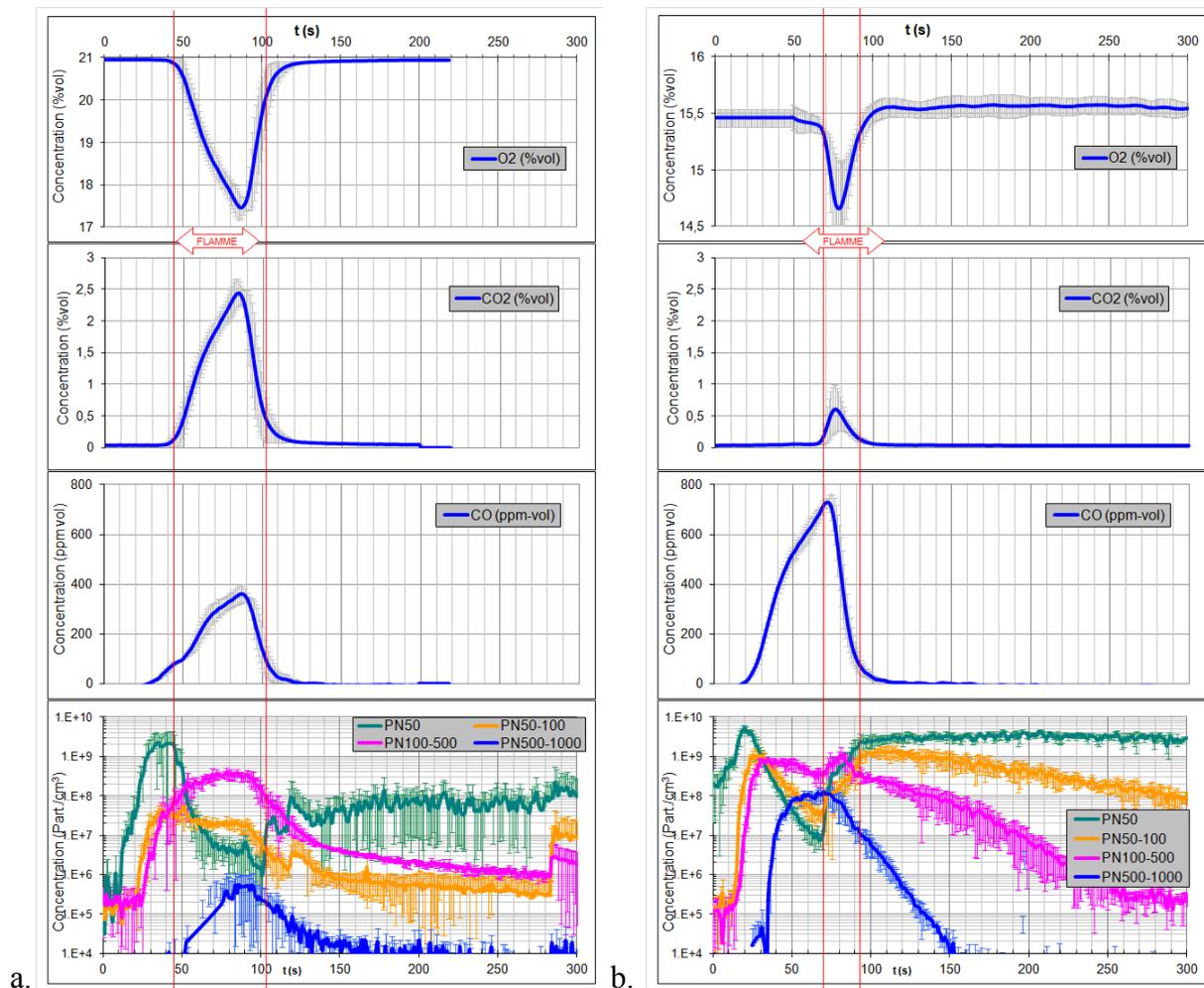


Figure IV.53 : Evolution des concentrations durant la combustion d'EVA au cône calorimètre
a. Incendie et b. Sous-oxygénation

2.3.1.2. Nanocomposite PDMS/27SiO₂

Pour le nanocomposite PDMS/27SiO₂, les conditions « incendie » et « sous-oxygénation » (Figure IV. 54) présentent des suivis temporels similaires avec les mêmes tendances d'émissions.

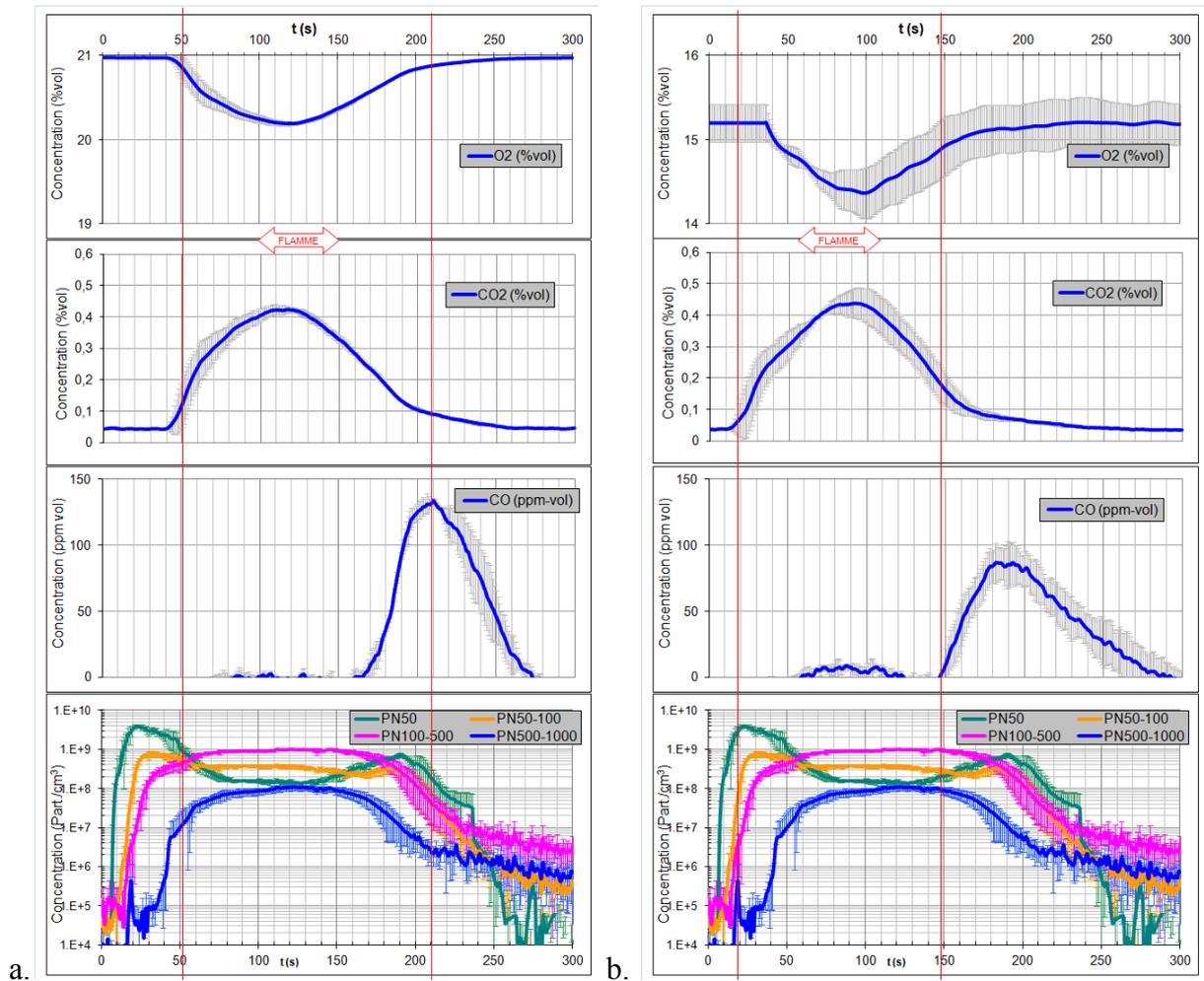


Figure IV. 54 : Evolution des concentrations durant la combustion du nanocomposite PDMS/27SiO₂ – Cône calorimètre
 a. Incendie et b. Sous-oxygénation

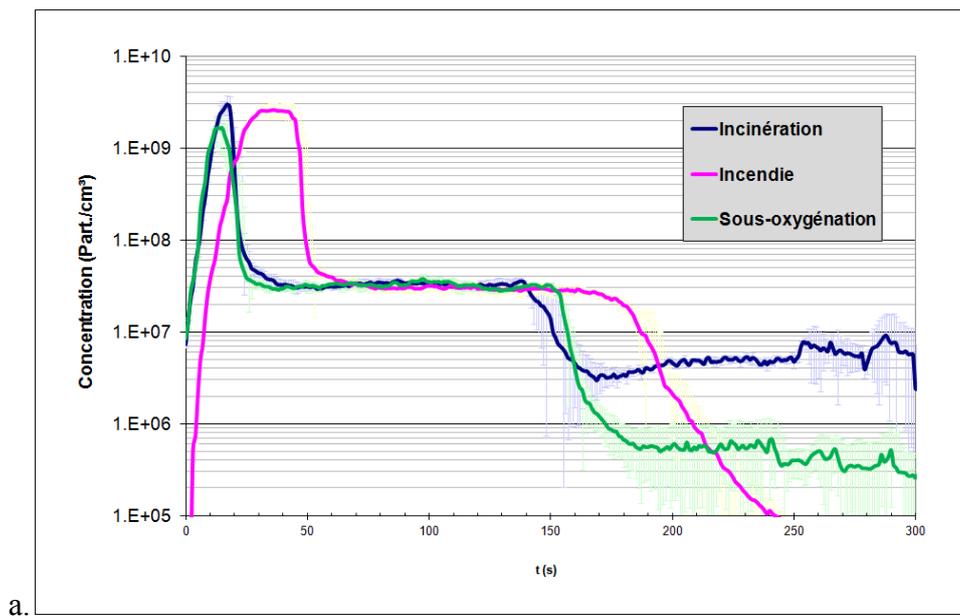


Figure IV.55 : Suivi temporel des PN₁₀₀₀ sous différentes conditions - PDMS/27SiO₂

Notons pour la condition « incendie », un retard de 20 s sur les émissions avec des concentrations élevées de particules. Ceci est mis en évidence par le suivi temporel des PN₁₀₀₀ comptées au CPC (Figure IV.55). Les émissions particulières de la condition « sous-oxygénation » sont identiques à celles de l'incinération pour le nanocomposite PDMS/27SiO₂.

Ainsi, les émissions du nanocomposite PDMS/27SiO₂ ne sont presque pas influencées ni par la diminution de température ni par la diminution du taux d'oxygénation (avec cependant un retour à la ligne de base différent).

2.3.2. Analyse des particules de l'aérosol de combustion et des résidus

Les résidus obtenus via les conditions « incendie » et « sous-oxygénation » au cône calorimètre ont été récupérés et analysés pour les deux nanocomposites.

Tableau IV.11 : % masse résidus obtenus sous trois conditions – Nanocomposites PDMS/27SiO₂ et EVA/58FR

	Incinération	Incendie	Sous-oxygénation
PDMS/27SiO₂	70 +/- 2	72 +/- 2	74 +/- 2
EVA/58FR	41 +/- 0,5	42,8 +/- 0,5	42,7 +/- 0,5

Ils sont quasi-similaires en termes de masses, apparence, nanostructure pour les trois conditions. Pour la condition « sous-oxygénation », la couche protectrice qui se développe lors de la décomposition de l'EVA/58FR comporterait davantage de matière carbonée au cœur du matériau ce qui explique une masse supérieure par rapport à la condition « incinération » (Tableau IV.11). Il en est de même pour le PDMS/27SiO₂: la couche protectrice renfermerait davantage de matière d'oxycarbure de silicium au cœur du matériau.

Pour autant, les observations MET et MEB des résidus ne montrent pas de différence de morphologie ou de composition entre les trois conditions « incinération », « incendie » et « sous-oxygénation » au cône calorimètre pour les deux nanocomposites.

Pour l'EVA/58FR, comme pour le cas de l'incinération, des résidus d'ATH, de SiO₂, d'OMMT et du carbone sont retrouvés.

Pour le PDMS/27SiO₂ de la silice et des oxycarbures de silicium sont retrouvés pour les deux conditions, comme pour le cas de l'incinération (Figure IV. 48).

De plus, l'aérosol de combustion prélevé lors des essais en conditions « incendie » et « sous-oxygénation » au cône calorimètre pour les deux nanocomposites a été observé au MET et MEB et analysé chimiquement (micro-analyse X).

L'aérosol du nanocomposite EVA/58FR est gras, de la même manière que celui de l'EVA vierge en conditions « incendie » et « sous-oxygénation » au cône calorimètre (les aérosols des essais en condition « incinération » ne sont pas gras). Des taches de goudrons sont retrouvées sur les substrats d'impaction et sur les grilles MET (voir annexe B). L'analyse qualitative HPLC des goudrons n'a mené qu'à l'identification de quelques traces de HAP (naphthalène et anthracène qui sont des produits de dégradation thermique de l'EVA déjà identifiés dans la littérature [Rim08]).

Aucun élément du système FR n'a été détecté dans l'aérosol de combustion pour le nanocomposite en conditions « incendie » et « sous-oxygénation », de même qu'en condition « incinération ».

De plus, il est intéressant d'évaluer le facteur d'émission de particules (PM₂ déterminées au DLPI) pour chacune des conditions (Tableau IV.12). On constate que le PDMS/27SiO₂ est de loin le plus émissif pour les trois conditions avec plus de 200 mg/g de particules produites (et en particulier pour la condition « sous-oxygénation ») contre moins de 40 mg/g pour l'EVA/58FR. Le nanocomposite PA6/5HNTs se situe entre les deux autres.

Tableau IV.12 : Evaluation du facteur d'émission en particules < 2 µm

Matériau	Condition	Facteur d'émission PM ₂ (mg/g)
EVA/58FR	Incinération	37 +/- 2
EVA/58FR	Incendie	13 +/- 3
EVA/58FR	Sous-oxygénation	29 +/- 1
PDMS/SiO ₂	Incinération	241 +/- 5
PDMS/SiO ₂	Incendie	231 +/- 2
PDMS/SiO ₂	Sous-oxygénation	391 +/- 3

2.4. Synthèse

L'étude des trois conditions « incinération », « incendie » et « sous-oxygénation » montre une influence des paramètres de température et de l'oxygénation. Les résultats sont résumés en

Tableau IV.13 qui montre que la condition « incinération » (850 °C, 21% O₂) est celle qui émet le moins de suies. Par ailleurs, la condition « sous-oxygénation » (850 °C, 15% O₂) émet le plus de goudrons et produit du char pour le cas de l'EVA/58FR et du résidu d'oxycarbure de silicium pour le cas du PDMS/27SiO₂. Enfin, la condition « incendie » (700 °C, 21% O₂) est la plus émissive en suies pour l'EVA/58FR et en oxycarbure de silicium pour le cas du PDMS/27SiO₂. L'abaissement de la température engendre un ralentissement de cinétique avec un décalage vers la droite sur l'échelle du temps dans la production de gaz et d'aérosol de combustion.

Tableau IV.13 : Le devenir des nano-objets lors de la décomposition thermique des nanocomposites étudiés

Nanocomposites	Condition Incinération (850 °C, 21% O ₂)		Condition « Incendie » (700 °C, 21% O ₂)		Condition « sous-oxygénation » (850 °C, 15% O ₂)	
	Aérosol de combustion	Résidu de combustion	Aérosol de combustion	Résidu de combustion	Aérosol de combustion	Résidu de combustion
EVA/58FR	Suies (+)	FR*	Suies (+++)	Char/FR*	Suies (++)	Char/FR*
PDMS/27SiO ₂	SixOyCz (+), SiO ₂	SixOyCz(+) SiO ₂	SixOyCz(+++), SiO ₂	SixOyCz(++), SiO ₂	SixOyCz(++), SiO ₂	SixOyCz (+++) SiO ₂
<p>➤ (+), (++) , (+++) : marque la quantité relative de particules générées respectivement. (+) pour peu, (++) pour moyennement et (+++) pour beaucoup</p> <p>➤ X* signifie que le nano-objet a subi des transitions thermiques</p>						

3. Discussions autour des processus observés : proposition de mécanismes de formation de l'aérosol de combustion

Nous avons étudié l'incinération de plusieurs nanocomposites. Il est possible de mettre en évidence des caractéristiques communes relatives à l'incinération de ces nanocomposites.

Prenons le cas de trois d'entre eux : PA6/5HNTs, EVA/58FR et PDMS/27SiO₂. Ces trois matériaux sont constitués de matrices et de nano-objets de nature différente : l'EVA/58FR contient 58% de charges inorganiques microniques et nanométriques, le PDMS/27SiO₂ possède une matrice polymère hybride organique/inorganique et le PA6/5HNTs est constitué d'une matrice organique chargé à 5% de nano-objets.

En s'appuyant sur l'état de l'art et sur les résultats de notre étude, nous proposons un schéma bilan de formation de l'aérosol de combustion qui pourrait s'appliquer à certains nanocomposites indiquant le comportement et le devenir des nano-objets lors de l'incinération du nanocomposite « polymère/nano-objet ».

La Figure IV.56 propose une représentation schématique de la formation de l'aérosol de combustion durant l'incinération de tout type de nanocomposite polymère-organique/NObs (les NObs étant les nano-objets). Ce schéma découle de celui présenté dans le chapitre précédent pour le cas du nanocomposite PA6/HNTs.

Le nanocomposite placé dans la chambre de combustion à 850 °C s'échauffe et la décohésion matrice/NObs débute. Le polymère commence à se dégrader avec des fragmentations de chaînes polymères (par coupure de chaînes aléatoires pour des polymères tels que PA6 ou par perte de groupes pendants pour des polymères tels que l'EVA) qui conduisent à la formation d'oligomères et à la libération de volatils qui se dirigent vers la chambre de post-combustion. Le matériau poursuit sa décomposition et subit une ablation. Les NObs se concentrent en surface de l'échantillon (dû à l'ablation ou éventuellement à un processus de migration), ils ont alors plus de probabilité d'être emportés par le flux d'air dans la chambre de post-combustion dans laquelle se forment les premières particules de suies. Cependant, si comme dans le cas du nanocomposite EVA/58FR, les nano-objets sont combinés avec un composé minéral micronique tel que l'ATH, leur probabilité d'être emportés par le flux d'air est faible car ils constituent une couche cohésive.

Les NObs, sous l'effet de la chaleur vont subir des dégradations thermiques et se transformer en NObs* tandis qu'une couche résiduelle se forme. Quand les NObs sont carbonés du type CNTs la dégradation thermique engendre la destruction des CNTs et les NObs* sont alors des oxydes métalliques résiduels. Au cours de la décomposition thermique des matrices organiques, les composés libérés par le polymère se fragmentent et se recombinent pour former des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) qui sont des précurseurs de suies. Ensuite, par phénomènes de nucléation, condensation, coagulation et oxydation, l'aérosol de combustion se forme (ceci a été expliqué plus en détail dans le chapitre précédent).

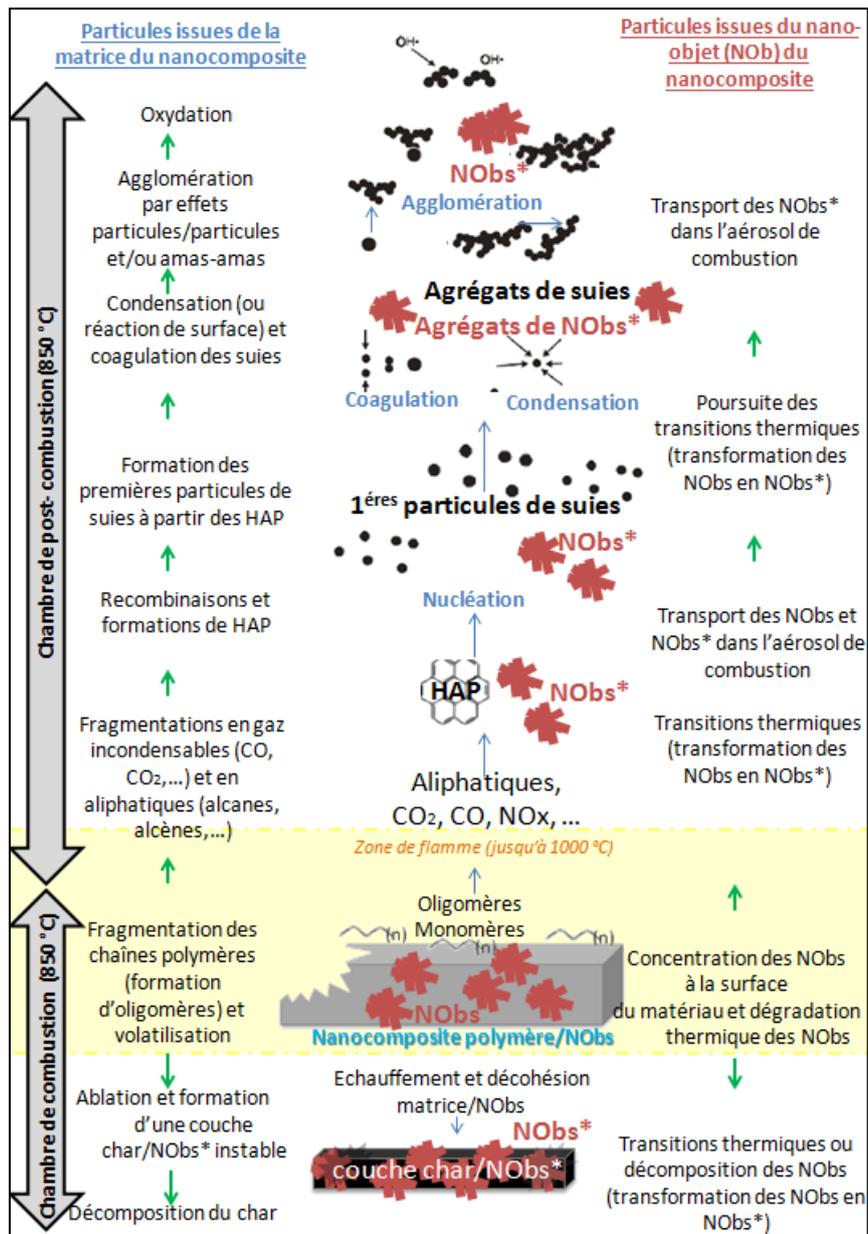


Figure IV.56 : Formation de l'aérosol de combustion - Nanocomposite Polymère-organique/NObs

Ce schéma est ainsi valable pour les nanocomposites : PA6/nano-argiles, PA6/SiO₂, PA6/CNTs (dans ce cas là, les NObs sont détruits), EVA/58FR. Quand la matrice polymère est de type hybride organique-inorganique, comme c'est le cas du PDMS, ce schéma ne s'applique pas car la décomposition d'une matrice silicone ne met pas en jeu de formation de suies mais elle met en jeu des ruptures et des recombinaisons de liaisons Si-C et Si-O qui conduisent à des oxycarbures de silicium et à de la silice.

La Figure IV.57 schématise la formation de l'aérosol de combustion d'un nanocomposite silicone/NObs à partir de ce que l'on sait de la formation de l'aérosol de combustion du nanocomposite PDMS/27SiO₂.

