



HAL
open science

Apport de la thermodynamique pour la compréhension du fonctionnement d'une cigarette électronique

Sébastien Soulet

► **To cite this version:**

Sébastien Soulet. Apport de la thermodynamique pour la compréhension du fonctionnement d'une cigarette électronique. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0020 . tel-03353002

HAL Id: tel-03353002

<https://theses.hal.science/tel-03353002>

Submitted on 23 Sep 2021

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 PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ : MÉCANIQUE

Par **Sébastien SOULET**

Apport de la thermodynamique pour la compréhension du
fonctionnement d'une cigarette électronique

Sous la direction de : **Jean TOUTAIN**
(Co-encadrante : **Marie DUQUESNE**)
(Co-encadrante : **Sophie MARIA**)

Soutenue le 22 Janvier 2021

Membres du jury :

Mr. Jérémie POURCHEZ	Directeur de Recherche	ESME-SE	Rapporteur
Mr. Vincent GERBAUD	Directeur de Recherche	CNRS Toulouse	Rapporteur
Mme. Xuan MEYER	Professeure	INPT-ENSIACET	Examinatrice
Mr. Wahbi JOMAA	Professeur	Université de Bordeaux	Examineur
Mr. Jean-Jacques LETOURNEAU	Maitre Assistant	IMT-Mines Albi	Examineur
Mr. Jean TOUTAIN	Directeur de Recherche	Bordeaux INP	Examineur
Mme. Marie DUQUESNE	Maître de Conférences	Bordeaux INP	Examinatrice
Mme. Sophie MARIA	Responsable de Laboratoire	Ingésciences	Examinatrice
Mr. Charly PAIRAUD	Directeur Général	Ingésciences	Invité
Mr. Vincent CUISSET	Directeur Général	Ingésciences	Invité

*À ma fille Ambre, qui est ma plus belle réussite durant cette thèse,
À ma conjointe Anne, qui m'a fait le plus beau cadeau : le bonheur de devenir papa.*

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois ans d'un travail intense et passionné issu d'échanges hyper-intéressants avec des personnes que je tiens à remercier.

Tout d'abord, à Jean Toutain qui a accepté d'être le directeur de thèse d'un sujet aussi controversé et qui par ses "OK pour moi, Jean" m'a apporté une grande confiance dans mes réflexions. Je tiens à te dire un chaleureux "OK pour moi, Séb" et j'ai hâte de pouvoir continuer nos discussions de bulles.

Un grand merci à Marie Duquesne qui par ses qualités professionnelles et humaines m'a accompagné autant lors de cette thèse que dans ma nouvelle vie de papa. Sache que tu as un talent artistique pour transformer un simple brouillon de publication en une toile colorée.

J'adresse aussi mes remerciements à Hélène Lalo qui a construit et porté ce projet. Merci de m'avoir offert l'opportunité d'accomplir ce beau projet.

Je tiens également à dire un énorme merci à Maud Mercury qui par ses "TRANSITIONS!!!" m'a obligé à soigner la qualité rédactionnelle de mon manuscrit, très appréciée par le jury. Merci pour ton investissement dans mon travail.

Je remercie Clément Mailhé pour avoir été un collègue de thèse très attentif à ce que je mange bien à midi, tous les jours, de bons plats cuisinés par "La Pâte Mobile", "Food & Seasons", "O'Krep" et "Pelmeni House". Merci aussi d'avoir été un partenaire de squash et tennis aux gestes très hasardeux et pourtant très chanceux!

Je remercie aussi mon padawan Thomas Neron pour s'être lancé dans un sujet de stage aussi complexe.

Ensuite, j'adresse mes remerciements les plus sincères à Charly Pairaud et Vincent Cuisset qui ont soutenu ce projet de thèse et qui ont cru en l'intérêt de développer ce sujet de thèse.

Je remercie Sophie Maria pour l'encadrement de ce sujet.

Je remercie également Jérémy Sorin, qui depuis plus de six ans essaie de m'expliquer son domaine scientifique pendant que je lui explique le mien. Nos nouvelles appétances, pour toi la mécanique et moi la chimie, vont continuer de nous donner des migraines, des cheveux bouclés et surtout nous permettre d'aller plus loin.

Je remercie aussi Carine Casile pour avoir réalisé les manip émissions qui m'étaient nécessaires pour mettre en évidence des taux de dégradation et ce, sans trop râler!

Pour finir, j'adresse des chaleureux remerciements à Fouzia Achchaq pour sa bienveillance et ses cafés noisettes pendant ma période de rédaction et à Amine Ben Abdelwahed pour ses relations qui m'ont permis d'avoir des jolies images de bulles.

Sommaire

Remerciements	v
Sommaire	viii
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xx
Nomenclature	xxii
Préambule	1
Introduction	3
I Cigarette électronique et vapotage	5
Préambule : Avant tout, un moyen de lutte contre le tabagisme	6
I.1 Naissance et développements	7
I.1.1 Historique	7
I.1.2 Prévalence du vapotage en France et en Europe	7
I.1.3 Régulation d'un marché en plein développement	8
I.1.4 Mise en place de normes	9
I.2 Un sujet de recherches scientifiques en expansion	10
I.2.1 Pour évaluer la dangerosité des cigarettes électroniques	11
I.2.2 Pour déterminer si les cigarettes électroniques présentent plus ou moins de risques que les cigarettes classiques	14
I.2.3 Pour identifier l'impact de la cigarette électronique sur les poumons	17
I.2.4 Pour quantifier le vapotage passif	18
I.3 Un sujet lié à diverses polémiques et problématiques	20
I.3.1 Une filière du vapotage critiquée	20
I.3.2 Un sujet de recherche scientifique complexe	22
I.3.3 Un besoin de conseils et d'informations pour l'utilisateur	29

I.4	Modélisation d'une cigarette électronique : vers une réponse aux différentes problématiques scientifiques	30
II	Matériels et méthodes	41
	Introduction	43
II.1	Expérimentation d'une cigarette électronique	44
II.1.1	Démarche expérimentale	44
II.1.2	Description générale de U-SAV	45
II.1.3	Régimes de vapotage normé et testé	48
II.1.4	Atomiseur de référence et atomiseurs testés	49
II.1.5	E-liquides de référence et testés	54
II.1.6	Protocole de génération d'émissions	55
II.1.7	Plan d'expériences	57
II.2	Thermodynamique d'un e-liquide	58
II.2.1	Concept de la modélisation d'une cigarette électronique	58
II.2.2	Notions essentielles de thermodynamique	60
II.2.3	Thermodynamique des équilibres liquide-vapeur	61
II.2.4	Détermination des conditions d'équilibre liquide-vapeur	62
II.2.5	Modèle thermodynamique	63
II.2.6	Formulation du modèle UNIFAC	65
II.2.7	Validation du choix du modèle	66
II.3	Discussions	69
II.3.1	Ajout de la nicotine	69
II.3.2	Comportements des réactions de déshydratation du PG et de la VG	71
II.3.3	Détermination des enthalpies standards de formation des molécules non référencées	74
II.3.4	Détermination des propriétés nécessaires au calcul de l'enthalpie	76
II.4	Synthèse	82
III	Analyse et exploitation des résultats expérimentaux	89
III.1	Identification des paramètres clefs	91
III.1.1	Caractérisations des cigarettes électroniques	91
III.1.2	Influence des paramètres clefs	99
III.2	Comparaison des caractéristiques d'une cigarette électronique avec celles de l'ébullition	121
III.2.1	Description générale de l'ébullition libre	121
III.2.2	Détermination du flux de déclenchement et du flux critique	124
III.2.3	Influence de la convection forcée induite par l'inhalation	132

III.3	Conséquences de l'ébullition dans une cigarette électronique	135
III.3.1	Dégradation chimique du e-liquide	136
III.3.2	Dégradation du coton	146
III.3.3	Discussion sur la notion de surchauffe	149
III.3.4	Ébullition et perception des saveurs	154
III.4	Synthèse	156
IV	Modélisation d'une cigarette électronique	161
IV.1	Positionnement et description de la modélisation dans une cigarette électronique	163
IV.2	Développement du modèle	165
IV.2.1	Équations bilans	165
IV.2.2	Méthode de résolution	169
IV.2.3	Scénario et initialisation des simulations	169
IV.3	Résultats de la simulation	173
IV.3.1	Comparaison entre les MEV simulées et mesurées	175
IV.3.2	Apport de la thermodynamique à la compréhension de la formation d'un aérosol	186
IV.3.3	Étude de l'aérosol émis d'une cigarette électronique	193
IV.4	Synthèse	202
	Conclusion	206

Liste des figures

I.1	Prévalence du tabagisme quotidien entre 2000-2018 selon le sexe parmi les 18-75 ans en France, source Santé Publique France [3]	6
I.2	Statut tabagique des vapoteurs quotidiens de 18-75 ans en 2014, 2016 et 2017 [12]	8
I.3	Liste des molécules citées avec les informations relatives à leur dangerosité selon l'ECHA	12
I.4	Composition chimique d'un aérosol de cigarette électronique ($\mu\text{g}/\text{bouffée}$ (ou "puff" en anglais) déterminée à partir de 37 publications. Les concentrations de fumée du tabac (t-cig) sont présentées en plage (ligne rouge). Abréviations :>LOQ%, le pourcentage de valeurs au-dessus de la limite de quantification (LOQ); NNK, 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone; NNN, N'-Nitrosornicotine; TSNA, nitrosamines spécifiques du tabac; VOCs, Composés organiques volatils [59].	16
I.5	Schéma simplifié d'un atomiseur	23
I.6	Photographie de 26 matériels	25
II.1	Schématisation de la méthodologie expérimentale.	45
II.2	Image de U-SAV équipé de différents atomiseurs par voie de fonctionnement. . .	46
II.3	Schématisation du fonctionnement de U-SAV pour une voie.	47
II.4	Montage utilisé pour mesurer la rétention du corps absorbant.	53
II.5	Montage utilisé pour mesurer la résistance à l'air d'une cigarette électronique. . .	53
II.6	Schéma conceptuel du fonctionnement d'une cigarette électronique.	59
II.7	Schématisation d'un équilibre liquide-vapeur.	62
II.8	Décomposition UNIFAC du PG, VG, l'EtOH et l'H ₂ O.	65
II.9	Diagrammes de phase liquide-vapeur des systèmes binaires : a) {EtOH-H ₂ O}, b) {EtOH-PG}, c) {EtOH-VG} d) {H ₂ O-PG}, e) {H ₂ O-VG} et f) {PG-VG} déterminés à P ⁰	67
II.10	Représentation des températures prédites en fonctions de celles mesurées des systèmes ternaires : a) {EtOH-H ₂ O-VG}, b) {PG-VG-H ₂ O} déterminés à P ⁰	68
II.11	Décompositions UNIFAC arbitraire de la nicotine.	70

II.12 Représentation des écarts en température du système ternaire {PG-VG-nico} déterminé à P^0	71
II.13 Schéma réactionnel des principales voies de déshydratation de la VG [46].	72
II.14 Schéma réactionnel des principales voies de déshydratation du PG [47].	72
II.15 Décomposition en groupe du PG, de la VG, de l'EtOH de l'H ₂ O, de la nicotine et des 11 produits issus de la déshydratation de la VG et du PG.	75
III.1 Schéma des quatre montages résistifs extraits des 26 dispositifs.	91
III.2 Lien entre la surface extérieure du fil résistif et sa plage de puissances.	93
III.3 Lien entre la masse de liquide retenue dans une pièce de résistance et sa plage de puissances.	94
III.4 Évolution des pertes de charge engendrées par les 26 cigarettes électroniques testées en fonction du débit d'air appliqué, en vert la courbe d'étalonnage du montage à vide et en rouge la limite de perte de charge à partir de laquelle il est impossible d'inspirer.	95
III.5 Lien entre la résistance à l'air d'un atomiseur et sa plage de puissances.	97
III.6 Corrélation entre la MEV d'un atomiseur et sa plage de puissances.	98
III.7 Énergie délivrée (E_d) par rapport à l'énergie utile (E_{utile}) pour le Cubis 1 Ω sur la puissance comprise entre 3 W et 30 W.	100
III.8 Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour le Cubis 1 Ω en modifiant la durée de la bouffée de 1 s à 9 s.	101
III.9 Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les six atomiseurs testés.	103
III.10 Évolution des puissances a) minimale et b) maximale en fonction de la surface du fil résistif.	104
III.11 Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée (valeurs extraites de la littérature [2–4]).	105
III.12 Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les liquides purs PG, VG, EtOH et H ₂ O	107
III.13 Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour l'H ₂ O avec une durée de bouffée allongée à 10 s.	108
III.14 Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {PG-VG}.	110
III.15 Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {PG-EtOH}, {PG-H ₂ O} et {PG-EtOH-H ₂ O}.	110
III.16 Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {VG-EtOH}, {VG-H ₂ O} et {VG-EtOH-H ₂ O}.	111

III.17	Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {PG-VG-EtOH}.	111
III.18	Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {PG-VG-H ₂ O}.	112
III.19	Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {PG-VG-EtOH-H ₂ O}.	112
III.20	Évolution de la composition du e-liquide sur a) la puissance minimale, b) la puissance maximale, c) l'énergie minimale et d) l'efficacité énergétique moyenne (figure III.20 en fonction du ratio volumique de PG-VG.	114
III.21	Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour le Cubis 1 Ω en modifiant l'énergie délivrée de 9 J à 144 J (<i>i.e.</i> en modifiant la puissance de 3 W à 48 W) et en appliquant un débit constant de 10 L.min ⁻¹ - comparaison avec les résultats obtenus avec le régime de vapotage normé possédant un débit d'air de 1,1 L.min ⁻¹	116
III.22	Évolution de l'énergie utile en fonction du débit d'air en maintenant la durée de bouffée fixée à 3 s et la puissance délivrée à 15 W.	117
III.23	Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour le a) Nautilus, b) le GS Air, le c) Melo III et d) le CL Tank utilisés avec un régime de vapotage intense (en bleu) et normé (en rouge cf figure (III.4)).	118
III.24	Corrélation entre la MEV d'un atomiseur et sa plage de puissances en utilisant un régime de vapotage intense. Les valeurs obtenus avec le régime de vapotage normé sont rajoutées en rouge.	119
III.25	Courbe d'ébullition libre typique appelée courbe de Nukiyama [6]	122
III.26	Schématisation du mouillage du fil résistif par l'e-liquide.	125
III.27	Image d'une partie de la surface d'un fil résistif de diamètre 0,3 mm en inox obtenue par microscope électronique à balayage.	129
III.28	Schématisation du mouvement d'air entre l'entrée d'air dans la cloche hermétique et la sortie d'aérosol d'un atomiseur.	133
III.29	Évolution de la MEV et du facteur de conversion du PG en formaldéhyde en fonction de la puissance appliquée pour l'atomiseur TFV12-Q4 du fabricant Smok[23].	138
III.30	Évolution de la MEV et du facteur de conversion du PG en formaldéhyde en fonction de la puissance appliquée pour l'atomiseur TFV12-Q4 du fabricant Smok [23].	138
III.31	Évolution de la MEV et du facteur de conversion du PG en formaldéhyde en fonction de la puissance appliquée pour l'atomiseur Platinum du fabricant VaporFi [23].	139

III.32	Évolution des conversions du propylène glycol en formaldéhyde et acétaldéhyde en utilisant le Cubis 1 Ω avec le régime de vapotage normé.	140
III.33	Évolution des conversions du glycérol en formaldéhyde, acétaldéhyde et acroléine en utilisant le Cubis 1 Ω avec le régime de vapotage normé.	140
III.34	Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Protank 1 [4]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.	142
III.35	Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Gladius [4]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.	142
III.36	Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Nautilus [4]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.	143
III.37	Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Subtank [4]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.	143
III.38	Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Protank 3 [24]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.	144
III.39	Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Mini-C [24]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.	145
III.40	Évolution de la MEV et du facteur de conversion de l'acétol en fonction de la puissance appliquée pour le Protank 2 [3]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.	146
III.41	Évolution de la concentration maximale de monoxyde de carbone mesurée dans les émissions en utilisant le Cleito 0,2 Ω avec deux liquides commerciaux 50-50 (PG-VG) [29]. Puissances critiques calculées à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.	147
III.42	Évolution de la détection de monoxyde de carbone mesurée dans les émissions en utilisant la surface d'un fil résistif de 0,3 mm de diamètre formé de 10 spires de diamètre intérieur de 3 mm donnant une surface extérieure de 177 mm ² avec un liquide 30-70 (PG-VG) [30]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.	148
III.43	Évolution de la MEV et de la quantité de valéraldéhyde en fonction de la puissance appliquée pour le Mini-C [25]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.	149

III.44	Images d'un coton japonais obtenues par microscopie.	153
III.45	Évolution de la température de la paroi du fil résistif en fonction de la puissance délivrée pour les régimes normé et intense. Les températures de bulle et de rosée du e-liquide de référence sont ajoutées par des traits horizontaux. Les puissances minimales de rendu de saveur sont obtenues par intersection des droites de températures et de l'horizontale de la température de rosée.	154
III.46	Schéma synthétique du phénomène d'ébullition et de ses conséquences dans une cigarette électronique.	157
III.47	Schéma synthétique de la perception de l'utilisateur.	157
IV.1	Schématisation de la structuration du modèle.	164
IV.2	Schéma temporel de la simulation [0 = Inactif, 1 = Actif].	170
IV.3	Courbes de flux obtenues avec une fonction créneau puis modifiée avec un retard de 0,5 s.	171
IV.4	MEV simulées du PG, de la VG et de l'EtOH en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.12).	176
IV.5	MEV simulées des trois e-liquides du système {PG-VG} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.14).	177
IV.6	MEV simulées des trois e-liquides des systèmes {PG-EtOH}, {PG-H ₂ O} et {PG-EtOH-H ₂ O} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.15).	178
IV.7	MEV simulées des trois e-liquides des systèmes {VG-EtOH}, {VG-H ₂ O} et {VG-EtOH-H ₂ O} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.16).	179
IV.8	MEV simulées des trois e-liquides du système {PG-VG-EtOH} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.17).	180
IV.9	MEV simulées des trois e-liquides du système {PG-VG-H ₂ O} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.18).	181
IV.10	MEV simulées des trois e-liquides du système {PG-VG-EtOH-H ₂ O} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.19).	182
IV.11	Écart relatifs entre les MEV simulées et mesurées pour les vingt e-liquides considérés expérimentalement aux puissances dans le régime optimal de vaporisation.	183

IV.12	MEV simulées du e-liquide de référence en fonction de celles mesurées pour le Cubis avec les régimes de vapotage normé et intense pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.23).	184
IV.13	MEV simulées du e-liquide de référence en fonction de celles mesurées pour a) le Nautilus), b) le GS Air, c) le Melo 3 et d) le CL Tank avec des régimes de vapotage normé et intense pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.10).	185
IV.14	Évolution de la rétention liquide normalisée ainsi que la température de chauffe des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0	187
IV.15	Évolution du flux vaporisé ainsi que la température de chauffe des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0.	187
IV.16	Modélisation de l'évolution de la composition des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 en fonction de la température de chauffe.	188
IV.17	Modélisation de l'évolution de la composition des phases vapeurs issues des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 en fonction de la température de chauffe.	189
IV.18	Modélisation de l'évolution de la MEV des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W et un régime de vapotage intense.	190
IV.19	Modélisation de l'évolution de la température de l'aérosol des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 en fonction du temps de bouffée pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W et un régime de vapotage intense.	190
IV.20	Modélisation de l'évolution de la MEV des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 pour une puissance appliquée de 15 W et un débit d'air allant de 0,5 à 9,5 L.min ⁻¹	191
IV.21	Modélisation de l'évolution de la température de l'aérosol des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 pour une puissance appliquée de 15 W et un débit d'air allant de 0,5 à 9,5 L.min ⁻¹	192
IV.22	Modélisation de l'évolution de la température de l'aérosol entrant issu du e-liquide a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 en fonction de la puissance appliquée allant de 12 W à 30 W avec les régimes de vapotage normé et intense.	193
IV.23	Modélisation de l'évolution de la composition des gouttelettes formées dans l'aérosol entrant pour l'e-liquide 18-72-10-0 avec les régimes de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W.	194
IV.24	Modélisation de l'évolution de la composition des gouttelettes formées dans l'aérosol entrant pour l'e-liquide 72-18-10-0 avec les régimes de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W.	195

IV.25 Modélisation de l'évolution du diamètre des gouttelettes issues des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W et avec les régimes de vapotage normé et intense. 196

IV.26 Modélisation de l'évolution de la température en fonction de sa position dans le conduit de la phase gazeuse issue du e-liquide 18-72-10-0 avec un régime de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W. 197

IV.27 Modélisation de l'évolution de la température en fonction de sa position dans le conduit de la phase gazeuse issue du e-liquide 72-18-10-0 avec un régime de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W. 198

IV.28 Modélisation de l'évolution de la température des aérosols entrants et sortants issus des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 en fonction de la puissance appliquée allant de 12 W à 30 W avec un régime de vapotage normé et intense. . . 199

IV.29 Modélisation de l'évolution de la composition des gouttelettes formées dans l'aérosol sortant pour l'e-liquide 18-72-10-0 avec un régime de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W. 200

IV.30 Modélisation de l'évolution de la composition des gouttelettes formées dans l'aérosol sortant pour l'e-liquide 72-18-10-0 avec un régime de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W. 200

IV.31 Modélisation de l'évolution du diamètre des gouttelettes de l'aérosol issu du e-liquide a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 pour une puissance délivrée allant de 12 W à 30 W et un régime de vapotage normé puis intense. 201

IV.32 Shématisation des modèles déployés pour modéliser le fonctionnement d'une cigarette électronique. 203

Liste des tableaux

I.1	Évaluation de potentielles molécules irritantes parmi 122 e-liquides populaires au travers de 9 pays de l'Union Européenne en 2016 [26].	13
II.1	Régime de vapotage normé selon la norme ISO 20768 [6].	48
II.2	Régime de vapotage intense avec en rouge les paramètres différents du régime normé.	49
II.3	Liste des dispositifs testés.	50
II.4	Principales caractéristiques des dispositifs testés.	51
II.5	Principaux diamètres de fil résistif donné par le AWG.	52
II.6	Résistivité électrique des principaux matériaux utilisés pour construire les fils résistifs des cigarettes électroniques considérées.	52
II.7	Informations générales sur les liquides purs utilisés.	54
II.8	Compositions molaires des vingt e-liquides testés	54
II.9	Protocole normé de génération des émissions de cigarette électronique basé sur la norme XP-D90-300-3 [4] et adapté.	55
II.10	Liste des articles relatifs aux équilibres liquide-vapeur des systèmes formés par le PG, la VG, l'EtOH et l'H ₂ O ainsi que le type de données rapportées	64
II.11	RMSD en température et en composition de la phase vapeur pour les six systèmes binaires et les deux systèmes ternaires entre les N points expérimentaux disponibles et les données prédites par le modèle UNIFAC.	68
II.12	Liste des paramètres déterminés de l'équation II.24.	70
II.13	Liste des réactions chimiques entrant en jeu lors des déshydratations de la VG et du PG ainsi que leur barrière énergétique $\Delta G_r^\#$	73
II.14	Liste des enthalpies standards de formation à 298,15 K issues de la base de données DIPPR® ($\Delta_f H^0$), calculées par la méthode de Joback ($\Delta_f H_c^0$) ainsi que les écarts relatifs (ER) entre ces deux valeurs.	76
II.15	Températures (T^c), pressions (P^c) et volumes critiques (V^c) issus de la base de données DIPPR, calculés avec le modèle de Joback (T_c^c , P_c^c et V_c^c) et les erreurs relatives.	78

II.16	Températures (T^b) et enthalpies de vaporisation (ΔH^v) issues de la base de données DIPPR, calculées avec le modèle de Joback (T_b^c et ΔH_c^v) et les erreurs relatives.	79
II.17	Liste des propriétés calculées pour la nicotine, le 2,3-dihydroxypropène et l'alcool vinylique.	81
III.1	Diamètre (D_w), longueur (L_w) et surface extérieure (S_w) des montages résistifs (simple, en parallèle et en maillage) extraits des 26 dispositifs.	92
III.2	Résistance à l'air (R_a) et son écart-type de mesure (ΔR_a) exprimée en [$\text{Pa}^{0.5} \cdot (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$] déduite de la relation II.2 et des mesures de perte de charge pour chacun des atomiseurs dont la couleur indique le groupe auquel il appartient : Groupe 1 , Groupe 2 et Groupe 3 .	96
III.3	Synthèse des deux groupes de matériels et leurs caractéristiques	99
III.4	Énergie minimale (E_{min}), puissance minimale (P_{min}), puissance maximale (P_{max}) et efficacité moyenne (η) des atomiseurs testés.	103
III.5	Liste des atomiseurs expérimentés dans la littérature et du taux PG/VG du e-liquide avec lequel ils ont été testés.	105
III.6	Énergie minimale, puissances minimale et maximale et efficacité moyenne des atomiseurs testés dans la littérature [2-4].	106
III.7	Énergie minimale, puissances minimale et maximale et efficacité moyenne des liquides purs testés	107
III.8	Températures de bulle et de rosée et enthalpies des vingt liquides à tester (PG-VG-EtOH-H ₂ O) calculées à partir du modèle UNIFAC.	109
III.9	Énergie minimale, puissances minimale et maximale et efficacité moyenne des vingt liquides testés.	113
III.10	Énergie minimale et puissances minimale et maximale et efficacité moyenne des atomiseurs testés ainsi que du Cubis avec un régime de vapotage intense. Les valeurs obtenus avec le régime de vapotage normé sont rajoutées.	119
III.11	Puissances minimales mesurées et les puissances de déclenchement estimées	130
III.12	Comparaison entre les puissances maximales mesurées et les puissances critiques estimées.	131
III.13	Comparaison entre les puissances minimales mesurées et les puissances de déclenchement calculées par les relations III.5 et III.2.	134
III.14	Comparaison entre les puissances maximales mesurées et les puissances critiques calculées par les relations III.5 et III.4.	135
III.15	Liste quatorze molécules aromatiques rapportées par Vardavas [34] et de leur température d'ébullition. Celles du PG, de la VG, l'EtOH et l'H ₂ O sont ajoutées à titre indicatif.	155
III.16	Liste des puissances de goût déterminées pour les vingt e-liquides testés	155

Nomenclature

Lettres romaines minuscules

<i>a</i>	Activité	-
<i>f</i>	Fugacité	-
<i>h</i>	Coefficient d'échange thermique	$W.s^{-2}.K^{-1}$
<i>n</i>	Quantité molaire	<i>mol</i>
<i>q</i>	Flux d'échange	<i>W</i>
<i>v</i>	Volume molaire	$cm^3.mol^{-1}$
<i>x</i>	Fraction molaire de la phase liquide	-
<i>y</i>	Fraction molaire de la phase gazeuse	-

Lettres romaines majuscules

<i>C_p</i>	Chaleur spécifique massique	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
<i>D</i>	Diamètre caractéristique	<i>m</i>
<i>E</i>	Énergie	<i>J</i>
<i>F</i>	Fréquence	<i>Hz</i>
<i>G</i>	Énergie libre de Gibbs	<i>J</i>
<i>H</i>	Enthalpie	<i>J</i>
<i>L</i>	Longueur caractéristique	<i>m</i>
<i>M</i>	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
<i>P</i>	Pression	<i>Pa</i>
<i>Q</i>	Flux massique	$mol.s^{-1}$
<i>R_a</i>	Coefficient de résistance à l'air	$Pa^{0,5}.min.L^{-1}$
<i>R_w</i>	Résistance électrique	Ω
<i>S</i>	Entropie	<i>J</i>
<i>T</i>	Température	<i>K</i>
<i>U</i>	Rétention molaire	<i>mol</i>
<i>V</i>	Volume	m^3

Lettres grecques minuscules

β	Coefficient de dilatation thermique volumique	K^{-1}
δ	Épaisseur	m
γ	Coefficient d'activité	-
ζ	Rapport de dimensions caractéristiques	-
η	Efficacité énergétique	-
κ	Facteur de conversion	-
λ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
ν	Coefficient stœchiométrique	-
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
ρ_e	Résistivité électrique	$\Omega.m.mm^{-2}$
σ	Tension de surface	$N.m^{-1}$
v	Vitesse caractéristique	$m.s^{-1}$

Lettres grecques majuscule

Δ	Ecart-type de mesure	-
ΔH	Variation d'enthalpie	J
ΔH^v	Enthalpie de vaporisation	$J.mol^{-1}$
ΔP_a	Perte de charge d'un dispositif	Pa
ΔP_g	Plage de puissance	W

Exposants

0	État de référence	-
b	Bulle	-
c	Calculé	-
sat	Saturation	-
r	Rosée	-

Indices

<i>a</i>	Air	-
<i>c</i>	Critique	-
<i>co</i>	Conduit	-
<i>CHF</i>	Flux critique ou "Critical Heat FLux" en anglais	-
<i>d</i>	Délivrée	-
<i>e</i>	Entrée	-
<i>f</i>	Formation	-
<i>i</i>	Composé i	-
<i>l</i>	Liquide	-
<i>max</i>	Maximal	-
<i>min</i>	Minimal	-
<i>ONB</i>	Flux de déclenchement ou "Onset of Nucleate Boiling" en anglais	-
<i>p</i>	Particule	-
<i>r</i>	Réduite	-
<i>s</i>	Sortie	-
<i>utile</i>	Utile	-
<i>v</i>	Vapeur	-
<i>w</i>	Fil résistif	-

Nombres sans dimension

<i>Ja</i>	Nombre de Jakob	-
<i>Kn</i>	Nombre de Knudsen	-
<i>Nu</i>	Nombre de Nusselt	-
<i>Pr</i>	Nombre de Prant	-
<i>Re</i>	Nombre de Reynolds	-

Constantes

<i>g</i>	Constante de gravitation	$9,81m.s^{-2}$
<i>h_p</i>	Constant de Planck	$6,63.10^{-34}m^2.kg.s^{-1}$
<i>k_B</i>	Constante de Boltzmann	$1,38.10^{-23}m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$
<i>R</i>	Constante des gaz parfaits	$8,31J.mol^{-1}.K^{-1}$

Abréviations

al	Aldéhyde	-
e-cig	Cigarette électronique	-
e-liquide	Liquide pour cigarette électronique	-
EtOH	Ethanol	-
ER	Écart relatif	-
H ₂ O	Eau	-
MEV	Masse d'e-liquide vaporisé	-
nc	Nombre de constituants	-
ng	Nombre de groupes	-
nico	Nicotine	-
PG	Propylène-glycol	-
RMSD	Écart quadratique	-
VG	Glycérol	-
VLE	Équilibre liquide-vapeur	-

Préambule

Préambule

À la lecture de cette thèse, certains éléments semblent relever de l'expérience de vie. Ce sentiment est tout à fait juste dans la mesure où, par manque de littérature et de données dans l'étude de la cigarette électronique, je mets à profit mes propres observations et les connaissances acquises grâce à mon expérience professionnelle. Je souhaite, à travers ce préambule, présenter mon parcours au sein de cette filière récente, dans le but de donner des éclaircissements sur les fondements de mes observations.

J'ai intégré le Laboratoire Français du E-Liquide en 2015 afin de contribuer à la compréhension des phénomènes physiques présents dans une cigarette électronique. Ma première mission fût l'élaboration et la construction d'un robot à vapoter appelé U-SAV (celui-ci est décrit dans le chapitre II. Il a été conçu pour mesurer et contrôler certains des paramètres physiques que nous avons identifiés comme clés dans le processus de vaporisation d'un e-liquide, notamment la puissance délivrée. En 2016, le premier exemplaire a été assemblé et testé.

À cette période, la littérature sur les produits du vapotage était moins riche que maintenant. Très peu d'études présentaient des résultats sur : le type de matériel utilisé par les vapoteurs, les e-liquides consommés et les comportements en inhalation. Je souhaitais rencontrer des vapoteurs afin de comprendre leur consommation. J'ai développé un outil, baptisé U-SAV profile, permettant de mesurer l'évolution du débit d'air inhalé par le vapoteur. À partir de cette mesure, j'en calculais la durée et le volume de la bouffée. En septembre 2015, un salon sur les produits du vapotage se tenait à Paris. À cette occasion, j'ai enregistré le profil d'inhalation lors du vapotage de cinquante personnes. Durant ces salons, des vapoteurs expérimentés sont majoritairement présents dont certains sont acteurs de cette filière (fabricants, vendeurs, distributeurs). L'étude a fourni des données intéressantes bien qu'elles ne soient représentatives que d'un comportement restreint de vapoteurs. En 2017, nous avons réitéré cette expérience lors de deux salons et lors d'une journée organisée dans la boutique I-Vapote à Bordeaux. Les consommateurs que l'on rencontre en boutique sont plutôt des débutants dans le vapotage et cherchent des conseils sur des produits auprès des vendeurs. Ils représentent une autre extrémité des vapoteurs. Cinquante profils ont également été mesurés en 2017 dont onze en boutiques.

Parallèlement, en 2015 également, j'ai intégré les comités de normalisation français (AFNOR), européen (CEN) et international (ISO). J'ai participé à l'écriture de la norme française XP-D90-300-3 relative aux émissions de cigarette électronique, de la norme internationale ISO 20768 relative à la machine à vapoter. Je suis actuellement en charge de la révision de la norme française XP-D90-300-3 et de l'écriture des projets de normes européennes relatives au régime de vapotage intense et à la génération d'émissions. L'activité de normalisation regroupe beaucoup d'experts du domaine des produits du vapotage et y participer me permet d'exercer une veille sur les enjeux et les problématiques scientifiques actuels liés à la cigarette électronique.

Introduction

La cigarette électronique est un dispositif récent, conçu pour délivrer de la nicotine en vaporisant un e-liquide. Outil d'aide au sevrage tabagique ou interdiction de consommation, les politiques de santé publique varient d'un pays à l'autre car au sein même du corps médical, les avis divergent. Ce manque de consensus reflète l'état actuel de la littérature scientifique sur ce dispositif. En effet, lorsque certaines publications concluent à un risque comparable à la cigarette classique, d'autres montrent que le risque est considérablement réduit.

Une cigarette électronique est un dispositif qui vaporise un e-liquide à partir d'un fil résistif alimenté par un courant électrique. L'aérosol formé est ensuite inhalé par l'utilisateur. Cette description succincte présente dans toutes les publications montre que la recherche se concentre plutôt sur l'analyse chimique de l'aérosol et non sur les processus conduisant à sa génération. Or, l'aérosol résulte de la vaporisation d'un e-liquide puis de la condensation de la vapeur lors de son mélange avec l'air inhalé et de son transport dans la cigarette électronique. Ce sont donc ces processus physiques qui vont former l'aérosol. Leur compréhension représente alors un prérequis essentiel à l'étude d'un aérosol de cigarette électronique et par extension à l'évaluation des risques pour le consommateur. Elle va permettre d'identifier les limites de fonctionnement des produits et ainsi guider l'analyse expérimentale vers une utilisation de la cigarette électronique en accord avec la consommation réelle.

L'objectif principal de cette thèse est d'apporter des connaissances nouvelles grâce à une approche différente la cigarette électronique.

La vaporisation et la condensation sont des phénomènes à changement de phase et ce sont les apports de la thermodynamiques qui vont être appliqués à la cigarette électronique. Les intentions sont alors doubles : comprendre ces processus à travers un étude expérimentale sur l'influence des paramètres du vapotage et modéliser le fonctionnement d'une cigarette électronique à l'aide d'outils thermodynamiques.

Le travail de recherche s'organise ici autour de quatre chapitres.

Le chapitre I présente un état de l'art sur la cigarette électronique. Il décrit le développement des cigarettes électroniques, l'évolution du nombre de vapoteurs et des cadres réglementaire et normatif autour de ce nouveau produit. Sont exposés ensuite, les principaux sujets de recherche et les éléments de réponses disponibles. Plusieurs problématiques liées à la diversité

des cigarettes électroniques, des e-liquides et des comportements seront mis en exergue.

Dans le chapitre II, les outils expérimentaux et numériques sont présentés. Pour la partie expérimentale, les tests conduits sont des générations d'émissions et consistent à vaporiser un e-liquide avec un atomiseur en utilisant un protocole normé. Cette méthode s'appuie sur l'utilisation du robot à vapoter U-SAV (Universal System for Analysis of Vaping). Le plan d'expériences va consister à caractériser l'influence de chaque paramètre sur la quantité de liquide vaporisé. Dans la partie numérique, les outils thermodynamiques décrits sont centrés autour d'un modèle prédictif de calcul des équilibres liquide-vapeur : UNIFAC (UNIversal Functional Activity Coefficient). Ce modèle est implémenté dans le serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibre de phase, Simulis Thermodynamique développé par la société Prosim.

Le chapitre III présente tout d'abord une caractérisation des cigarettes électroniques. Ensuite, l'influence de chaque paramètre est illustrée en fonction de la puissance délivrée. Les similitudes observées sont interprétées puis mises en lien avec l'ébullition et les risques du vapotage.

Dans le chapitre IV, le modèle numérique et ces modules sont détaillés. Trois cas d'applications sont analysés : tout d'abord, les quantités d'e-liquide vaporisé simulées par le modèle sont comparées avec les celles mesurées ; ensuite, une série de simulations permet de comprendre la formation d'un aérosol à partir de la vapeur générée et de l'air inhalé ; enfin, la simulation a pour objectif d'appréhender l'évolution de l'aérosol, de sa formation à son inhalation en tenant compte de l'impact de son transport.

Chapitre I

Cigarette électronique et vapotage

Contenu du chapitre

Préambule : Avant tout, un moyen de lutte contre le tabagisme	6
I.1 Naissance et développements	7
I.1.1 Historique	7
I.1.2 Prévalence du vapotage en France et en Europe	7
I.1.3 Régulation d'un marché en plein développement	8
I.1.4 Mise en place de normes	9
I.2 Un sujet de recherches scientifiques en expansion	10
I.2.1 Pour évaluer la dangerosité des cigarettes électroniques	11
I.2.2 Pour déterminer si les cigarettes électroniques présentent plus ou moins de risques que les cigarettes classiques	14
I.2.3 Pour identifier l'impact de la cigarette électronique sur les poumons . . .	17
I.2.4 Pour quantifier le vapotage passif	18
I.3 Un sujet lié à diverses polémiques et problématiques	20
I.3.1 Une filière du vapotage critiquée	20
I.3.2 Un sujet de recherche scientifique complexe	22
I.3.2.1 Constitution d'une cigarette électronique	22
I.3.2.2 Diversité des cigarettes électroniques, des e-liquides et des comportements de vapoteurs	23
I.3.2.3 Manque de connaissance sur les produits et leur utilisation . . .	26
I.3.2.4 Manque de conditions de références normées	27
I.3.3 Un besoin de conseils et d'informations pour l'utilisateur	29
I.4 Modélisation d'une cigarette électronique : vers une réponse aux différentes problématiques scientifiques	30

Préambule : Avant tout, un moyen de lutte contre le tabagisme

Dans un rapport de 2008 [1], l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estimait qu'au XX^e siècle, le tabac avait tué plus de 100 millions de personnes. Elle prévoit que ce chiffre passe à 1 milliard au XXI^e siècle. En 2019, elle évalue le nombre annuel de décès dus au tabac à 8 millions [2]. Parmi eux, 7 millions sont fumeurs ou anciens fumeurs et 1,2 millions sont liés au tabagisme passif. Il s'agit d'une épidémie mondiale.

Depuis l'année 2000, la prévalence du tabac en France est relativement stable. Selon Santé Publique France [3], entre 32 et 33,7% des hommes et 23,2 et 26,6% des femmes entre 18 et 75 ans fument (figure I.1). Depuis 2016, ces valeurs ont chuté. Le pourcentage de fumeurs est passé en dessous des 30% (exactement 29,8%) pour les hommes. Ce fait marquant n'était pas arrivé depuis plus de 15 ans. Pour les femmes, une plus légère baisse est notée passant en 2017 à 24,2% de fumeuses. Hommes et femmes réunis, ces diminutions représentent 1 million de fumeurs en moins sur les 12,2 millions de fumeurs restants.

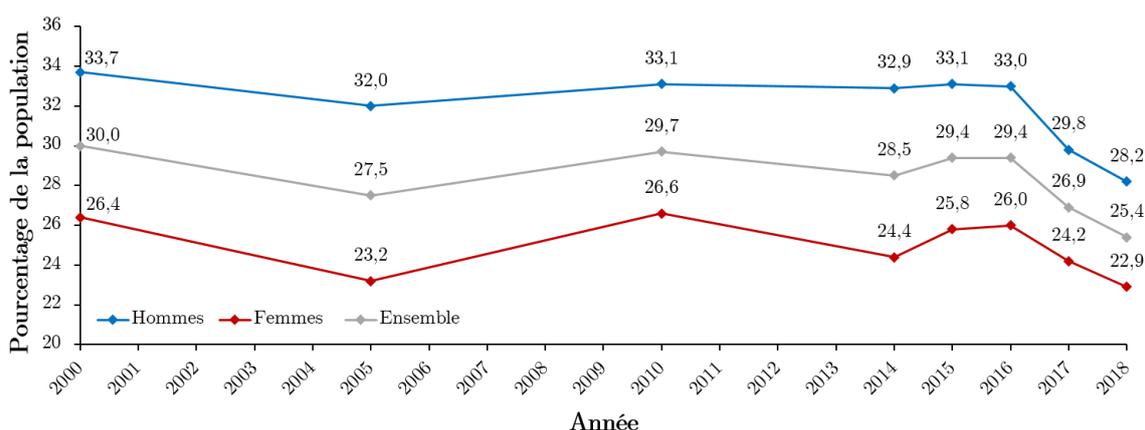


FIGURE I.1 – Prévalence du tabagisme quotidien entre 2000-2018 selon le sexe parmi les 18-75 ans en France, source Santé Publique France [3]

Malgré cette nette diminution du nombre de fumeurs, 79 000 personnes meurent du tabagisme chaque année en France. Même si ce million de fumeurs en moins semble sauvé, il reste des personnes "malades du tabac" des années après l'arrêt de la cigarette. Selon une publication de l'Observatoire Français des Drogues et Toxicomanies (OFDT) [4], 683 000 personnes sont malades tous les ans du tabac.

En 2010, le coût social dû au tabac (soin médicaux, décès et pertes d'activité) s'élevait à plus de 122 milliards d'euros. Le coût du tabac sur les finances publiques avoisine les 13,8 milliard d'euros. Cependant, ce coût important n'est pas comblé par les 10,4 milliards d'euros de recettes liées à la taxation du tabac [4].

Pour lutter contre le tabagisme, plusieurs substituts nicotiniques ont été développés et

commercialisés. Des méthodes alternatives, non médicamenteuses, sont également apparues comme l'acuponcture ou l'hypnose. Toute initiative pour arrêter de fumer est encouragée. À ces mêmes fins, les cigarettes électroniques (e-cig ou vaporisateur personnel) sont récemment apparues.

I.1 Naissance et développements

I.1.1 Historique

Le premier produit développé pour délivrer un principe actif a été créé en 1927 par Joseph Robinson [5]. Son projet initial n'était pas destiné à substituer la délivrance de nicotine du tabac par un autre dispositif. Sa volonté était de promouvoir un produit médical délivrant des principes actifs en vaporisant un liquide. En 1963, Herbert A. Gilbert dépose le premier brevet d'une cigarette sans fumée [6]. Son outil avait pour objectif de délivrer de la nicotine aux personnes dépendantes de cette molécule contenue dans des cigarettes classiques. Néanmoins, l'épidémie qu'est le tabagisme n'était pas encore mise au jour. Ce produit n'était donc pas encore utile. De plus, les technologies, moins développées qu'aujourd'hui, étaient aussi limitantes.

Suite au décès de son père d'un cancer du poumon, Hon Lik, un pharmacien chinois va créer la première cigarette électronique. Son brevet déposé en 2003 [7], décrit un dispositif vaporisant un liquide sous l'effet de hautes fréquences. Seulement, cette technologie était trop coûteuse énergétiquement et n'a pas été commercialisée.

Dr David Yunqiang Xiu en 2009 dépose le brevet de cigarette électronique par vaporisation [8]. Son produit ressemble alors à une cigarette classique (communément appelée Ciga-like). Peu de temps après son brevet, les premières cigarettes électroniques ont fait leur entrée sur le marché international.

I.1.2 Prévalence du vapotage en France et en Europe

En 2012, la commission européenne estimait que 1% des européens utilisait la cigarette électronique régulièrement [9]. Parmi les 28 états membres, le Danemark, la Grèce et la Roumanie étaient sur le podium avec 2% de leurs populations nationales. En 2015, elle estimait que 2% des européens étaient utilisateurs quotidiens [10]. 3% l'avaient utilisée. 7% l'avaient essayée. La France, le Royaume-Uni et l'Irlande figuraient en tête des pays consommateurs de cigarettes électroniques avec entre 3 et 4% de la population, le reste des pays étant entre 0 et 2%. Dans un dernier rapport de 2017 [11], le Royaume-Uni est en tête avec 5% de la population. La France et la Belgique suivent avec 4%. La Grèce, Chypre et l'Autriche dénombrent 3% de vapoteurs. Ces Eurobaromètres illustrent la croissance du nombre d'utilisateurs en Europe.