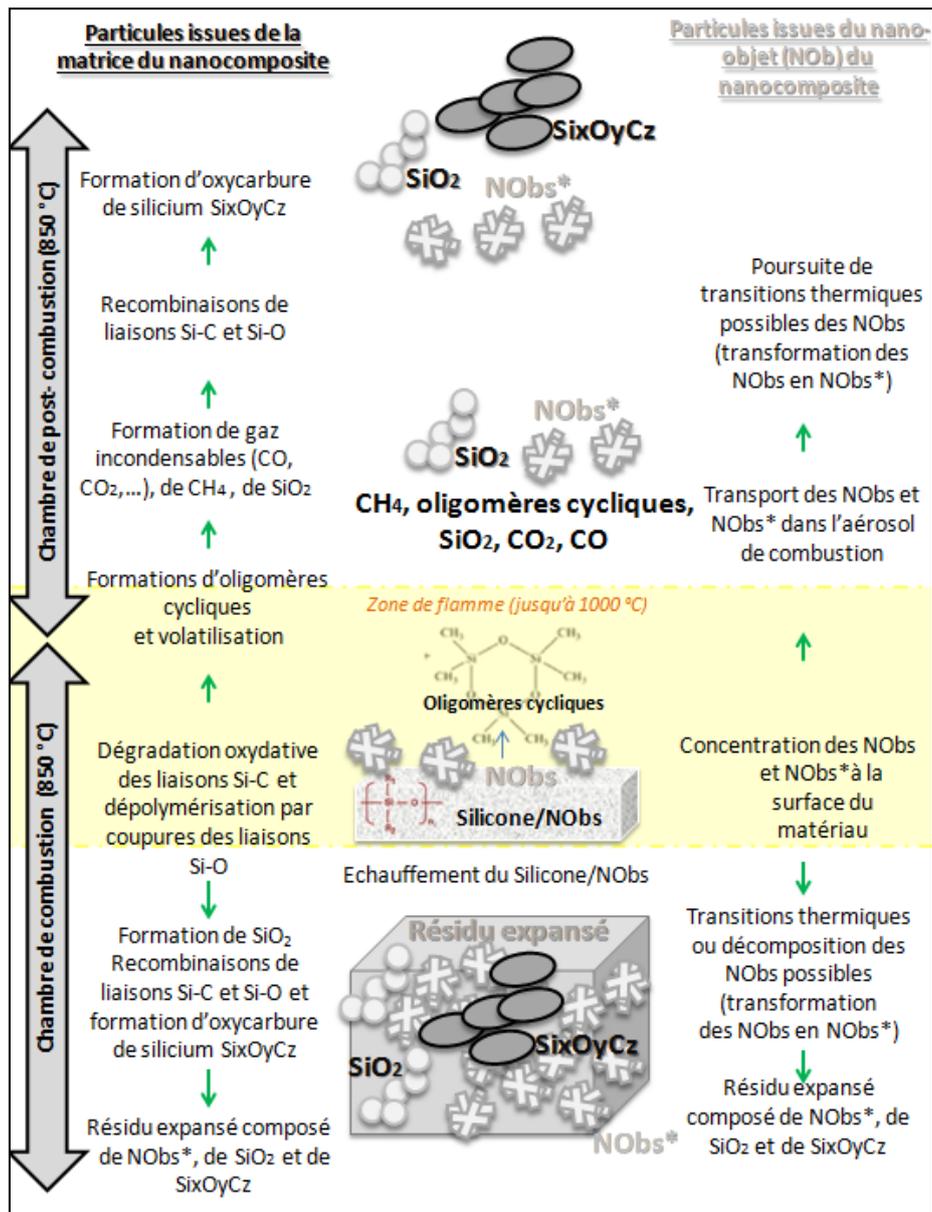


Figure IV.57 : Formation de l'aérosol de combustion - Nanocomposite Silicone/NObs

Hamdani *et al.* [Ham09] rapportent que, lors de leur décomposition thermique, les silicones subissent des dégradations oxydatives des liaisons Si—C et une dépolymérisation (coupure des liaisons Si—O) provoquant une diminution de la longueur des chaînes. Le PDMS (polydiméthylsiloxane) se décompose par coupure de chaînes Si-O conduisant à des oligomères cycliques (par réaction intra ou inter moléculaire). On parle aussi de back-biting, c'est à dire que la chaîne se replie sur elle-même et forme des oligomères volatils cycliques. L'oxydation thermique forme des produits tels que : CH₄, SiO₂, H₂O, CO, CO₂ et des composés cycliques volatils dans la phase gazeuse [Ham09, Gra78].

Sur le schéma Figure IV.57, les nano-objets (NObs) considérés sont de la nano-silice.

En phase condensée, la silice s'accumule à la surface et se constitue comme une couche barrière contre les transferts de chaleur et de matière [Kas03]. Les résidus et les aérosols de combustion sont constitués de silice et d'oxycarbures de silicium provenant de la décomposition du PDMS et de nano-objets de silice (initialement incorporés dans le

nanocomposite) comme nous l'avons montré expérimentalement et comme il a été montré par plusieurs études [Ham09, Cam01, Cam02].

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été l'occasion d'étudier les émissions liées à l'incinération de plusieurs nanocomposites à matrice PA6 au travers d'essais au four tubulaire et au cône calorimètre modifiés. Une étude préliminaire de la dégradation thermique et de la réaction au feu (PCFC, CC ISO5660, ATG) a permis de mettre en évidence l'influence de la présence de différents nano-objets à différents taux d'incorporation sur le comportement thermique du PA6 ce qui nous a permis d'étudier l'influence du nano-objet et du taux d'incorporation sur les émissions gazeuses et particulaires lors de l'incinération.

De plus, l'étude de deux autres nanocomposites à matrice et nano-objets différents permettent de mettre en évidence des comportements génériques. Par ailleurs, l'influence de la température et de l'oxygénation a été investiguée au travers d'essais en condition « incendie » et « sous-oxygénation » au cône calorimètre.

L'étude de l'influence de la nature des nano-objets a été réalisée en s'appuyant sur la comparaison de trois argiles nanométriques (nanotubes d'halloysite HNTs et nanofibres de sépiolite SNFs naturelles, et nanoplaquettes de cloisite CNPs organomodifiées), d'un oxyde (nanosphères de silice SiO₂), et d'un renfort carboné (nanotubes de carbone CNTs). Ces différents nano-objets ont été incorporés dans une matrice polyamide 6 à hauteur de 5% massique ou 1% massique. Selon que le nano-objet soit carboné, minéral ou oxyde, différents comportements et devenir des nano-objets ont été constatés :

- les CNTs sont détruits et libèrent des oxydes métalliques (aluminium et fer) ;
- les nano-argiles (HNTs, SNFs et CNPs) conservent leur caractère nanostructuré (surface spécifique développée) ; ils ont changé de structure minérale ;
- la silice a subi un frittage et ne conserve pas sa nanostructure.

Tous ces nano-objets induisent un comportement particulier lors de la décomposition de la matrice. Les minéraux et les oxydes induisent une formation de couche barrière qui est plus ou moins efficace selon le type de nano-objet et selon le taux d'incorporation. En effet, il a été montré que les CNPs (5% d'incorporation) qui se présentent sous forme de nanofeuillets organomodifiés développent une couche barrière très efficace à condition que leur état de dispersion nanométrique soit avéré (exfoliation ou intercalation). Les CNTs, eux, vont se dégrader et libérer des oxydes métalliques qui sont à même de jouer un rôle catalytique dans la décomposition thermique de la matrice et dans l'oxydation des suies.

L'augmentation du taux d'incorporation peut améliorer ou dégrader l'effet. En effet, plus le taux d'incorporation est élevé, plus la matrice est sensible à l'hydrolyse causée par l'eau libérée par les nanoobjets lors de leur dégradation. C'est notamment le cas des HNTs pour lesquels on remarque une couche barrière plus efficace à 1, par contre, à 5 et 10% on observe une altération. Pour les SNFs, le passage de 1 à 5 % de taux d'incorporation n'induit pas d'effets notables. Quant aux CNPs l'effet de la couche barrière est amélioré nettement de 1 à

5 %. Ceci s'explique par l'intercalation de nanofeuillets organomodifié des CNPs qui conduit à une formation de couche barrière renforcée.

L'étude des trois conditions « incinération », « incendie » et « sous-oxygénation » montre une influence des paramètres de température et de l'oxygénation pour l'EVA/58FR et le PDMS/27SiO₂ sur les émissions de gaz et de particules. La condition « incinération » (850 °C, 21% O₂) est celle qui émet le moins de suies. Par ailleurs, la condition « sous-oxygénation » (850 °C, 15% O₂) produit du char pour le cas de l'EVA/58FR et des oxycarbures de silicium pour le PDMS/27SiO₂. La condition « incendie » (700 °C, 21% O₂) est la plus émissive en suies pour l'EVA/58FR et en oxycarbure de silicium pour le cas du PDMS/27SiO₂.

Au vu des résultats obtenus pour les différents nanocomposites, les tendances majeures identifiées sont les suivantes :

- Consommation d'oxygène la plus élevée pour le nanocomposite PA6/nano-objets car ils sont constitués de 90 à 99% de matière organique,
- Production la plus élevée de particules pour le nanocomposite PDMS/27SiO₂ car son caractère intumescent implique une génération importante de particules,
- Mécanisme en deux temps avec formation d'une couche barrière pour tous les nanocomposites mais très marqué pour le cas de l'EVA/58FR ;
- Les nano-objets dont la température de dégradation thermique avoisine les 850 °C subissent des dégradations thermiques ;
- Les matrices organiques (du type PA6 et EVA) produisent des particules de suies de taille nanométrique qui s'agrègent/s'agglomèrent ;
- Une matrice hybride organique/inorganique (du type silicone PDMS) produit des oxycarbures de silicium et de la silice de taille nanométrique qui s'agrègent/s'agglomèrent.

Ainsi, ce chapitre apporte des éléments de compréhension qui peuvent servir à identifier des tendances d'émissions liées à l'incinération de certains nanocomposites. Deux premiers schémas de formation de l'aérosol ont été proposés pour le cas de nanocomposites du type polymère-organique/NObs et silicone/NObs. Dans le chapitre qui suit et qui constitue une conclusion générale de ce travail, cette tentative d'identification de comportements génériques est utilisée pour proposer un arbre décisionnel relatif à l'aide à la décision lors de l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux.

CHAPITRE V : Discussion et conclusion générales

Ce chapitre établit un bilan des principales conclusions de l'étude de l'incinération de nanocomposites et de leur décomposition thermique. Il présente les perspectives possibles en termes d'amélioration expérimentale ainsi qu'en termes d'application et de recommandations aux décideurs publics et aux exploitants au travers d'un arbre décisionnel.

1. Synthèse et perspectives

Les principales conclusions portent sur le devenir des nano-objets lors de l'incinération de plusieurs nanocomposites à l'échelle laboratoire et sur le comportement de ces nano-objets dans la matrice polymère. Par ailleurs, les influences de certains paramètres sont présentées telles que : l'influence du type de nano-objet, du taux de nano-objets, de la température de la chambre de combustion, de l'oxygénation sur les mécanismes d'émission et de décomposition thermique. Enfin, des caractéristiques communes relatives au comportement des nanocomposites lors de leur incinération ont été mises en évidence.

1.1. Etude de l'incinération : comportement et devenir des nano-objets

A travers cette étude en échelle laboratoire, il a été possible d'étudier le comportement et le devenir de nano-objets lors de l'incinération d'un nanocomposite au moyen d'essais au four tubulaire et au cône calorimètre modifiés.

Dans un premier temps, des études de dégradation thermique et de réaction au feu (ATG, PCFC, et CC ISO 5660) ont permis de caractériser le comportement thermique global du nanocomposite étudié. Dans un deuxième temps, de manière à étudier les mécanismes d'émission de gaz et d'aérosols de combustion, nous nous sommes intéressés aux suivis temporels des concentrations en gaz et en aérosol de combustion ainsi qu'aux analyses différées (off-line) sur les résidus et les particules de l'aérosol de combustion.

Les études de dégradation thermique et de réaction au feu ont mis en évidence le développement de couches barrière plus ou moins protectrices. Au travers des suivis temporels des concentrations en CO et en particules PN_{x-y} notamment, nous avons pu identifier les mécanismes de formation et de destruction de couches barrière :

- le premier pic de CO indiquerait la formation d'une couche barrière ;
- le second pic de CO témoignerait de la décomposition de cette couche barrière ;
- les événements particuliers témoigneraient de la décomposition de la couche barrière et montreraient que cette couche se décompose en se fissurant graduellement.

Il a été ainsi montré que, lors de l'incinération, les nano-objets modifient le comportement thermique des nanocomposites polymère/nano-objets étudiés et les émissions associées (voir Tableau V.1).

Concernant le devenir du nano-objet incorporé dans la matrice polymère, quand il n'est pas détruit pendant l'incinération, il peut subir des transitions thermiques (changements structuraux) et il se répartit entre les résidus de combustion et l'aérosol de combustion. Il est

cependant difficile d'évaluer quantitativement la répartition aérosol/résidu du nano-objet (cette limite est abordée dans la partie 1.4. Limites et pistes d'amélioration). Les CNTs sont détruits, les nano-argiles (SNFs, CNPs et HNTs) changent de structure minérale et leur nanostructure est conservée, la nano-silice peut subir un frittage (dans le cas de PA6/1SiO₂) ou conserver sa nanostructure (cas du PDMS/27SiO₂).

Tableau V.1 : Le devenir et le comportement des nano-objets lors de l'incinération des nanocomposites étudiés

Nanocomposites	Devenir du nano-objet	Comportement du nano-objet
PA6/HNTs (nanotubes d'halloysite)	Répartition aérosol/résidu avec structure minérale modifiée et nanostructure conservée	En deux temps : formation d'une couche barrière char/HNTs puis décomposition du char
PA6/CNPs (nanoplaquettes de cloisite)	Répartition aérosol/résidu avec structure minérale modifiée et nanostructure conservée	En deux temps : formation d'une couche barrière char/CNPs renforcée puis décomposition du char lente
PA6/SNFs (nanofibres de sépiolite)	Répartition aérosol/résidu avec structure minérale modifiée et nanostructure conservée	En deux temps : formation d'une couche barrière char/SNFs puis décomposition du char
PA6/CNTs (nanotubes de carbone)	Destruction des CNTs – Résidus constitués d'oxydes métalliques (catalyseurs des CNTs)	En deux temps : couche barrière avec rôle supposé des oxydes métalliques (libérés par les CNTs) dans la réduction de l'émission de suies et dans la décomposition de la matrice
PA6/SiO₂ (nanosphères de silice)	Répartition aérosol/résidu avec frittage	En deux temps : Formation d'une couche barrière char/SiO ₂ puis décomposition du char
EVA/58FR (système retardant de flamme : μATH, nanofeuillets de montmorillonite et nanosphères de silice)	Résidu (aucune trace du système FR n'a pu être détectée dans les aérosols)	Formation d'une couche barrière inorganique dense et cohésive
PDMS/SiO₂ (nanosphères de silice)	Répartition aérosol/résidu en présence d'oxycarbure de silicium SixOyCz et de SiO ₂ formée parla décomposition de la matrice PDMS	Intumescence - Formation d'une couche barrière limitant les échanges de chaleur et de matière

L'influence du nano-objet et de son taux d'incorporation ont été mis en évidence pour les nanocomposites PA6/nano-objets (Tableau V.2). Ainsi, le nano-objet, selon qu'il soit minéral (nano-argiles), oxyde (SiO₂) ou carboné (CNTs) peut modifier le mécanisme de décomposition de la matrice polymère dans laquelle il est incorporé et le mécanisme d'émission de gaz et de particules par formation d'une couche barrière suivie de sa destruction. Par ailleurs, le taux d'incorporation d'un nano-objet peut amplifier ou altérer l'effet retardateur et la formation de la couche barrière. Cela est dû à une libération importante d'eau (provenant des nano-objets) dans la matrice polymère quand le taux d'incorporation augmente pour les argiles naturelles du type HNTs et SNFs, impliquant la dégradation de la matrice polymère par hydrolyse. Cependant, pour le cas de l'argile organomodifiée CNPs, l'augmentation du taux d'incorporation amplifie la formation de la couche barrière du fait de l'intercalation/exfoliation des nano-feuillets.

Les nano-objets ont donc un comportement spécifique et induisent un comportement spécifique sur la décomposition de la matrice polymère, selon leur nature et leur taux d'incorporation. Par ailleurs, notons l'importance de l'état de dispersion et d'exfoliation/intercalation des nano-objets au sein de la matrice polymère sur l'efficacité de l'action retardatrice des nano-objets lors de la décomposition thermique. En effet, les CNPs

qui peuvent s'intercaler et s'exfolier dans la matrice polymère PA6 ont développé des couches barrières plus efficaces/protectrices que les HNTs et les SNFs.

Tableau V.2 : Influence du nano-objet et du taux d'incorporation du nano-objet

Nanocomposites	Taux d'incorporation	Mécanismes	Résidus	Aérosol
PA6 (témoin)	-	-	Aucun	Suies
PA6/HNTs	5%	En 2 temps : Formation puis destruction d'une couche char/nano-argiles	Nano-argiles*	Nano-argiles*/Suies
	1%	effet altéré de 1 à 5%		
	10%	effet altéré de 5 à 10%		
PA6/SNFs	1%	Idem HNTs (pas de différence notable de 1 à 5%)	Nano-argiles*	Nano-argiles*/Suies
	5%			
PA6/CNPs	1%	Idem HNTs avec couche char/nano-argiles plus efficace/protectrice. Effet renforcé de 1 à 5%.	Nano-argiles*	Nano-argiles*/Suies
	5%			
PA6/CNTs	1%	Formation de couche barrière (CNTs). Effet catalytique supposé des oxydes métalliques sur la réduction d'émission de suies et sur la décomposition de la matrice	Oxydes métalliques Pas de CNTs (CNTs détruits)	Suies Pas de CNTs (CNTs détruits)
PA6/SiO ₂	1%	En deux temps : Formation puis destruction d'une couche char/SiO ₂	Nano-objets de SiO ₂ frittés	Suies/ (SiO ₂ supposé)

L'étude de l'influence des conditions opératoires dans le cône calorimètre, telles que la température de la chambre de combustion ou encore l'oxygénation, montre que la condition « incinération » (850 °C, 21% O₂) est celle qui émet le moins de suies (Tableau V.3). Par ailleurs, la condition « sous-oxygénation » (850 °C, 15% O₂) émet le plus de goudron dans le cas du PA6/5HNTs et produit du char pour le cas de l'EVA/58FR et du PDMS/27SiO₂. Enfin, la condition « incendie » (700 °C, 21% O₂) est la plus émissive en suies dans le cas du PA6/HNTs et l'EVA/58FR, et en oxycarbure de silicium et en silice pour le cas du PDMS/27SiO₂. L'abaissement de la température engendre un ralentissement de cinétique avec un décalage vers la droite sur l'échelle du temps dans la production de gaz et d'aérosol de combustion.

Tableau V.3 : Le devenir des nano-objets lors de la décomposition thermique des nanocomposites étudiés

Nanocomposites	Condition Incinération (850 °C, 21% O ₂)		Condition « Incendie » (700 °C, 21% O ₂)		Condition « sous-oxygénation » (850 °C, 15% O ₂)	
	Aérosol de combustion	Résidu de combustion	Aérosol de combustion	Résidu de combustion	Aérosol de combustion	Résidu de combustion
PA6/5HNTs	Suies (+) HNTs*	HNTs*	Goudrons (+), Suies (+++), HNTs*	HNTs*	Goudrons (++), Suies (++) HNTs*	Goudrons HNTs*
EVA/58FR	Suies (+)	FR*	Suies (+++)	Char/FR*	Suies (++)	Char/FR*
PDMS/27SiO ₂	SixOyCz (+), SiO ₂	SixOyCz (+) SiO ₂	SixOyCz(+++), SiO ₂	SixOyCz (++) SiO ₂	SixOyCz(++) SiO ₂	SixOyCz (+++) SiO ₂

➤ (+), (++) , (+++) : marque la quantité relative de particules générées respectivement. (+) pour peu, (++) pour moyennement et (+++) pour beaucoup
➤ X* signifie que le nano-objet a subi des transitions thermiques

Pour toutes les conditions (incinération, incendie et sous-oxygénation), comme présenté en Tableau V.3, les nano-objets se répartissent entre aérosol et résidus. Pour le cas du nanocomposite EVA/58FR, les nano-objets ne sont retrouvés que dans les résidus à cause de la couche barrière très cohésive qui se forme lors de la décomposition. Pour le nanocomposite PDMS/27SiO₂, même s'il est difficile de distinguer la nano-silice initialement incorporée dans le nanocomposite de la nanosilice qui se forme lors de la décomposition de la matrice PDMS, nous supposons que le nano-objet de silice de départ est retrouvé dans les résidus et dans l'aérosol.

1.2. Elimination, transformation ou conservation de la nanostructure lors de l'incinération

Au travers des études présentées précédemment, nous avons vu que la nanostructure pouvait évoluer ou se conserver ou encore être détruite :

- Les nanotubes de carbone sont détruits et libèrent des oxydes métalliques,
- Les nano-argiles (halloysite, sépiolite, cloisite, montmorillonite) ont évolué par changement de structure minérale et conservent leur caractère nanostructuré,
- La silice peut conserver sa nanostructure (cas du PDMS/27SiO₂) ou peut subir un frittage (cas du PA6/1SiO₂) menant à la destruction de sa nanostructure.

Par ailleurs, la matrice polymère elle-même génère des particules nanométriques (qui s'agglomèrent/s'agrègent) dans l'aérosol de combustion :

- Une matrice organique produit de la suie nanométrique,
- Une matrice hybride organique/inorganique de type PDMS produit des oxycarbures de silicium Si_xCyO_z et de la silice nanométriques.

Sur la base des études réalisées, sur un nombre certes limité de nanocomposites, le schéma ci-dessus (Figure V.1) propose une identification de caractéristiques communes relatives au devenir, au comportement et au mode d'action des nano-objets lors de l'incinération d'un nanocomposite regroupés par type de nano-objets (carboné, inorganique ou oxyde) et par type de matrice polymère (organique ou hybride organique/inorganique).

Quelle que soit la matrice organique dans laquelle ils sont incorporés, des nano-objets carbonés du type CNTs seraient détruits en laissant des oxydes métalliques résiduels qui sont des catalyseurs utilisés dans leur formulation.

Les argiles formant un nanocomposite avec la matrice (dispersion à l'échelle nanométrique ou exfoliation ou intercalation à l'intérieur des chaînes de polymère) sont susceptibles de se retrouver à la fois dans l'aérosol et dans le résidu et induiraient un mécanisme en deux temps : formation puis destruction d'une couche barrière char/nano-argiles plus ou moins efficace. Par ailleurs, des nanoparticules de suies agglomérées/agrégées sont émises par la matrice, lors de sa décomposition thermique. Il en est de même pour les nano-silices. Cependant, dans le cas de NObs incorporés dans un système FR (c'est le cas du nanocomposite EVA/58FR), la probabilité des NObs d'être emportés par le flux d'air est faible car ils constituent une couche cohésive en présence des composés du système FR (tel que l'ATH). Ainsi, pour différentes matrices élastomères thermoplastiques (de type EVA ou autre copolymère de l'éthylène)

pouvant supporter une charge du type ATH ou MDH à 50% d'incorporation en synergie avec d'autres nano-objets, la couche barrière très cohésive développée lors de l'incinération limiterait les émissions particulaires et retiendrait les nano-objets au sein du résidu ; et la matrice émet des nanoparticules de suies agglomérées/agrégées.