En France, Santé Publique France estimait en 2017 que 2,7% de 18-75 ans consomment quotidiennement la cigarette électronique [12]. En se basant sur les chiffres de l'INSEE de 2017

[13], ce pourcentage représentait 1,2 millions de vapoteurs. Ces vapoteurs ont à 99,8% une histoire avec le tabac (figure I.2). Près de la moitié sont maintenant d'anciens fumeurs et 40% sont fumeurs quotidiens. 870 000 personnes considèrent avoir arrêté de fumer grâce à la cigarette électronique. Ce dernier chiffre est étroitement corrélé avec le million de fumeurs en moins [3].

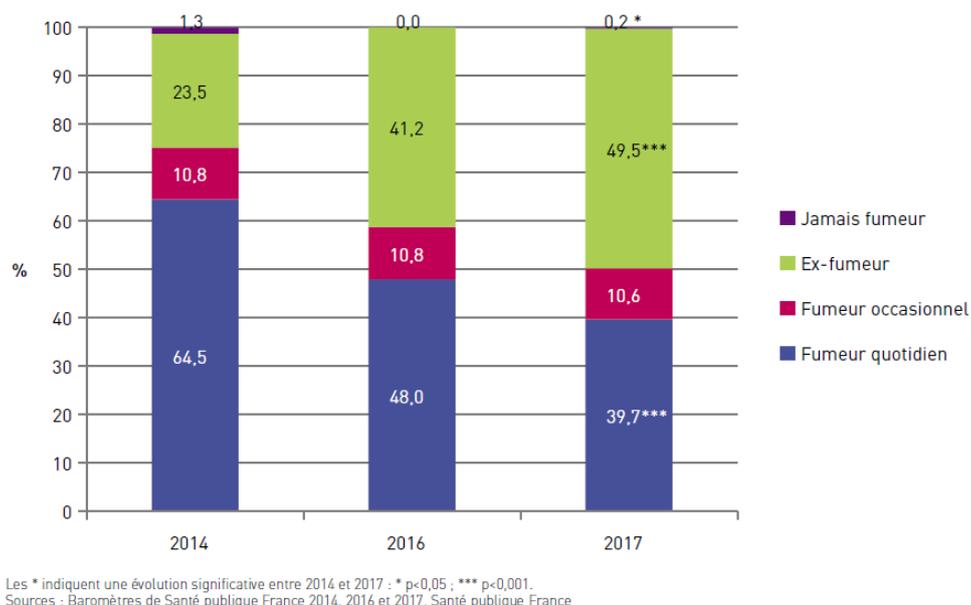


FIGURE I.2 – Statut tabagique des vapoteurs quotidiens de 18-75 ans en 2014, 2016 et 2017 [12]

La prévalence du vapotage est faible comparée à celle du tabagisme. Bien que ce soit un produit récent, la cigarette électronique a permis à la moitié de ses consommateurs de complètement sortir du tabagisme. Son utilisation s'est répandue très rapidement et a naturellement suscité un engouement politique.

I.1.3 Régulation d'un marché en plein développement

Au regard de cette utilisation importante, les développements de nouveaux e-liquides et de vaporisateurs personnels se sont accrus. Face à cette émergence rapide de nouveaux produits sur les marchés internationaux, les régulateurs ont voulu lui donner un cadre réglementaire. La commission européenne a initié ce projet institutionnel. Fin 2012, elle commande la révision de la directive des produits du tabac (2014/40/EU) (Tobacco Product Directive, communément appelée TPD). Elle souhaite élargir le périmètre d'action de cette directive aux produits contenant de la nicotine; une distinction qui va rattacher la cigarette électronique aux produits du tabac. En mai 2014, la révision de la TPD est adoptée par la commission européenne [14]. Il s'agit du premier document réglementaire concernant la cigarette électronique. Quelques mesures présentes dans ce document peuvent être citées :

- toute publicité est interdite,
- des exigences de sécurité doivent être encadrées sur les produits du vapotage,
- la délivrance de nicotine doit être constante de la part des cigarettes électroniques,
- la taux maximal de nicotine dans un e-liquide est de 20 mg/mL,
- le volume maximal d'un flacon d'e-liquide est de 10 mL,
- les cigarettes électroniques ne doivent pas avoir un réservoir supérieur à 2 mL,
- tout nouveau produit doit être déposé à la commission européenne 6 mois avant sa mise sur le marché.

Dès lors, les états membres de l'Union Européenne ont eu deux ans pour transcrire en droits nationaux ce texte et le faire appliquer. L'ordonnance française n°2016-623 du 19 mai 2016 va compléter ce document [15]. Certains points sont à noter :

- toute publicité est interdite en dehors des boutiques spécialisées.
- l'avertissement obligatoire sur tout emballage : "La nicotine contenue dans ce produit crée une forte dépendance. Son utilisation par les non-fumeurs n'est pas recommandée".
- l'interdiction de vapoter dans les lieux fermés et les établissements scolaires ou accueillant des mineurs.
- l'ANSES est reconnu organisme collecteur des déclarations de mise sur le marché. Chaque produit déclaré doit être acquitté d'un montant de 295€.

En France, plus de 42 000 e-liquides (tout taux de nicotine confondus) sont déclarés à l'ANSES [16]. Ces obligations de déclaration sont importantes car elles donnent la liste des ingrédients dont la quantité contenue dans un e-liquide dépasse 0,1%. Elle s'adjoint également d'un rapport d'analyse des émissions afin de quantifier les molécules formées pendant la vaporisation. Ce dernier a conduit à la nécessité du développement de normes sur les produits du vapotage et notamment sur la génération et l'analyse des émissions.

I.1.4 Mise en place de normes

Parallèlement à l'instauration d'une régulation du marché, le développement de normes en France et au Royaume-Uni s'est mis en place. En avril 2014, l'Association Française de Normalisation (AFNOR) annonce la création d'une commission "E CIG". Celle-ci, composée d'associations de consommateurs, de professionnels de la filière et de laboratoires publiques, va publier deux premières normes expérimentales en mars 2015 relatives aux cigarettes électroniques (XP-D90-300-1 [17]) et aux e-liquides (XP-D90-300-2 [18]). En Juillet 2015, c'est le British Standards Institution (BSI) au Royaume-Uni qui publie une norme (PAS 54115 :2015 [19]) qui concerne les produits du vapotage. Enfin, en juillet 2016, une troisième norme expérimentale

AFNOR (XP-D90-300-3 [20]) ayant pour objet à l'analyse des émissions est publiée. Cette dernière norme sera plusieurs fois citée par la suite. Elle propose un protocole afin de générer les émissions issues d'une cigarette électronique, ainsi qu'une liste de molécules à chercher. La méthode proposée permet de donner un cadre commun à tous les laboratoires réalisant ce type d'analyse. Ces normes nationales ont été très importantes. Elles ont donné l'élan nécessaire pour développer d'autres normes au niveau européen et international au travers du Comité Européen de Normalisation (CEN) et de l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO).

Actuellement, les comités techniques CEN/TC 437 et ISO/TC 126/SC3 réunissent des experts autour de la normalisation des produits du vapotage. Début 2020, deux normes internationales ont été publiées [21] et quatre sont en cours de conception. Le CEN dénombre un document technique en cours de publication et sept normes en rédaction. La cigarette électronique est un sujet qui suscite un grand intérêt normatif. L'objectif des normes est avant tout de trouver un consensus entre tous les acteurs de la filière afin de garantir la sécurité et la qualité pour l'utilisateur. Puisqu'une norme n'est pas obligatoire mais plutôt incitative, leur intérêt réside dans la volonté des professionnels de les appliquer. Cependant, les normes sont aussi là pour apporter un document écrit par les personnes expertes du sujet. Dans cette optique, certaines d'entre elles peuvent être reconnues d'intérêt public par le législateur. Dans le cas de la cigarette électronique, la TPD va être révisée en 2020. L'intérêt de ce développement normatif intense est de proposer des normes écrites par des experts des produits du vapotage à la commission européenne afin d'être intégrée dans cette révision de la TPD.

Les normes sont là pour proposer un environnement référentiel. Dans le cas de la norme XP-D90-300-3 [20], les points techniques référencés donnent un cadre qui permet de conduire des générations d'émissions de cigarette électronique. Cela permet l'inter-comparaison des laboratoires. Issue de cela, l'évaluation du risque des cigarettes électroniques peut résulter d'un consortium et non de l'analyse d'un laboratoire.

I.2 Un sujet de recherches scientifiques en expansion

La cigarette électronique est un produit donc l'objectif est de faire administrer une molécule qui entraîne un effet sur le corps humain. C'est ce qu'on appelle un principe actif. Actuellement, les produits du vapotage sont majoritairement utilisés pour délivrer de la nicotine. Récemment, ils ont été utilisés pour délivrer du cannabidiol (communément appelé CBD), molécule aux vertus non stupéfiantes mais réductrices d'anxiété.

Dernièrement, et en quelques années, la cigarette électronique est devenue un dispositif de plus en plus utilisé. Moins étudiée que la cigarette classique, elle est aujourd'hui l'objet de plus en plus de publications scientifiques. En 2018, le site internet ScienceDirect recense 212 nouvelles publications ayant pour mot clé "electronic cigarette" et en 2019 ce chiffre est passé à 315. Pour le mot "smoking", ces nombres passent à 19 872 en 2018 et 20 987 en 2019.

En 2019, soixante sept fois plus de publications traitaient le sujet du tabagisme que celui du vapotage. Les recherches autour des produits du vapotage se sont très rapidement portées sur l'évaluation des risques pour le consommateur et l'impact de son utilisation sur le corps humain. Les réglementations et les normes disponibles donnent un cadre qui borne les bonnes et mauvaises conduites avec le développement de produits du vapotage. Dans l'état actuel des connaissances, les grands axes de sujets de recherches sur les produits du vapotage sont assez bien résumés sur le site de l'OMS sous la forme de questions fréquemment posées [22]. L'impact de la cigarette électronique est lié aux molécules et aux quantités inhalées.

I.2.1 Pour évaluer la dangerosité des cigarettes électroniques

Selon l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), la définition du danger est la suivante [23] :

*Le **danger** est la propriété intrinsèque d'un produit, d'un équipement, d'une situation susceptible de causer un dommage à l'intégrité mentale ou physique du salarié.*

Avec la cigarette électronique, ce sont les molécules composant l'e-liquide qui sont à l'origine d'un danger pour l'utilisateur. Un e-liquide est majoritairement composé de propylène-glycol et de glycérol/glycérine végétale (communément notés respectivement PG et VG). L'eau (noté H₂O) et/ou de l'éthanol (noté EtOH) servant de solvant ou de support pour les molécules aromatiques sont présentes en petites proportions. La nicotine n'est réglementairement ajoutée qu'à un taux maximal de 20 mg/mL correspondant à environ de 2% du volume d'un flacon. Pour terminer, les molécules aromatiques sont ajoutées en plus petites quantités dans un e-liquide.

L'European Chemical Agency (ECHA) est une agence européenne qui répertorie les molécules et leurs dangers. Elle les classe en catégories de danger de 1 à 4. La figure I.3 regroupe les différentes mentions de danger listées dans les molécules exposées dans la suite de cette section.

Mention avertissement	Catégorie de danger	Classe de danger pour la santé	Molécules
H330	Catégorie 1	Toxicité aiguë	Nicotine, Acroléine
H331	Catégorie 3		Formaldéhyde, Diacétyl, Alcool allylique
H332	Catégorie 4		Acétol
H334	Catégories 1A, 1B	Sensibilisation respiratoire	E-liquide Vardavas
H335	Catégorie 2	Toxicité spécifique pour certains organes cibles - Exposition unique	Acétaldéhyde, Alcool allylique
H336			Chloropropanol, Propionaldéhyde, Fer, Carbone, Molybdène
H341	Catégorie 2	Mutagénicité sur les cellules germinales	Chloropropanol
H350	Catégories 1A, 1B	Cancérogénicité	Acétaldéhyde
H351	Catégorie 2		Chrome
H372	Catégorie 1	Toxicité spécifique pour certains organes cibles - Exposition répétée	Nickel
H373	Catégorie 2		Diacétyl

FIGURE I.3 – Liste des molécules citées avec les informations relatives à leur dangerosité selon l’ECHA

La catégorie de danger est représentée par un code couleur du bordeaux au jaune et indique le niveau de danger (la catégorie 1 en bordeaux étant le plus dangereux). En allant vers la catégorie 1, les seuils de toxicité sont réduits. Une molécule de catégorie 1 nécessite donc, une très faible quantité pour être toxique en comparaison d’une molécule de catégorie 4.

L’ECHA classe le PG, la VG et l’eau comme sans danger. L’EtOH est considéré comme inflammable et entraînant des dommages sur certains organes. La nicotine pure est fatale lorsqu’elle est ingérée, inhalée ou en contact avec la peau.

Les dangers décrits de l’absorption de nicotine par le Pr Benowitz chez le fumeur sont principalement constatés sur l’activité cardiovasculaire (maladie coronarienne, hypertension, AVC ...) [24]. Ces mêmes effets, observés chez un fumeur se retrouvent donc dans la consommation de nicotine à l’aide de la cigarette électronique [25]. Outre les impacts inhérents à la nicotine, les dangers liés à la cigarette électronique peuvent provenir des molécules ajoutées pour donner un goût aux e-liquides. En 2016, Pr Vardavas publie une lettre dans l’European Respiratory Journal [26]. Il montre à partir de 122 e-liquides achetés dans le commerce que 246 molécules aromatiques ont été détectées et quantifiées. La liste des 14 molécules les plus retrouvées est rapportée dans le tableau I.1, avec les valeurs minimales et maximales mesurées.

TABLEAU I.1 – Évaluation de potentielles molécules irritantes parmi 122 e-liquides populaires au travers de 9 pays de l’Union Européenne en 2016 [26].

Substance	% Échantillon positif	Valeurs détectées % m		
		Moyenne	Minimum	Maximum
Menthol	41,0	0,1222	0,0001	0,4991
Éthyl-maltol	36,9	0,4409	0,0043	7,0960
Linalool	31,1	0,0268	0,0004	0,2630
Méthyl cyclopentanolone	26,2	0,2642	0,0091	2,5067
β -damascone	18,9	0,0070	0,0002	0,0742
Éthylvanilline	18,0	0,1714	0,0057	0,9135
b-Ionone	10,7	0,0029	0,0005	0,0076
Acetylpyrazine	9,0	0,0466	0,0159	0,1067
a-Ionone	9,0	0,0048	0,0005	0,0120
Hexanoate d'éthyle	8,2	0,0124	0,0009	0,0554
2,5-diméthylpyrazine	4,1	0,0077	0,0007	0,0197
α -damascone	2,5	0,0029	0,0002	0,0078
3,4-diméthoxybenzaldehyde	1,6	0,0257	0,0156	0,0359
Limonène	0,8	0,0001	0,0001	0,0001

Ces molécules sont reconnues pour être des irritants respiratoires à hautes quantités inhalées. En 2019, une publication reprend cette liste de molécules pour évaluer la toxicité en se basant sur les quantités maximales mesurées [27]. Le scénario extrême considéré par les auteurs est celui où toutes les molécules sont mélangées dans le même liquide avec les valeurs de concentrations maximales mesurées par Vardavas. Dans ce cas là, l’e-liquide alors créé devrait être classé H334 en respectant la réglementation européenne sur la classification, l’étiquetage et l’emballage (CLP). Ce classement signifie que ce produit peut provoquer des symptômes allergiques, de l’asthme, ou des difficultés respiratoires par inhalation. Cependant, si ces molécules sont utilisées séparément à la concentration maximale mesurée, il n’y aurait qu’un e-liquide classé H334. Le risque toxicologique est donc lié à la quantité exposée et limité à l’utilisation de quelques molécules.

L’analyse du marché et les recherches sur les molécules trouvées contribuent à identifier de nouveaux dangers participant ainsi à l’amélioration de la qualité des produits. En 2016, un article révèle la présence de diacétyle (H331 et H373) dans les e-liquides [28]. Cette molécule utilisée pour son odeur beurrée est, selon l’ECHA, toxique en inhalation. Elle aurait causé des bronchiolites oblitérantes chez des ouvriers d’une entreprise de pop-corn [29]. Le danger de cette molécule a été identifié, conduisant à inscrire dans les normes AFNOR, une limite d’utilisation du diacétyle dans les e-liquides et à l’analyser dans les émissions.

Un autre aspect du danger inhérent à la cigarette électronique est lié aux molécules initialement présentes dans un e-liquide qui sont chauffées afin de créer un aérosol. Lors de ce processus, certaines molécules, moins stables thermiquement que d’autres, se dégradent pour former de nouvelles molécules (produits de dégradation) et présentent une source de danger

pour l'utilisateur. Typiquement, les processus de dégradation de la VG sont connus [30] : lors de sa déshydratation, l'acroléine (H330), l'acétol (H332), le formaldéhyde (H331) et l'acétaldéhyde (H335 et H350) sont formés. Le PG, quant à lui, a des mécanismes de dégradation moins étudiés. Il semble se décomposer en alcool allylique (H331 et H335), propionaldéhyde (H335) et acétone (H336) [31]. Ces molécules ont donc très rapidement été analysées dans les émissions de cigarettes électroniques [32–50]. Les analyses se sont principalement focalisées sur le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acroléine. Ces trois molécules sont considérées comme les principaux produits de dégradation dans les émissions de cigarette électronique.

Diverses autres molécules se décomposent avec la température. À titre d'exemple, le sucralose (pas de classification) se dégrade à partir de 119°C [51] pour, notamment, former du chloropropanol (H335 et H341) [52]. À travers ces exemples de réaction, plusieurs produits de dégradation peuvent apparaître.

Un dernier type de danger vient, là encore, du processus par lequel le liquide est transformé en aérosol. Ce changement d'état est réalisé grâce à un fil résistif qui, par effet Joule, monte en température, chauffe le liquide et le vaporise. Cette chauffe peut également induire une dégradation du fil et un relargage de certains atomes ou molécules le composant. À ce jour, une seule étude montre que les fils résistifs utilisés dans les cigarettes électroniques peuvent catalyser les réactions de dégradation du PG [53]. Aucune information n'est donnée sur la dégradation des métaux. Néanmoins, il est connu que le kanthal (FeCrAl), le nichrome (NiCr), l'inox (FeCrC-NiMo) et le nickel (Ni) sont principalement utilisés dans les cigarettes électroniques. Chaque élément composant ces différents alliages, aux dangers connus, peuvent se retrouver dans les émissions. En suivant la norme AFNOR XP-D90-300-3, le fer (Fe, H335), le carbone (C, H335), le chrome (Cr, H351), le nickel (Ni, H372), l'aluminium (Al), le molybdène (Mo, H335) doivent être quantifiés dans les émissions.

Toutes ces molécules ont fait l'objet de réflexions au sein de l'AFNOR et sont maintenant soit bannies des normes françaises comme c'est le cas pour le sucralose, soit tolérées sous certains seuils comme pour le diacétyl, soit analysées et comparées à des valeurs de référence comme les aldéhydes et les métaux. Ces diverses sources de dangers ont été identifiées et étudiées. Cependant, toutes ces molécules ne présentent pas un risque pour le consommateur.

I.2.2 Pour déterminer si les cigarettes électroniques présentent plus ou moins de risques que les cigarettes classiques

Cette problématique soulève un problème différent du paragraphe précédent. Le terme "plus ou moins de risques" se traduit par l'évaluation du risque pour l'utilisateur. La question revient donc à placer le risque de la cigarette électronique entre celui de la cigarette classique et celui de l'air ambiant. Selon l'INRS, la définition du risque est la suivante [23] :

Le risque est l'éventualité d'une rencontre entre l'Homme et un danger auquel il est exposé.

Le but de cette question est donc de comparer (1) les dangers du tabagisme et du vapotage, (2) les valeurs mesurées dans les émissions afin d'évaluer le risque de l'un par rapport à l'autre. Dans la fumée de cigarette classique, plus de 5596 composés chimiques ont été détectés au cours des 60 dernières années [54]. Pour l'instant, 2256 molécules sont identifiées. Parmi ces molécules, seulement 542 d'entre elles ont été quantifiées. 60 ont un risque cancérigène et 48 d'autres risques en inhalation [55]. L'acroléine, l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, l'acétone, le propionaldéhyde se retrouvent dans cette liste. Une comparaison des valeurs mesurées entre la fumée du tabac et l'aérosol issu d'une cigarette électronique est possible.

Avant cela, plusieurs remarques peuvent être faites sur cette liste :

- Des molécules telles que la pyridine, le naphthalène, le benzène, le toluène (...) sont des molécules issues de la pyrolyse de la nicotine [56]. La dégradation de la nicotine est due aux fortes températures induites par la combustion (au dessus de 300°C) du tabac [57]. La température d'ébullition de la nicotine est de 248°C [58], celle de la VG (composé ayant la plus haute température d'ébullition d'un e-liquide) est de 288°C. Dans des conditions normales d'utilisation, un e-liquide ne pourra donc pas dépasser les 300°C, c'est pourquoi les risques liés aux molécules issues de la dégradation de la nicotine sont considérés comme négligeables.
- Les molécules commençant par "N-nitroso" sont des nitrosamines spécifiques du tabac. Elles sont formées par la dégradation d'alcaloïdes, comme la nicotine, lors du séchage du plant de tabac. Ces molécules sont fortement cancérigènes. Selon la technique et la qualité d'extraction de la nicotine à partir du tabac, il est donc possible d'en retrouver des traces dans l'e-liquide et par extension dans les émissions.

Dans une review de 2020, les auteurs comparent les émissions de cigarette électronique et de fumée du tabac.[59]. Pour cela, ils ont collecté et synthétisé les valeurs mesurées dans les émissions de 37 publications. La figure I.4 synthétise leurs résultats. Ces valeurs sont comparées à celles de la fumée de tabac. Mis à part le PG et la VG qui sont les composants majoritaires d'un e-liquide, les auteurs montrent que les aldéhydes, les métaux et les nitrosamines sont plus présents dans la fumée de tabac que dans un aérosol de cigarette électronique. Selon les molécules, les quantités en aldéhydes sont entre 10 et 1000 fois plus importantes. Les nitrosamines n'ont été mesurées que dans deux publications et sont divisées par 1 000 dans le cadre de la cigarette électronique. En se basant sur certaines de ces valeurs, Public Health England (PHE) a publié, en 2015, un rapport sur l'utilisation de la cigarette électronique. Ils l'ont estimée comme une alternative au tabac 95% moins risquée [60]. Au Royaume-Uni, ce dispositif a ensuite été reconnu comme un outil d'aide au sevrage tabagique.

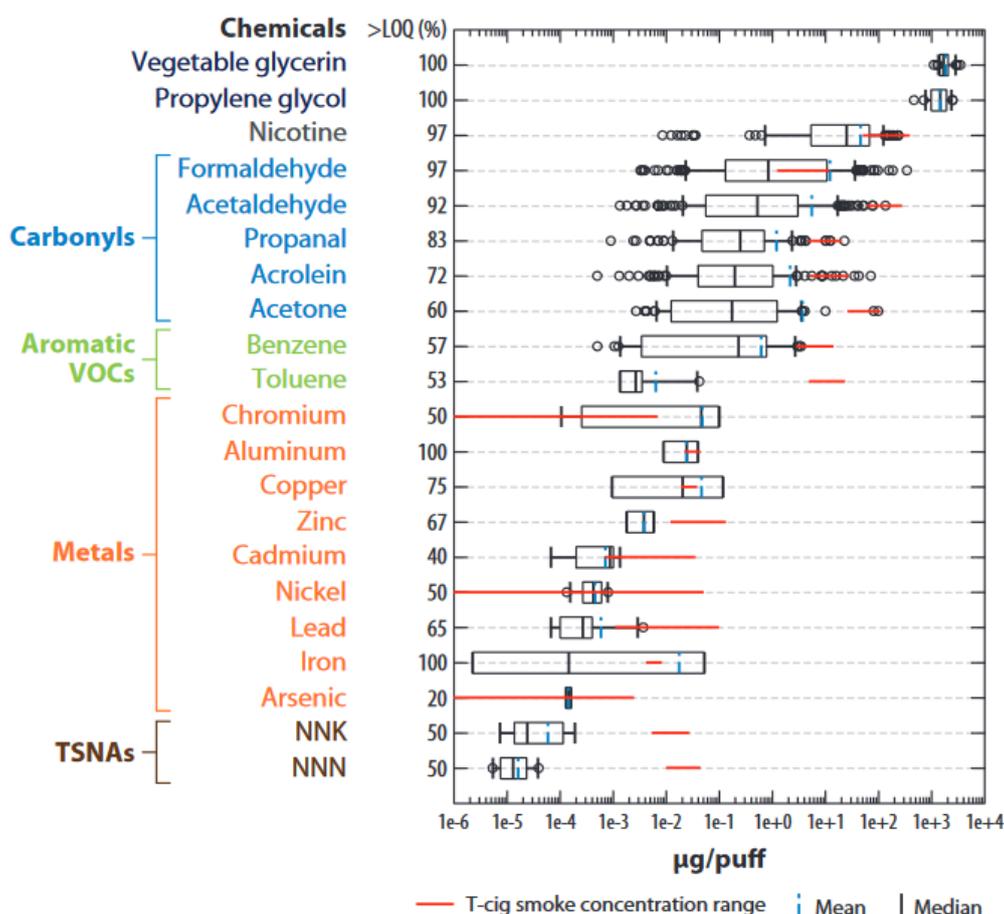


FIGURE I.4 – Composition chimique d'un aérosol de cigarette électronique ($\mu\text{g}/\text{bouffée}$ (ou "puff" en anglais) déterminée à partir de 37 publications. Les concentrations de fumée du tabac (t-cig) sont présentées en plage (ligne rouge). Abréviations :>LOQ%, le pourcentage de valeurs au-dessus de la limite de quantification (LOQ); NNK, 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone; NNN, N'-Nitrosornicotine; TSNA's, nitrosamines spécifiques du tabac; VOCs, Composés organiques volatils [59].

Une autre méthode pour évaluer les risques liés à la cigarette électronique est basée sur la qualité de l'air intérieur. Les intérieurs sont des pièces fortement polluées. Des valeurs seuils appelées Valeurs Guide d'Air Intérieur (VGAI) sont données par l'ANSES. Ces valeurs sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air. En considérant qu'un homme respire en moyenne 20 m^3 d'air par jour, il est possible de déterminer des quantités limites à ne pas dépasser en inhalation par jour. La même approche peut se faire en considérant un nombre de bouffées inhalées par jour. Par exemple, la norme AFNOR [20] considère qu'un consommateur inhale 200 bouffées par jour. Partant du principe que l'un ne doit pas dépasser l'autre, cette norme propose que les valeurs basées sur 24h d'exposition avec l'air intérieur soient les limites d'exposition pour 200 bouffées avec le vapotage. Dans leur approche, Farsalinos *et al.* [61] estiment plus pertinent de

considérer une exposition de 8 h et des limites liées à l'exposition sur le lieu de travail. Par exemple, à partir des valeurs de concentration de métaux de Olmedo *et al.* [62] dans la quantité vaporisée par bouffée, ils déterminent des consommations de liquides à ne pas dépasser par jour. Ces approches, bien que différentes, sont basées sur la qualité de l'air intérieur.

Qu'en est-il des métaux dans les émissions de cigarette électronique ? En 2018, Olmedo *et al.* ont analysé les métaux issus de 52 cigarettes électroniques du marché [62]. Ils proposent alors une analyse de risque basée sur des valeurs limites de concentration dans l'air. Ils concluent que les valeurs mesurées dépassent largement les limites de sécurité. La cigarette électronique serait donc une source d'exposition à des métaux toxiques pour son utilisateur. En réponse, Farsalinos *et al.* dans un article de 2018 [61] reprennent ces résultats. Ils critiquent l'analyse faite. Selon eux, elle est basée sur une exposition de 24h et ne peut pas être appliquée à la cigarette électronique. Ils expliquent que l'homme respire plus de 17 000 fois par jour alors qu'un vapoteur inhale occasionnellement autour de 600 fois par jour à travers une cigarette électronique. Leur analyse est basée sur l'évaluation du danger par rapport à la quantité d'e-liquide qu'il faudrait consommer pour dépasser des valeurs limites pertinentes. Ils montrent qu'il faudrait consommer environ 17g d'e-liquide par jour pour que le nickel représente un risque. Quant à l'aluminium, il faudrait en consommer 1 500 000 g par jour. Ils en concluent que les risques induits par les métaux sont minimes.

Les risques du vapotage sont donc moins importants que ceux induits par le tabagisme. Ceux-ci proviennent avant tout des ingrédients utilisés pour la fabrication du e-liquides ainsi que de leurs produits de dégradation. Les développements de nouvelles saveurs d'un e-liquide doivent tenir compte de ces deux aspects afin de garantir une sécurité pour le consommateur. Toute omission de l'un peut avoir des conséquences importantes.

I.2.3 Pour identifier l'impact de la cigarette électronique sur les poumons

Cette question fait suite à un désastreux événement qui a secoué médiatiquement le monde de la cigarette électronique. En 2019, le "Centers for Disease Control and Prevention" (CDC) et la "Food and Drug Administration" (FDA) ont rapporté des cas de maladies liées au vapotage. 2 807 hospitalisations et 68 décès de vapoteurs ont été enregistrés aux Etats-Unis. Nommée EVALI (E-cigarette, or Vaping product use-Associated Lung Injury), cette maladie se traduisait par une détresse respiratoire associée à de la fièvre qui pouvait aller jusqu'à l'arrêt complet du système respiratoire.

Parallèlement à ce contexte, dans une review récente, Polosa *et al.* étudient les effets du vapotage sur l'appareil respiratoire [63]. Des irritations des voies respiratoires ont été constatées montrant qu'elles exerçaient un réflexe de défense face à un stimuli non désiré. Il n'y a pour l'instant pas de preuve que ces irritations conduisent à des effets indésirables sur les poumons. Dans une étude de 2017, ils présentent également le suivi pendant 3 ans et demi de 21 va-

poteurs dont 9 n'ayant jamais fumé [64]. Ils réalisent différentes mesures (pression sanguine, fréquence cardiaque, poids, test de fonction respiratoire, mesure de monoxyde d'azote expiré et tomodensitométrie haute résolution des poumons (HRCT)) à 0, 12, 24 et 48 mois d'étude. Ses résultats ne montrent aucun changement dans le fonctionnement des poumons, même parmi les vapoteurs non fumeurs. Pour les anciens fumeurs, une atténuation des effets nocifs du tabac sur les poumons a été notée. Face à ces résultats, les cas de malades américains ont suscité une grande curiosité.

Les fluides broncho-alvéolaires de 51 vapoteurs américains impactés par EVALI ont donc été analysés pour en déterminer les causes [65]. De l'acetate de vitamine E a été identifié dans 48 des 51 prélèvements. Cette molécule est le solvant des huiles de THC (TétraHydroCannabinol), molécule psychotrope du cannabis. Ceci est confirmé dans une étude de Ellington *et al.* de 2019, mise à jour en janvier 2020 sur ce sujet [66]. Les auteurs ont repris les données de 76% des cas et montrent que 82% d'entre eux ont déclaré avoir consommé un e-liquide contenant du THC. L'acetate de vitamine E a pour principal impact de venir recouvrir la surface alvéolaire [67] et conduit à des détresses respiratoires.

Accusant d'abord l'usage de la cigarette électronique, la FDA a par la suite reconnu que le problème venait de la consommation de THC et l'implication de l'acetate de vitamine E. Ce type de cas n'a pas été enregistré en Europe et en France. En effet, la régulation des marchés parallèles y est plus stricte. Une régulation des produits du vapotage est également en place. En France, les normes AFNOR interdisent entre autres les substances cancérigènes, les huiles, les sucres et édulcorants, les vitamines et minéraux, afin de garantir une plus grande sécurité pour l'utilisateur. Pour aller plus loin, une certification basée sur la norme ANFOR XP-D90-300-2 a été mise en place sur les e-liquides garantissant une qualité de produit fini pour le consommateur. Une étude belge a récemment montré que depuis la mise en place de la TPD, la qualité des e-liquides avaient augmenté [68].

Dans un cadre de fabrication professionnelle et rigoureuse, la consommation d'e-liquide ne semble pas conduire à des maladies pulmonaires graves tels que celles apparues aux États-Unis. Dans l'état des connaissances, aucun impact sur les poumons n'a été constaté. Cependant, pour identifier une maladie liée au vapotage, il faudrait des études sur des personnes sans antécédent de tabagisme. Or, quasiment tous les vapoteurs sont d'anciens ou actuels fumeurs rendant difficile l'analyse de symptômes induits par le vapotage seul. L'exposition de personnes saines par le vapotage passif peut entraîner un risque et leur santé serait un indicateur des effets du vapotage.

I.2.4 Pour quantifier le vapotage passif

Tout d'abord, le vapotage passif est une problématique faisant écho au tabagisme passif. Dans un rapport de 2001 destiné au directeur général de la santé français, le Pr Dautzenberg

donne une définition et une description de ce dernier [69].

Le tabagisme passif est l'exposition à la fumée du tabac dans l'environnement. [...] Cette exposition est responsable de troubles pour les personnes involontairement exposées à la fumée de tabac, et peut également induire la survenue ou aggraver certaines pathologies.

Il explique alors que la fumée du tabac provient d'un courant principal correspondant à ce que le fumeur va inspirer et expirer, et d'un courant secondaire lié à la constante combustion de la cigarette.

Une cigarette électronique, quant à elle, vaporise un e-liquide lorsque l'utilisateur appuie sur le bouton de la batterie. Par extrapolation, le vapotage passif ne peut avoir qu'une source : il sera induit par ce que le vapoteur inspire et expire. La problématique liée au vapotage passif est divisible en plusieurs sous-problèmes :

1. Pour que le vapotage passif existe, il faut que l'aérosol généré soit présent dans l'air suffisamment longtemps pour qu'une personne autour du vapoteur soit réellement exposée.
2. Pour que le vapotage passif présente un danger, il faut que les molécules dans l'aérosol lors de l'inhalation soit retrouvées lors de l'expiration du vapoteur. Autrement dit, il faut déterminer quelles molécules initialement présentes dans l'aérosol vont passer dans le sang et lesquelles seront expirées.
3. Pour que le vapotage passif représente un risque pour une personne de l'entourage d'un vapoteur, il faut mesurer les quantités expirées. Ensuite, une méthode d'évaluation des risques peut être appliquée parmi les différentes approches expliquées précédemment.

Pour évaluer l'exposition la plus à risque, Farsalinos *et al.*, dans leur approche, considèrent que (1) un homme respire en moyenne 12 fois par minute soit une inhalation toutes les 5 secondes (2) un vapoteur inhale 600 bouffées en 8h d'activité professionnelle soit une bouffée toutes les 48 secondes. Dans un article publié en 2019, les auteurs s'intéressent à la manière dont les aérosols de cigarette électronique se dispersent spatialement et temporellement dans une pièce [70]. Ils montrent que ces aérosols restent présents dans l'air de la pièce pendant 10 à 15 secondes après avoir été expirés. L'écart entre les bouffées est supérieur à la persistance de l'aérosol dans l'air. Pour une cigarette à combustion, l'aérosol reste dans la pièce entre 30 et 45 minutes en suspension après avoir été émis. L'exposition d'une personne présente à un mètre d'un vapoteur sera de 3 inhalations après qu'il ait vapoté tandis que l'exposition d'une personne présente à un mètre d'un fumeur sera de 360 inhalations après qu'il ait fumé. De ce point de vue, l'exposition au tabagisme passif est au moins 120 fois plus importante que pour le vapotage passif. Les auteurs montrent également que la concentration en particules diminue fortement avec la distance par rapport au vapoteur. A une distance de 2 m aucune particule n'a été mesurée. En considérant donc une distance de 2 m le vapotage passif deviendrait quasiment nul. Une telle différence peut provenir de la distribution de tailles de particules entre la

fumée et l'aérosol de cigarette électronique. En effet, Dautzenberg a montré en 2007 que le diamètre aérodynamique moyen des particules dans la fumée est autour de $(0,27 \pm 0,03) \mu\text{m}$ [71]. En 2013, il réalise le même type d'étude sur les premières cigarettes électroniques disponibles sur le marché [72] et montre alors que l'aérosol inhalé par le vapoteur possède un diamètre aérodynamique moyen de $(0,625 \pm 0,025) \mu\text{m}$. Depuis le matériel a évolué, ce qui a permis à Pourchez *et al.* de montrer en 2017 que ce diamètre a augmenté et se situe au dessus de $0,8 \mu\text{m}$. Ces mesures mettent également en évidence que le diamètre aérodynamique moyen augmente avec la puissance délivrée ainsi qu'avec la concentration en PG [73]. A forte puissance, il peut dépasser le micromètre. Autrement dit, les particules dans un aérosol de cigarette électronique présentent un diamètre aérodynamique entre 3 et 4 fois plus important que dans la fumée du tabac. Cela correspond à des particules entre 4,5 et 11 fois plus grosses en volume. Ce rapport de forme de particules conduit à avoir un aérosol exhalé par un vapoteur qui disparaît en quelques secondes. Par conséquent, le vapotage passif est un phénomène qui semble quasi inexistant. Il est en réalité associé à une gêne visuelle liée à l'aérosol expiré qui peut envahir l'espace personnel des personnes présentes autour d'un vapoteur.

I.3 Un sujet lié à diverses polémiques et problématiques

I.3.1 Une filière du vapotage critiquée

La cigarette électronique est un sujet d'étude très récent. La fonctionnalité de délivrance d'un principe actif à son utilisateur en fait un produit de consommation courante très suivi par le corps médical et par la presse, comme en témoigne les principales questions (listées dans la section I.2) soulevées par l'OMS. L'histoire du tabac a laissé des séquelles sur la scène mondiale. La cigarette électronique, rattachée aux produits du tabac, est un sujet sensible qui ravive ces blessures historiques. En conséquence de cela, de nouvelles politiques de publication ont été adoptées par des journaux scientifiques comme dans le journal *International Journal of Environmental Research and Public Health (IJERPH)* [74] qui déclare :

"As of 1 November 2018, the journal will no longer review or accept papers funded by tobacco companies or their subsidiaries as well as by groups supported by company funding."

("À compter du 1er novembre 2018, le journal ne passera plus en revue et n'acceptera plus d'articles financés par les compagnies de tabac ou leurs filiales, ainsi que par des groupes soutenus par le financement des compagnies.")

Une annotation est cependant faite pour les entreprises de cigarette électronique. Celles-ci peuvent publier mais doivent déclarer la provenance de leurs fonds et aucun ne doit provenir d'entreprises du tabac. Dans un rapport de l'OMS de 2015 [75], l'auteur listait les publications sur les effets de la cigarette électronique sur la santé. 175 publications avaient été étudiées dont 34% (60 publications) d'entre elles déclaraient un conflit d'intérêt en majorité sous la forme de

fonds versés par l'industrie du tabac. 17 des 60 publications avec un conflit d'intérêt provenaient directement de l'industrie du tabac. L'OMS écrivait ensuite :

"History has shown that we should be very careful in trusting results of studies influenced by the tobacco industry."

("L'Histoire nous a montré qu'il faut faire très attention à la confiance accordée aux résultats d'études influencées par l'industrie du tabac.")

Ces blessures sont également perceptibles dans le discours de chercheurs du secteur médical. Polosa *et al.*, dans leur review sur les effets du vapotage sur les voies respiratoires [63], exprimaient la nécessité future de disposer d'études conduites par des laboratoires indépendants.

Outre cet aspect politique, la filière du vapotage est fortement influencée par la médiatisation sur la cigarette électronique. Durant l'année 2019, deux événements marquants l'ont particulièrement affectée. Dans un premier temps, un rapport de l'OMS fin juillet (financé par l'entreprise Bloomberg Philanthropies) a été publié sur l'épidémie du tabagisme [2]. Dans les quatre pages attribuées à la cigarette électronique, les auteurs recommandent de ne pas reconnaître la cigarette électronique comme un outil d'aide au sevrage tabagique par manque de preuves de son efficacité. Pourtant, plus tôt dans cette même année, des chercheurs avaient publié un article dans lequel était évaluée l'efficacité d'aide au sevrage tabagique de différents produits nicotïnés [76]. Ils montraient que 18% des fumeurs ayant utilisé la cigarette électronique ont arrêté de fumer. Les autres produits nicotïnés (patch, gomme, pastille, spray nasal, inhalateur, spray buccal, bande de gencive et microtabs) ont obtenu en tout 9,9%. À noter que l'étude se focalisait sur le vapotage de 886 fumeurs pendant un an. Enfin, comme évoqué précédemment, les cas d'EVALI aux États-Unis apparaissent comme un événement important pour la filière du vapotage. Rapidement après l'apparition des premiers cas, la directrice du département de la santé de l'Illinois, Dr Ngozi Ezike avait déclaré :

"The severity of illness people are experiencing is alarming and we must get the word out that using e-cigarettes and vaping can be dangerous,"

("La gravité de la maladie dont souffrent les gens est alarmante. Il faut que tout le monde sache que les cigarettes électroniques et le vapotage peuvent être dangereux,")

Ce message a été repris par la presse et a accablé la cigarette électronique impactant sa filière. Ce n'est qu'en fin d'année 2019, après 4 mois de crise pour la filière que le CDC publie les résultats de leur enquête. Ils montrent que la maladie est due à une substance illégale ajoutée dans les e-liquides : l'acétate de vitamine-E. Ces quelques mois ont laissé le temps à divers états des États-Unis de développer une politique anti-vapotage sans développer de politique de régulation des marchés parallèles.

Par exemple, en France, Kumulus Vape, une entreprise de distribution de produits du vapotage cotée en bourse, a enregistré une perte de 25 à 30% de son chiffre d'affaire durant cette

période. Associé à cela, une dizaine de cas d'explosion de cigarettes électroniques a été enregistrée en France. Ainsi, l'activité médiatique de la cigarette électronique est permanente. Elle oscille entre des rapports/publications sur le sujet et des incidents d'utilisation.

I.3.2 Un sujet de recherche scientifique complexe

La complexité de la recherche sur les produits du vapotage vient principalement de la diversité des dispositifs et des e-liquides disponibles sur le marché. Ainsi, un e-liquide vaporisé dans deux cigarettes électroniques ne générera pas le même aérosol. Inversement, une cigarette électronique vaporisant deux e-liquides commerciaux ne donnera pas les mêmes émissions. Dans ces conditions, un consensus sur les risques de la cigarette électroniques est difficile à obtenir. Une démarche scientifique qu'il est important de faire, consiste à analyser en partie le marché que l'on souhaite étudier. Cela permet d'appréhender ce qu'est une cigarette électronique, d'identifier les caractéristiques qui varient d'un produit à un autre et créent cette diversité et de comprendre l'utilisation des produits.

I.3.2.1 Constitution d'une cigarette électronique

L'OMS donne la définition suivante d'une cigarette électronique :

Les inhalateurs électroniques de nicotine, dont les cigarettes électroniques sont le prototype le plus courant, sont des dispositifs qui ne brûlent pas et n'utilisent pas de feuilles de tabac, mais produisent un aérosol inhalé par l'utilisateur.

En effet, il s'agit d'un dispositif vaporisant un liquide contenant en général de la nicotine. Les cigarettes électroniques (ou e-cig) sont essentiellement constituées d'une batterie et d'un atomiseur (système ouvert permettant le remplissage d'e-liquide). Ce dernier est la partie d'une e-cig dans laquelle l'e-liquide est vaporisé. Un exemple d'atomiseur est schématisé sur la figure I.5.