Pour des matrices de type PDMS, les ruptures de liaisons Si-O et Si-C mèneraient à la formation d'oxycarbures de silicium et de silice agglomérés/agrégés de taille plus ou moins nanométrique et les nano-objets qui y sont incorporés (par exemple, la nano-silice) se retrouveraient tantôt dans l'aérosol de combustion, tantôt dans les résidus de combustion.

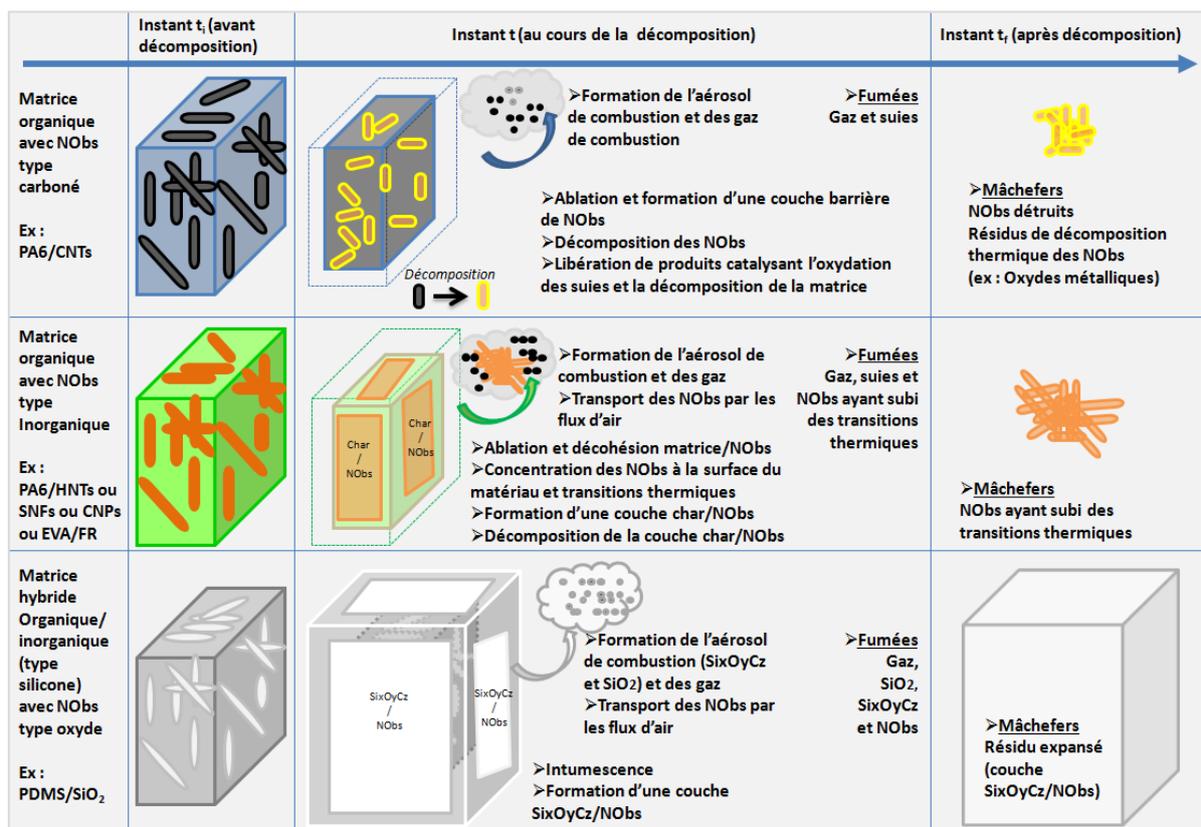


Figure V.1 : Schéma décrivant les devenir et comportement des nano-objets lors d'incinération de certains nanocomposites

Toutes ces conclusions visent à dresser une vue d'ensemble et à identifier des caractéristiques communes (non-exhaustives) concernant le devenir et le comportement de nano-objets lors de l'incinération de certains nanocomposites. Il serait par conséquent très intéressant de pouvoir confirmer les comportements déjà identifiés en réalisant des essais sur d'autres nanocomposites.

Ces informations permettent de proposer un arbre décisionnel qui servirait de support d'aide à la décision relative à l'élimination de déchets contenant des nanomatériaux, à destination des décideurs publics et des industriels, comme nous allons le voir dans la partie 2 ci-après.

1.3. Les risques liés à l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux

Du fait de la présence de nano-objets dans les fumées et dans les mâchefers, des précautions devront être prises vis-à-vis des risques environnementaux et sanitaires liés aux nanomatériaux lors des traitements des mâchefers (résidus de combustion) et des fumées d'incinération. En effet, les mâchefers ainsi que les fumées doivent être traités de manière efficace afin d'éviter l'émission des nano-objets dans l'environnement. Par ailleurs, les opérateurs étant en contact avec ces nano-objets lors de différentes opérations (de maintenance par exemple), ils doivent être protégés vis-à-vis de l'inhalation, l'ingestion et le contact cutané relatifs aux nanomatériaux.

Il n'a pas été possible d'évaluer quantitativement la répartition résidu/aérosol des nano-objets, cependant, la quantité de nano-objets retrouvés dans les résidus est supérieure à la quantité de nano-objets retrouvés dans les aérosols (moins de 10% estimés de nano-objets dans les aérosols), c'est donc prioritairement le traitement des mâchefers qui devra être géré avec précaution vis-à-vis du risque liés aux nanomatériaux.

Il n'a pas été constaté d'augmentation significative du nombre de particules de suies générées en présence de nano-objets (matrice vierge comparée au nanocomposite), les filières de traitement des fumées existantes seraient donc à même de gérer les suies générées par l'incinération de nanocomposites. Cependant, au vu des modifications des mécanismes d'émission et de décomposition induits par l'incorporation de nano-objets dans une matrice polymère, il est pertinent de vérifier si les filières de traitement des fumées confirment leur performance théorique.

Les projets ADEME CORTEA NanoFlueGas [Ole14] et Innanodep [Chi12, Chi15b] en lien avec ce projet de thèse rendent compte eux aussi des risques liés à l'incinération contenant des nanomatériaux. Le projet Nanofluegas a étudié trois déchets (noir de carbone, peinture de silice et pâte silicone) au four tubulaire. Le projet Innanodep, lui, a étudié des nanocomposites (à matrice PA6, PC et epoxy incorporant des nanotubes de carbone) au cône calorimètre. Le projet Nanofluegas conclut, pour le cas des particules générées lors de l'incinération du noir de carbone, qu'un filtre à manche est suffisamment efficace vis-à-vis des fumées générées. Le projet Innanodep conclut que les CNTs sont détruits durant l'incinération quelle que soit la matrice.

1.4. Limites et pistes d'amélioration

Dans cette partie, il s'agit d'identifier les limites de l'étude et de proposer des pistes d'amélioration.

La première limite identifiée est liée à l'échelle laboratoire. En effet, l'incinération étant un procédé industriel, seule une étude à l'échelle réelle permet d'investiguer au mieux les phénomènes de décomposition thermique mis en jeu dans un incinérateur industriel. Cependant, trop onéreuses et pouvant comporter des risques quant à l'étude de matériaux potentiellement toxiques, bien que pertinentes, les études en échelle réelle sont très rares.

L'échelle laboratoire, moins coûteuse et plus à même de pouvoir contrôler les risques potentiels, semble un compromis raisonnable. Il est néanmoins nécessaire de développer des outils de décomposition thermique dont les conditions de combustion soient suffisamment proches de la réalité d'un four-incinérateur industriel. Nous nous sommes ainsi attachés à exploiter des outils de laboratoire (four tubulaire et cône calorimètre) spécialement développés de manière à nous rapprocher au plus près des conditions de combustion mises en œuvre industriellement. Cependant, ces incinérateurs de laboratoire fonctionnent en discontinu, ils ne testent qu'un seul échantillon par essai avec une masse peu élevée (2,5 mg et 2,5 g respectivement) alors qu'un incinérateur industriel fonctionne en continu avec des déchets de nature très variée (unité d'incinération d'ordures ménagères) et traitent plusieurs tonnes par heure de déchets. Ainsi, il serait intéressant de pouvoir investiguer le comportement des formulations de notre étude en présence d'autres nanocomposites ou en présence d'une charge de déchets supplémentaire comme l'ont fait certains auteurs avec du papier et des plastiques en plus de nanomatériaux [Vej13a, Vej13b, Vej14]. En Annexe F : Incinération d'un mélange de nanocomposites PA6/5HNTs – PDMS/27SiO₂ – PA6/30CNTs, une première investigation du comportement à l'incinération de quelques mélanges de nanocomposites est présentée et montre une bonne corrélation entre le cas simulé et le cas réel. Par ailleurs, le passage à l'échelle intermédiaire pourrait nous permettre au moins de nous rapprocher du kilogramme ; il faudrait cependant être à même de pouvoir modifier un four d'échelle intermédiaire en pilote d'incinération et y garantir une sécurité vis-à-vis des émissions de nanomatériaux.

Une autre limite identifiée est celle de la quantification. En effet, comme nous l'avons fait remarquer à plusieurs reprises dans ce manuscrit, nous ne donnons que des considérations qualitatives concernant notamment la répartition du nano-objet dans l'aérosol et dans le résidu. Il serait pourtant très pertinent de pouvoir évaluer la quantité réelle de nano-objets ayant été aérosolisée et celle restant dans le résidu. Il faudrait pour cela pouvoir améliorer la récupération du résidu sans perdre de matière au moment de le sortir du four, pouvoir évaluer les pertes de particules sur toute la ligne de mesures, et pouvoir déterminer précisément la quantité de nano-objet initialement contenue dans le nanocomposite (le taux d'incorporation est certes connu mais il n'est que nominal). De la même manière, dans le but de réaliser des bilans de matière, l'idéal serait de pouvoir réaliser des prélèvements totaux des particules de fumées en limitant le plus possible les pertes de particules ou en pouvant les évaluer.

La complexité de mesurer un aérosol de combustion, comme nous l'avons souligné tout au long de ce manuscrit, appelle l'expérimentateur à opérer des choix dans la façon de prélever/diluer (température de prélèvement et de dilution, taux de dilution, point de prélèvement). Ceci constitue une autre limite. Nous avons effectivement fait des choix relatifs au prélèvement/dilution de l'aérosol de combustion. Cependant, il serait très pertinent de pouvoir investiguer les résultats obtenus par d'autres types de choix tels que par exemple, mesurer la concentration en nombre de l'aérosol de combustion à l'aide d'un ELPI chauffé à une température cible précédé d'un diluteur lui-même chauffé à la même température cible. Ce dispositif expérimental serait intéressant à comparer à celui qui a été utilisé dans cette

étude, à savoir un ELPI fonctionnant à température ambiante précédé d'un diluteur opérant une première dilution chaude suivie d'une dilution froide.

Par ailleurs, plusieurs questions peuvent être soulevées dont les réponses restent en suspens, comme par exemple : les nano-objets peuvent-ils être vecteurs de polluants ? Des polluants peuvent-ils s'adsorber sur les nano-objets lors de la formation de l'aérosol de combustion ou lors de leur séjour dans le volume des mâchefers ? Il serait alors intéressant de développer des techniques qui permettraient de répondre à ces questions. Pour cela, il faudrait investiguer les capacités des nano-objets à pouvoir se comporter comme des sites de condensation ou de coagulation et leur capacité à interagir avec plusieurs types de polluants (dioxines, HAPs, ...).

La présente étude mériterait aussi de s'étendre à d'autres nanomatériaux, non seulement d'autres nanocomposites (avec de nouvelles combinaisons polymères/nano-objets représentatif du gisement) mais aussi des nanomatériaux libres (non incorporés dans une matrice polymère) de manière à balayer un large spectre de matériaux pouvant potentiellement se retrouver dans un incinérateur. Comme par exemple, citons les nanocomposites avec les matrices polymères suivantes : polycarbonate (PC), polyéthylène (PE), polyuréthane (PU), polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polypropylène (PP), ... ou encore des matériaux aux revêtements de surface nanométriques comme des nano-coatings, ou encore les grandes familles de nanomatériaux à considérer :

- Oxydes/hydroxydes : oxyde d'aluminium Al_2O_3 , Oxyde de titane TiO_2 , Oxyde de Zinc ZnO , Zircone ZrO_2 , oxyde de cérium CeO_2 , nano-ATH (trihydrate d'aluminium), bohemite, hydroxydes doubles lamellaires,
- Minérales : phyllosilicates (bentonite, kaolinite, hectorite) et carbonates (carbonate de calcium $CaCO_3$),
- Métaux : Cobalt, Or, Argent, Cuivre,...
- A base de carbone : Fullerènes C_{60} , graphites, graphène, noirs de carbone,...

Un incinérateur fonctionne à 850 °C dans une unité d'incinération d'ordures ménagères, cependant, dans des unités spéciales (déchets dangereux, par exemple), la température dans la chambre de post-combustion s'élève à 1100 °C. De plus, certains déchets sont éliminés dans des cimenteries ou dans des verreries qui fonctionnent à des températures bien supérieures, à savoir 2000 °C pour les cimenteries et 1600 °C pour les verreries. Il serait alors intéressant d'investiguer l'élimination des nanomatériaux dans des installations de ce type.

De manière à mieux comprendre les phénomènes liés à la décomposition thermique, il serait utile d'observer aussi l'état de surface des échantillons à un temps t de la combustion, c'est-à-dire qu'il faudrait arrêter la combustion et extraire l'échantillon à différents moments de l'essai (par exemple : avant/pendant/après l'inflammation). Par ailleurs, échantillonner l'aérosol au cœur de la combustion pourrait aussi permettre d'aller plus loin dans la compréhension. Il existe en effet les impacteurs fonctionnant à haute température (HTI) [Bru13] qui pourraient permettre de prélever l'aérosol dans les chambres de combustion et de post-combustion à 850 °C.

Enfin, nous avons pu apprécier l'emploi des techniques microscopiques qui ont été d'une utilité considérable dans l'étude du devenir du nano-objet. En effet, à l'aide d'impacteurs gravimétriques (DLPI et DGI) et d'un préleveur sur grilles MET (MPS), nous avons pu échantillonner les particules de l'aérosol de combustion, en observer la morphologie et en déterminer la nature chimique par micro-analyse X. Cependant, même si cette méthode présente des limites (telle que l'exploration non exhaustive de l'échantillon prélevé), elle permet de compléter l'information fournie par les granulomètres. Dans la littérature, un manque d'emploi de techniques de microscopies dans les études de caractérisation des aérosols de combustion a justement été identifié. Notre étude présente, en ce sens, une approche certainement originale.

2. Proposition d'un schéma pour l'aide à la décision

Lors du montage de la thèse, le consortium a prévu une phase de valorisation des résultats de la thèse sous une forme opérationnelle. Le but étant que les retombées des travaux de recherche puissent servir aux décideurs publics et aux exploitants d'unité d'incinération.

Les déclinaisons de l'expression « outil d'aide à la décision » pourraient être « recommandations » ou encore « conseils » qui seraient destinés aux décideurs publics et aux exploitants d'une unité d'élimination de déchets pour que l'élimination de leurs déchets contenant des nanomatériaux se déroule en toute sécurité. C'est ainsi que l'outil d'aide à la décision prend ici la forme d'un arbre décisionnel de type opérationnel.

Le schéma ci-dessous (Figure V.2) est un arbre décisionnel qui permet de prendre la meilleure décision quant à l'élimination (par voie thermique) d'un déchet contenant des nanomatériaux.

Imaginons un déchet arrivant dans une installation qui élimine les déchets par procédé thermique : il peut s'agir d'une unité d'incinération d'ordures ménagères fonctionnant à 850 °C comme d'une autre installation qui fonctionnerait à des températures plus élevées (ici, nous prenons le cas d'une unité d'incinération spéciale dont la chambre de post-combustion fonctionne à 1100 °C, d'un four de verrerie fonctionnant à 1600 °C et d'un four de cimenterie fonctionnant à 2000 °C).

La première question qui se pose à l'issue de l'analyse du déchet est : « le déchet est-il nanostructuré ? ». Quand le déchet a une origine connue, les fournisseurs du déchet peuvent attester de sa nanostructure, cependant la nanostructure d'un déchet de provenance inconnue est difficile à déterminer. A ce jour, on note un manque de techniques d'analyse appropriées de la nanostructure d'un déchet et cette étape présente donc un besoin de recherche (br1). C'est notamment l'une des conclusions du projet Nanofluegas qui a soulevé le besoin de développer des techniques permettant de caractériser la nanostructure d'un déchet [LeB14].

Le commentaire « c1 » propose une définition de l'adjectif nanostructuré. Est nanostructuré tout matériau constitué de nanomatériaux tels que des nanocomposites incorporant des nano-objets (quel que soit le taux d'incorporation), ou encore des matériaux revêtus de nano-coatings (coatings contenant des nano-objets) ou encore des poudres de nano-objets. Rappelons qu'un nano-objet est un matériau dont une, deux ou trois dimensions externes sont

à la nano-échelle et que la nano-échelle est définie comme la gamme de dimensions s'étendant approximativement de 1 nanomètre à 100 nanomètres.

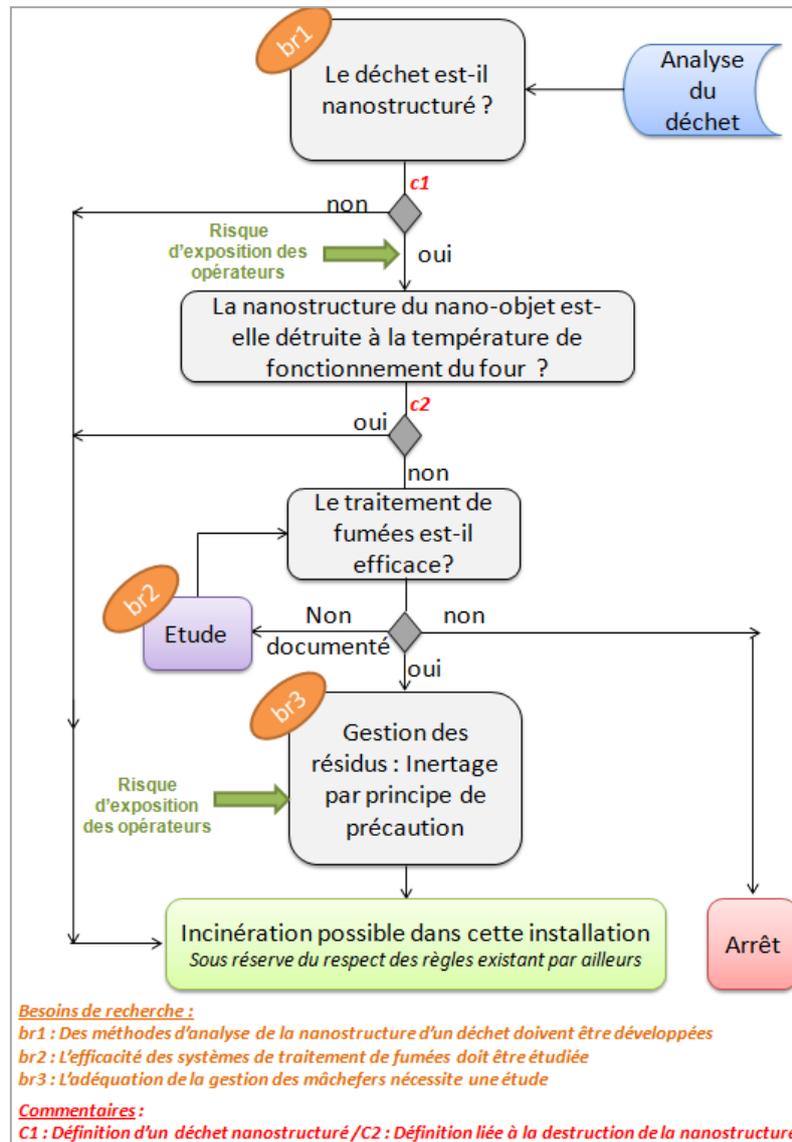


Figure V.2 : Arbre décisionnel de type opérationnel – Incinération de déchets contenant des nanomatériaux

Si le déchet n'est pas nanostructuré, alors le déchet peut être éliminé dans cette installation, sous réserve du respect de toutes les autres règles existant par ailleurs. Par contre, si le déchet est nanostructuré, alors la première conséquence est que les opérateurs pourraient être exposés aux nanomatériaux. Dès lors, les services HSE (hygiène sécurité environnement) doivent prendre les mesures nécessaires pour protéger les opérateurs par principe de précaution ALARA (as low as reasonably achievable) [Gau07].

Ainsi, en présence d'un déchet nanostructuré, la question qui se pose est : « la nanostructure du nano-objet est-elle détruite ou détériorée à la température de fonctionnement du four ? ». Le commentaire c2 sert à expliciter la notion de destruction de la nanostructure. En effet, les nanomatériaux peuvent subir des transformations de leur nanostructure selon la température à

laquelle ils sont soumis. On peut introduire la notion de « température de destruction ou de détérioration de la nanostructure » (TDN). Selon leur composition chimique, mais aussi et surtout selon leur taille, les matériaux ne réagissent pas de la même manière à la chaleur. Il a été démontré que les températures de fusion de nanomatériaux n'étaient pas les mêmes que celles de ces mêmes matériaux non nanostructurés [Cao04, Qi04, Qi05, Wan03, Luo11, Att07, Nan03]. Un nanomatériau commence à se dégrader/décomposer à une température inférieure à celle du matériau brut associé étant donnée la réactivité accrue des nanomatériaux due à leur surface spécifique élevée. Il semble alors pertinent de référencer les nanomatériaux par température de fusion, de détérioration ou encore de décomposition qu'on appellera pour simplifier « melting point ». La TDN serait alors proche du melting point. Tous les matériaux ne sont pas égaux vis-à-vis d'un même phénomène thermique : certains vont fondre, d'autres vont se sublimer, d'autres vont subir des transitions thermiques ou s'oxyder et certains vont être inchangés. La température apparaît alors comme un paramètre clé dans le devenir du nano-objet et de sa nanostructure. La question qui se pose alors est : à la température de fonctionnement du four, le nanomatériau aura-t-il perdu sa stabilité thermique et sa nanostructure aura-t-elle été modifiée ? Le schéma Figure V.3 propose des éléments de réponse pour quelques nanomatériaux les plus fréquemment rencontrés ou incorporés dans des matrices polymères.

Sur ce schéma, les températures de fusion ou d'altération (melting point) indiquées d'un point noir sont celles des nanomatériaux quand les données sont accessibles, sinon, elles correspondent à celles des matériaux bruts. Quand des études expérimentales d'incinération (à 850 °C) relatives à des nanomatériaux ont été menées et publiées, elles sont indiquées d'un ruban bleu [LeB14, Wal12, Der13, Vej13a, Vej13b, Mas14, Sta12]. Les études expérimentales liées à nos travaux de thèse sont indiquées d'un ruban vert. Le schéma croise et présente donc les données classiques relatives aux températures de fusion de certains nanomatériaux et les données nouvelles relatives à des études d'incinération menées expérimentalement sur ces nanomatériaux (à 850 °C) qui confirment le comportement attendu à 850 °C, à savoir : quand la température du four est proche de la température de fusion du nanomatériau, la nanostructure du nanomatériau est détériorée ou détruite.