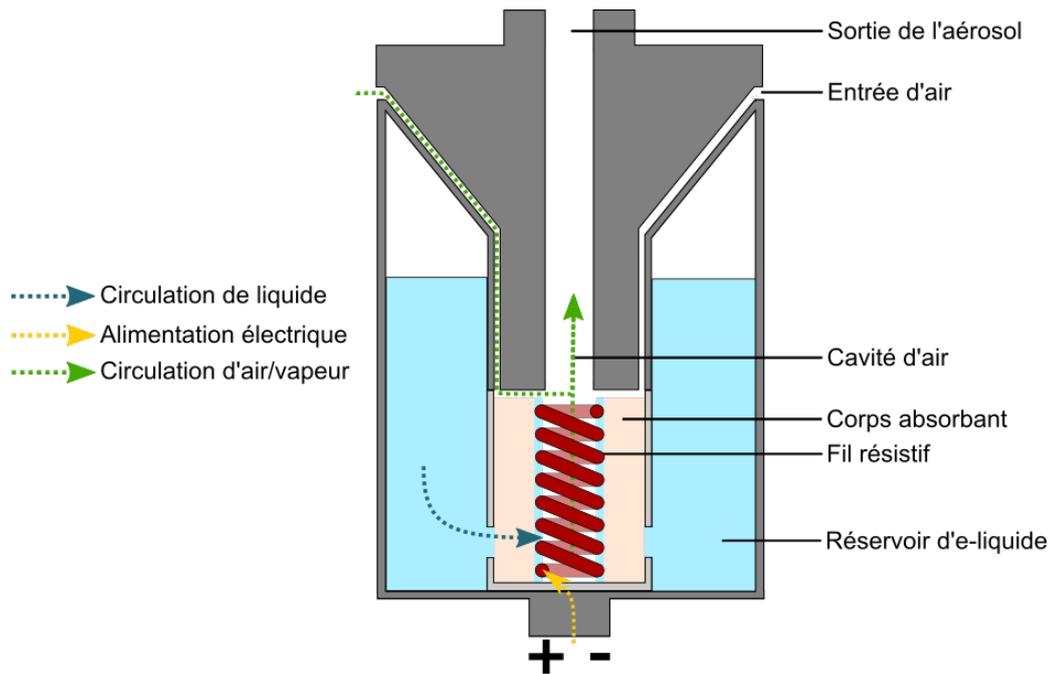


FIGURE I.5 – Schéma simplifié d'un atomiseur

L'atomiseur est constitué, en son cœur, d'une pièce de résistance qui contient le fil résistif et le corps absorbant. Cette pièce de résistance est le consommable d'une cigarette électronique et est changée régulièrement. Le fil résistif est roulé de manière hélicoïdale comme un ressort ou une bobine (communément appelé "coil"). Ce fil est en contact avec un corps absorbant poreux, en général du coton. L'utilité de ce milieu poreux est de drainer le liquide présent dans le réservoir jusqu'au fil résistif où il sera vaporisé. Lorsque l'utilisateur active la batterie (représentée par les symboles '+' et '-' sur le schéma), celle-ci délivre un courant électrique. Par effet Joule, ce courant transforme l'énergie fournie électriquement en énergie thermique. Ce fil chauffe d'abord le liquide avec lequel il est en contact. À partir d'une certaine température, le liquide se vaporise. Dès lors, l'utilisateur inhale à travers le dispositif. La dépression créée par les poumons lors de l'inspiration permet l'aspiration de l'aérosol généré. Celui-ci est constitué d'un mélange de gouttelettes (liquides) formées et d'air entrant dans l'atomiseur. Cette description assez générale, cache des caractéristiques créant une diversité importante de cigarette électronique.

I.3.2.2 Diversité des cigarettes électroniques, des e-liquides et des comportements de vapoteurs

Trois catégories de vapoteurs sont communément distinguées : le "primo", le "middle" et l'"expert".

- Le "primo" vapoteur veut arrêter de fumer. Il est souvent méfiant à l'idée de passer à la cigarette électronique. Il cherche alors un dispositif simple à prendre en main et pour

lequel il n'y a pas trop de réglages. Pour le fumeur, le tabagisme est à la fois une addiction à la molécule de nicotine mais aussi à des aspects sociologiques, psychologiques et comportementaux comme le geste ou la visualisation de fumée. Ce type de vapoteur est également une personne qui fume depuis quelques années. Son comportement en inhalation lors de la consommation de cigarette classique est une habitude ancrée. Il fume en respirant des petites bouffées qu'il garde en bouche avant d'inhaler par les poumons avec de l'air. Le type de cigarette électronique qu'il va alors chercher est un dispositif lui permettant de recréer la même sensation lors du vapotage. Pour cela, il va se diriger vers des matériels avec un tirage serré¹. Pour ce type de consommateur, les fabricants de cigarettes électroniques ont développé des matériels qui produisent peu d'aérosol afin d'obtenir visuellement une quantité proche de la fumée issue de cigarettes classiques. Ces dispositifs sont souvent des produits à cartouches de liquides montées sur une batterie uniquement équipée d'un bouton d'activation afin de simplifier au maximum l'utilisation. Ce sont donc des produits qui consomment une faible puissance électrique. Ils ont des petites entrées d'air qui engendrent un tirage serré. Le vapoteur va retrouver les aspects psychologiques du tabagisme et va inspirer des petites bouffées d'aérosol qu'il va diluer avec l'air pour envoyer l'aérosol dans ses poumons (appelé l'inhalation indirecte et mouth-to-lung inhalation ou MTL en anglais). Quelques études caractérisent ce type de comportement [77–82]. Enfin, le primo-vapoteur consomme en général des e-liquides aux saveurs simples comme le tabac ou le menthol avec une majorité de propylène-glycol. Sa forte addiction à la nicotine se traduit généralement par des e-liquides avec un taux de nicotine proche de la limite légale.

- Le "middle" vapoteur vapote par plaisir. C'est une personne convaincue de l'efficacité de la cigarette électronique dans le sevrage tabagique car il l'a vécu. Pour être un ancien fumeur ou un actuel fumeur de quelques cigarettes occasionnelles, il a maintenant une expérience de quelques mois dans le vapotage. Il cherche à présent à découvrir les produits mis à sa disposition. Il va, pour cela, changer de matériel pour un dispositif possédant des options et permettant d'essayer plusieurs liquides. Il va s'orienter vers une batterie qui possède des réglages de puissance ainsi que vers de nouveaux atomiseurs. Son comportement est plus ouvert avec le vapotage et son inhalation peut basculer vers une inhalation de l'aérosol directement dans ses poumons (appelé l'inhalation directe et direct-lung inhalation ou DL en anglais). Il n'existe aucune publication présentant des mesures d'inhalation en DL. Le vapoteur va essayer des e-liquides aux saveurs souvent différentes de celles qu'il consommait au début allant parfois sur des saveurs plus fruitées ou gourmandes. Son taux de nicotine diminue généralement.

1. Le tirage peut être défini comme la résistance à l'air du dispositif lors de l'inhalation. Un tirage serré veut dire que la cigarette électronique exerce une résistance importante bloquant l'inhalation. À l'inverse un tirage dit aérien traduit un matériel opposant peu de résistance.

- Le vapoteur expert aime le "Do It Yourself (DIY)". Il est un utilisateur expérimenté de la cigarette électronique. Il est maintenant passionné et se prend de curiosité avec le monde du vapotage. Il va alors aller plus loin, chercher à comprendre et faire par lui-même. Il utilise des atomiseurs consommant des fortes puissances et vaporisant une plus grande quantité d'e-liquide. Ils sont parfois reconstructibles et sont conçus sans résistance présentant à la place un support de montage. Ce support va accueillir les bobines qui seront vissées dessus. Le vapoteur expérimenté consomme beaucoup plus d'e-liquide par jour. Cette catégorie de vapoteurs est la plus visible car les aérosols exhalés sont conséquents. Le DIY peut ne pas s'arrêter aux montages de bobines et s'étendre aux e-liquides. Ceux-ci sont alors produits avec des bases commercialisées. Une base est simplement un e-liquide chargé en arômes souvent avec un taux plus important de VG. Ses e-liquides ont un taux de nicotine très faible voire nul.

La figure I.6 illustre 26 cigarettes électroniques ou atomiseurs disponibles sur le marché en 2020.



FIGURE I.6 – Photographie de 26 matériels

Les matériels de a à h sont plutôt destinés pour la catégorie des "primo vapoteur". Les dispositifs de a à e sont conçus avec une batterie intégrée. Ceux de f à h s'utilisent avec des batteries dévissables mais sans réglage. Les atomiseurs de i à o sont plutôt utilisés par le "middle vapoteur". Ils sont couplés avec des batteries à puissance ajustable. De p à z, les atomiseurs sont

vendus pour générer des plus fortes puissances et produire des grosses quantités d'aérosols. Ils sont destinés aux vapoteurs expérimentés.

Cette description des vapoteurs et la présentation de quelques matériels disponibles sur le marché associées à l'importante variété d'e-liquides vendus montrent que les configurations possibles dans le vapotage sont nombreuses. L'analyse des produits du vapotage et la recherche scientifique sont donc compliquées. À l'heure actuelle, les résultats publiés sur l'évaluation du risque engendré par le vapotage montrent une tendance mais ne peuvent pas être représentatifs de l'étendue des possibilités d'utilisation. À l'inverse, cela suggère qu'il y a des associations entre un dispositif choisi et son utilisation à respecter lors d'analyse des produits du vapotage.

I.3.2.3 Manque de connaissance sur les produits et leur utilisation

En 2015, Jensen *et al.* publient une lettre dans le New England Journal of Medicine [83]. Ils montrent qu'avec les e-cigs disponibles sur le marché en 2015, aucune quantité de formaldéhyde n'est détectée à faible puissance, alors qu'à forte puissance elles sont très importantes. Leur évaluation du risque de la cigarette électronique est alors alarmante. En consommant 3 mL d'e-liquide par jour, le vapoteur dépasse de 15 fois le risque du fumeur avec une consommation de 20 cigarettes par jour. Kosminder *et al.* montrent également qu'à faible puissance, les quantités d'aldéhydes mesurées sont très faibles et croissent significativement à forte puissance [84]. Toutefois, Farsalinos *et al.* montrent par la suite que les taux mesurés résultent d'un "dry hit" [85]. Ce phénomène, serait dû à un assèchement localisé du coton provoquant sa brûlure. C'est alors la combustion partielle du coton qui génère ces aldéhydes et non la dégradation d'e-liquide. Ils reproduisent alors l'étude réalisée par Jensen *et al.* et intègre la notion de conditions réalistes d'utilisation [86]. Ils font tester la cigarette électronique à des vapoteurs et leur demande de fixer une limite de puissance d'utilisation. Au-dessus de 4 V (7,3 W), des sensations de "dry hit" sont perçues. Expérimentalement, ils montrent qu'en-dessous de 4 V (7,3 W), la quantité de formaldéhyde mesurée est très faible ($<5 \mu\text{g}/\text{bouffée}$) et va de 10 à plus de $70 \mu\text{g}/\text{bouffée}$ à des très fortes puissances. Ils en concluent que les taux élevés de formaldéhyde dans les émissions sont obtenus dans des conditions irréalistes d'utilisation. Il montre ainsi l'importance de tester ou de connaître l'utilisation des cigarettes électroniques qui vont servir en laboratoire avant de les analyser. De manière comparable, en 2016, Sleiman *et al.* [87] publient des résultats affichant des taux élevés d'aldéhydes dans les émissions de e-cigs. Farsalinos *et al.* reprennent cette étude dans des conditions réalistes et aboutissent à des conclusions moins alarmistes [88]. Cette méconnaissance des produits a conduit à des conclusions biaisées par une expérimentation ne tenant pas compte de l'utilisation réelle du consommateur.

Plus récemment, dans une publication de El-Hellani *et al.* traitant de l'analyse des taux de monoxyde de carbone (CO) dans les émissions de cigarette électronique [89], les auteurs ont utilisé un dispositif à monter DIY. L'objectif est alors de tester différents métaux comme fil ré-

sistif et de comparer les taux de CO mesurés à des puissances allant de 50 W à 200 W par palier de 25 W. Le régime de vapotage a un débit d'air légèrement en-dessous de celui défini dans la norme ISO 20768. Jusqu'à 100 W, les auteurs ne détectent rien, puis au-delà, des taux de CO sont mesurés. Les auteurs précisent qu'une seule publication a été trouvée décrivant la production de CO à partir du glycérol [90]. Elle étudie la dégradation du glycérol en phase gazeuse à 650°C. Plusieurs éléments sont alors critiquables dans la publication de El-Hellani *et al.* .

1. Les montages DIY sont fortement remis en question. Les fabricants testent leurs matériels afin de les mettre sur le marché avec une plage de puissances d'utilisation. Aucune limite de puissance n'est donc définie avant l'expérimentation de consommation et rien ne dit si leurs montages sont faits pour opérer aux fortes puissances appliquées. L'apparition de CO à partir de 100 W suggère plutôt un dysfonctionnement du matériel.
2. La publication citée estime que le CO se forme à partir du glycérol uniquement en phase gazeuse et à plus de 650°C. Jusqu'ici, les quelques études conduites sur la mesure de température dans une cigarette électronique montraient qu'elle ne dépassait pas les 300°C dans un fonctionnement normal [91–93]. Cependant, elle peut dépasser ce seuil de température et atteindre les 1 000°C dans des conditions de "dry-hit" [91]. La présence de CO suggère donc plutôt des conditions de "dry-hit" qu'une pyrolyse du glycérol à haute température et en phase gazeuse.
3. Ce type de matériel, le sub-ohm, est un type de cigarette électronique à basse résistance. Ce sont des dispositifs associés à des puissances plus élevées. Dans leur fabrication, ces produits sont recommandés pour l'inhalation directe. Au regard de ces observations, l'application d'un régime de vapotage inadapté avec son utilisation réelle peut conduire à des résultats biaisés.

Cet exemple illustre le manque de connaissances des dispositifs, de leur fonctionnement et de leur utilisation et montre également un manque de repères normatifs et de leurs applications.

I.3.2.4 Manque de conditions de références normées

Actuellement, plus de 42 000 liquides à la composition singulière ont été déclarés à l'ANSES (voir sous-section I.1.3). En 2014, Zhu *et al.* ont repertorié toutes les e-cigs présentes sur le marché [94]. 466 e-cigs avaient été listées avec une augmentation du nombre de nouvelles e-cigs de 10,5 par mois en moyenne. En suivant leurs observations, une estimation donne à 1 096 matériels qui sont ou ont été disponibles sur le marché. Ce développement rend la comparaison de résultats obtenus avec différents matériels difficile. Les conclusions basées sur la caractérisation des émissions générées d'un matériel peuvent être différentes de celles avec un autre. En ajoutant à cela qu'un même matériel testé avec deux liquides différents donne des résultats variés, la complexité de l'analyse des produits du vapotage est presque illimitée. Pour cela, des normes sont écrites ou en cours d'écriture afin de donner un cadre commun d'analyse des

produits du vapotage. Les compositions de deux e-liquides de référence sont en cours de publication (FprEN 17375 - Electronic cigarettes and e-liquids - Reference e-liquids). Ces e-liquides permettront de comparer des e-cigs entre elles. Pour pouvoir comparer des e-liquides et leurs émissions dans des conditions identiques, il est nécessaire de disposer d'une e-cig de référence. Cependant, cette nécessité soulève plusieurs problématiques :

1. Les produits évoluant rapidement, la disponibilité de l'atomiseur de référence sera de très courte durée.
2. La production d'une e-cig de référence est soumise à un charte de qualité plus importante que celle disponible pour mettre un matériel sur le marché. L'entreprise productrice doit s'attacher à respecter une répétabilité dans sa production plus stricte. Aucune entreprise ne peut s'engager actuellement dans la production d'un tel matériel.
3. La quantité de matériels disponible sur le marché se classe communément en plusieurs catégories (première, deuxième et troisième génération). Ces catégories sont établies sur des critères le plus souvent visuels (géométrie, design). La définition d'une cigarette électronique de référence pose donc également un problème de représentativité de la diversité des produits.
4. Une fois qu'une cigarette électronique est identifiée comme celle de référence, il reste à définir la puissance d'utilisation de référence. En général, une plage de puissances est donnée par le fabricant laissant une marge de réglage pour l'utilisateur.

Pour l'instant, la recherche d'un matériel de référence est en cours de discussion dans l'objectif d'une proposition de norme.

Cette problématique va de pair avec la génération maîtrisée des émissions. En effet, pour générer les émissions de cigarette électronique, il faut un outil permettant de reproduire l'inspiration de l'utilisateur. Cet outil est un robot vapoteur ou une machine à vapoter. Actuellement, les machines à vapoter sont configurées suivant la norme ISO 20768 [21] publiée en 2018. Dans cette norme, une bouffée est représentée par un flux d'air avec un débit de $1,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ appliqué pendant 3 secondes qui correspond à un volume de bouffée de 55 mL. Cette même bouffée est définie dans les normes pour les machines à fumer [95]. Il apparait alors deux problèmes. Le premier est que cette bouffée (ou régime de vapotage) n'est pas souvent appliquée par les laboratoires. Beauval *et al.* ont listé 20 publications comportant quasiment autant de types de bouffées différentes [45]. Chacune de ces publications n'est, par conséquent, pas comparable à une autre. Le deuxième vient de la représentativité de ce régime de vapotage. En effet, il est fidèle à un comportement de vapoteur débutant ou vapotant en inhalation indirecte (MTL). Bien qu'il n'y ait aucune publication présentant des mesures sur l'inhalation directe (DL), le volume des poumons peut être considéré rempli d'aérosol en se basant sur une définition littérale. D'un point de vue anatomique, il existe plusieurs volumes pulmonaires. Le volume courant représente le volume mobilisé pendant une respiration et peut être considéré comme

une première approximation. La valeur de 500 mL est prise comme une référence anatomique [96]. Ce volume est donc 9 à 10 fois plus important que celui d'une bouche (55 mL) [97]. Le régime de vapotage normé n'est donc pas représentatif de l'inhalation direct (DL). Le manque de références normatives autour de la génération des émissions et leur application est donc un des problèmes importants de la recherche sur ce sujet.

I.3.3 Un besoin de conseils et d'informations pour l'utilisateur

La compréhension et les connaissances sur les produits du vapotage acquises par ces consommateurs à travers leurs expériences de vapotage ne sont pas suffisamment prises en compte dans les recherches expérimentales menées en laboratoire. À l'inverse, les découvertes scientifiques réalisées sur ces produits ne sont pas suffisamment utilisées à des fins de formations et d'apports de connaissances par les consommateurs. Pour le consommateur, deux exemples de besoins peuvent être présentés :

1. Lorsqu'un fumeur veut envisager un sevrage tabagique et qu'il a besoin d'aide, il peut avoir recours à des substituts nicotiques comme les patchs ou les gommes. Leur utilisation est simple à expliquer et les mécanismes de délivrance de la nicotine sont connus. Les prescriptions sont réalisées à partir des antécédents du fumeur et de sa consommation journalière de cigarettes classiques. Une correspondance est faite entre le nombre de cigarettes et le nombre de patchs à prescrire de manière à avoir une délivrance nicotinique équivalente à la fin de la journée. Pour les vendeurs de cigarettes électroniques et certains médecins qui reconnaissent la cigarette électronique comme un outil de sevrage tabagique, les recommandations à apporter au consommateur nécessitent d'être plus approfondies. Face à la variété des produits disponibles, il est difficile de recommander une cigarette électronique, une puissance et un e-liquide. Cela nécessite un accompagnement adapté et un apprentissage. L'entreprise ENOVAP a développé un produit qui donne une évaluation de la quantité de nicotine prise par bouffée. Elle permet au consommateur d'être mieux conseillé par les médecins mais aussi par les vendeurs en boutique par un étalonnage expérimental. À des fins de conseils et d'accompagnement pour l'utilisateur, les acteurs de la filière sont à la recherche d'un modèle permettant d'estimer, dans des conditions d'utilisation définies, la quantité de liquide qui sera vaporisée et la nicotine qui sera inhalée.
2. Le vapoteur expérimenté pratique souvent le DIY. Cette pratique nécessite une connaissance des produits du vapotage supérieure à celle d'un consommateur courant. En effet, des dangers se cachent derrière cette pratique. Un premier exemple est lié à la présence d'accumulateur dans la batterie. Ceux-ci sont vendus avec un courant de décharge maximal traduisant un courant de consommation électrique à ne pas dépasser. Passé cette valeur, l'accumulateur risque de chauffer et d'exploser. Il est donc très important de conce-

voir les bobines de cigarette électronique en tenant compte de cette notion. Un deuxième danger provient des molécules qui sont ajoutées dans un e-liquide. Comme il a été exposé dans la section précédente, une mauvaise connaissance peut avoir des conséquences désastreuses.

Cette problématique bilatérale vient en réalité d'un manque de compréhension des phénomènes physiques présents dans une cigarette électronique. En effet, ces phénomènes vont apporter des limitations physiques lors de l'utilisation. Leur décryptage est donc essentiel pour apporter des connaissances à la fois à l'utilisateur mais aussi aux expérimentateurs.

I.4 Modélisation d'une cigarette électronique : vers une réponse aux différentes problématiques scientifiques

La recherche scientifique semble focaliser son attention et ses questionnements sur les dangers et les risques de ce récent produit qu'est la cigarette électronique. Bien que beaucoup de résultats soient maintenant publiés, les conclusions sont d'un côté rassurantes quant au vapotage et de l'autre alarmistes. Cependant, après analyse des publications alarmistes, des erreurs de protocole ou des expérimentations mal conduites sont souvent identifiées. Malheureusement, cela provient de manques à propos à la fois de normalisation sur la génération d'émissions, de la connaissance du fonctionnement et de l'utilisation des produits testés, ainsi que de la réalisation d'outils de vérification qualitative des expérimentations.

Une meilleure connaissance des phénomènes physiques qui ont lieu dans une cigarette électronique apporterait des idées pour améliorer ces trois aspects. Pour cela, l'approche n'est plus de considérer une cigarette électronique comme un outil lié à l'analyse chimique mais de faire une analyse énergétique. En effet, c'est avant tout un dispositif fournissant une énergie électrique, transformée en énergie thermique qui va être utilisée pour vaporiser un e-liquide. Autrement dit, une grande partie de ce qui peut être analysé dans les émissions de cigarette électronique résulte de transferts d'énergies. Il apparaît donc essentiel d'accroître les connaissances dans ce domaine.

Le but de ce sujet de thèse n'est donc pas de se focaliser sur l'aérosol généré mais sur les cigarettes électroniques elles mêmes grâce à une étude paramétrique expérimentale et une modélisation thermodynamique de l'e-cig. Le couplage des deux aspects est essentiel pour l'application visée. Cette démarche encore inédite est pourtant clé afin répondre aux problématiques exposées dans ce chapitre I. En effet, le développement d'un modèle va fournir des prédictions qui pourront servir d'éléments de vérification à l'expérimentation, de guide pour le conseil auprès des utilisateurs et fabricants de cigarette électronique et de base pour le développement d'outils normatifs.

À ce jour, un seul modèle a été publié par Salih *et al.* [98]. Cependant, dans leur approche,

plusieurs hypothèses sont discutables et rendent leur modèle critiquable. Le point essentiel est que leur modèle est semi-empirique et requiert un paramètre ajustable. Ce paramètre est déterminé à partir des mesures comme une valeur minimisant les écarts entre les valeurs expérimentales et simulées. Il peut entraîner des biais de compréhension des phénomènes physiques mais aussi dans les résultats dans le cas d'une expérience menée par un protocole erroné.

Dans ce contexte et afin d'atteindre ces objectifs, l'entreprise Ingésciences (anciennement Laboratoire Français du E-Liquide) a mis en œuvre ce projet de thèse conjointement avec l'Institut de Mécanique de Bordeaux (I2M). Financé majoritairement par la région Nouvelle Aquitaine, ce projet a pour objectif d'apporter des connaissances sur les phénomènes physiques en utilisant à la fois une approche expérimentale et numérique.

Références bibliographiques

- [1] MPOWER program. Who report on the global tobacco epidemic 2008. *World Health Organization*, 2008.
- [2] MPOWER program. Who report on the global tobacco epidemic 2019. *World Health Organization*, 2019.
- [3] A Pasquereau, R Andler, R Guignard, JB Richard, P Arwidson, and V Nguyen-Thanh. La consommation de tabac en france : premiers résultats du Baromètre santé 2017. *Santé publique France*, pages 265–273, 2018.
- [4] Pierre Kopp. Le coût social des drogues en france. *Observatoire français des drogues et des toxicomanies*, page 10, 2015.
- [5] Robinson Joseph. *Electric vaporizer*, 1930.
- [6] Herbert A Gilbert. *Smokeless non-tobacco cigarette*, 1965.
- [7] Hon Lik. *A Flameless Electronic Atomizing Cigarette*, 2004.
- [8] David Xiu Yunqiang. *Electronic simulation cigarette and atomizing liquid*, 2008.
- [9] TNS Opinion and Social. Special eurobarometer 385 - attitudes of europeans towards tobacco and electronic cigarettes. *European Commission*, EB77.1, 2012.
- [10] TNS Opinion and Social. Special eurobarometer 429 - attitudes of europeans towards tobacco and electronic cigarettes. *European Commission*, EB82.4, 2015.
- [11] TNS Opinion and Social. Special eurobarometer 458 - attitudes of europeans towards tobacco and electronic cigarettes. *European Commission*, EB87.1, 2017.
- [12] A Pasquereau, G Quatremère, R Guignard, R Andler, F Verrier, J Pourchez, JB Richard, and V Nguyen-Thanh. Baromètre de santé publique france 2017. usage de la cigarette électronique, tabagisme et opinions des 18-75 ans. *Santé publique France*, 979-10-289-0558-3, 2019.
- [13] INSEE. Institut national de la statistique et des études économiques. <https://www.insee.fr/fr/statistiques/3305173> [Dernier accès : 03/05/2020].
- [14] European Commission. Directive 2014/40/eu - tobacco products directive, 2014.
- [15] Gouvernemnt français. Ordonnance n°2016-623 du 19 mai 2016 portant transposition de la directive 2014/40/ue sur la fabrication, la présentation et la vente des produits du tabac et des produits connexes, 2016.

- [16] ANSES. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. <https://www.anses.fr/fr/content/produits-du-tabac-et-du-vapotage> [Dernier accès : 03/05/2020].
- [17] Commission Cigarettes électroniques et e liquides. Xp d90-300-1 - electronic cigarettes and e-liquids - part 1 : requirements and test methods for electronic cigarettes. *AFNOR*, 2015.
- [18] Commission Cigarettes électroniques et e liquides. Xp d90-300-2 - electronic cigarettes and e-liquids - part 2 : requirements and test methods for e-liquids. *AFNOR*, 2015.
- [19] Committee ZZ/3. Pas 54115 :2015 - vaping products, including electronic cigarettes, e-liquids, e-shisha and directly-related products. manufacture, importation, testing and labelling. guide. *BSI*, 2015.
- [20] Commission Cigarettes électroniques et e liquides. Xp d90-300-3 - electronic cigarettes and e-liquids - part 3 : requirements and test methods for emissions. *AFNOR*, 2016.
- [21] Comité ISO/TC 126/SC 3 Vape and vapour products. Iso 20768 - vapour products - routine analytical vaping machine - definitions and standard conditions. *ISO*, 2018.
- [22] WHO. World health organization. <https://www.who.int/news-room/q-a-detail/e-cigarettes-how-risky-are-they> [Dernier accès : 03/05/2020].
- [23] INRS. Santé et sécurité au travail. <http://www.inrs.fr/> [Dernier accès : 03/05/2020].
- [24] N L Benowitz. Pharmacologic aspects of cigarette smoking and nicotine addiction. *The New England Journal of Medicine*, 319(20) :1918–1930, 1988. 10.1056/NEJM198811173192005.
- [25] C. D. Kennedy, M. C. I. van Schalkwyk, M. McKee, and C. Pisinger. The cardiovascular effects of electronic cigarettes : A systematic review of experimental studies. *Preventive Medicine*, 127 :105770, 2019. 10.1016/j.ypmed.2019.105770.
- [26] C Vardavas, C Girvalaki, A Vardavas, S Papadakis, M Tzatzarakis, P Behrakis, and A Tsatsakis. Respiratory irritants in e-cigarette refill liquids across nine european countries : a threat to respiratory health? *European Respiratory Journal*, 50(6) :1701698, 2017. 10.1183/13993003.01698-2017.
- [27] K Farsalinos and G Lagoumintzis. Toxicity classification of e-cigarette flavouring compounds based on european union regulation : analysis of findings from a recent study. *Harm Reduction Journal*, 16(1) :1–8, 2019. 10.1186/s12954-019-0318-2.
- [28] G Allen Joseph, S Flanigan Skye, M LeBlanc, J Vallarino, P MacNaughton, J H Stewart, and D C Christiani. Pflavoring chemicals in e-cigarettes : Diacetyl, 2,3-pentanedione, and acetoin in a sample of 51 products, including fruit-, candy-, and cocktail-flavored e-cigarettes. *Environmental Health Perspectives*, 124(6) :733–739, 2016. 10.1289/ehp.1510185.

- [29] K Kreiss, A Gomaa, G Kullman, K Fedan, E J Simoes, and P L Enright. Clinical bronchiolitis obliterans in workers at a microwave-popcorn plant. *The New England Journal of Medicine*, 347(5) :330–338, 1988. 10.1056/NEJMoa020300.
- [30] M R Nimlos, S J Blanksby, X Qian, M E Himmel, and D K Jonhson. Mechanisms of glycerol dehydration. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(18) :6145–6156, 2006. 10.1021/jp060597q.
- [31] T. Laino, C. Tuma, P. Moor, E. Martin, S. Stolz, and A. Curioni. Mechanisms of propylene glycol and triacetin pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(18) :4602–4609, 2012. 10.1021/jp300997d.
- [32] Konstantinos E. Farsalinos, Vassilis Voudris, and Konstantinos Poulas. E-cigarettes generate high levels of aldehydes only in 'dry puff' conditions. *Addiction*, 110(8) :1352–1356, 2015. 10.1111/add.12942.
- [33] N. Beauval, M. Howsam, S. Antherieu, D. Allorge, M. Soyeze, G. Garçon, J. F. Goossens, J. M. Lo-Guidice, and A. Garat. Trace elements in e-liquids - development and validation of an icp-ms method for the analysis of electronic cigarette refills. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 79 :144–148, 2016.
- [34] N. Beauval, S. Antherieu, M. Soyeze, N. Gengler, N. Grova, M. Howsam, E. M. Hardy, M. Fischer, B. M. R. Appenzeller, J.-F. Goossens, D. Allorge, G. Garçon, J.-M. Lo-Guidice, and A. Garat. Chemical evaluation of electronic cigarettes : Multicomponent analysis of liquid refills and their corresponding aerosols. *Journal of Analytical Toxicology*, 41(8) :670–678, 2017.
- [35] I. G. Gillman, K. A. Kistler, E. W. Stewart, and A. R. Paolantonio. Effect of variable power levels on the yield of total aerosol mass and formation of aldehydes in e-cigarette aerosols. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 75 :58–65, 2016.
- [36] A. Khlystov and V. Samburova. Flavoring compounds dominate toxic aldehyde production during e-cigarette vaping. *Environmental Science and Technology*, 50(23) :13080–13085, 2016.
- [37] K. E. Farsalinos and V. Voudris. Do flavouring compounds contribute to aldehyde emissions in e-cigarettes? *Food and Chemical Toxicology*, 115 :212–217, 2018.
- [38] K. E. Farsalinos, K. A. Kistler, A. Pennington, A. Spyrou, D. Kouretas, and G. Gillman. Aldehyde levels in e-cigarette aerosol : Findings from a replication study and from use of a new-generation device. *Food and Chemical Toxicology*, 111 :64–70, 2018.

- [39] K. E. Farsalinos, V. Voudris, A. Spyrou, and K. Poulas. E-cigarettes emit very high formaldehyde levels only in conditions that are aversive to users : A replication study under verified realistic use conditions. *Food and Chemical Toxicology*, 109(1) :90–94, 2017.
- [40] S. Talih, Z. Balhas, R. Salman, N. Karaoghlanian, and A. Shihadeh. Direct dripping : A high-temperature, high-formaldehyde emission electronic cigarette use method. *Nicotine and Tobacco Research*, 18(4) :453–459, 2016.
- [41] S. Talih, R. Salman, N. Karaoghlanian, A. El-Hellani, N. Saliba, T. Eissenberg, and A. Shihadeh. Juice monsters : Sub-ohm vaping and toxic volatile aldehyde emissions. *Chemical Research in Toxicology*, 30(10) :1791–1793, 2017.
- [42] S. Klager, J. Vallarino, P. MacNaughton, D. C. Christiani, Q. Lu, and J. G. Allen. Flavoring chemicals and aldehydes in e-cigarette emissions. *Environmental Science and Technology*, 51(18) :10806–10813, 2017.
- [43] I. G. Gillman, A. S. C. Pennington, K. E. Humphries, and M. J. Oldham. Determining the impact of flavored e-liquids on aldehyde production during Vaping. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 112 :104588, 2020.
- [44] M. A. Ogunwale, M. Li, Mandapati V. Ramakrishnam R., Y. Chen, M. H. Nantz, D. J. Conklin, and X.-A. Fu. Aldehyde detection in electronic cigarette aerosols. *ACS Omega*, 2(3) :1207–1214, 2017.
- [45] N. Beauval, M. Verrièle, A. Garat, I. Fronval, R. Dusautoir, S. Anthérieu, G. Garçon, J.-M. Lo-Guidice, D. Allorge, and N. Locoge. Influence of puffing conditions on the carbonyl composition of e-cigarette aerosols. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 222 :136–146, 2018.
- [46] K. Bekki, S. Uchiyama, K. Ohta, Y. Inaba, H. Nakagome, and N. Kunugita. Carbonyl compounds generated from electronic cigarettes. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11(11) :11192–11200, 2014.
- [47] J. W. Flora, C. T. Wilkinson, J. W. Wilkinson, P. J. Lipowicz, J.A. Skapars, A. Anderson, and J. H. Miller. Method for the determination of carbonyl compounds in e-cigarette aerosols. *Journal of Chromatographic Science*, 55(2) :142–148, 2017.
- [48] O. Geiss, I. Bianchi, and J. Barrero-Moreno. Correlation of volatile carbonyl yields emitted by e-cigarettes with the temperature of the heating coil and the perceived sensorial quality of the generated vapours. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219(3) :268–277, 2016.

- [49] L. Kosmider, A. Sobczak, M. Fik, J. Knysak, M. Zaciera, J. Kurek, and M. L. Goniewicz. Carbonyl compounds in electronic cigarette vapors : Effects of nicotine solvent and battery output voltage. *Nicotine and Tobacco Research*, 16(10) :1319–1326, 2014.
- [50] P. Wang, W. Chen, J. Liao, T. Matsuo, K. Ito, J. Fowles, D. Shusterman, M. Mendell, and K. Kumagai. A device-independent evaluation of carbonyl emissions from heated electronic cigarette solvents. *PLOS ONE*, 12(1) :e0169811, 2017.
- [51] G. Bannach, R. R. Almeida, L. G. Lacerda, E. Schnitzler, and M. Ionashiro. Thermal stability and thermal decomposition of sucralose. *Eclética Química Journal*, 34(4) :21–26, 2018.
- [52] A. Rahn and V. A. Yaylayan. Thermal degradation of sucralose and its potential in generating chloropropanols in the presence of glycerol. *Food Chemistry*, 118(1) :56–61, 2010.
- [53] N. A. Saliba, A. El Hellani, E. Honein, R. Salman, S. Talih, J. Zeaiter, and A. Shihadeh. Surface chemistry of electronic cigarette electrical heating coils : Effects of metal type on propylene glycol thermal decomposition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134 :520–525, 2018.
- [54] A. Rodgman and T. A. Perfetti. *The Chemical Components of Tobacco and Tobacco Smoke*. CRC Press, 2013.
- [55] R. Talhout, T. Schulz, E. Florek, J. Van Benthem, P. Wester, and A. Opperhuizen. Hazardous compounds in tobacco smoke. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(2) :613–628, 2011.
- [56] I. Schmeltz, A. Wenger, D. Hoffmann, and T. C. Tso. Chemical studies on tobacco smoke. 63. the fate of nicotine during pyrolysis and in a burning cigaret. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 27(3) :602–608, 1979.
- [57] C. Kurgat, J. Kibet, and P. Cheplogoi. Molecular modeling of major tobacco alkaloids in mainstream cigarette smoke. *Chemistry Central Journal*, 10(1) :43, 2016.
- [58] C. Siitsman, I. Kamenev, and V. Oja. Vapor pressure data of nicotine, anabasine and cotinine using differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 595 :35–42, 2014.
- [59] L. Li, Y. Lin, T. Xia, and Y. Zhu. Effects of electronic cigarettes on indoor air quality and health. *Annual Review of Public Health*, 41, 2020.
- [60] McNeill A., Brose L.S., Calder R., Hitchman S.C., Hajek P., and McRobbie H. E-cigarettes : An evidence update. *Public Health England*, 2015.
- [61] K. E. Farsalinos and B. Rodu. Metal emissions from e-cigarettes : A risk assessment analysis of a recently-published study. *Inhalation Toxicology*, 30(7-8) :321–326, 2018.

- [62] P. Olmedo, W. Goessler, S. Tanda, M. Grau-Perez, Jarmul S., A. Aherrera, R. Chen, M. Hilpert, J. E. Cohen, A. Navas-Acien, and Rule A. M. Metal concentrations in e-cigarette liquid and aerosol samples : The contribution of metallic coils. *Environmental Health Perspectives*, 126(2) :027010, 2018.
- [63] R. Polosa, R. O’Leary, D. Tashkin, R. Emma, and M. Caruso. The effect of e-cigarette aerosol emissions on respiratory health : A narrative review. *Expert Review of Respiratory Medicine*, 13(9) :899–915, 2019.
- [64] R. Polosa, F. Cibella, P. Caponnetto, M. Maglia, U. Prosperini, C. Russo, and D. Tashkin. Health impact of e-cigarettes : A prospective 3.5-year study of regular daily users who have never smoked. *Scientific Reports*, 7(1) :13825, 2017.
- [65] B. C. Blount, M. P. Karwowski, P. G. Shields, M. Morel-Espinosa, L. Valentin-Blasini, M. Gardner, M. Braselton, C. R. Brosius, K. T. Caron, D. Chambers, J. Corstvet, E. Cowan, V. R. De Jesús, P. Espinosa, C. Fernandez, C. Holder, Z. Kuklennyik, J. D. Kusovschi, C. Newman, G. B. Reis, J. Rees, C. Reese, L. Silva, T. Seyler, M.-A. Song, C. Sosnoff, C. R. Spitzer, D. Tevis, L. Wang, C. Watson, M. D. Wewers, B. Xia, D. T. Heitkemper, I. Ghinai, J. Layden, P. Briss, B. A. King, L. J. Delaney, C. M. Jones, G. T. Baldwin, A. Patel, D. Meaney-Delman, D. Rose, V. Krishnasamy, J. R. Barr, J. Thomas, and J. L. Pirkle. Vitamin e acetate in bronchoalveolar-lavage fluid associated with evali. *New England Journal of Medicine*, 382(8) :697–705, 2020.
- [66] S. Ellington. Update : Product, substance use, and demographic characteristics of hospitalized patients in a nationwide outbreak of e-cigarette, or vaping, product use - associated lung injury. *MMWR. Morbidity and Mortality Weekly Report*, 69, 2020.
- [67] H. S. Chand, T. Muthumalage, W. Maziak, and I. Rahman. Pulmonary toxicity and the pathophysiology of electronic cigarette, or vaping product, use associated lung injury. *Frontiers in Pharmacology*, 10, 2020.
- [68] S. Barhdadi, G. Moens, M. Canfyn, C. Vanhee, B. Desmedt, P. Courselle, V. Rogiers, T. Vanhaecke, and E. Deconinck. Impact of the revised european tobacco product directive on the quality of e-cigarette refill liquids in belgium. *Nicotine and Tobacco Research*, 2020.
- [69] B. Dautzenberg and Ministère de l’emploi et de la solidarité. Rapport du groupe de travail relatif au tabagisme passif. *Direction Générale de la Santé*, 2001.
- [70] D. Martuzevicius, T. Prasauskas, A. Setyan, G. O’Connell, X. Cahours, R. Julien, and S. Colard. Characterization of the spatial and temporal dispersion differences between exhaled e-cigarette mist and cigarette smoke. *Nicotine and Tobacco Research*, 21(10) :1371–1377, 2019.

- [71] M.H. Becquemin, J.F. Bertholon, M. Attoui, F. Roy, M. Roy, and B. Dautzenberg. Particle size in the smoke produced by six different types of cigarette tobacco. *Revue des Maladies Respiratoires*, 24(7) :12–18, 2007.
- [72] J.-F. Bertholon, M. H. Becquemin, M. Roy, F. Roy, D. Ledur, I. Annesi Maesano, and B. Dautzenberg. Comparaison de l’aérosol de la cigarette électronique à celui des cigarettes ordinaires et de la chicha. *Revue des Maladies Respiratoires*, 30(9) :752–757, 2013.
- [73] J. Pourchez, S. Parisse, G. Sarry, S. Perinel-Ragey, J.-M. Vergnon, A. Clotagatide, and N. Prévôt. Impact of power level and refill liquid composition on the aerosol output and particle size distribution generated by a new-generation e-cigarette device. *Aerosol Science and Technology*, 0(0) :1–11, 2017.
- [74] The IJERPH Editorial Office. The new international journal of environmental research and public health (ijerph) policy concerning tobacco company funding. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(12) :2831, 2018.
- [75] C. Pisinger. A systematic review of health effects of electronic cigarettes. *World Health Organization*, page 191, 2015.
- [76] P. Hajek, A. Phillips-Waller, D. Przulj, F. Pesola, K. Myers Smith, N. Bisal, J. Li, S. Parrott, P. Sasieni, L. Dawkins, L. Ross, M. Goniewicz, Q. Wu, and H. J. McRobbie. A randomized trial of e-cigarettes versus nicotine-replacement therapy. *New England Journal of Medicine*, 0(0), 2019.
- [77] R. Z. Behar, M. Hua, and P. Talbot. Puffing topography and nicotine intake of electronic cigarette users. *PLoS ONE*, 10(2), 2015.
- [78] A. Cunningham, S. Slayford, C. Vas, J. Gee, S. Costigan, and K. Prasad. Development, validation and application of a device to measure e-cigarette users’ puffing topography. *Scientific Reports*, 6 :35071, 2016.
- [79] Y. H. Lee, M. Gawron, and M. L. Goniewicz. Changes in puffing behavior among smokers who switched from tobacco to electronic cigarettes. *Addictive behaviors*, 48 :1–4, 2015.
- [80] K. J. Norton, K. M. June, and R. J. O’Connor. Initial puffing behaviors and subjective responses differ between an electronic nicotine delivery system and traditional cigarettes. *Tobacco Induced Diseases*, 12(1) :17, 2014.
- [81] R. J. Robinson, E. C. Hensel, K. A. Roundtree, A. G. Difrancesco, J. M. Nonnemaker, and Y. O. Lee. Week long topography study of young adults using electronic cigarettes in their natural environment. *PLOS ONE*, 11(10) :e0164038, 2016.

- [82] T. R. Spindle, A. B. Breland, N. V. Karaoghlanian, A. L. Shihadeh, and T. Eissenberg. Preliminary results of an examination of electronic cigarette user puff topography : The effect of a mouthpiece-based topography measurement device on plasma nicotine and subjective effects. *Nicotine and Tobacco Research*, 17(2) :142–149, 2015.
- [83] R. P. Jensen, W. Luo, J. F. Pankow, R. M. Strongin, and D. H. Peyton. Hidden formaldehyde in e-cigarette aerosols. *New England Journal of Medicine*, 372(4) :392–394, 2015.
- [84] L. Kosmider, A. Sobczak, M. Fik, J. Knysak, M. Zaciera, J. Kurek, and M. L. Goniewicz. Carbonyl compounds in electronic cigarette vapors : Effects of nicotine solvent and battery output voltage. *Nicotine and Tobacco Research*, 16(10) :1319–1326, 2014.
- [85] K. E. Farsalinos, V. Voudris, and K. Poulas. E-cigarettes generate high levels of aldehydes only in 'dry puff' conditions. *Addiction*, 110(8) :1352–1356, 2015.
- [86] K. E. Farsalinos, V. Voudris, A. Spyrou, and K. Poulas. E-cigarettes emit very high formaldehyde levels only in conditions that are aversive to users : A replication study under verified realistic use conditions. *Food and Chemical Toxicology*, 109(Pt 1) :90–94, 2017.
- [87] M. Sleiman, J. M. Logue, V. N. Montesinos, M. L. Russell, M. I. Litter, L. A. Gundel, and H. Destailats. Emissions from electronic cigarettes : Key parameters affecting the release of harmful chemicals. *Environmental Science and Technology*, 50(17) :9644–9651, 2016.
- [88] K. E. Farsalinos, K. A. Kistler, A. Pennington, A. Spyrou, D. Kouretas, and G. Gillman. Aldehyde levels in e-cigarette aerosol : Findings from a replication study and from use of a new-generation device. *Food and Chemical Toxicology*, 111 :64–70, 2018.
- [89] A. El-Hellani, S. Al-Moussawi, R. El-Hage, S. Talih, R. Salman, A. Shihadeh, and N. A. Saliba. Carbon monoxide and small hydrocarbon emissions from sub-ohm electronic cigarettes. *Chemical Research in Toxicology*, 32(2) :312–317, 2019.
- [90] Y. S. Stein, M. J. Antal, and M. Jones. A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 4(4) :283–296, 1983.
- [91] W. Chen, P. Wang, K. Ito, J. Fowles, D. Shusterman, P. A. Jaques, and K. Kumagai. Measurement of heating coil temperature for e-cigarettes with a "top-coil" clearomizer. *PLOS ONE*, 13(4) :e0195925, 2018.
- [92] O. Geiss, I. Bianchi, and J. Barrero-Moreno. Correlation of volatile carbonyl yields emitted by e-cigarettes with the temperature of the heating coil and the perceived sensorial quality of the generated vapours. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219(3) :268–277, 2016.