Il faut distinguer les matériaux carbonés des matériaux non-carbonés. Des températures de fusion (melting point) ne peuvent pas être associées aux matériaux carbonés (CNTs, fullerènes et noirs de carbone) car ils subissent une décomposition thermique. On considère alors des températures à partir desquelles ils commencent à se décomposer jusqu'à leur destruction. Les matériaux non carbonés, quant à eux, peuvent fondre ou bien se transformer (s'oxyder) avant de fondre, comme c'est le cas des métaux et il peut alors leur être associée une température de fusion.

Prenons l'exemple des matériaux du groupe 1 (fullerène, nanotube de carbone, noir de carbone) : ils seront totalement détruits dans une UIOM (qui est l'unité d'incinération d'ordures ménagères) fonctionnant à 850 °C car à cette température ils auront été consommés.

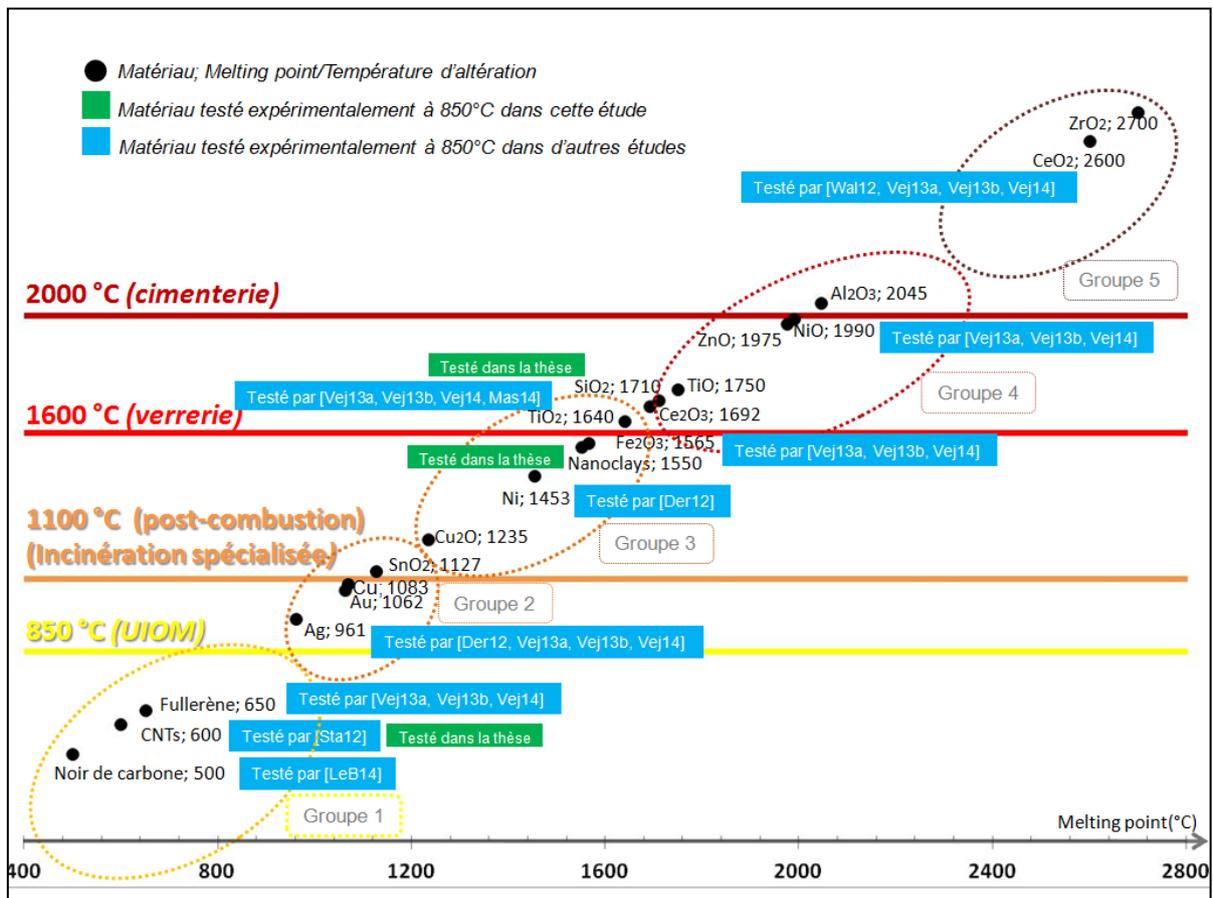


Figure V.3 : Comportement des nanomatériaux dans un four selon leur température de melting point

Pour les matériaux des groupes 2, 3, 4 et 5, leur nanostructure sera détruite si la température du four dans lequel ils sont introduits est proche ou supérieure ou égale à leur température de fusion (melting point). Si on prend le cas du nano-argent et que l'on suppose qu'il ne s'oxyde pas dans le four, alors comme sa température de fusion est égale à 960 °C, dans un four UIOM (fonctionnant à 850 °C), on peut supposer que sa nanostructure sera partiellement détruite (fusion partielle) étant donné que ponctuellement la température atteinte pourrait excéder les 1000 °C. Par contre, dans un four de verrerie fonctionnant à 1600 °C ou un four de cimenterie fonctionnant à 2000 °C, la nanostructure du nano-Ag serait complètement détruite (fusion totale). Au cours d'une incinération spécialisée pour laquelle la chambre de combustion fonctionne à 1100 °C, les nano-objets d'argent emportés dans la chambre de post-combustion auront perdu leur nanostructure en séjournant à cette température (supérieure à la température de fusion). Derrough *et al.* [Der13] ont vérifié expérimentalement le comportement de l'argent nanométrique dans un four tubulaire à 850 °C et à 1100 °C et ont observé la fusion du matériau dès 850 °C.

Citons le cas particulier de la silice dont la température de fusion est de 1710 °C [Sch02a]. Les essais d'incinération réalisés au cours de cette thèse sur le nanocomposite PA6/1SiO₂ ont montré que la silice subit un phénomène de frittage et qu'elle perd donc sa nanostructure à 850 °C. Ainsi, malgré le fait que la température de fusion de la silice soit supérieure à la température du procédé d'incinération, nous constatons que la nanostructure de la silice a été

détruite dans le four d'incinération. Ce cas montre qu'il est pertinent de réaliser des essais expérimentaux d'incinération sur plus de nanomatériaux pour déterminer leur comportement et leur TDN (température de destruction ou détérioration de la nanostructure).

Le groupe 5 composé de nano-CeO₂ et de nano-ZrO₂ présente des températures de fusion élevées de 2600 et 2700 °C respectivement. La nanostructure de ces matériaux ne sera pas altérée dans un four de cimenterie fonctionnant à 2000 °C et ils doivent alors faire l'objet de surveillance particulière. Walser *et al.* [Wal12] ont confirmé que le nano-CeO₂ conserve sa nanostructure à l'issue d'une incinération à 850 °C, expérimentalement en échelle réelle.

Si la nanostructure du matériau est détruite dans le four, alors le déchet peut être éliminé dans cette installation, sous réserve du respect de toutes les autres règles existant par ailleurs. Par contre, si la nanostructure du nanomatériau n'est pas détruite, il subsistera un risque dans les fumées et les mâchefers dans lesquels le nanomatériau se retrouve. C'est alors que l'on se pose la question de l'efficacité des systèmes de traitements des fumées vis-à-vis de l'émission de nano-objets : « le traitement de fumées est-il efficace ? ». Si la réponse à cette question est négative, alors il ne sera pas possible d'éliminer ce déchet dans cette installation. La réponse pourrait être « non documentée », c'est-à-dire qu'une étude est nécessaire pour évaluer l'efficacité des systèmes de traitement de fumées disponibles sur l'installation. Ce qui nous renvoie ici au besoin de recherche br2. En effet, l'efficacité des systèmes de filtration vis-à-vis des nano-objets nécessite des études supplémentaires. Par exemple, dans le projet Nanofluegas, l'efficacité de filtres à manche a été investiguée, cependant il existe une panoplie de filtres dont l'efficacité mériterait d'être évaluée. Si l'installation possède des systèmes de filtration efficaces, alors il faut se demander comment gérer les résidus c'est-à-dire à la fois les mâchefers (résidus de combustion) mais aussi les résidus de systèmes de filtration. Pour le moment, le principe de précaution est appliqué et il est conseillé un inertage de ces résidus contenant des nanomatériaux. Ici encore, il existe un besoin de recherche br3 quant au traitement le mieux adapté vis-à-vis de l'épuration de résidus contenant des nanomatériaux. Une fois encore, il existe un risque d'exposition de l'opérateur aux nanomatériaux. Les responsables HSE (hygiène, sécurité, environnement) de l'installation devront prendre les dispositions nécessaires pour protéger l'opérateur au poste de travail correspondant. C'est alors que le déchet peut être éliminé dans cette installation, sous réserve du respect de toutes les autres règles existant par ailleurs.

Ainsi, cet arbre décisionnel de type opérationnel pourra servir de base aux décideurs publics pour réaliser un outil d'aide à la décision à destination de tout exploitant voulant éliminer un déchet contenant des nanomatériaux dans le respect de l'environnement et en assurant la sécurité de ses opérateurs.

Conclusion

Ce travail de thèse a contribué à acquérir des éléments de compréhension sur une problématique émergente jusque là peu étudiée, celle de l'incinération de nanocomposites. Le devenir des nano-objets, leur comportement et le comportement qu'ils induisent au sein de la

matrice lors de la décomposition thermique d'un nanocomposite polymère/nano-objets ont été investigués de manière à comprendre les mécanismes de décomposition et d'émission mis en jeu.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a permis de mettre en évidence le besoin de recherche sur cette nouvelle problématique qui commence depuis peu à susciter l'intérêt des chercheurs avec seulement une dizaine d'études traitant du thème de l'incinération des nanomatériaux.

Puis la démarche et les méthodes expérimentales choisies pour mener à bien cette étude ont été présentées. La complexité de réaliser l'étude de l'incinération à l'échelle laboratoire à cause des limites de représentativité (aussi bien la représentativité de l'outil de combustion que la représentativité de l'aérosol échantillonné) a été soulignée. Ainsi, deux dispositifs expérimentaux destinés à se rapprocher au plus près de la réalité industrielle ont été exploités. D'une part concernant les outils de combustion, de manière à pouvoir caractériser un comportement thermique et une émission représentatifs de la réalité industrielle, un four tubulaire et un cône calorimètre ont été modifiés pour que les conditions de combustion se rapprochent au mieux de celles mises en œuvre industriellement. D'autre part, concernant les lignes de mesure, l'aérosol de combustion a été prélevé et dilué à une température ciblée de manière à ce qu'il soit représentatif de l'aérosol en amont des systèmes de filtration industriels.

Les résultats obtenus sur différents nanocomposites montrent que la nanostructure d'un nano-objet incorporé dans une matrice polymère, lors de l'incinération d'un nanocomposite, peut soit être détruite, soit évoluer, soit rester inchangée. Le nano-objet se répartit entre le résidu et l'aérosol de combustion. L'influence du nano-objet et de son taux d'incorporation sur la nature des émissions et sur les mécanismes de décomposition et d'émission ainsi que l'influence du taux d'oxygénation et de la température a été mise en évidence. Les suivis temporels des concentrations en gaz de combustion (CO, CO₂, O₂ et NO_x), des concentrations en nombre des particules ainsi que l'analyse des résidus de combustion ont permis de comprendre les mécanismes mis en jeu durant la décomposition thermique des nanocomposites ; l'étude de la dégradation thermique et de la réaction au feu a aidé à asseoir les interprétations.

Tous ces résultats pourraient constituer des données d'entrée préliminaires à destination des toxicologues et aux chercheurs étudiant l'efficacité des systèmes de filtration vis-à-vis des fumées générées par certains nanocomposites. Bien entendu, la liste des nanocomposites n'étant pas exhaustive, il serait pertinent de tester d'autres nanocomposites. Cependant, d'ores et déjà, des caractéristiques communes de comportements des nano-objets incorporés dans des matrices polymères lors de l'incinération de nanocomposites ont été identifiées.

La présentation d'un outil d'aide à la décision prenant la forme d'un arbre décisionnel conclut cette étude. Ce schéma décisionnel permet de faciliter l'utilisation des résultats de l'étude à un niveau opérationnel. Il est destiné aux exploitants d'unité d'élimination de déchets contenant des nanomatériaux et aux décideurs publics pour les aider à mener au mieux l'élimination de

nanomatériaux par incinération (ou par autre procédé thermique d'élimination), dans le respect de l'environnement et en veillant à la sécurité des opérateurs.

La méthode développée au cours de l'ensemble que constituent cette thèse et les deux projets ADEME CORTEA Innanodep et Nanofluegas est novatrice au sens où elle est la seule méthode actuellement référencée présentant une caractérisation aussi complète des effluents générés par l'incinération de nanomatériaux. Cependant, elle nécessite plusieurs points d'amélioration qui pourront en faire une méthode de référence pour l'étude de l'incinération de déchets contenant des nanomatériaux.

Travaux cités

--[A]--

[Aho92] - Ahonen P.P., Kauppinen E.I., Valmari S.T., Mäkynen J., Joutsensaari J., Ylätaalo S.I., Lind T.M., Jokiniemi J.K., 1992, Continuous method for pulverized coal combustion emission mass monitoring, *Journal of Aerosol Science*, 23, Supplement 1, 639–642

[Ale00] - Alexandre M., Dubois P., 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63

[And10] - Andersson J., Mamakos A., Giechaskiel B., Carriero M., Martini G., 2010, Particle Measurement Programme (PMP) Heavy-Duty Inter-Laboratory, Correlation Exercise (ILCE_HD) Final Report, GRPE-PMP-25-05

[Anses14] - Rapport ANSES 2014, Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement

[Ant05] - Antonini G., 2005, Traitements thermiques des déchets 1 et 2, *Techniques de l'ingénieur g2050 et g2051*

[Att07] - Attarian Shandiz M., Safaei A., Sanjabi S., Barber Z.H., 2007, Modeling size dependence of melting temperature of metallic nanoparticles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1396–1399

--[B]--

[Bak88] - Baker EG., Brown MD., Elliott DC, Mudge LK., 1988, Characterization and treatment of tars from biomass gasifiers, Denver CO: AIChE 1988, Summer National Meeting, 1–11

[Ber09] – Bertolatti D., Rumchev K., 2009, Size Distribution And Elemental Composition Of Ultrafine And Nanoparticles, *Environmental Health Risk V*, Section 1: Air pollution, Edited by: C.A. Brebbia, Wessex Institute of Technology

[Bey01] - Beyer G., 2001, Flame Retardant Properties of EVA-nanocomposites and Improvements by Combination of Nanofillers with Aluminium Trihydrate, *Fire and Materials*, 25, 193–197

[Bey02] - Beyer G., 2002, Carbon nanotubes as flame retardants for polymers, *Fire and Materials*, 26, 6, 291-293

[Bey05] - Beyer G., 2005, Flame Retardancy of Nanocomposites – from Research to Technical Products, *Journal of Fire Sciences*, 23, 75-87

[Bey08] - Beyler C. L., 2008, Thermal Decomposition of Polymers, *Handbook of Fire Protection Engineering*, 2008 Edition, Chapter 1-7 , Marcelo M. Hirschler and Alexander B. Morgan

[Bic09] - Bicocchi S., Boulinguez M., Diard K., 2009, Les polluants et les techniques d'épuration des fumées, Cas des unités de destruction thermique des déchets, Association Record, Éditions Tec & Doc Lavoisier

[Bis05] - Biskos G., Reavell K., Collings N., Description and Theoretical Analysis of a Differential Mobility Spectrometer, 2005, *Aerosol Science and Technology*, 39, 527–541

[Boc94] - Bockhorn H., Soot formation in combustion: mechanisms and models, 1994, Berlin Springer

[Bon87] - Bonczyk P. A., 1987, Effect of ferrocene on soot in a prevaporized iso-octane/air diffusion flame, *Combustion and Flame*, 233-244

[Bon99] – Bontoux L, 1999, The incineration of waste in Europe: Issues and perspectives, IPTS Report EUR 18717 EN

[Bou95] - Boulaud D., Kleitz A., 1995, Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols, *Techniques de l'ingénieur*, R 2 360, *Traité Mesures et Contrôle*

[Bou13] - Bouillard J., R'mili B., Moranviller D., Vignes A., Le Bihan O., Ustache A., Bomfim J. A., Frejafon E., Fleury D., 2013, Nanosafety by design: Risks from nanocomposite/nanowaste combustion, *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 15–19

[BREF01] - Best Available Techniques Reference document, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, *Industrie des métaux non ferreux*, 2001, Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie

[BREF06] - Best Available Techniques Reference document, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, *Incinération des déchets*, 2006, Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie

[Bru01] – Brus J., Kolar F., Machovis V., Svitilova J., 2001, Structure of silicon oxycarbide glasses from poly(methylsiloxane) and poly[methyl(phenyl)siloxane] precursors, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 289, 62-74

[Bru13] - Brunner T., Fluch J., Obernberger I., Warnecke R., 2013, Investigations of aerosol formation pathways during MSW combustion based on high temperature impactor measurements, *Fuel Processing Technology*, 105, 154-160

[Bue14] - Bueno-López A., 2014, Diesel soot combustion ceria catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 1– 11

[Buo09] - Buonanno G., Ficco G., Stabile L., 2009, Size distribution and number concentration of particles at the stack of a municipal waste incinerator, *Waste Management*, 29, 749–755

[Buo15] - Buonanno G., Morawska L., 2015, Ultrafine particle emission of waste incinerators and comparison to the exposure of urban citizens, *Waste Management*, 37, 75–81

--C--

[Cal08] – Calderon J.U., Lennox B., Kamal M.R., 2008, Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays, *Applied Clay Science*, 40, 90–98

- [Cal11] - Calogine D., Marlair G., Bertrand J.P., Duplantier S., Lopez-Cuesta J.M., Sonnier R., 2011, Gaseous effluents from the combustion of nanocomposites in controlled-ventilation conditions, *Journal of Physics: Conference Series*, 304, 012-019
- [Cam01] - Camino G., Lomakin S.M., Lazzaria M., 2001, Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects, *Polymer*, 42, 6, 2395–2402
- [Cam02] - Camino G., Lomakin S.M., Lageard M., 2002, Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms, *Polymer*, 43, 7, 2011–2015
- [Cao04] – Cao G., 2004, Chapter 8: Characterization and Properties of Nanomaterials, *Nanostructures And Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, 2nd Edition, Imperial College Press
- [Cha10] - Chakrabarty R. K., Moosmuller H., Chen L.-W. A., Lewis K., Arnott W. P., Mazzoleni C., Dubey M. K., Wold C. E., Hao W. M., Kreidenweis S. M., 2010, Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 6363–6370
- [Che05] - Chesné L., Sainrat A., 2005, Essais normalisés de réaction au feu, *Techniques de l'ingénieur*, am3540
- [Che10a] - Cheng H., Frost R., Yang J., Liu Q., He J., 2010, Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite, *Spectrochimica Acta*, 77, Part A, 1014–1020
- [Che10b] - Cheng H., Yang J., Liu Q., He J., Frost R., 2010b, Thermogravimetric analysis–mass spectrometry (TG–MS) of selected Chinese kaolinites, *Thermochimica Acta*, 507–508, 106–114
- [Chi92] - Chiang P.C., You J.H., Chang S.C., Wei Y.H., 1992, Identification of toxic PAH compounds in emitted particulates from incineration of urban solid wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 31, 29-37
- [Chi13] - China S., Mazzoleni C., Gorkowski K., A.C., Dubey M.K., 2013, Morphology and mixing state of individual freshly emitted wildfire carbonaceous particles, *Nature Communications* 4, Article number: 2122
- [Chi12] - Chivas-Joly C., Motzkus C., Longuet C., Lopez-Cuesta J.M., Saragoza L., Macé T., Thorel A., Chesnaud A., 2012, Nanomaterials Incineration and particles release, *Modest 2012*, Prague, Czech Republic, 2-6 September
- [Chi14] - Chivas-Joly C., Motzkus C., Guillaume E., Ducourtieux S., Saragoza L., Lesenechal D., Mace T., Lopez Cuesta J-M., Longuet C., 2014, Influence of carbon nanotubes on fire behaviour and aerosol emitted during combustion of thermoplastics, *Fire and Materials* 38, 1, 42-62
- [Chi15a] - Chivas-Joly C., Longuet C., Motzkus C., Lopez-Cuesta J.M., 2015, Influence of the composition of PMMA nanocomposites on gaseous effluents emitted during combustion, *Polymer Degradation and Stability*, 113, 197-207
- [Chi15b] - Chivas-Joly C., Longuet C., Lopez-Cuesta J.M., Motzkus C., Ducourturieux S., Delvallee A. Chesnaud A., Thorel A., 2015, Incineration of Nanomaterials and release of particles, *Congrès Polymer Blends Eurofillers 2015*, 26-30 Avril 2015

[Cho01] - Cho J.W, Paul D.R., 2001, Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, 42, 1083–1094

[Clo06] – Le Cloirec P., 2006, Traitement des fumées, *Techniques de l'ingénieur*, be8856

[Com08] – Comte J., 2008, Mise au point d'une méthodologie d'échantillonnage utilisant la micro-extraction sur phase solide pour la quantification de goudrons sur des procédés de thermolyse de la biomasse, Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

[Cos05] - Costache M.C., Jiang D.D., Wilkie C.A., 2005, Thermal degradation of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposites, *Polymer*, 46, 6947–6958

--D--

[Dav03] - Davis R.D., Gilman J.W., VanderHart D.L., 2003, Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier, *Polymer Degradation and Stability*, 79, 111–121

[DeC04] - DeCarlo P. F., Slowik J. G., Worsnop D. R., Davidovits P., Jimenez J. L., 2004, Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements, Part 1: Theory, *Aerosol Science and Technology*, 38, 12, 1185-1205

[Der13] - Derrough S., Raffin G., Locatelli D., Nobile P., Durand C., 2013, Behaviour of nanoparticles during high temperature treatment (Incineration type), *Journal of Physics: Conference Series*, 429, 012047

[Dha05] - Dharaiya D., Jana S.C., 2005, Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay, *Polymer*, 46, 10139–10147

[Dom12] - Domenech T., 2012, Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

[Doy03] – Doyle B. W., 2003, Combustion source evaluation, Student Manual APTI Course 427, 3rd Edition, ICES Ltd. EPA, Contract No. 68D99022

[Du06] - Du M., Guo B., Jia D., 2006, Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), *European Polymer Journal*, 42, 1362–1369

[Due15] - Duemichen E., Braun U., Sturm H., Kraemer R., Deglmann P., Gaan S., Senz R., 2015, A new molecular understanding of the thermal degradation of PA 66 doped with metal oxides: Experiment and computation, *Polymer Degradation and Stability*, 120, 340-356

--E--

[Ell87] - Elliott D.C., 1987, Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oil, in: *Pyrolysis oils from biomass*. Edited by Soltes J, Milne TA. Denver: American Chemical Society, Chapter 6, pp 55-65

[Elo91] - Elomaa M., Saharinen E., 1991, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soot Produced by Combustion of Polystyrene, Polypropylene, and Wood, *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 2819-2824

[ELPI] - Manuel d'utilisation de l'ELPI, <http://www.dekati.com/>

[Eva97] - Evans R.J., Milne, T.A., 1997, Chemistry of Tar Formation and Maturation in the Thermochemical Conversion of Biomass, *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, 2, Ed A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock. London: Blackie Academic & Professional, 803–816, 1997

--F--

[Fei93] - Feitelberg A. S., Longwell J. P., Sarofim A. F., 1993, Metal Enhanced Soot and PAH Formation, *Combustion And Flame*, 92, 241-253

[Fer03] - Fermeglia M., Ferrone M., Pricl S., 2003, Computer simulation of nylon-6/organoclay nanocomposites: prediction of the binding energy, *Fluid Phase Equilibria*, 212, 315–329

[Fer05] - Ferry L., Gaudon P., Leroy E., Lopez Cuesta J.M., 2005, Intumescence In Eva Copolymer Filled With Magnesium Hydroxide And Organoclays. In "Fire Retardancy Of Polymers", Royal Society Of Chemistry, London, 302-312.