- [93] T. Zhao, S. Shu, Q. Guo, and Y. Zhu. Effects of design parameters and puff topography on heating coil temperature and mainstream aerosols in electronic cigarettes. *Atmospheric Environment*, 134 :61–69, 2016.
- [94] S.-H. Zhu, J. Y. Sun, E. Bonnevie, S. E. Cummins, A. Gamst, L. Yin, and M. Lee. Four hundred and sixty brands of e-cigarettes and counting : Implications for product regulation. *Tobacco Control*, 23(suppl 3) :iii3–iii9, 2014.
- [95] Comité ISO/TC 126 Tobacco and tobacco products. Iso 3308 - routine analytical cigarette-smoking machine - definitions and standard conditions. *ISO*, 2012.
- [96] Rodney Rhoades and David R. Bell. *Medical Physiology : Principles for Clinical Medicine*. Lippincott Williams and Wilkins, 2009.
- [97] W. V. Nascimento, Rachel A. Cassiani, and R. O. Dantas. Gender effect on oral volume capacity. *Dysphagia*, 27(3) :384–389, 2012.
- [98] S. Talih, Z. Balhas, R. Salman, R. El-Hage, N. Karaoghlanian, A. El-Hellani, M. Baassiri, E. Jaroudi, T. Eissenberg, N. Saliba, and A. Shihadeh. Transport phenomena governing nicotine emissions from electronic cigarettes : Model formulation and experimental investigation. *Aerosol science and technology*, 51(1) :1–11, 2017.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Contenu du chapitre

Introduction	43
II.1 Expérimentation d'une cigarette électronique	44
II.1.1 Démarche expérimentale	44
II.1.2 Description générale de U-SAV	45
II.1.3 Régimes de vapotage normé et testé	48
II.1.4 Atomiseur de référence et atomiseurs testés	49
II.1.5 E-liquides de référence et testés	54
II.1.6 Protocole de génération d'émissions	55
II.1.7 Plan d'expériences	57
II.1.7.1 Influence de la plage de puissances de l'atomiseur	57
II.1.7.2 Influence de la composition du e-liquide	57
II.1.7.3 Impact du régime de vapotage	58
II.2 Thermodynamique d'un e-liquide	58
II.2.1 Concept de la modélisation d'une cigarette électronique	58
II.2.2 Notions essentielles de thermodynamique	60
II.2.3 Thermodynamique des équilibres liquide-vapeur	61
II.2.4 Détermination des conditions d'équilibre liquide-vapeur	62
II.2.5 Modèle thermodynamique	63
II.2.6 Formulation du modèle UNIFAC	65
II.2.7 Validation du choix du modèle	66
II.3 Discussions	69
II.3.1 Ajout de la nicotine	69
II.3.2 Comportements des réactions de déshydratation du PG et de la VG	71
II.3.3 Détermination des enthalpies standards de formation des molécules non référencées	74
II.3.4 Détermination des propriétés nécessaires au calcul de l'enthalpie	76

Introduction

Pour répondre aux objectifs présentés en Introduction, deux types d'outils sont utilisés :

Le premier, expérimental, est un robot vapoteur (appelé aussi robot à vapoter ou machine à vapoter). Cette machine génère les émissions de cigarette électronique en suivant un protocole défini. À l'instar des machines à fumer sur lesquelles sont raccordées des cigarettes classiques, des cigarettes électroniques sont connectées sur ces dispositifs. Il est alors possible de reproduire l'inhalation du consommateur. Historiquement, plusieurs dizaines d'années séparent l'apparition des machines à fumer de celle de robots à vapoter. La norme définissant les paramètres standards d'une machine à fumer a été publiée en 1977 et révisée 4 fois depuis. Celle définissant les paramètres standards d'une machine à vapoter n'a été publiée qu'en 2018. Plus de 40 années séparent ces deux documents. 40 ans qui ont permis aux utilisateurs et développeurs de machine à fumer de bâtir une expertise sur la génération d'émissions de cigarette. Les premières cigarettes électroniques ayant une apparence proche des cigarettes classiques, naturellement, ce sont ces mêmes experts qui ont d'abord expérimenté la cigarette électronique. Équipés de machines à fumer, ils ont adapté leur outil existant pour ces nouveaux produits. L'expertise sur la génération d'émissions de cigarette électronique s'est façonnée ainsi, c'est pourquoi, à l'heure actuelle les paramètres standardisés d'une machine à fumer ou à vapoter sont identiques.

L'entreprise Ingésciences, anciennement LFEL, a rapidement observé des lacunes dans cette expertise. La principale se trouve dans la source d'énergie générant l'aérosol. En effet, une cigarette nécessite simplement un allumage à l'aide d'une flamme puis la combustion s'entretient à l'aide du flux d'air lors de l'inspiration. *A contrario*, une cigarette électronique nécessite une source d'alimentation électrique comme les batteries vendues sur le marché. Cependant, ces batteries se déchargent, ne contrôlent pas le courant délivré et nécessitent une pression sur un bouton pour leur activation. Ce sont là trois sources de biais expérimentaux. Pour remédier à cela, l'entreprise Ingésciences a développé un robot vapoteur muni d'un système intégré de gestion de l'alimentation électrique. Ce robot, appelé U-SAV - Universal System for Analysis of Vaping - possède donc la particularité de contrôler la puissance appliquée lors de la génération des émissions. Une description approfondie sera donnée en première partie de ce chapitre.

Le second outil, numérique, est un serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibre de phases. Il regroupe une base de données de constituants purs mais aussi des fonctions permettant le calcul de propriétés liées à ces constituants et leurs comportements en mélange ou en fonction de la température. Il concentre les informations de plus de 2 300 molécules majoritairement issues de la base de données Design Institute for Physical Properties (DIPPR[®]) développée par l'American Institute of Chemical Engineers (AIChE). Dans le cadre de cette thèse, le logiciel Simulis Thermodynamics[™] développé par la société ProSim est utilisé. Il permet également de calculer les propriétés thermodynamiques et physiques, ainsi que leurs

dérivées en fonction de la température ou de la composition d'un mélange, qui sont tous deux des éléments clés du modèle développé dans ce projet. Enfin, ce dernier intègre des modèles thermodynamiques prédisant les équilibres liquide-vapeur également importants pour la suite des travaux. Cet outil s'intègre comme une boîte à outils dans le logiciel de programmation Matlab®. Simulis Thermodynamics™ est utilisé comme un support. L'utilisation de ce serveur de calculs rendra plus efficace les étapes de développement telles que la gestion de la base de données des constituants. Des détails liés à son utilisation seront donnés en deuxième partie de ce chapitre.

Ces deux outils sont au cœur de l'expérimentation et de la modélisation qui sont réalisées dans la suite des travaux. D'une part, la définition d'un cadre référentiel associée à l'utilisation d'un robot vapoteur permettra d'accéder à une meilleure compréhension des phénomènes physiques opérant dans une cigarette électronique. D'autre part, le serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibre de phases permettra de construire un modèle numérique d'une cigarette électronique et en particulier la modélisation des équilibres liquide-vapeur.

II.1 Expérimentation d'une cigarette électronique

Face aux grands nombres de paramètres pouvant influencer les émissions de cigarette électronique, il est important de définir un cadre de référence. Celui-ci représente un ensemble de valeurs fixes associées à ces paramètres. Certaines de ces valeurs sont normées et d'autres sont choisies. La définition de ce cadre sera permise par la mise en œuvre d'un plan d'expériences rigoureux.

II.1.1 Démarche expérimentale

Trois outils influencent fortement les émissions de cigarette électronique :

1. l'atomiseur, la puissance appliquée et le design de la résistance entrent en compte,
2. la composition du e-liquide qui inclut le rapport des quantités PG et VG, la présence d'EtOH ou d'H₂O et la nicotine,
3. le régime de vapotage comprenant le débit d'air, le type de profil et la durée de la bouffée.

Afin de mettre en exergue l'influence de ces différents outils, l'expérimentation au sein de ce projet s'aborde sous la forme d'une analyse de sensibilité. Le but est de faire varier chaque paramètre indépendamment des autres sur une plage définie et de quantifier l'effet de ce changement sur une mesure de génération des émissions. Cette analyse est réalisée en fonction d'un cas de référence identifié.

Une fois le cas de référence précisément défini, il est alors possible de procéder à une modification de chaque outil de référence.

Dans tout problème lié à des échanges thermiques, l'énergie apportée au système est une

grandeur centrale. En mesurant des énergies dissipées, il est possible de comprendre comment l'énergie fournie est utilisée par les milieux environnants. Ainsi, chaque modification d'outil sera nécessairement caractérisée sur une plage de puissances délivrées.

Une schématisation de la méthodologie expérimentale est illustrée dans la figure II.1.

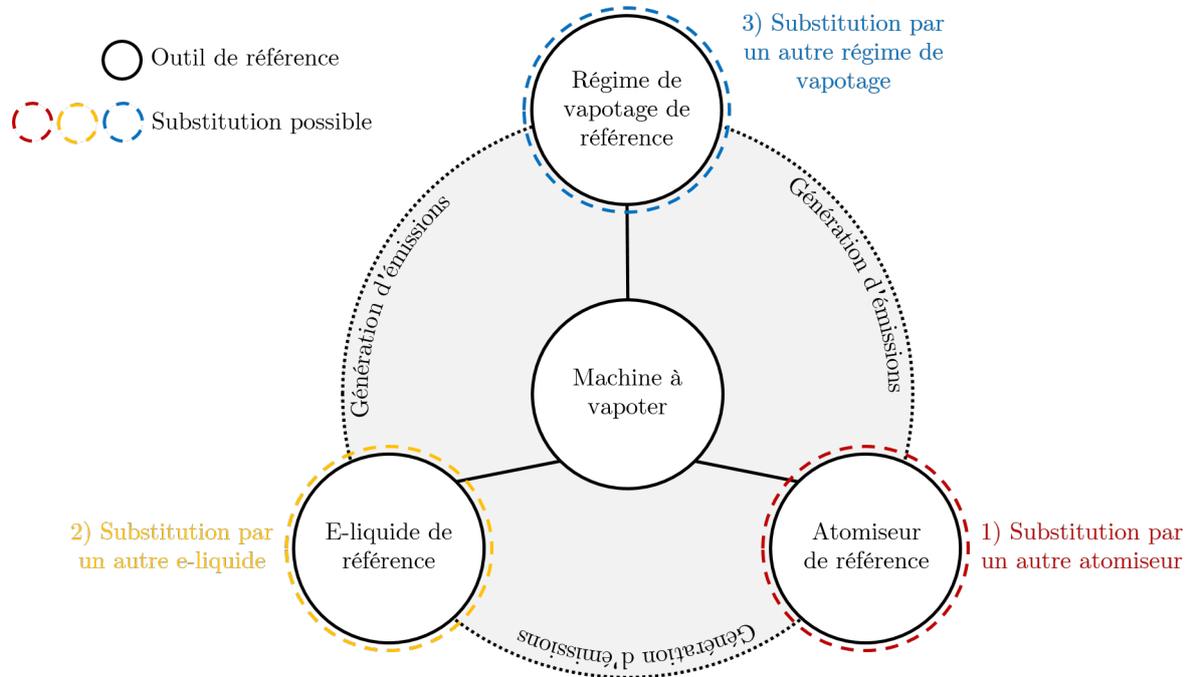


FIGURE II.1 – Schématisation de la méthodologie expérimentale.

En choisissant de ne modifier qu'un paramètre à la fois, cette démarche fait apparaître trois axes d'expérimentation :

- Dans le premier, l'e-liquide et le régime de vapotage de référence sont utilisés afin de changer l'atomiseur de référence.
- Dans le deuxième, l'atomiseur et le régime de vapotage de référence sont utilisés afin de modifier la composition de l'e-liquide de référence.
- Dans le dernier, l'atomiseur et l'e-liquide de référence sont utilisés afin de modifier le régime de vapotage de référence.

Au coeur de cette démarche expérimentale, chacun de ces axes a fait l'objet d'une publication scientifique [1–3].

Afin de créer un lien permettant aux outils d'interagir et de fonctionner ensemble, une machine à vapoter est nécessaire pour générer un aérosol.

II.1.2 Description générale de U-SAV

La machine à vapoter utilisée, U-SAV, est conçue avec six voies d'utilisation, notées 1A, 1B, 1C, 2A, 2B, 2C et séparées en deux groupes de manière à tripler l'analyse. Une photographie

de la machine est donnée en figure II.2.

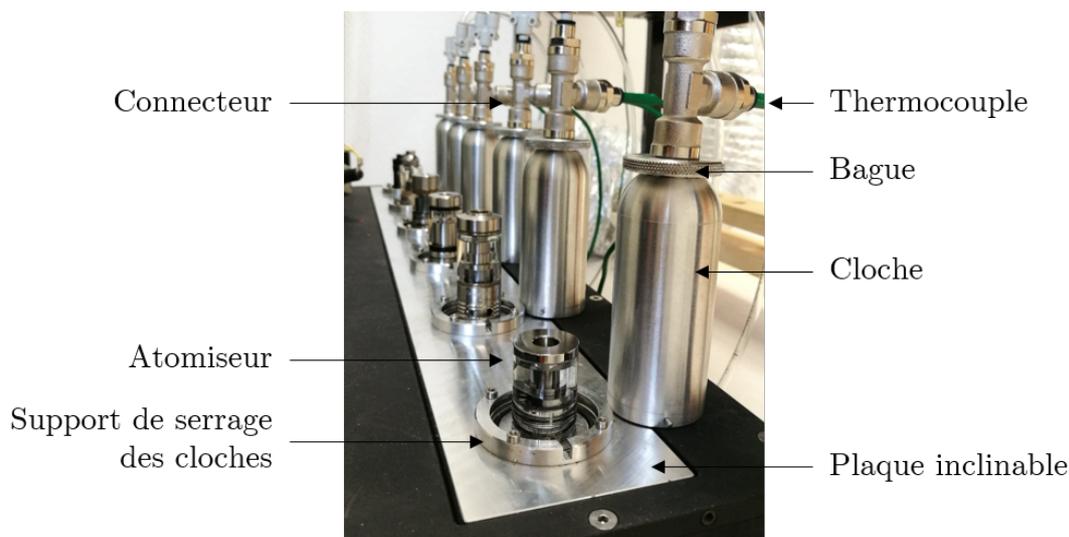


FIGURE II.2 – Image de U-SAV équipée de différents atomiseurs par voie de fonctionnement.

U-SAV est équipée d'un centre de pilotage : l'unité centrale de l'automate. Ensuite, elle est constituée de deux principaux circuits opérationnels.

- Le circuit d'air gère la distribution en air des bouffées dans chaque voie. Le flux d'air est généré soit par dépression avec l'usage d'une pompe, soit par surpression avec l'utilisation d'une bouteille de gaz ou d'un compresseur. L'air ainsi généré est injecté dans la machine. Dès lors, des débitmètres équipés de vannes de régulation contrôlent le flux pour obtenir le débit d'air commandé. Ensuite, la distribution en air est pilotée par des électrovannes. Elles laissent passer l'air dans des voies lorsqu'elles sont activées par l'automate. Les débitmètres sont étalonnés par le fabricant, Alto Instruments, pour générer un flux d'air de 0,2 à 10 L.min⁻¹.
- Le circuit électrique est géré par des cartes électroniques développées par l'entreprise NEOSYSTEMES. Chaque voie est équipée de sa propre carte. Chacune d'entre elles reçoit une consigne de tension entre 0 V et 20 V de l'automate. Les cartes génèrent alors le signal électrique correspondant. Chaque carte mesure une tension et un courant appliqués. À partir de ces deux mesures, l'automate détermine une puissance consommée. Si besoin, l'automate ajuste la consigne de tension de manière à disposer d'une puissance consommée constante. L'étalonnage des cartes électroniques se fait une fois qu'elles sont mises en place dans la machine et connectées à l'automate.

La figure II.3 présente une voie de fonctionnement sur U-SAV.

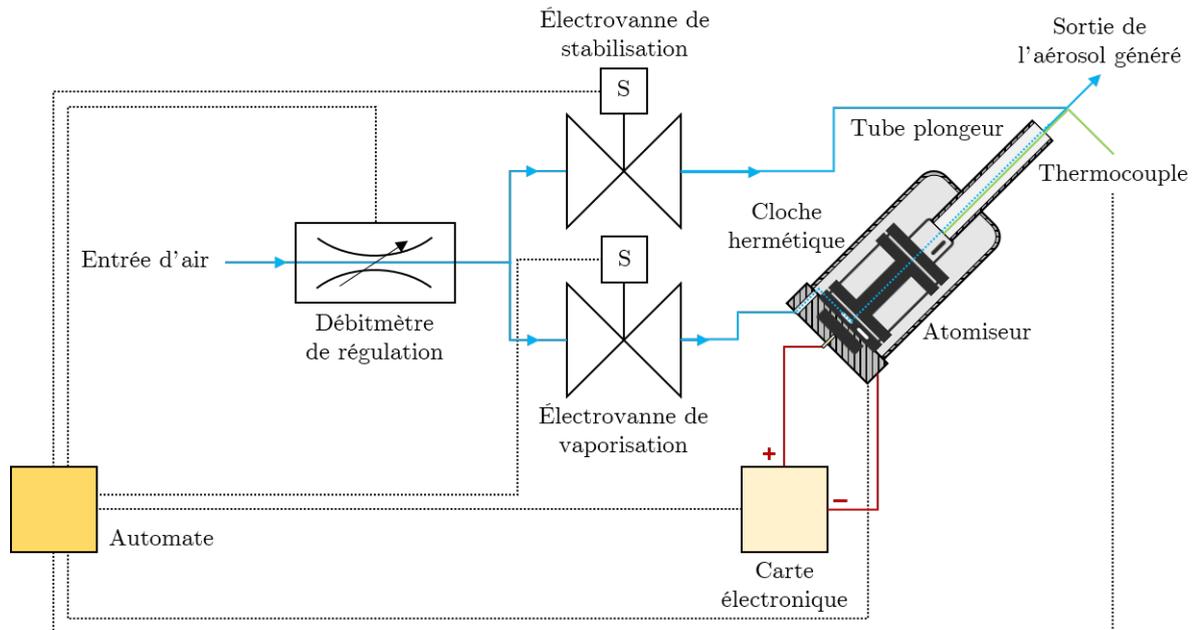


FIGURE II.3 – Schématisation du fonctionnement de U-SAV pour une voie.

Dans le fonctionnement, un atomiseur est fixé sur une plaque inclinable à l'aide d'un vérin (figure II.2). Une cloche est vissée sur la plaque et enferme l'atomiseur à l'intérieur de celle-ci. L'autre extrémité de la cloche laisse passer un tube plongeant qui se clipse dans la sortie d'air de l'atomiseur. Une fois en position, une bague vient écraser un joint le long de ce tube et fermer hermétiquement la cloche. Une fois scellée, elle oblige donc l'air à passer dans l'atomiseur et à sortir par le tube plongeur. Lors de la mise en route d'une manipulation, la plaque inclinable, équipée des cloches scellées pivote à 45° de manière à reproduire le comportement du vapoteur. Une fois établie, la machine lance le protocole.

Elle fonctionne ensuite de manière séquentielle. Autrement dit, sur les trois voies 1, la voie 1A va vaporiser en premier puis la 1B et la 1C et repartir de la voie 1A. Il en est de même pour les trois voies 2. Un cycle de 1A à 1C correspond à une bouffée. La machine fonctionne en série de bouffées. Par exemple, dans la norme AFNOR [4], une série se compose de 20 bouffées mais ce nombre peut être modifié pour être utilisé dans un protocole différent. Une manipulation se compose d'un nombre de séries de bouffées donné. Entre chaque série, il peut y avoir un temps de repos pendant lequel la plaque peut revenir en position initiale. À la fin de ce nombre de séries et du nombre de bouffées composant une série, l'expérimentation se termine et la plaque retourne en position initiale.

Temporellement, la bouffée commence par un temps de stabilisation dans lequel le débit d'air est appliqué dans une voie parallèle à celle passant dans la cigarette électronique. Cela permet au flux d'air de s'établir sans avoir de pic de pression lors de l'établissement du débit dans l'atomiseur. Lors du passage au temps de vaporisation, le flux d'air étant initié dans le circuit, les fluctuations de débit lors du changement d'ouverture d'électrovanne sont mi-

nimes. Pendant le temps de vaporisation, l'alimentation électrique de l'atomiseur se fait soit par batterie extérieure activée à l'aide d'un électroaimant "push-pull" soit à partir des cartes électroniques (sans batterie). Les batteries sont des systèmes se déchargeant et pilotées sans mesure ni étalonnage [5], elles n'ont donc pas été utilisées. Les cartes électroniques alimentent donc l'atomiseur. Celui-ci vaporise l'e-liquide qu'il contient qui, grâce au flux d'air, est évacué par la sortie du tube plongeant. Selon le type d'analyse, un piègeage permettant de collecter l'aérosol généré, peut être connecté à la sortie de ce tube. À la fin du temps de vaporisation, la voie reste inactive tant qu'elle ne passe pas dans une nouvelle bouffée. Cette période de bouffée est également un élément paramétrable et elle est définie dans la norme AFNOR [4] à 30 secondes.

En sortie de ce tube, est fixé un connecteur permettant d'introduire un thermocouple (figure II.2). Il est connecté afin de répondre à une exigence de la norme XP-D90-300-3. En effet, elle exige que la température de l'aérosol ne dépasse pas 60°C. Ce thermocouple est placé afin de réaliser ce contrôle de température.

U-SAV est, par défaut, une machine à vapoter configurée pour suivre les conditions opératoires définies dans la norme XP-D90-300-3 [4]. Cependant, elle peut travailler dans des conditions plus étendues permettant ainsi de reproduire le comportement d'une plus grande variété de consommateurs.

II.1.3 Régimes de vapotage normé et testé

Les machines à vapoter sont configurées pour, au minimum, générer la bouffée définie dans la norme ISO 20768 [6]. Cette norme donne les définitions des paramètres permettant de caractériser une bouffée dont les quatre principales sont :

- la durée de bouffée (notée db , en s), temps d'aspiration d'une bouffée et d'activation de la batterie,
- la période de bouffée, intervalle de temps entre le début de deux bouffées successives,
- le volume de bouffée, volume d'air traversant la cigarette électronique lors d'une bouffée,
- le profil de bouffée, représentation graphique du débit d'air mesuré pendant la durée de la bouffée, à partir de l'embout buccal.

À ces paramètres, la norme ISO 20768 associe des valeurs précises, répertoriées dans le tableau II.1.

TABLEAU II.1 – Régime de vapotage normé selon la norme ISO 20768 [6].