[For03a] - Fornes T.D., Paul D.R., 2003, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44, 4993–5013

[For03b] - Fornes T.D., Yoon P.J., Paul D.R., 2003, Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites, *Polymer*, 44, 7545–7556

[FPS] - FPS-4000 user manual ver. 6.00. 2010. Dekati, Ltd

--G--

[Gao04] - Gao F., 2004, Clay/polymer composites: the story, *Materials Today*, 7, 11, 1-10

[Gar10] - Gardien A., 2010, Déchets des nanotechnologies : de l'information à la gestion, Note de synthèse Ordimip

[Gau07] – Gauron C., Lefaire C., 2007, Le réseau ALARA européen, INRS, Documents pour le médecin du travail N°111

[Geo06] - George C., Pouchelon A., Thiria R., 2006, Composition polyorganosiloxanes vulcanisables à chaud utilisable notamment pour la fabrication de fils ou câbles électriques, French Patent 2, 899, 905

[Gia96] - Giannelis E.P., 1996, Polymer layered nanocomposites, *Advanced Materials*, 8, 29-35

[Gil98] - Gilman J-F., Kashiwagi T., Harris R-H., Lomakin S., 1998, Char enhancing approaches to flame retarding polymers, *Proceedings of additives 98 Meeting*. Orlando, FL.

[Gil99] – Gilman J. W., 1999, Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites, *Applied Clay Science*, 15, 31–49

[Gil00] - Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S.H., 2000, Flammability Properties Of Polymer Layered-Silicates Nanocomposite,. *Chemistry of Materials*, 12, 1866-1873

[Gil01] - Gilman J., Kashiwagi T., Morgan A.B., Harris R. Jr., Brassell L., Awad W.H., Davis R.D., Chyall L., Sutto T., Trulove P.C., DeLong H., 2001, Recent Advances in Flame Retardant Polymer Nanocomposites, SAMPE Symposium, Long Beach, CA. Benjamins/Cummings Publications: Menlo Park, CA.

[Gla96] - Glassman I., 1996, *Combustion*, 3rd ed., Academic Press, Inc.

[Glo07] - Gloagen J.M., Lefebvre J.M., 2007, Nanocomposites polymères/silicates en feuillets, *Techniques de l'ingénieur*, AM 5 205

[Gra78] - Grassie N., Macfarlane I.G., 1978, The thermal degradation of polysiloxane-I poly(dimethylsiloxane), *European Polymer Journal*, 14, 875–884

[Gri53] – Grim E, 1953, *Clay Mineralogy*, Mac-Graw Hill Inc, New York

[Gué94] - Guérin B., 1994, Polyamides PA, *Techniques de l'ingénieur*, A3360

[Gud98] - Gudmundsson A., Lidén G., 1998, Determination of Cyclone Model Variability Using a Time-of-Flight Instrument, *Aerosol Science and Technology*, 28, 3, 197-214

[Gui14] - Guillaume E., 2014, Opacité et visibilité au travers des fumées d'incendie, *Techniques de l'ingénieur*, SE2072

--H--

[Ham93] - Hamins A., 1993, Soot, *Environmental Implications of Combustion Processes*. Chapter 3, CRC Press, BOCA RATON (F.L.), PURI (I.K.), Editor, p71-95

[Ham09] - Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-Cuesta J.M., F. Ganachaud, 2009, Flame retardancy of silicone-based materials, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 465–495

[Hay81] - Haynes B.S., Wagner H. G., 1981, Soot formation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 7, 229-273

[Her01] - Herrera M., Matuschek G., Kettrup A., 2001, Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides, *Chemosphere* 42, 601-607

[Her13] - Hernández J.J., Ballesteros R., Aranda G., 2013, Characterisation of tars from biomass gasification: Effect of the operating conditions, *Energy*, 50, 333-342

[Hol13] - Holder A. L., Vejerano E. P., Zhou X., Marr L. C., 2013, Nanomaterial disposal by incineration. *Environmental Science: Processes and Impacts* 15, 1652–1664

[Hus06] - Hussain F., Hojjati M., Okamoto M, Gorga R.E., 2006, Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of composite materials*, 40, 17

[Hul03] – Hull T.R., Price D., Liu Y., Wills C.L., Brady J., 2003, An investigation into the decomposition and burning behaviour of Ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposite materials, *Polymer Degradation and Stability*, 82, 365–371

[Hyt09] - Hytönen K., Yli-Pirilä P., Tissari J., Gröhn A., Riipinen I., Lehtinen K. E. J., Jokiniemi J., 2009, Gas-Particle Distribution of PAHs in Wood Combustion Emission Determined with Annular Denuders, Filter, and Polyurethane Foam Adsorbent, *Aerosol Science and Technology*, 43:5, 442-454

--I--

[INRS01] – INRS, 2001, Echantillonnage des aérosols, *Metropol*, Généralités Fiche 01

[Ish97] - Ishiguro T., Takatori Y., Akihama K., 1997, Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy: First Observation of Inner Core and Outer Shell, *Combust. Flame*, 108, 231-234

--J--

[Jan05a] – Jang B.N., Costache M., Wilkie C.A, 2005, The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites, *Polymer*, 46, 10678–10687

[Jan05b] - Jang B.N., Wilkie C. A., 2005, The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites, *Polymer*, 46, 3264–3274

[Jul87] - Jullien R., Botet R., 1987, *Aggregation and fractal aggregates*, World Scientific Pub Co Inc

--K--

[Kas00] - Kashiwagi T., Gilman J.W., 2000, Silicon-Based Flame Retardants, NIST publication reprinted from the *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Chapter 10, Marcel Dekker, Inc., New York

[Kas02] - Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Harris R., Awad W., Douglas J., 2002, Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites, *Macromolecular Rapid Communications*, 23, 761–765

[Kas03] - Kashiwagi T., Shields J-R, Harris Jr. R-H., Davis R.D. , 2003, Flame Retardant Mechanism of Silica - Effects of Molecular Weight of Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1541 - 1553

[Kas04a] - Kashiwagi T., Harris R. H., Zhang X., Briber R.M., Cipriano B. H., Raghavan S. R., Awad W. H., Shields J. R., 2004, Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposite, *Polymer*, 45, 881–891

[Kas04b] - Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Groth K., Harris R., Butler K., Shields J., Kharchenko S., Douglas J., 2004, Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites, *Polymer*, 45, 4227–4239

[Kas08] - Kashiwagi T., Mu M., Winey K., Cipriano B., Raghavan S.R., Pack S., Rafailovich M., Yang Y., Grulke E., Shields J., Harris R., Douglas J., 2008, Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites. *Polymer*, 49, 4358–4368

[Kes92] - Keskinen J., Pietarinen K., Lehtimäki M., 1992, Electrical low pressure impactor, *Journal of Aerosol Science*, 23, 353–360

[Kha00] - Khalfi A., Trouvé G., Delobel R., Delfosse L., 2000, Correlation of CO and PAH emissions during laboratory-scale incineration of wood waste furnitures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56, 243–262

[Kim14] - Kim Y., 2014, Nanowastes treatment in environmental media, *Environmental Health and Toxicology*, 29

[Kit98] - Kittelson D.B., 1998, Engines and nanoparticles: A review, *Journal of Aerosol Science*, 29, 575-588

--L--

[Lah89] – Lahaye J., 1989, Mecanisms of soot formation, *Polymer Degradation and Stability*, 30, 111-121

[Lao06] - Laoutid F., Ferry L., Leroy E., Lopez Cuesta J.M., 2006, Intumescent mineral fire retardant systems in EVA copolymer: effect of silica particles on char cohesion, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2140-2145

[LeB14] - Le Bihan O., Joubert A., Venditti D., Tran T., Ounoughene G., Debray B., Durécu S., Le Coq L., 2014, Rapport Final ADEME Cortea Nanofluegas – Convention n°1181C0088 – Juillet 2015

[LeC12] - Le Coq L., Duga A., 2012, Syngas treatment unit for small scale gasification – application to IC engine gas quality requirement, *Journal of Applied Fluid Mechanics*, 5, 1, 95-103.

[Lee10] - Lee B.K., 2010, Sources, Distribution and Toxicity of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) in Particulate Matter, Air Pollution, Vanda Villanyi (Ed.), InTech

[Leh00] - Lehrle R.S., Parsons I.W., Rollinson M., 2000, Thermal degradation mechanisms of Nylon 6 deduced from kinetic studies by pyrolysis-g.c., *Polymer Degradation and Stability*, 67, 21-33

[Lew02] - Lewin M., 2002, Surface barrier formation in the pyrolysis and combustion of nanocomposites, *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 12, 84–96

[Lew03] - Lewin M., 2003, Some comments on the modes of action of nanocomposites in the flame retardancy of polymers. *Fire and Materials* 27, 1–7.

[Lew06] - Lewin M., Pearce E. M., Levon K., Mey-Marom A., Zammarano M., Wilkie C. A., Jang B. N., 2006, Nanocomposites at Elevated Temperatures: Migration and Structural Changes. *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 226–234

[Li01] – Li C.T., Zhuang H.K., Hsieh L.T., Lee W.J., Tsao M.C., 2001, PAH emission from the incineration of three plastic wastes, *Environmental international*, 27, 61-67

[Li09] - Li C., Suzuki K., 2009, Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13,594–604

[Liu07] - Liu W., Dan-Qi Chen, Yu-Zhong Wang*, De-Yi Wang, Ming-Hai Qu, 2007, Char-forming mechanism of a novel polymeric flame retardant with char agent, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1046-1052

[Liu11] - Liu S-P, Hwang S-S, Yeh J-M, Hung C-C, 2011, Mechanical properties of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites — Prepared by the twin-screw extruder mixed technique, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38, 37-43

[Liu14] - Liu M., Jia D., Zhou C., 2014, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Progress in Polymer Science*, 39, 8, 1498-1525

[Liu15] – Liu S., Wu X., Weng D., Ran R., 2015, Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review, *Journal Of Rare Earths*, 33, 6, 567

[Lop12] - Lopez-Cuesta, Ferry L., 2012, Réaction au feu des nanocomposites, *Techniques de l'ingénieur NM 3060*

[Lop14] – Lopez-Cuesta J.M, Longuet C., Chivas-Joly C., 2014, Thermal degradation, flammability, and potential toxicity of polymer nanocomposites, *Health and Environmental Safety of Nanomaterials*, 278-310

[Luo11] - Luo W., Su K., Li K., Li Q., 2011, Connection between nanostructured materials' size-dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials, *Solid State Communications*, 151, 229–233

[Lyo98] - Lyon R. E., 1998, Pyrolysis kinetics of char forming polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 61, 201-210

[Lyy04] - Lyyränen J., Jokiniemi J., Kauppinen E. I., Backman U., Vesala H., 2004, Comparison of different dilution methods for measuring diesel particle emissions. *Aerosol Science and Technology*, 38, 12–23

--M--

[Ma95] – Ma J., Fletcher T.H., Webb B.W., 1995, Thermophoretic sampling of coal-derived soot particles during devolatilisation, *Energy Fuels*, 9, 802-808

[Mai99] – Mairesse M., Petit J.M., Cheron J., Falcly M., 1999, Produits de dégradation thermique des matières plastiques, INRS, Evaluation des risques, Cahier de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail N°174

[Man94] – Manas-Zloczower I., 1994, *Mixing and compounding of polymers: Theory and Practice*, Hanser Gardner Publications, Munich

[Man97] – Manas-Zloczower I., 1997, Analysis of mixing in polymer processing equipment, *Rheology Bulletin*, 66, 5-8

[Man12] - Mangematin V., Walsh S., 2012, The Future Of Nanotechnologies, *Technovation*, 32, 3-4, 157-160

[Mam13] - Mamakos A., Martini G., Manfredi U., 2013, Assessment of the legislated particle number measurement procedure for a Euro 5 and Euro 6 compliant diesel passenger cars under regulated and unregulated conditions, *Journal of Aerosol Science*, 55, 31–47

[Mar08] - Marney D.C.O., Russell L.J., Wu D.Y., Nguyen T., Crammb D., Rigopoulos N., Wright N., Greaves M., 2008, The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1971–1978

[Mar09] – Marchal C., 2009, Modélisation de la formation et de l'oxydation des suies dans un moteur automobile, Thèse de l'Université d'Orléans

[Mar11] – Marquis D., Guillaume E., Chivas-Joly C., 2011, Properties of Nanofillers in Polymer, *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, Dr. John Cuppoletti (Ed.)

[Mar13] - Marcoux M.-A., Matias M, Olivier F., Keck G., 2013, Review and prospect of emerging contaminants in waste – Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles, *Waste Management*, 33, 2147–2156

[Mas14] - Massari A., Beggio M., Hreglich S., Marin R., Zuin S., 2014, Behavior of TiO₂ nanoparticles during incineration of solid paint waste: A lab scale test, *Waste Management*, 34, 10, 1897-190

[Mat04] - Mathis U, Ristimaki J, Mohr M, Keskinen J, Ntziachristos L, Samaras Z, Mikkanen P., 2004, Sampling conditions for the measurement of nucleation mode particles in the exhaust of a diesel vehicle, *Aerosol Science and Technology*, 38, 1149-1169

[Mat07] - Mathieu O., Jeol S., Boucard S., Dupuis D., Duchet-Rumeau J., 2007, Nanocomposites à nanocharges lamellaires, *Techniques de l'ingénieur*, AM 3 223, Base documentaire plastiques et composites

[Mis02] - Misra C., Singh M., Shen, C. Sioutas, Hall P.M., 2002, Development and evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS), *Journal of Aerosol Science*, 33, 1027–1047

[Mot12] - Motzkus C., Chivas-Joly C., Guillaume E., Ducourtieux S., Saragoza L., Lesenechal D., Macé T., Lopez-Cuesta J.M., Longuet C., 2012, Aerosols emitted by the combustion of polymers containing nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 687

[Mue13] - Mueller N.C., Buha J., Wang J., Ulrich A., Nowack B., 2013, Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling, *Environmental Science: Processes Impacts*, 15, 251

[Mus11] – Musee N., 2011, Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm, *Environment International*, 37, 112–128

--N--

[Nan03] – Nanda K., Maisels A., Kruis F.E., Fissari H., Stappert S., 2003, *Physical Review Letters*, 91, 106102

[Now13] - Nowack B., 2013, Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites, *Environment International*, 59, 1–11

--O--

[Oba12] - Obaidullah M., Bram S., Verma V. K., De Ruyck J., 2012, A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion, *International Journal Of Renewable Energy Research*, 2, 1-13

[Ols04] – Olsson M., Ramnäs O., Petersson G., 2004, Specific volatile hydrocarbons in smoke from oxidative pyrolysis of softwood pellets, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 71, 847-854

[Ouf15] - Ouf F.X., Mocho V.M., Pontreau S., Wang Z., Ferry D., Yon J., 2015, Physicochemical properties of aerosol released in the case of a fire involving materials used in the nuclear industry, *Journal of Hazardous Materials*, 283, 340-349

--P--

[Pan93] - Pang L.S.K., Saxby J.D., Chatfield S.P., 1993, Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 27, 69412.

[Pan99] - Pantano C.G., Singh A.K., Zhang H., 1999, Silicon Oxycarbide Glasses, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14, 7–25

[Pav08] – Pavlidou S., Papaspyrides C.D., 2008, A review on polymer layered silicate nanocomposites, *Progress in polymer science*, 33, 1119-1198

[Pee07] - Peeterbroeck S., Laoutid F., Swoboda B., Lopez Cuesta J.M., Moreau N., Nagy J.B., Alexandre M., Dubois P., 2007, How Carbon Nanotube Crushing Can Improve Flame Retardant Behavior In Polymer Nanocomposites?, *Macromolar Rapid. Communications*, 28, 260-271.

[Pic07] - Picard E., Vermogen A., Gérard J.-F., Espuche E., 2007, Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state, *Journal of Membrane Science*, 292, 133-144

[Pol14] - Polk A.C., Carpenter C.D., Srinivasan K.K., Krishnan S.R., 2014, An investigation of diesel-ignited propane dual fuel combustion in a heavy-duty diesel engine, *Fuel*, 132, 135–148

[Put07] - Putzeys O., Bar-Ilan A., Rein G., Carlos Fernandez-Pello, Urban D.L., 2007, The role of secondary char oxidation in the transition from smoldering to flaming, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 2669–2676

[Pra82] - Prado G., Lahaye J., 1982, Mechanisms of PAH formation and destruction in flames: Relation to organic particulate emissions. In *Mobile source emissions including polycyclic organic species*, ed. D. Rondia, M. Cooke, and R. Haroz, 259-275. Liège, Belgium: D. Reidel

--Q--

[Qi05] - Qi W.H., 2005, Size effect on melting temperature of nanosolids, *Physica B*, 368, 46–50

[Qi04] - Qi W.H., Wang M.P., 2004, Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 88, 280–284

--R--

[Rad99] – Radovanovic E., Gozzi M.F., Gonçalves M.C., Yoshida I.V.P., 1999, Silicon oxycarbide glasses from silicone networks, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 248, 37-48

[Rib08] – Ribeiro S.P.S., Estevão L.R.M., Nascimento R.S.V., 2008, Effect of clays on the fire-retardant properties of a polyethylenic copolymer containing intumescent formulation, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9, 024408

[Rim08] - Rimez B., Rahier H., Van Assche G., Artoos T., Biesemans M., Van Mele B., 2008, The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 800-810

[Rho11] - Rhodes J., Smith C., Stec A.A., 2011, Characterisation of soot particulates from fire retarded and nanocomposite materials, and their toxicological impact, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 277-284

[R'mi11] - R'mili B., Dutouquet C., Sirven J. B., Aguerre-Chariol O., Frejafon E., 2011, Analysis of particle release using LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) and TEM (transmission electron microscopy) samplers when handling CNT (carbon nanotube) powders, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 563–577

[R'mi13] - R'mili B., Le Bihan O., Dutouquet C., Aguerre-Chariol O., Frejafon E., 2013, Particle sampling by TEM grid filtration, *Aerosol Science and Technology*, 47, 7, 767–775

[Rit00] - Richter H., Howard J., 2000, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot: A review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science* 26:565–608

[Roe12] - Roes L., Patel M.K., Worrell E., Ludwig C., 2012, Preliminary evaluation of risks related to waste incineration of polymer nanocomposites, *Science of the Total Environment*, 417–418, 76–86

--S--

[Sac08] - Sachdeva K., Attri A.K., 2008, Morphological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples, *Atmospheric Environment*, 42, 1025-1034

[Sar11] - Sarvi A., Lyyränen J., Jokiniemi J., Zevenhoven R., 2011, Particulate emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 2. Chemical composition. *Fuel Processing Technology*, 92, 2116–2122

[Sav14] - Savolainen K., 2014, General Introduction, *Handbook of Nanosafety: Measurement, Exposure and Toxicology*, Chapter 1, 1–16

[Sch02a] - Schweigert I.V.; Lehtinen K. E. J.; Carrier M. J.; Zachariah M. R., 2002, Structure and properties of silica nanoclusters at high temperature, *Physical Review B*, 65, 235410

[Sch02b] - Schuetz M., Frenklach C. A., 2002, Nucleation of soot: Molecular dynamics simulations of pyrene dimerization, *Proceedings of the Combustion Institute*, 29, 2307–2314

[Sch05] – Schartel B., Potschke P., Knoll U., Abdel-Goad M., 2005, Fire behavior of polyamide 6/multiwall carbon nanotube Nanocomposites, *European Polymer Journal*, 41, 1061–1070

[Sch07] - Schartel B., Hull T.R., 2007, Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data, *Fire and Materials*, 31:327–354

[Sch14] - Schlagenhauf L., Nuesch F., Wang J., 2014, Release of Carbon Nanotubes from Polymer Nanocomposites, *Fibers*, 2, 108-127

[She13] – Shen Q., Lu G., Du C., Guo Y., Wang Y., Guo Y., Gong X., 2013, Role and reduction of NO_x in the catalytic combustion of soot over iron–ceria mixed oxide catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 218, 164–172

[Son11] – Sonnier R., Ferry L., Longuet C., Laoutid F., Friederich B., Laachachi A., Lopez-Cuesta J.M., 2011, Combining cone calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame-retardant additives, *Polymers for Advanced Technologies*, 22, 1091–1099

[Sta03] - Stauffer E., 2003, Concept of pyrolysis for fire debris analysts, *Science and Justice*, 43, 29-40

[Sta12] – Stahlmecke B., Todea A.M., Romazanov J., Von Barany D., 2012, Investigations on CNT Release from Composite Materials During End of Life, Poster Senn2012

[Ste15] - Stelmachowski P., Kopacz A., Legutko P., Indyka P., Wojtasik M., Ziemianski L., Zak G., Sojka Z., Kotarba A., 2015, The role of crystallite size of iron oxide catalyst for soot combustion, *Catalysis Today*, 257, 111-116

[Sym07] - Symonds J.P.R., Reavell K.S.J., Olfert J.S., Campbell B.W., Swift S.J., 2007, Diesel soot mass calculation in real-time with a differential mobility spectrometer, *Aerosol Science*, 38, 52 – 68

--T--

[Tan02] - Tanaka G., Goettler L.A., 2002, Predicting the binding energy for nylon 6,6/clay nanocomposites by molecular modeling, *Polymer*, 43, 541–553

[Tar08] - Tartaglione G., Tabuani D., Camino G., 2008, Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, 161–168

[Tis08] - Tissari J., Lyyränen J., Hytönen K., Sippula O., Tapper U., Frey A., Saarnio K., Pennanen A. S., Hillamo R., Salonen R. O., Hirvonen M.-R., Jokiniemi J., 2008, Fine particle and gaseous emissions from normal and smouldering wood combustion in a conventional masonry heater, *Atmospheric Environment*, 42, 7862–7873

[Tis07] - Tissari J., Hytonen K., Lyyranen J., Jokiniemi J., 2007, A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion, *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 8330– 8344

--V--

[Vai99] - Vaia, R. A., Price, G., Ruth, P. N., Nguyen, H. T., Lichtenhan, J., 1999, Polymer layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials, *Applied Clay Science*, 15, 67–92

[Val08] - Valavanidis A., Iliopoulos N., Gotsis G., Fiotakis K., 2008, Persistent free radicals, heavy metals and PAHs generated in particulate soot emissions and residue ash from controlled combustion of common types of plastic, *Journal of Hazardous Materials*, 156,277–284

[Van75] - Van Krevelen D.W., 1975, Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials, *Polymer*, 16, 615-620

[Vej13a] - Vejerano E. P., Holder A. L., Marr L. C., 2013, Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, and Dibenzofurans from Incineration of Nanomaterials, *Environmental Science and Technology*, 47, 4866–4874

[Vej13b] - Vejerano E. P., Ma Y., Holder A. L., Pruden A., Elankumaran S., Marr L. C., 2013, Toxicity of particulate matter from incineration Nanowaste, *Environmental Science: Nano*, 2, 143-154

[Vej14] - Vejerano E. P., Leon E. C. Holder A. L. Marr L. C., 2014, Characterization of particle emissions and fate of nanomaterials during incineration. *Environmental Science: Nano*, 1, 133–143

[Vov97] - Vovelle C., Delfau J.L., 1997, Combustion des Plastiques, *Techniques de l'ingénieur*, AM 3 170

--W--

[Wan03] - Wang D., Wilkie C.A., 2003, In-situ reactive blending to prepare polystyreneclay and polypropylene-clay nanocomposites, *Polymer Degradation Stability*, 80, 171–182

[Wal12] - Walser T., Limbach L-K., Brogioli R., Erismann E., Flamigni L., Günther D., Stark W-J., 2012, Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant, *Nature nanotechnology Letters*, 7, 520-524

[Wal14] - Tobias Walser T., Gottschalk F., 2014, Stochastic fate analysis of engineered nanoparticles in incineration Plants, *Journal of Cleaner Production*, 80, 241-251

[Wan14] - Wang Q., Yang Z., Yanga Y., Long C., Li H., 2014, A bibliometric analysis of research on the risk of engineering nanomaterials during 1999–2012, *Science of Total Environment*, 473–474, 483–489

[Wey01] - Wey M.Y., Ou W.Y., Liu Z.S., Tseng H.H., Yang W.Y., Chiang B.C., 2001, Pollutants in incineration flue gas, *Journal of Hazardous Materials*, B82, 247–262

[Whe93] - Wheatley L., Levendls Y.A., Vouross P., 1993, Exploratory Study on the Combustion and PAH Emissions of Selected Municipal Waste Plastics, *Environmental Science and Technology*, 27, 2885-2895

[Wid09] - Widiyastuti W., Lee S.Y., Iskandar F., Okuyama K., 2009, Sintering behavior of spherical aggregated nanoparticles prepared by spraying colloidal precursor in a heated flow, *Advanced Powder Technology*, 20, 318–326

[Wie05] - Wierzbicka A., Lillieblad L., Pagels J., Strand M., Gudmundsson A., Gharibi A., Swietlicki E., Sanati M., Bohgard M., 2005, Particle emissions from district heating units operating on three commonly used biofuels, *Atmospheric Environment*, 39, 139–150

[Wii05] - Wiinikka H., 2005, High Temperature Aerosol Formation and Emission Minimisation during Combustion of Wood Pellets, Thèse de doctorat, Luleå University of Technology, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Division of Energy Engineering

[Wit12] - Witkowski A., Stec A. A., Hull T. R., 2012, The influence of metal hydroxide fire retardants and nanoclay on the thermal decomposition of EVA, *Polymer Degradation and Stability* 97, 2231-2240

--X--

[Xie01] - Xie W., Gao Z., Pan W.P., Hunter D., Singh A., Vaia R., 2001, Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite, *Chemistry of Materials*, 13, 2979-2990

--Y--

[Yua12] - Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F., Yan W., Fan M., Liu D., He H., 2012, Changes in Structure, Morphology, Porosity, and Surface Activity Of Mesoporous Halloysite Nanotubes Under Heating, *Clays and Clay Minerals*, 60, 561-573

--Z--

[Zim14] – Zimmerman N., Godri Pollitt K.J., Jeong C.H., Wang J.M., Jung T., Cooper J.M., Wallace J.S., Evans G.J., 2014, Comparison of three nanoparticle sizing instruments: The influence of particle morphology, *Atmospheric Environment*, 86, 140–147

[Zha96] - Zhang J., Megaridis C. M., 1996, Soot Suppression by Ferrocene in Laminar Ethylene / Air Nonpremixed Flames, *Combustion and Flame*, 105, 528-540

[Zhu12] - Zhuang Z., Xu X., Wang Y., Wang Y., Huang F., Lin Z., 2012, Treatment of nanowaste via fast crystal growth: With recycling of nano-SnO₂ from electroplating sludge as a study case, *Journal of Hazardous Materials*, 211– 212, 414– 419

Sites web, normes et articles réglementaires consultés

Norme XP CEN ISO/TS 27687 publiée en novembre 2012 « Nanotechnologies. Terminologie et définitions relatives aux nano-objets. Nanoparticule, nanofibre et nanofeuillet »

Recommandations Commission Européenne relatives aux nanomatériaux, 2011/696/UE, octobre 2011

ISO/TS 80004-4:2011, Nanotechnologies -- Vocabulaire -- Partie 4: Matériaux nanostructurés

Directive européenne IED 2010/75/UE

www.ademe.fr L'essentiel de l'incinération, page consultée en août 2015

ANNEXES

Annexe A : Complément d'information matériaux, équipements et méthodes

Le tableau ci-dessous récapitule toutes les spécifications liées à l'incinération dans un four à grilles. Tous ces paramètres sont appliqués dans le four tubulaire modifié.

Tableau A. 1 : Spécifications liées à l'incinération dans un four à grilles respectées dans le four tubulaire modifié

	Paramètres	Source	Spécification	But	Le four tubulaire modifié répond-il aux exigences ?
P1	Température dans la chambre de combustion	Arrêté 20/09/2002	Au moins 850 °C	Température adéquate pour l'oxydation du déchet	Oui (T=850 °C)
P2	Température dans la chambre de post-combustion	Arrêté 20/09/2002 et BREF	Au moins 850 °C	Température adéquate pour l'oxydation des gaz	Oui (T=850 +/- 10 °C)
P3	Temps de séjour des gaz de combustion dans la chambre de post-combustion	Arrêté 20/09/2002 et BREF	Au moins 2 s après la dernière injection d'air de combustion	Temps de séjour suffisant pour une réaction d'oxydation complète	Oui ($t_{sjr} = 2.1$ s)
P4	Turbulence dans la chambre de post-combustion	BREF et modèle four à grilles	Turbulence suffisante pour un mélange intime des gaz (combustibles gazeux/O ₂)	Un bon mélange des gaz permet une oxydation dans la totalité du flux gazeux	Oui (calcul du nombre de Re en cours)
P5	Teneur en oxygène dans les chambres de combustion et de post-combustion	Arrêté 20/09/2002 et BREF	En excès par rapport à la stœchiométrie (>11%)	Teneur en oxygène suffisante et même en large excès pour une réaction d'oxydation complète	Oui (>11% pour tous les essais)
P6	Contact déchets/O ₂ dans la chambre de combustion	Modèle four à grilles	Mélange intime pour un contact optimal entre le déchet et l'O ₂	Surface de contact combustible/comburant la plus grande possible pour une réaction d'oxydation complète	Oui (utilisation d'une nacelle appropriée)

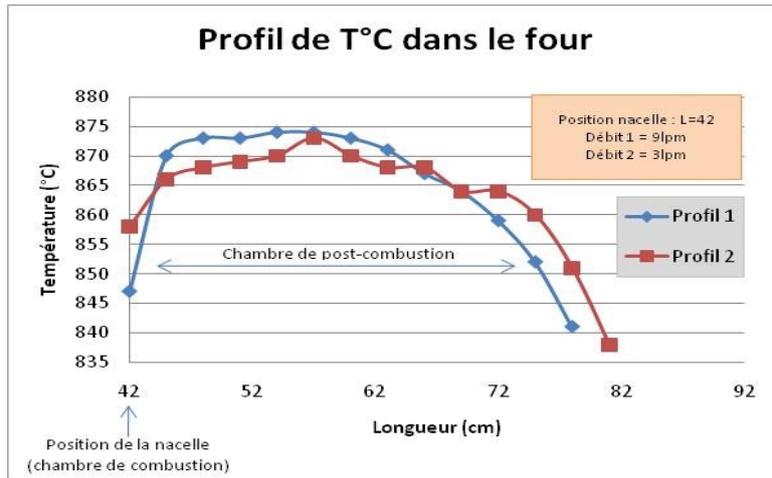


Figure A. 1 : Profil de T°C dans les chambres de combustion et de post-combustion du four



Figure A. 2 : Ligne de chauffage et de calorifugation pour échantillonnage à 170 °C – Four tubulaire



Figure A. 3 : Chauffage et calorifugation pour dilution et prélèvement par impaction à 170 °C – Four tubulaire
Le diluteur à tube poreux VTT



Figure A. 4 : Ligne de chauffage et de calorifugation pour échantillonnage à 150 °C – Cône calorimètre

Annexe B : Résultats complémentaires

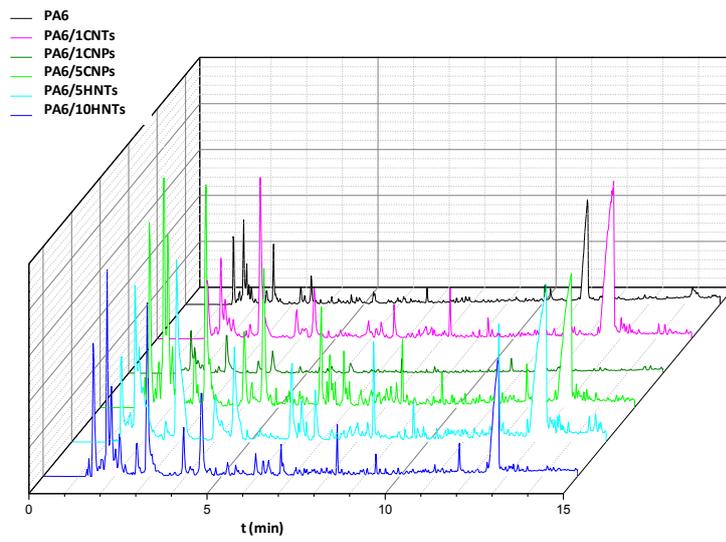


Figure B. 1 : Py-GCMS – Nanocomposites PA6

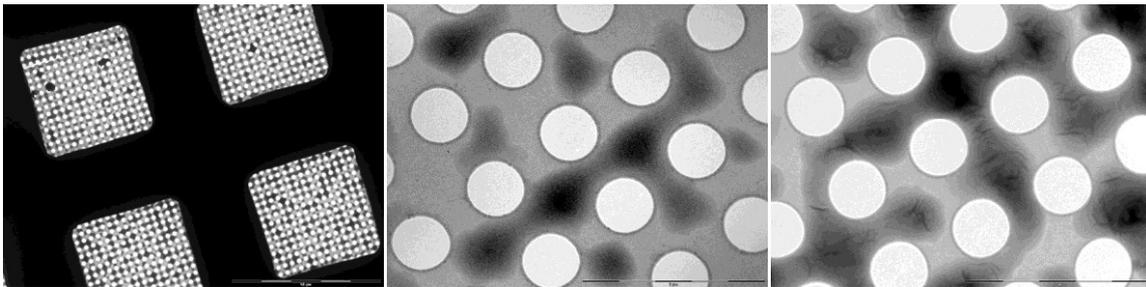


Figure B. 2 : Clichés MET – Aérosol de combustion en condition « sous-oxygénation » - EVA/58FR

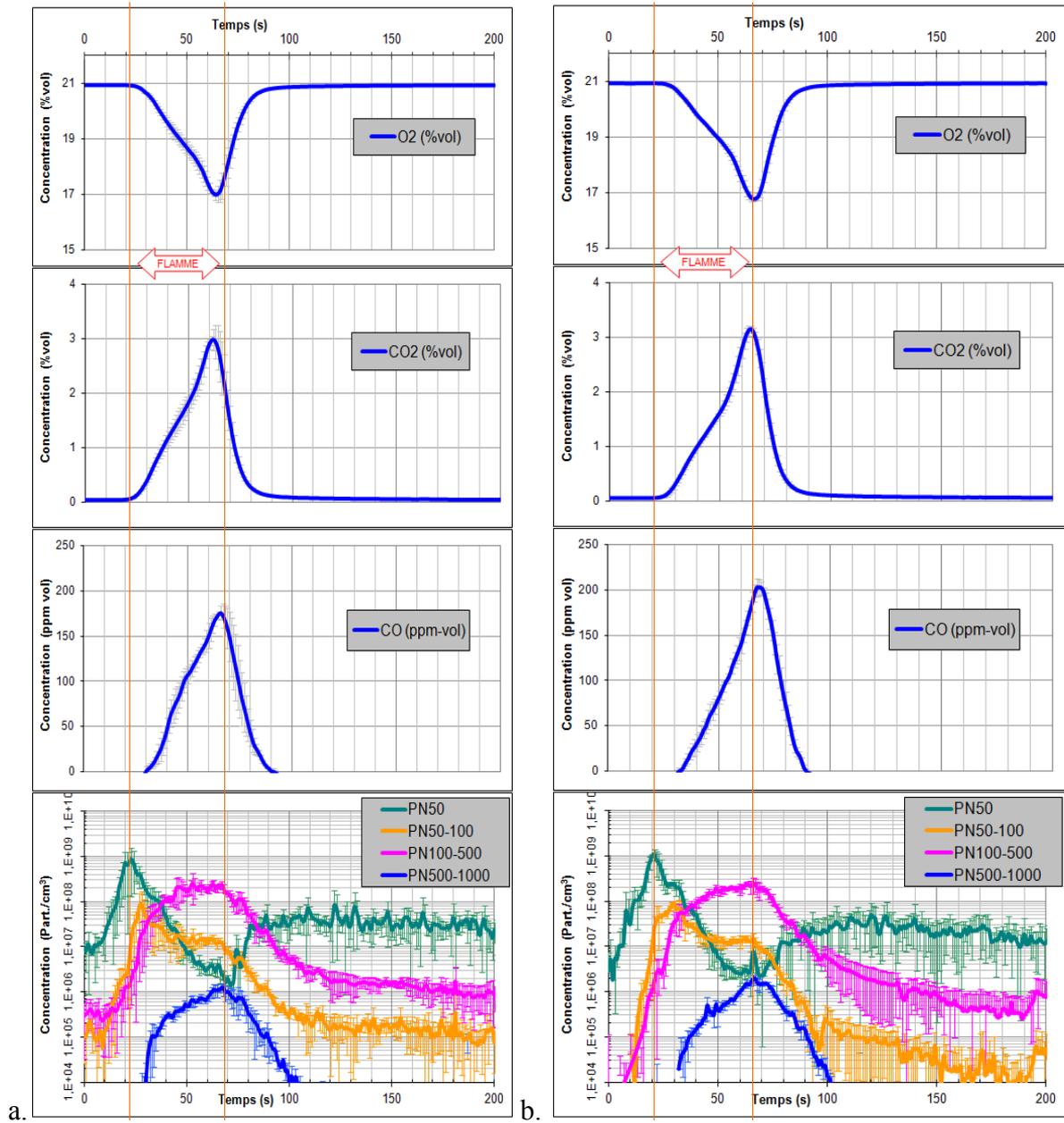


Figure B.3 : Evolution des concentrations durant la combustion – Scénario Incinération au cône calorimètre
a.PA6/1HNTs et b.PA6/1SiR200

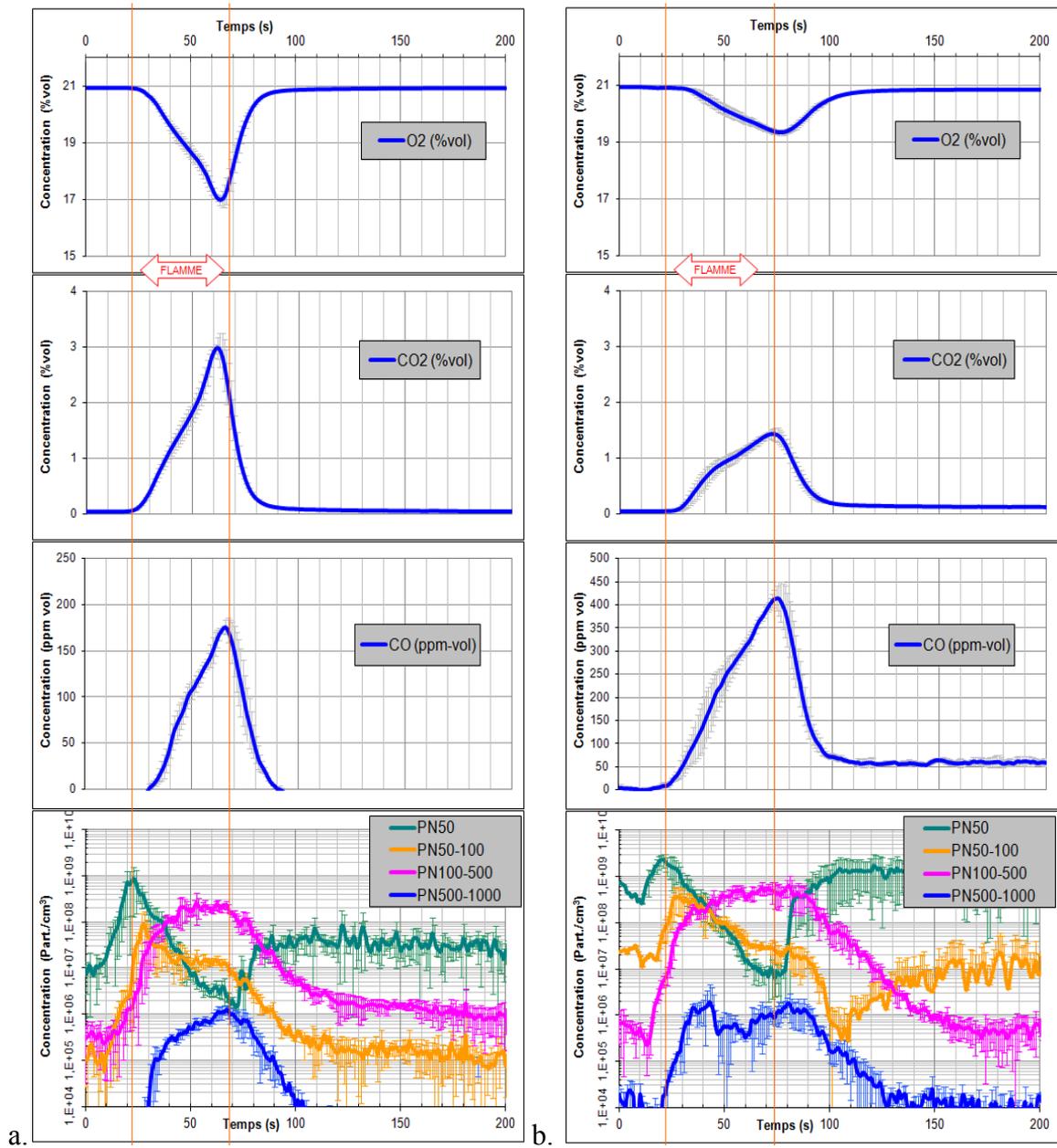


Figure B. 4 : Evolution des concentrations durant la combustion – Scénario Incinération au cône calorimètre
a.PA6/1HNTs et b.PA6/1CNTs

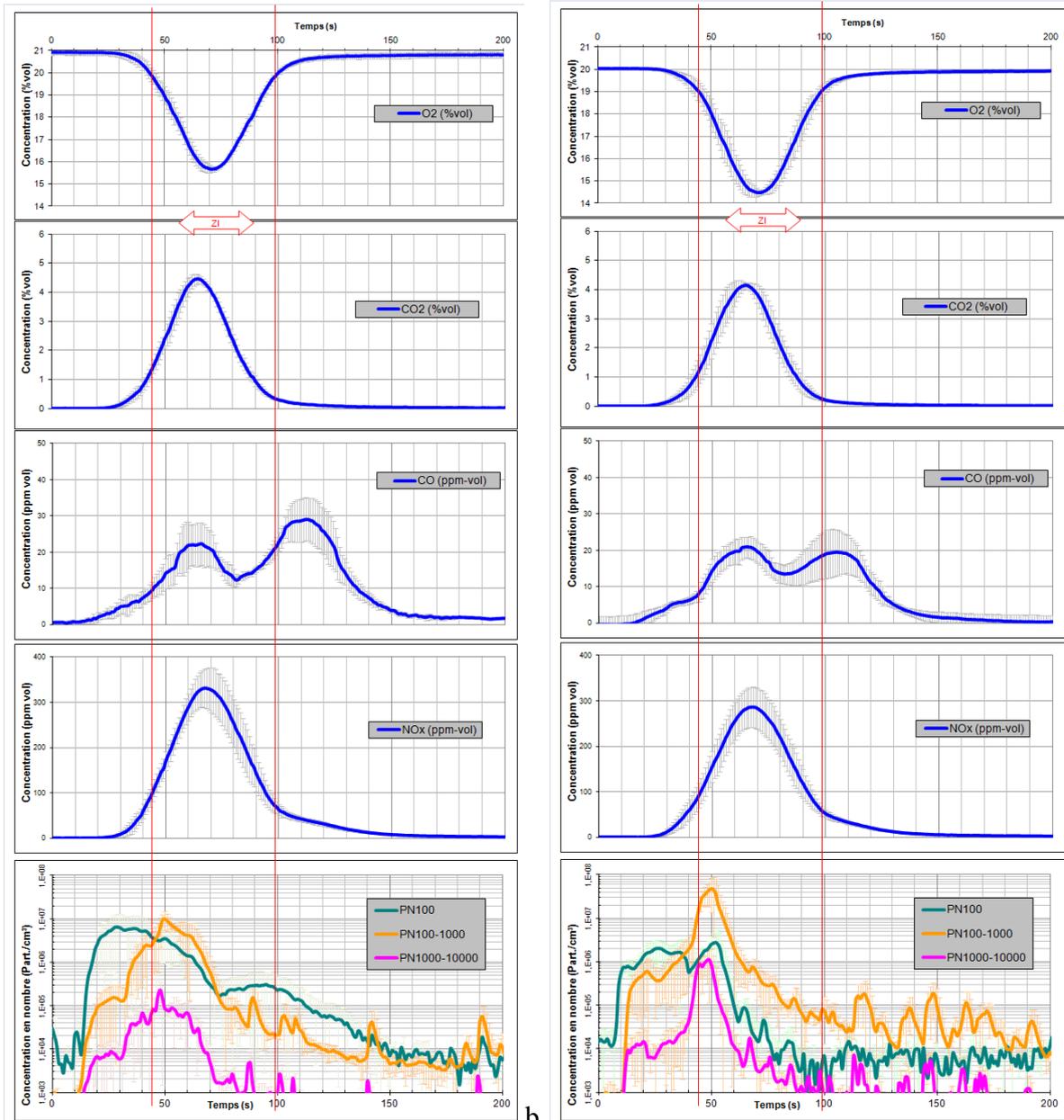


Figure B.5 : Evolution de concentrations durant la combustion Incinération four tubulaire

a.PA6/5HNTs et b.PA6/1HNTs

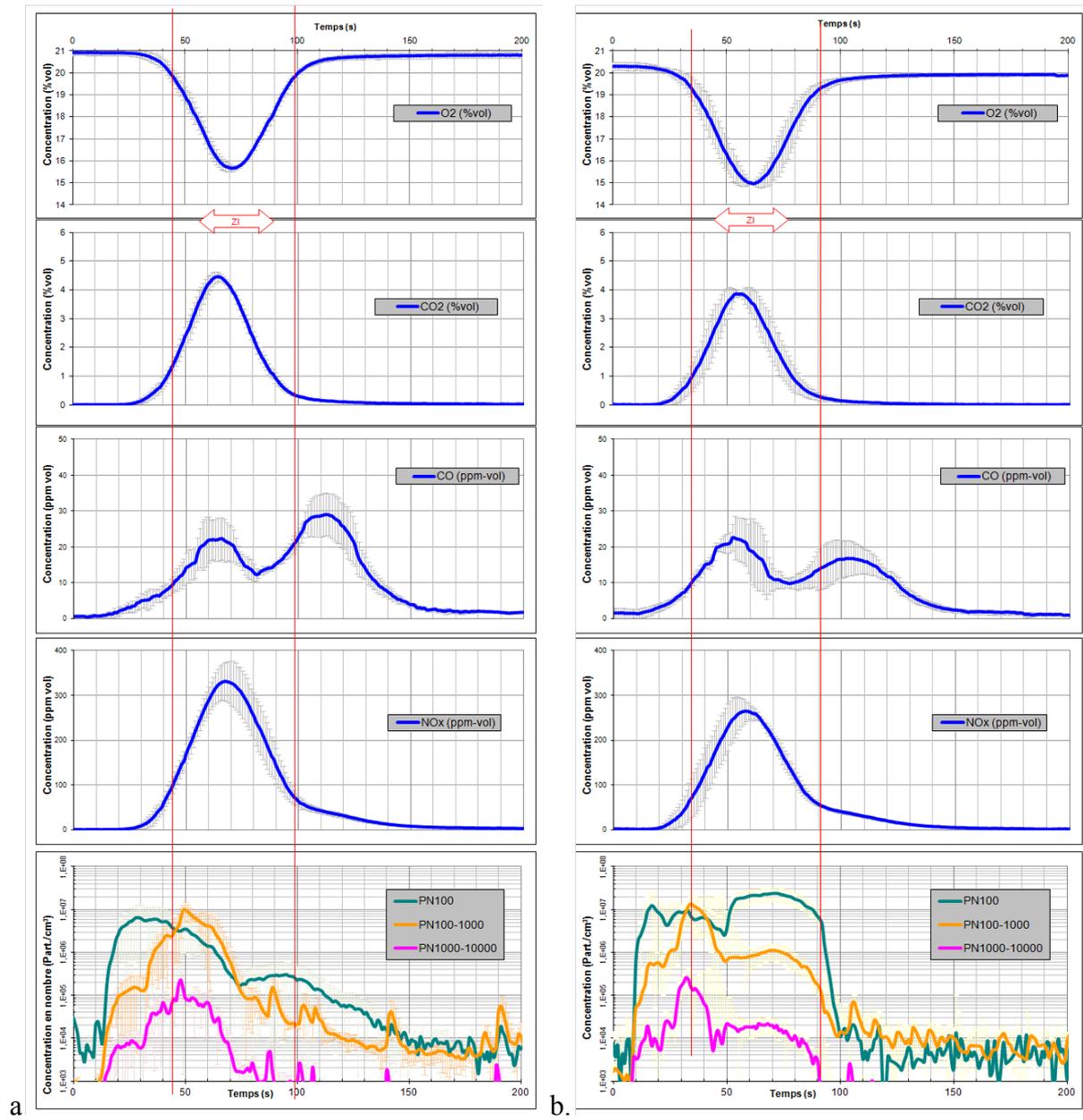


Figure B. 6 : Evolution de concentrations durant la combustion Incinération four tubulaire
a.PA6/5HNTs et b.PA6/10HNTs

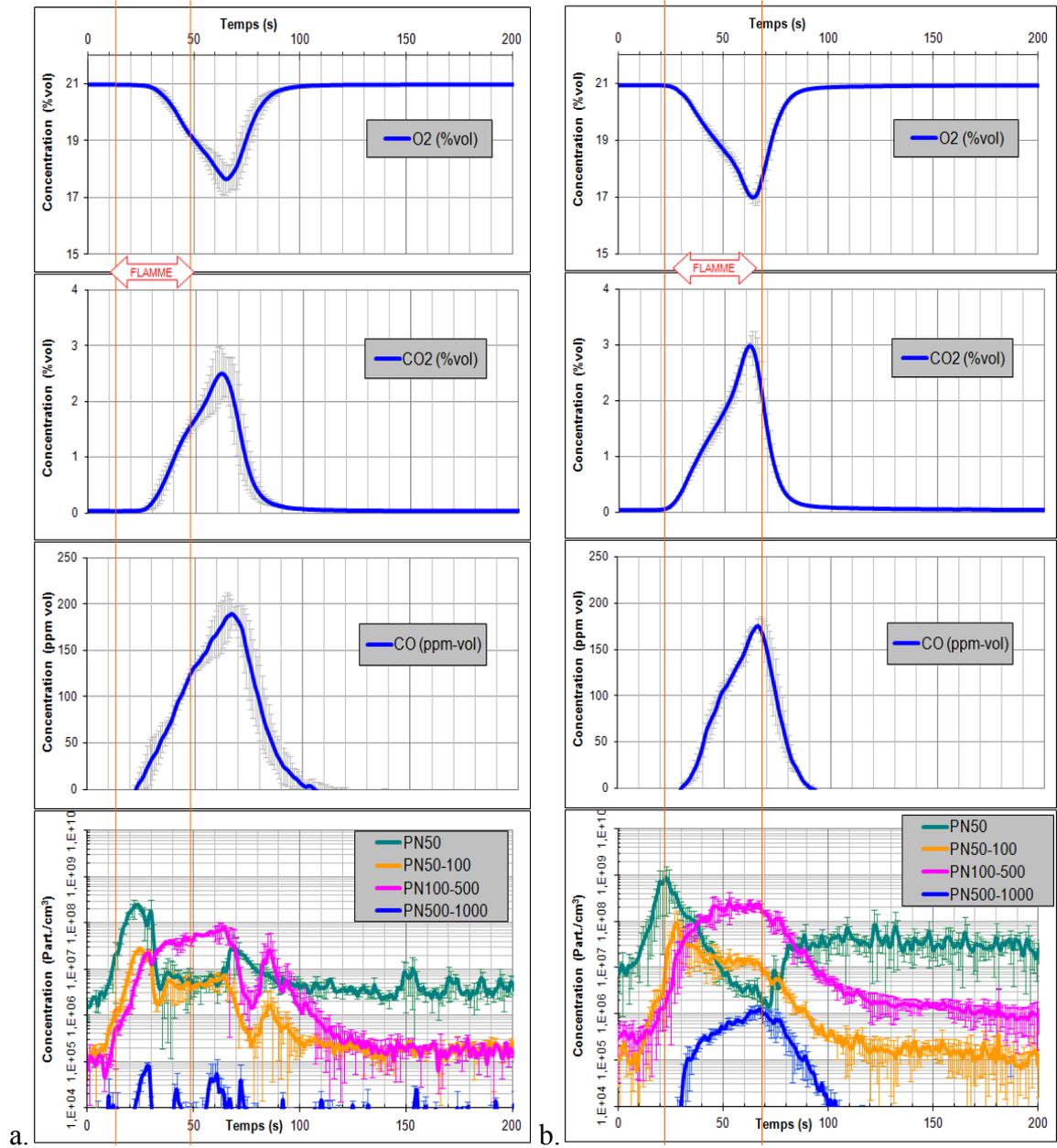


Figure B. 7 : Evolution des concentrations durant la combustion – Scénario Incinération au cône calorimètre
a.PA6/5HNTs et b.PA6/1HNTs

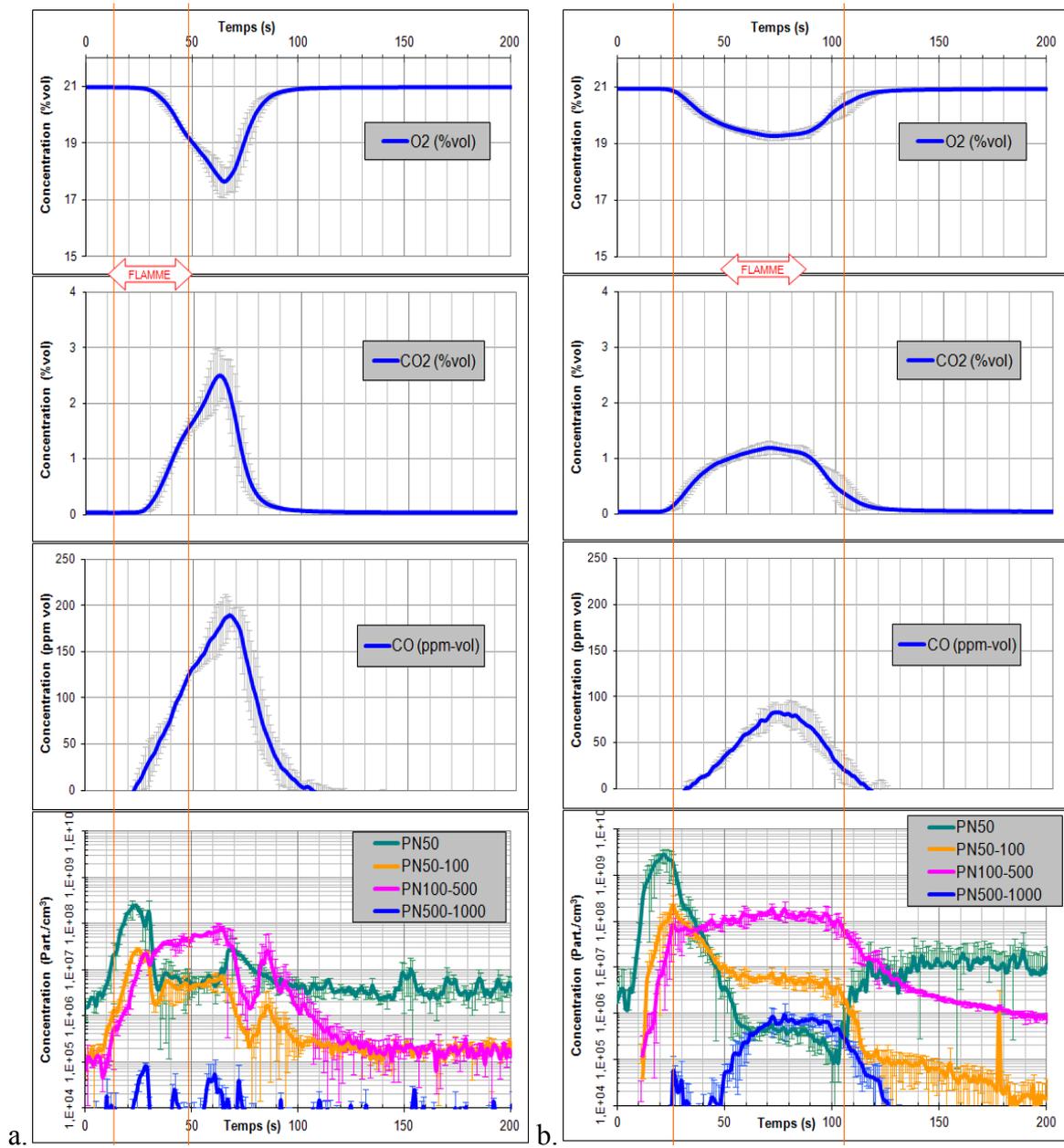


Figure B. 8 : Evolution des concentrations durant la combustion – Scénario Incinération au cône calorimètre
a.PA6/5HNTs et b.PA6/5CNPs

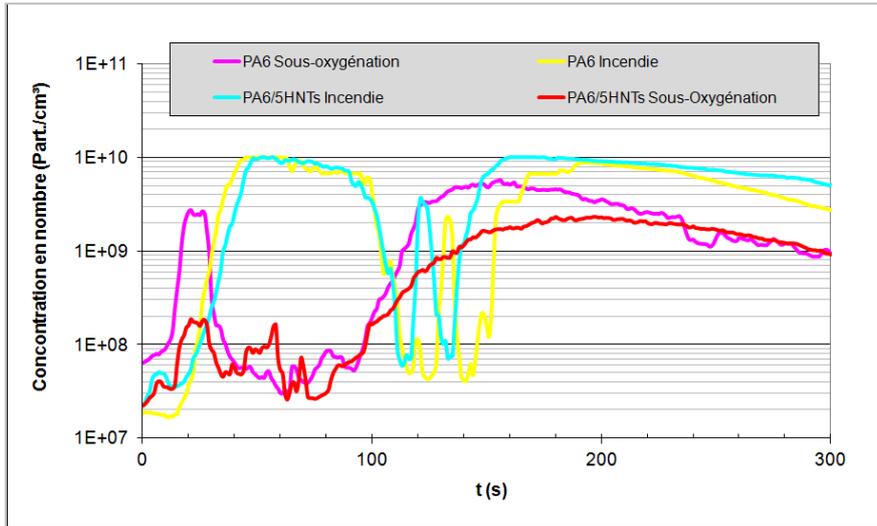


Figure B. 9 : Evolution des particules totales PN_{1000} durant la combustion

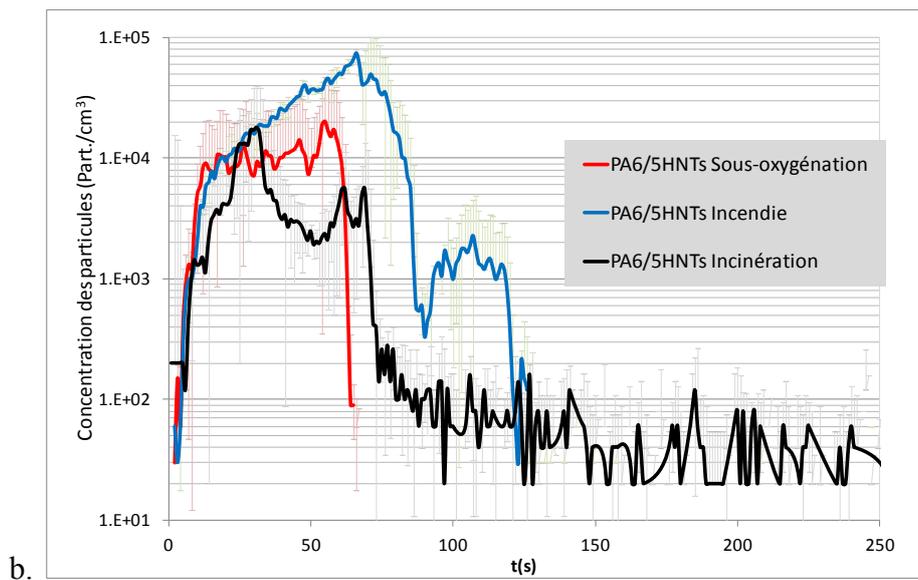
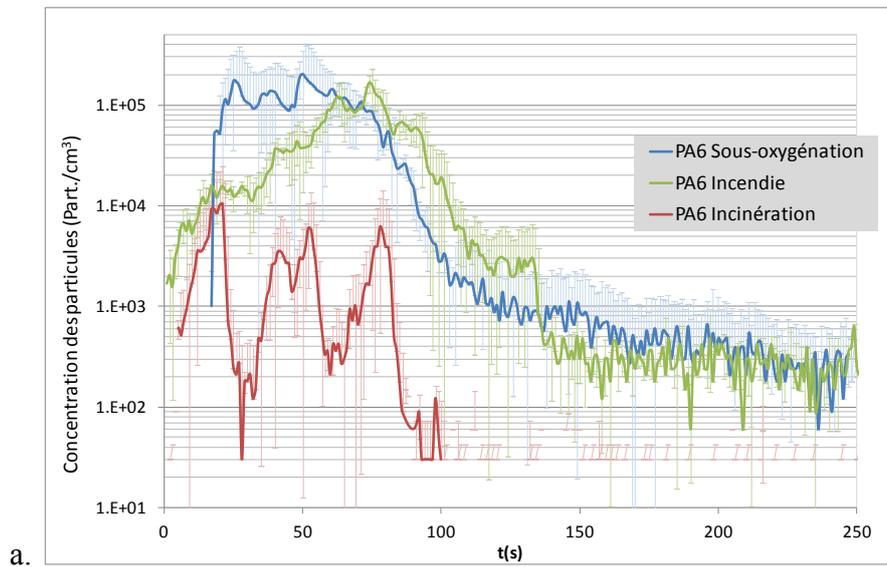


Figure B. 10 : Evolution des concentrations mesurées à l'APS durant la combustion
a. PA6 et b. PA6/5HNTs

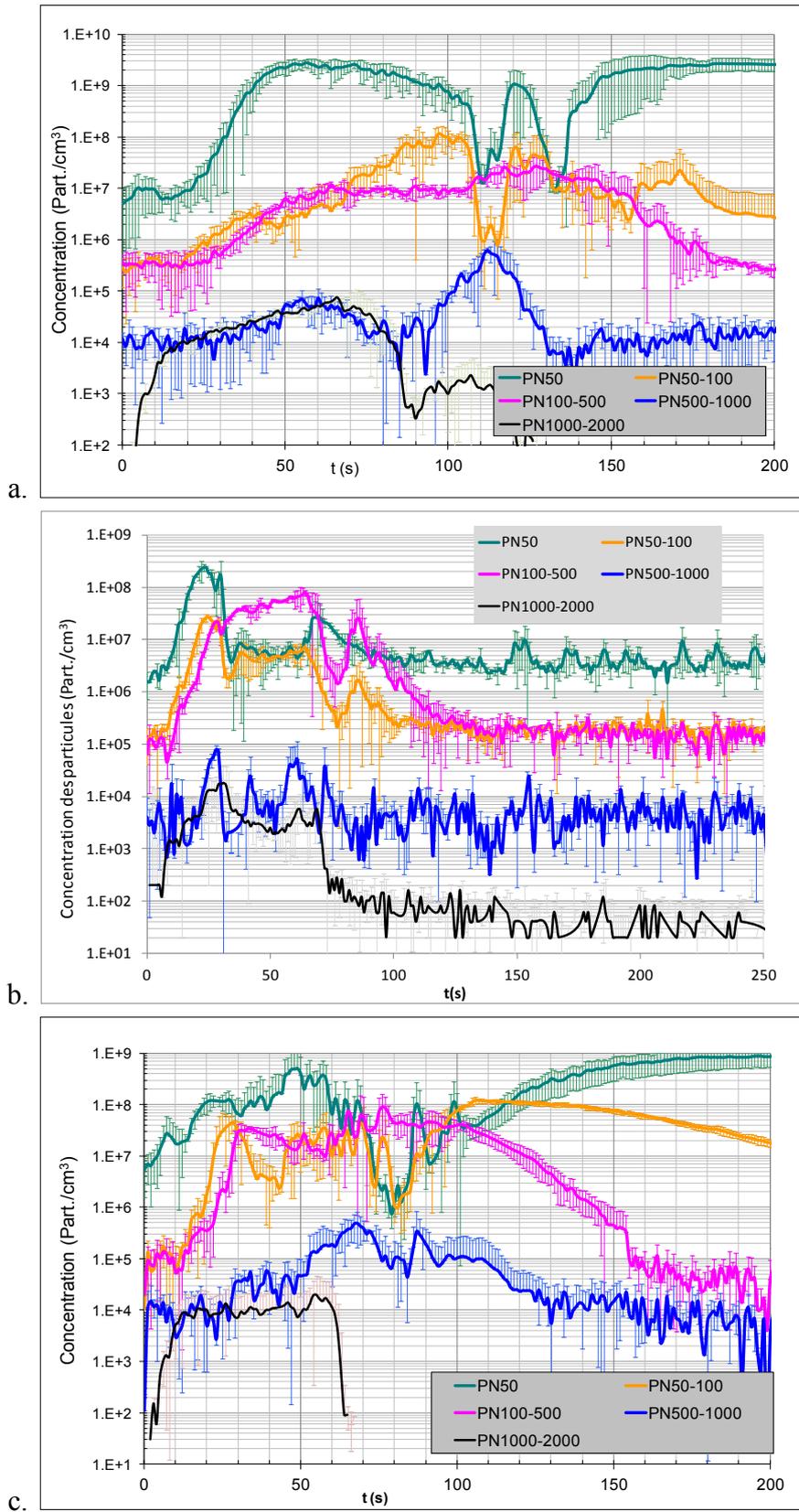


Figure B. 11 : Evolution des concentrations mesurées à l'APS et au DMS durant la combustion – PA6/SHNTs
a. Incendie b. Incinération c. Sous-oxygénation

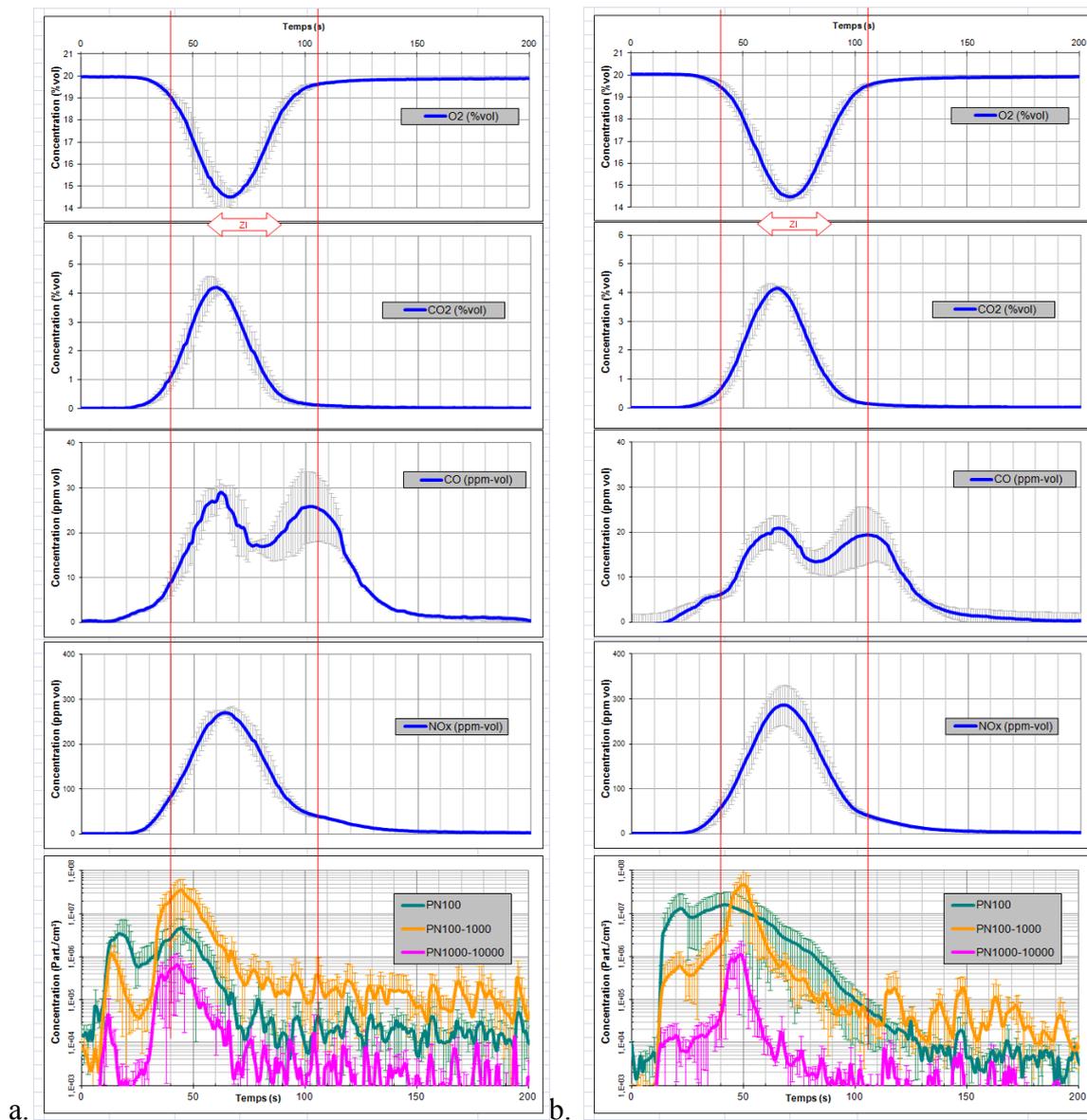


Figure B. 12 : Evolution des concentrations durant la combustion – Four tubulaire a.PA6/1SiO₂ et b.PA6/1HNTs

Tableau B. 1 : Facteur d'émission PM₂ et % Masse cumulée - Données DLPI

Matériau	Scénario	% Masse cumulée (<100 nm)	% Masse cumulée (<500 nm)	% Masse cumulée (<1000 nm)	PM ₂ (mg/g)
PA6	Incinération	13	60	90	54,93
PA6	Incendie	13	73	89	80,99
PA6	Sous-oxygénation	5	70	93	92,16
PA6/5HNTs	Incinération	23	65	85	30,58
PA6/5HNTs	Incendie	13	60	84	89,39
PA6/5HNTs	Sous-oxygénation	10	73	93	59,31

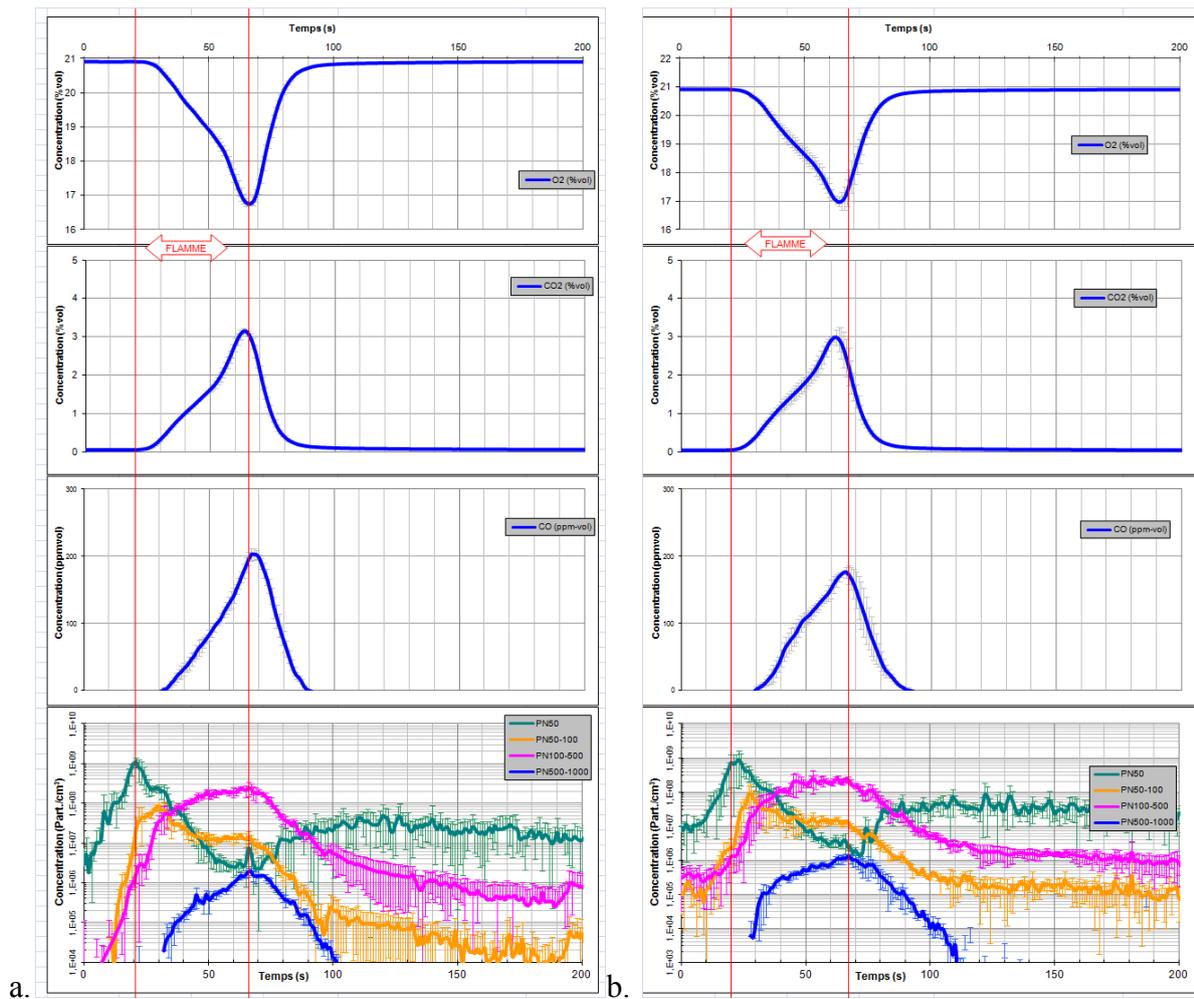


Figure B. 13 : Evolution des concentrations durant la combustion – Cône calorimètre
a.PA6/1SiO₂ et b.PA6/1HNTs

Tableau B. 2 : Diamètres des distributions granulométriques

		Diamètre modal (nm)	Diamètre médian (nm)	Ecart-type géométrique
PA6	Incinération	1270	830	1,57
	Incendie	498	760	1,4
	Sous-oxygénation	498	760	1,73
PA6/5HNTs	Incinération	323	820	1,57
	Incendie	781	980	1,5
	Sous-oxygénation	498	670	1,57

Tableau B. 3 : Allumage et extinction

Scénarios	Matériaux	t allumage (s)	t extinction (s)	Durée (s)
Incineration	PA6	29	67	38
	PA6/1HNTs	20	67	47
	PA6/5HNTs	28	69	41
	PA6/5CNPs	25	103	78
	PA6/1SiO2	20	65	45
	PA6/1CNTs	22	73	51
	EVA	18	60	42
	EVA/FR	108	198	90
	Silicone	17	135	118
Incendie	PA6	121	165	44
	PA6/5HNTs	116	121	5
	EVA	42	98	56
	EVA/FR	-	-	0
	Silicone	43	176	133
Sous-oxy	PA6	75	107	32
	PA6/5HNTs	81	94	13
	EVA	68	92	24
	EVA/FR	186	212	26
	Silicone	20	65	45

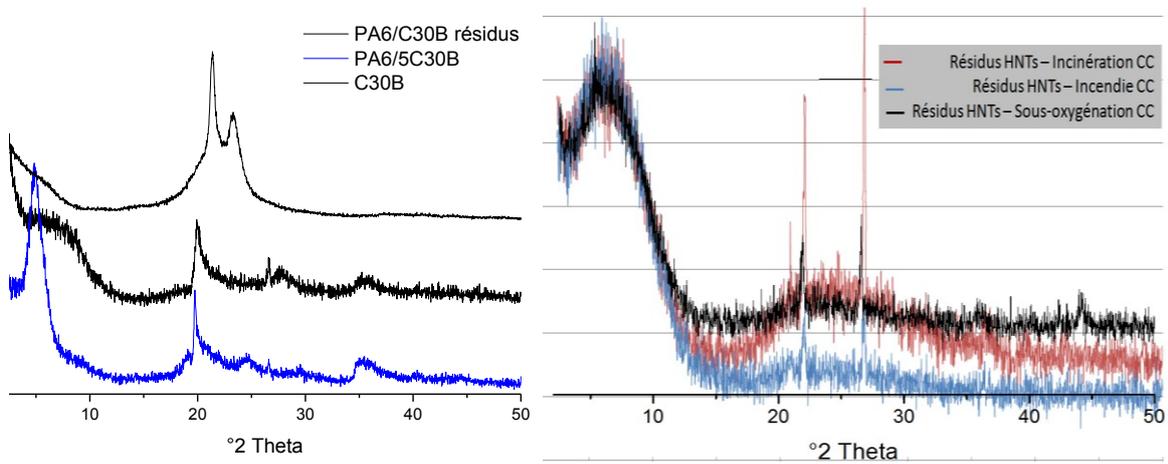


Figure B. 14 : DRX sur résidus de combustion

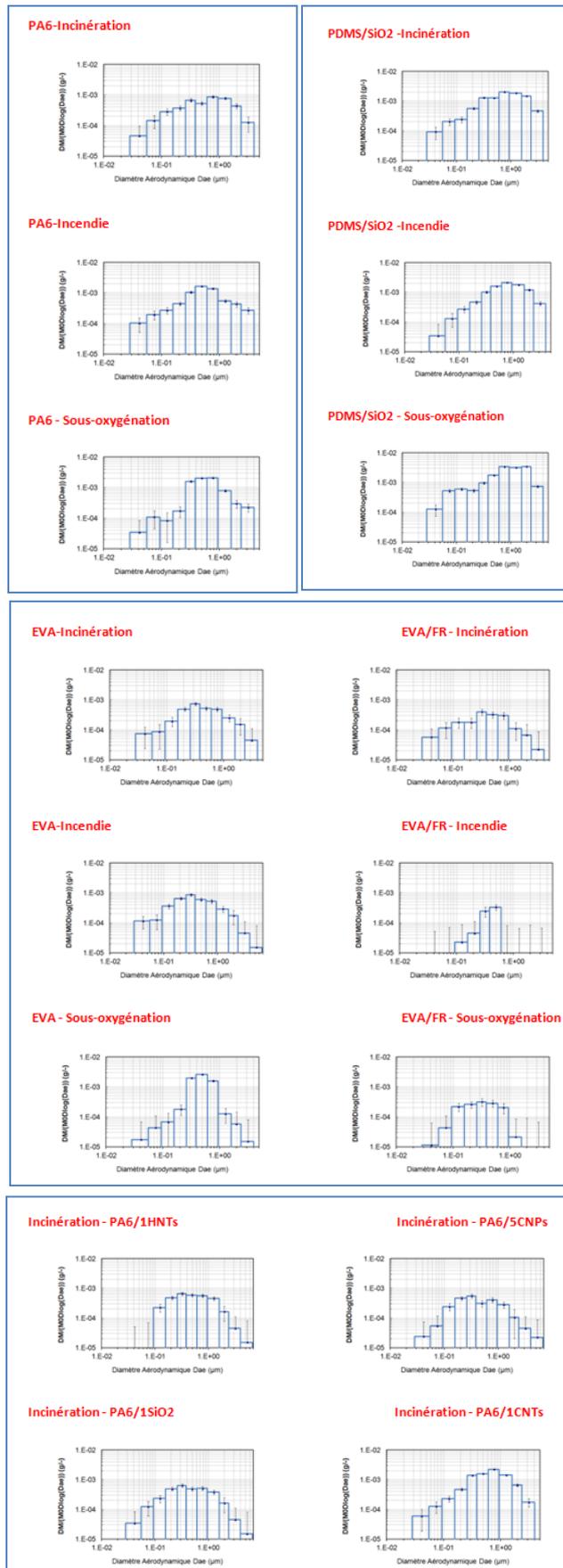


Figure B. 15 : Distributions granulométriques différentielles – Cône calorimètre

Annexe C : Analyse BET

Tableau C. 1 : Evaluation du changement de la nanostructure des HNTs*

	HNTs	HNTs* à 850 °C	HNTs* à 1000 °C
Surface spécifique (m ² /g)	24,9	23,3	Idem
Volume des micropores (<2 nm) (cm ³ /g)	0,002775	0,000966	Idem
Volume des mésopores (2-100 nm) (cm ³ /g)	0,084	0,085	Idem

Annexe D : Goudrons – Objets à la forme de neurones

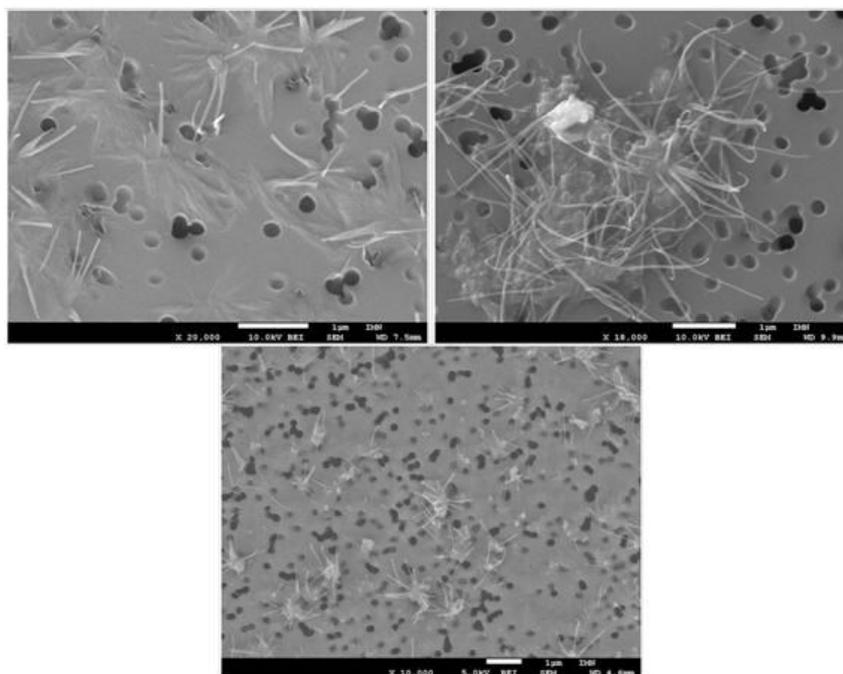
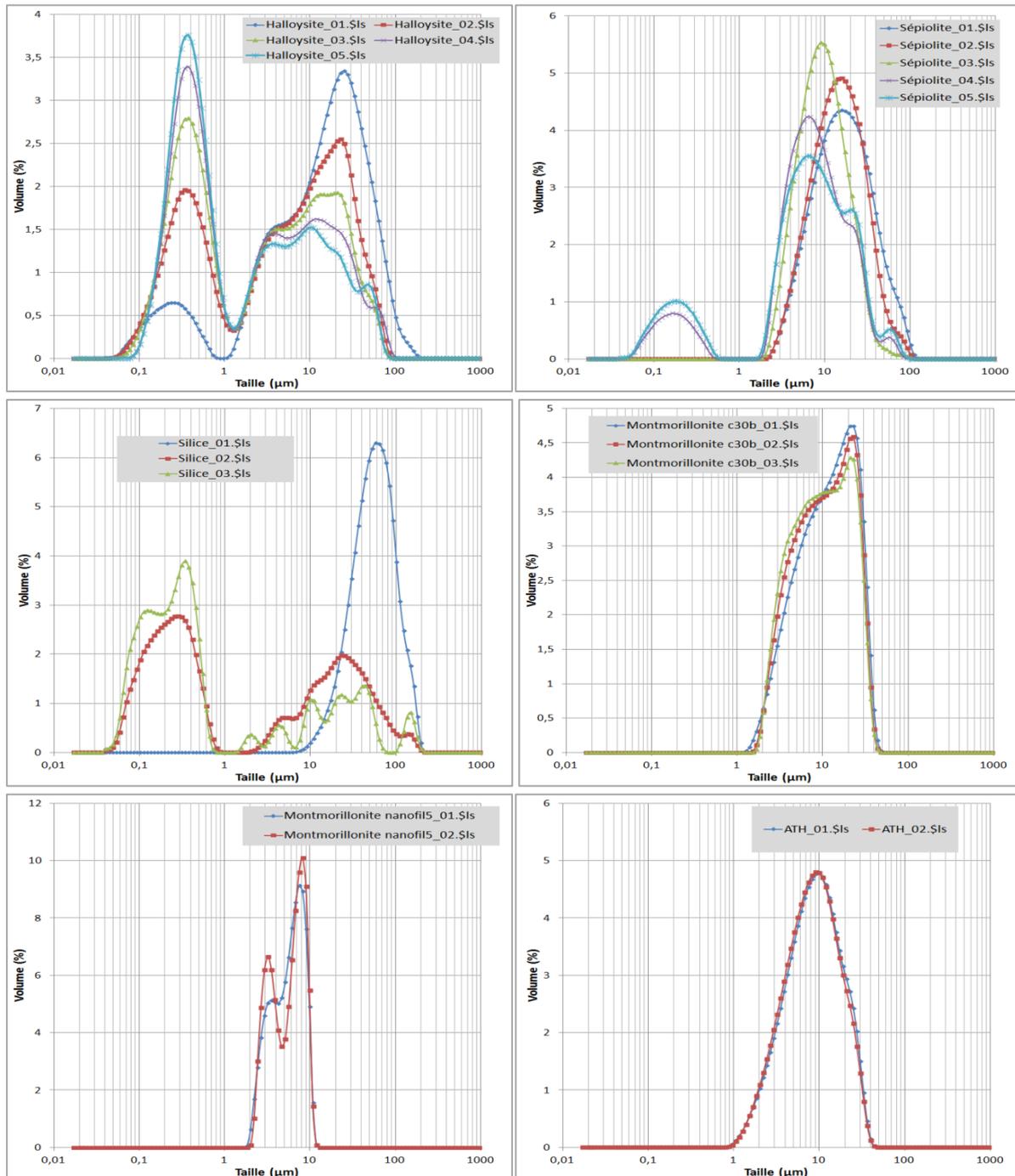


Figure D. 1 : Clichés MEB de goudron – Cône calorimètre – Condition « sous-oxygénation » - PA6/5HNTs

Annexe E : Distributions granulométriques des poudres (nano-objets)

La distribution granulométrique de ces charges (qui se présentent sous forme de poudre) été déterminée par voie humide (Diffraction laser, Particle size analyzer, LS 13 320, Universal Liquid Module Beckman Coulter LS 13 320). Les résultats obtenus donnent la répartition granulométrique des agrégats/agglomérats des nano-objets et objets microniques pour l'ATH.



Annexe G : Quelques chiffres relatifs à l'incinération

Le Tableau G. 1 donne des éventails typiques de valeurs calorifiques nettes pour certains types de déchets. La surveillance des émissions permet de faire respecter les seuils d'émissions des polluants. Le mesurage des particules au niveau des rejets industriels canalisés a évolué notamment par des conventions (du type ADEME 0474C0018, 0774C0007 et 0774C0079) qui ont contribué à l'émergence d'une norme internationale sur la mesure manuelle des PM₁₀ et PM_{2,5} ; elles ont également permis d'identifier les techniques les plus à même de mesurer la concentration en nombre et la distribution numérique en taille sur ce type d'effluents.

Tableau G. 1 : Gammes et valeurs calorifiques nettes typiques pour certains déchets entrants de l'incinérateur [BREF06]

Type d'entrée	Commentaires et exemples	PCI de la substance d'origine (y compris humidité)	
		éventail en GJ/t	Moyenne en GJ/t
Déchets solides urbains mélangés	déchets ménagers mélangés	6.3 -10.5	9
déchets encombrants	par ex. meubles etc. livrés dans les incinérateurs de déchets solides urbains	10.5 -16.8	13
Déchets similaire aux déchets solides urbains	Déchet d'une nature similaire aux déchets managers mais générés par les magasins, bureaux, etc.	7.6 -12.6	11
Déchets solides urbains résiduels après les opérations de recyclage	fractions triées des processus de recyclage de compostage et de matériaux	6.3 -11.5	10
déchets marchands	fractions collectées séparément des magasins et des bureaux etc.	10 -15	12.5
déchets d'emballages	emballages collectés séparément	17 -25	20
CTD - combustible dérivé de déchet	matériau en paillettes ou flocons produits de déchets non dangereux urbains et similaires	11 -26	18
Déchets industriels spécifiques aux produits	par ex. résidus d'industrie plastique ou papier	18 - 23	20
Déchets dangereux	aussi appelés déchets chimiques ou spéciaux	0.5 -20	9.75

Tableau G. 2 montre des valeurs limites d'émission des polluants soumis à réglementation en sortie d'UIOM. Il a été transposé en droit français par l'arrêté ministériel du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.

Tableau G. 2 : Valeurs limites d'émission en sortie d'UIOM Directive 2000/76 CE

Composés	Moyenne journalière (mg/m ³)	Pic sur 30 min (mg/m ³)
NOx	200/400 (>6t.h ⁻¹ / $<6t.h^{-1}$)	400
SO ₂	50	200
HCl	10	60
CO	50	
HF	1	4
COT	10	20
Poussières totales	10	30
Composés Moyenne sur 30 min à 8 h (mg/m ³)		
Hg		0,05
Cd+Tl		0,05
Sb+As+Ni+Pb+Cr+Cu+Mn+Co+Sn+V		0,5
Composés Moyenne sur 6 à 8 h (ng/m ³)		
Dioxines et furanes		0,1

Thèse de Doctorat

Ghania OUNOUGHENE

Etude des émissions liées à la décomposition thermique de nanocomposites : application à l'incinération

Emissions from thermal decomposition of nanocomposites: study of incineration

Résumé

Le développement des applications industrielles relatives aux nanotechnologies entraîne un accroissement du nombre et de la variété de déchets contenant des nanomatériaux générés par l'industrie, les consommateurs et les laboratoires de R&D. Des familles de matériaux émergents incorporant des nano-objets se développent de manière significative alors que l'adéquation des filières de fin de vie (recyclage et élimination) n'est que récemment évaluée vis-à-vis des risques potentiels liés aux nanomatériaux. Les nanocomposites - dont la fin de vie est susceptible d'être prise en charge par l'incinération - font l'objet de cette thèse. L'objectif est d'une part de connaître le devenir des nano-objets (incorporés dans le nanocomposite) lors de l'incinération du nanocomposite ; et d'autre part de connaître leur comportement dans la chambre de combustion. Les essais d'incinération ont été réalisés à l'échelle laboratoire dans un four tubulaire et un cône calorimètre spécialement modifiés dans le but de contrôler les paramètres clés de l'incinération. Les suivis temporels des concentrations en gaz et des concentrations en nombre de l'aérosol de combustion ainsi que l'imagerie en microscopie électronique nous ont permis d'étudier les émissions et la décomposition thermique. Par ailleurs, l'influence de différents paramètres tels que la température de combustion, l'oxygénation de l'échantillon, le taux d'incorporation et la nature du nano-objet incorporé, sur la nature des émissions, a été étudiée. Enfin, pour faciliter l'utilisation des résultats au niveau opérationnel, un arbre décisionnel a été proposé aux décideurs publics et aux exploitants d'unité d'incinération.

Mots clés :

Combustion, incinération, nanoparticules, nanocomposite, nano-objets, aérosol

Abstract

Nanocomposites have been widely studied and produced since the end of the nineties. These trendy materials containing nanomaterials are expected to end up in incineration waste plants due to the lack of specific recovery procedures. The aim of this work is to investigate the behavior and the fate of the nano-objects from nanocomposites during their incineration and to give insights on potential environmental risk related to the incineration of waste containing nanomaterials. Incineration tests have been performed at lab-scale using a specific tubular furnace and a cone calorimeter which have been modified in order to control the key incineration parameters within both the combustion and post-combustion zones. The influence of the nano-objects presence on the combustion mechanisms (aerosol release and decomposition) is investigated. It seems necessary to address the issue of the fate of nano-objects incorporated initially in the polymer: are they destroyed, do they undergo changes during their stay in the incinerator furnace, and where are they released? The combustion residues and the combustion aerosol (collected downstream the incinerator) have been characterized using various techniques devoted to the analysis of aerosols. Furthermore, it has been studied the influence of different parameters (temperature of combustion, oxygen rate, loading of nano-objects, type of nano-objects) on the nature of emissions. Finally, a decision tree has been proposed to decision-makers and incineration plant managers in order to facilitate the use of the results on an operational level.

Key words:

Combustion, incineration, nanoparticles, nano-objects, nanocomposite, aerosol