Paramètre	Valeur normée	Paramètre	Valeur normée
Durée de bouffée	3 s	Débit maximum	1,1 L.min ⁻¹
Période de bouffée	30 s	Volume d'une bouffée	0,055 L
Profil de la bouffée	Carré	Perte de charge hors piègeage	< 50 hPa

Ces mêmes paramètres sont repris dans la norme XP-D90-300-3 [4]. Ce régime de vapotage est en accord avec les mesures de bouffée d'un vapoteur débutant [7–13]. Ce type de régime est également proche du comportement du fumeur [14, 15]. Cependant, il n'est pas représentatif du comportement d'un vapoteur dit expérimenté pratiquant l'inhalation DL. Un régime de vapotage à tester, dit intense, a donc été défini pour correspondre aux vapoteurs pratiquant le DL. L'absence de mesures du comportement des vapoteurs a orienté le développement de ce nouveau régime de vapotage avec comme volume d'une bouffée le volume courant de 500 mL. En modifiant le volume de bouffée pour une même durée de bouffée, le débit d'air est automatiquement affecté. Ce dernier correspondant au rapport entre le volume et la durée de bouffée, il vaut alors 10 L.min⁻¹ en régime de vapotage intense. Le tableau II.2 liste les paramètres utilisés pour le régime de vapotage intense.

TABLEAU II.2 – Régime de vapotage intense avec en rouge les paramètres différents du régime normé.

Paramètre	Valeur définie	Paramètre	Valeur définie
Durée de bouffée	3 s	Débit maximum	10 L.min ⁻¹
Période de bouffée	30 s	Volume d'une bouffée	0,5 L
Profil de la bouffée	Carré	Perte de charge hors piégeage	< 50 hPa

Dans le cadre de cette étude, la machine à vapoter est configurée en poussée pour contrôler la qualité de l'air qui est injecté dans le circuit. De l'air sec est utilisé afin de minimiser les interactions entre l'H₂O et le PG très hygroscopique.

Une fois que la machine à vapoter est configurée pour générer des bouffées en suivant un régime de vapotage défini, un atomiseur peut être ajouté.

II.1.4 Atomiseur de référence et atomiseurs testés

Il n'existe pas de cigarette électronique de référence. Il appartient pour l'instant aux laboratoires de choisir leur propre équipement. L'atomiseur Cubis du fabricant Joyetech® a été défini comme dispositif de référence au laboratoire Ingésciences. Il est utilisé depuis 2016 pour l'analyse des émissions d'e-liquides commerciaux joint à leur déclaration de mise sur le marché. Au regard du grand nombre d'expériences réalisées au laboratoire avec ce dispositif et de la reproductibilité des résultats [5], il est utilisé comme atomiseur de référence dans cette étude.

Une première série de mesures est réalisée afin de caractériser 26 cigarettes électroniques. Elles sont présentées sur la figure I.6 du chapitre I. Le nom des produits et leurs fabricants sont listés dans le tableau II.3. Ces cigarettes électronique et ces atomiseurs représentent un échantillon des dispositifs disponibles sur le marché.

TABLEAU II.3 – Liste des dispositifs testés.

Lettre	Fabricant	Dispositif	Lettre	Fabricant	Dispositif
a	BAT*	Blu Pro	n	Fumytech	Gotank
b	Joytech	eRoll Mac	o	Vaptio	Cosmo
c	PMI**	Iqos Mesh	p	Vaporesso	Veco
d	JTI***	Logic pro	q	Eleaf	Melo III
e	JUUL	Juul	r	Innokin	I-Sub
f	Kangertech	Evod	s	Aspire	Cleito
g	Aspire	CE4	t	GeekVape	Zeus
h	Justfog	Q14	u	Uwell	Crown 4
i	Aspire	Nautilus	v	Titanide	Sub-Leto 24
j	Innokin	Jem	w	Hellvape	Fat Rabbit
k	Eleaf	GS Air	x	Smoktech	TFV8-Q4
l	Innokin	Prism T18	y	Kangertech	CL Tank
m	Joyetech	Cubis	z	Freemax	Fireluke 2

* British American Tobacco

** Philip Morris International

*** Japan Tobacco International

Les données techniques du fournisseur ou du vendeur pour chaque matériel sont listées dans le tableau II.4. Les valeurs de résistance, les natures des fils résistifs et des corps absorbants, les plages de puissance d'utilisation recommandées par le fabricant et le type d'inhalation recommandé y sont reportés.

TABLEAU II.4 – Principales caractéristiques des dispositifs testés.

Lettre	Dispositif	R_w [Ω]	Métal	Absorbant	ΔP_d [W]	Inhalation
a	Blu Pro	1,8	-	-	-	-
b	eRoll Mac	1,5	Kanthal	Céramique	9,1	MTL
c	Iqos Mesh	0,5	-	-	-	-
d	Logic pro	1,8	-	-	7,6	-
e	Juul	1,6	-	-	-	-
f	Evod	1,5	-	Coton	9,1	MTL
g	CE4	1,8	Kanthal	Coton	5 - 13,9	-
h	Q14	1,6	Nichrome	Coton	8 - 12	MTL
i	Nautilus	1,8	Kanthal	Coton	9,8 - 13,9	MTL
j	Jem	1,6	Kanthal	Coton	10 - 13,5	MTL
k	GS Air	1,5	Kanthal	Coton	8 - 20	MTL-DTL
l	Prism T18	1,5	Kanthal	Coton	14	MTL
m	Cubis	1	Inox 316L	Coton	10 - 25	MTL-DTL
n	Gotank	0,7	Kanthal	Coton	6 - 30	MTL
o	Cosmo	0,7	Kanthal	Coton	15 - 23	MTL-DTL
p	Veco	0,6	Inox 316L	Céramique	40 - 55	DL
q	Melo III	0,5	Kanthal	Coton	30 - 100	DL
r	I-Sub	0,5	Kanthal	Coton	20 - 35	DL
s	Cleito	0,4	Kanthal	Coton	30 - 60	DL
t	Zeus	0,4	Kanthal	Coton	15 - 60	DL
u	Crown 4	0,4	Inox 904L	Coton	60 - 70	DL
v	Sub-Leto 24	0,2	Mesh	Coton	40 - 70	DL
w	Fat Rabbit	0,2	Nichrome	Coton	80	DL
x	TFV8-Q4	0,15	Nichrome	Coton	50 - 160	DL
y	CL Tank	0,5	SS316L	Coton	15 - 60	DL
z	Fireluke 2	0,15	Kanthal	Coton	40 - 90	DL

Au regard de ce tableau, quelques observations peuvent être faites :

- les cigarettes électroniques avec une résistance électrique supérieure à $0,7 \Omega$ sont utilisées avec des puissances en dessous de 30 W. À l'inverse, les atomiseurs avec une résistance électrique inférieures sont utilisés avec une puissance supérieure à 30 W.
- les fils résistifs sont majoritairement en Kanthal et le coton semble être le corps absorbant le plus utilisé.
- les cigarettes électroniques avec une résistances électriques supérieure à $0,7 \Omega$ sont préférentiellement recommandées pour une inhalation MTL alors que celles inférieures sont conseillées pour une inhalation DL.

Ces informations sont générales. Elles nécessitent d'être complétées par des données plus techniques comme :

- le diamètre et la longueur du fil résistif. Les diamètres étant très fins, la mesure avec un pied à coulisse est imprécise car les fils maintiennent une courbure une fois déroulés. Cependant, il est possible de calculer le diamètre du fil (noté D_w , en mm) grâce à la longueur

du fil (notée, L_w en mm), de la résistance électrique (notée R_w , en Ω) et de la résistivité électrique du fil (notée ρ_e , en $\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$) par la relation :

$$L_w = 1000 \cdot \frac{R_w \cdot 0,25 \cdot D_w^2}{\rho_e} \quad (\text{II.1})$$

Les câbles électriques sont construits selon un standard américain, le "American Wire Gauge" dont l'unité, le AWG caractérise le diamètre du fil. Les principales correspondances nécessaires sont répertoriées dans le tableau II.5.

TABLEAU II.5 – Principaux diamètres de fil résistif donné par le AWG.

AWG	D_w [mm]	AWG	D_w [mm]	AWG	D_w [mm]
24	0,511	29	0,286	34	0,160
25	0,455	30	0,255	35	0,143
26	0,361	31	0,227	36	0,127
27	0,321	32	0,202	37	0,113
28	0,286	33	0,180	38	0,101

Pour les fils résistifs utilisés, les résistivités électriques sont listées dans le tableau II.6.

TABLEAU II.6 – Résistivité électrique des principaux matériaux utilisés pour construire les fils résistifs des cigarettes électroniques considérées.

Métal	ρ_e [$\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$]
Kanthal A1	1,45
Kanthal A	1,39
Inox 316 L	0,73
Inox 904 L	1,00
Nichrome	1,08

En combinant la relation II.1, ces données de diamètres et de résistivités électriques, le diamètre du fil est calculé comme étant celui donnant une longueur de fil la plus proche de celle mesurée. Ainsi, le diamètre déterminé et la longueur qui en découle sont combinés pour calculer la surface extérieure du fil.

- la rétention de masse de liquide. Cette propriété du corps absorbant permet d'évaluer une rétention massique initiale. Chaque pièce de résistance, contenant le fil résistif et le corps absorbant, est pesée à vide puis placée dans un récipient contenant du PG. Le schéma de l'expérimentation est illustré sur la figure II.4.

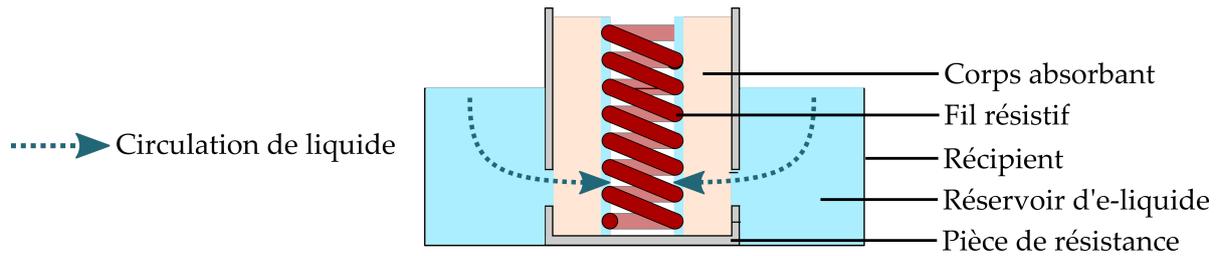


FIGURE II.4 – Montage utilisé pour mesurer la rétention du corps absorbant.

Ces pièces sont laissées 10 minutes immergées. Elles sont ensuite retirées, essuyées et placées verticalement sur un plan de travail. Elles sont pesées 30 min après.

- la résistance à l'air d'un atomiseur. Cette propriété caractérise la perte de charge engendrée par une cigarette électronique lorsqu'un flux d'air est appliqué. Le montage utilisé est schématisé sur la figure II.5.

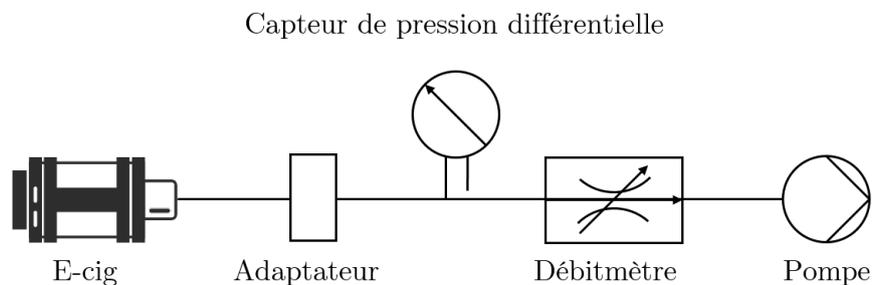


FIGURE II.5 – Montage utilisé pour mesurer la résistance à l'air d'une cigarette électronique.

Ce type d'expériences a déjà été réalisé pour caractériser la résistance à l'air d'inhalateurs médicaux [16, 17] ou de cigarettes classiques [18]. Le protocole consiste à appliquer des débits d'air (noté Q_a , en $L \cdot \text{min}^{-1}$) et de mesurer les pertes de charges engendrées (ΔP_a). Dans ce cas, les débits d'air vont de $1 L \cdot \text{min}^{-1}$ à $10 L \cdot \text{min}^{-1}$ par pas de $1 L \cdot \text{min}^{-1}$. La perte de charge est mesurée à l'aide du capteur de pression différentielle Testo 6321 dont la plage de mesures s'étend de 0 à 500 hPa. La résistance à l'air des atomiseurs (notée R_a , en $\text{Pa}^{-0.5} \cdot \text{min} \cdot \text{L}^{-1}$ unité non S.I. mais couramment utilisée) se déduit alors de la relation :

$$R_a = \frac{\sqrt{\Delta P_a}}{Q_a} \quad (\text{II.2})$$

Parmi, ces 26 cigarettes électroniques et atomiseurs, sept ont été utilisés afin de caractériser l'influence de la puissance : le Cubis, le GS Air, le Nautilus, le T18, l'I-Sub, le CL Tank et le Melo 3. Puis de ces sept atomiseurs, cinq sont sélectionnés pour comparer l'utilisation du régime de vapotage normé et celui intense : le Cubis, le GS AIR, le Nautilus, le CL Tank et le Melo 3.

NOTE : Dans la publication [1] de 2018, les atomiseurs Mini-C de Kangertech et l'Unimax de Joyetech ont été utilisés. Par la suite, leurs fabrications ont été arrêtées et ces matériels n'ont pas

pu être testés pour être caractérisés ou être testés avec un régime de vapotage intense. Leurs résultats ne seront pas présentés dans cette thèse.

II.1.5 E-liquides de référence et testés

A contrario de l'atomiseur de référence, il existe plusieurs e-liquides normés. La norme AF-NOR XP-D90-300-3 [4] en propose deux : les e-liquides A et B. Ils ont notamment été utilisés pour caractériser la répétabilité dans la génération d'émissions de U-SAV et du Cubis [5]. Cependant, ces e-liquides sont composés d'une partie aromatisante (selon les goûts du consommateur) qui entraînent des biais dans la compréhension des phénomènes inhérents à la génération d'émissions. C'est pourquoi un e-liquide est défini dans la thèse comme étant un mélange de PG, de VG, d'EtOH, d'H₂O et de nicotine. Les informations générales sur ces composants purs sont données en tableau II.7. Les e-liquides normés ne seront donc pas utilisés.

TABLEAU II.7 – Informations générales sur les liquides purs utilisés.

Liquide pur	Acronyme	numéro CAS	Formule	Fournisseur	Pureté [% m]
Propylène glycol	PG	57-55-6	C ₃ H ₈ O ₂	BRENNTAG	>99,8
Glycerol	VG	56-81-5	C ₃ H ₈ O ₃	AMI CHIMIE	99,5
Eau distillée	H ₂ O	7732-18-5	H ₂ O	-	-
Ethanol	EtOH	64-17-5	C ₂ H ₆ O	GROSSERON	96
Nicotine	Nico	54-11-5	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	ALCHEM	>99,2

Dans le cadre de cette démarche expérimentale, vingt e-liquides ont été testés. Ils sont classés en quatre gammes de cinq liquides possédant un ratio volumique entre le PG et la VG identique. Dans la première gamme, aucun autre composé n'est présent. Dans la deuxième gamme, 10% volumique d'EtOH sont ajoutés et dans la troisième 10% volumique d'H₂O complètent le mélange. Dans la dernière gamme, 5% volumique d'EtOH et 5% volumique d'H₂O complètent les e-liquides. À noter, l'EtOH et l'H₂O ne sont généralement pas présents dans les e-liquides commerciaux à des taux supérieurs à 10% en volume. Le tableau II.8 liste les compositions molaires de ces vingt liquides.

TABLEAU II.8 – Compositions molaires des vingt e-liquides testés

Fractions molaires [%]											
Gamme 1		Gamme 2			Gamme 3			Gamme 4			
PG	VG	PG	VG	EtOH	PG	VG	H ₂ O	PG	VG	EtOH	H ₂ O
0,00	100,00	0,00	87,78	12,22	0,00	69,03	30,97	0,00	77,28	05,38	17,34
20,00	80,00	17,48	70,29	12,23	13,74	55,26	31,00	15,38	61,88	05,38	17,35
49,86	50,14	43,75	44,00	12,25	34,39	34,58	31,03	38,51	38,72	05,39	17,38
79,91	20,09	70,11	17,63	12,27	55,08	13,85	31,07	61,69	15,51	05,40	17,40
100,00	0,00	87,72	0,00	12,28	68,91	0,00	31,09	77,18	0,00	05,40	17,42

Le laboratoire Ingésciences a depuis sa création en 2014, analysé plus de 800 e-liquides

commerciaux. En se basant sur cette expertise, il est apparu que le taux volumique PG-VG le plus retrouvé est le 50-50. L’e-liquide de référence est donc défini comme un mélange de PG, VG, d’EtOH composé volumiquement de 44,8% de PG, de 45% de VG, de 10% d’EtOH (valeur maximale trouvée) et de 0,2% de nicotine.

La machine à vapoter étant configurée, les atomiseurs et les e-liquides, listés et décrits, la dernière étape consiste à définir un protocole faisant interagir ces outils ensemble.

II.1.6 Protocole de génération d’émissions

Après avoir clairement exposé les outils utilisés lors de la génération des émissions, un protocole rigoureux est mis en place.

La norme AFNOR XP-D90-300-3 est pour l’instant la seule à proposer un protocole à ce sujet. Expérimentalement, ce protocole exige la génération de 100 bouffées. Celles-ci sont divisées en cinq séries de vingt bouffées. Cependant, ce nombre élevé de bouffées entraîne un risque de détérioration du dispositif expérimental. En effet, la quantité d’e-liquide contenue dans un réservoir de cigarette électronique est limité réglementairement à 2 mL (section I.1.3). L’e-liquide de référence possède une masse volumique de 1,11 g.mL⁻¹. Le réservoir de la cigarette électronique contient dans ce cas 2,22 g d’e-liquide. Ainsi, si le protocole de la norme AFNOR est respecté, jusqu’à 22 mg d’e-liquide peuvent être vaporisés par bouffée. Au-delà de cette valeur, le risque de détérioration du dispositif en fin d’expérimentation peut être identifié. Les analyses expérimentales, réalisées dans le cadre de ces recherches, ont montré que la valeur de 22,22 mg d’e-liquide vaporisés par bouffée est relativement faible au regard des différents matériels et des puissances utilisées. Afin de réaliser des mesures significatives et correctes, le choix a été fait de réduire le nombre de séries à deux au lieu de cinq soit 40 bouffées réalisées au lieu de 100. La quantité d’e-liquide pouvant être vaporisée par bouffée passe alors de 22,22 mg à 55,55 mg par bouffée. Le protocole a donc été adapté de manière à tester des dispositifs les plus variés possibles, comme le synthétise le tableau II.9.

TABLEAU II.9 – Protocole normé de génération des émissions de cigarette électronique basé sur la norme XP-D90-300-3 [4] et adapté.

Paramètre	Valeur définie
Nombre de bouffées par série	20
Nombre de séries	2
Temps entre deux séries	300 s
Inclinaison	45°

Selon la norme AFNOR, une fois le protocole établi, l’analyse des émissions se porte alors sur : la masse d’e-liquide vaporisé (notée MEV, en mg par bouffée) et l’analyse des molécules piégées. La MEV s’avère d’un intérêt particulier pour la suite des travaux.

En effet, la MEV est une grandeur physique qui se mesure expérimentalement par la diffé-

rence de masse de l'atomiseur avant et après l'expérimentation. Sa mesure ne nécessite pas la connexion d'un piègeage qui pourrait altérer la nature de l'aérosol et par extension de la MEV. Ainsi, cette mesure est appropriée pour étudier la vaporisation d'un e-liquide. Elle permet également d'évaluer le rapport énergétique (notée η , sans unité) entre l'énergie utile nécessaire à la vaporisation (notée E_{utile} , en J) de la MEV et l'énergie délivrée (notée E_d , en J) (équation II.3). L'énergie délivrée est alors déterminée comme étant le produit de la puissance délivrée (notée P_d , en W) et de la durée de la bouffée (notée Δt , en s). Sous l'hypothèse d'un modèle thermodynamique idéal, l'énergie utile à la vaporisation peut être calculée en multipliant la MEV par la somme de l'intégrale de la chaleur spécifique massique (notée C_p , en $J.g^{-1}.K^{-1}$) entre la température de référence (notée T^0 , en K) et la température d'ébullition (notée T^b , en K) et de l'enthalpie massique de vaporisation (ΔH^v , en $J.g^{-1}$).

$$\eta = \frac{E_{utile}}{E_d} = \frac{MEV \cdot \left[\int_{T^0}^{T^b} C_p dT + \Delta H^v \right]}{P_d \cdot \Delta t} \quad (II.3)$$

La détermination de cette nouvelle grandeur nécessite la connaissance de la chaleur spécifique, l'enthalpie de vaporisation et de la température d'ébullition pour un corps pur ou la température de bulle pour un mélange. Les calculs de ses propriétés sont détaillés dans les section II.2 et II.3. Les résultats seront principalement mis en forme de manière à illustrer l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée. La MEV est une grandeur largement utilisée dans la recherche sur les produits du vapotage. Par conséquent, les résultats présentés dans les publications relatives à l'atomiseur [1], au e-liquide [2] et au régime de vapotage [3] sont exprimés en fonction de cette grandeur.

Dans le cadre de cette thèse, une approche énergétique est adoptée. Elle va permettre de mettre en évidence des éléments nouveaux et de compléter l'approche déjà utilisée avec la MEV et la puissance. De plus, les phénomènes de transferts thermiques sont associées à des flux de chaleurs. La puissance délivrée correspond à un flux par unité de surface. Ce sont donc trois approches qui sont en faites nécessaires pour comprendre les phénomènes physiques qui interviennent dans une cigarette électronique. L'énergie délivrée s'exprime comme le produit de la puissance délivrée par la durée de la bouffée et la puissance comme le produit d'un flux délivré par la surface extérieure du fil résistif. La relation II.4 synthétise les deux écritures de l'énergie délivrée.

$$\begin{cases} E_d = P_d \cdot db \\ E_d = q_w \cdot S_w \cdot db \end{cases} \quad (II.4)$$

avec q_w , le flux thermique sortant du fil résistif. Ces deux relations sont nécessaires pour comprendre l'analyse des résultats expérimentaux.

Tous les outils et le protocole expérimental étant explicités, le plan d'expériences des mani-

pulations envisagées est maintenant exposé.

II.1.7 Plan d'expériences

Le plan d'expériences s'organise autour des outils définis dans la sous-section II.1.1. Ainsi, trois axes d'expérimentations sont constitués.

II.1.7.1 Influence de la plage de puissances de l'atomiseur

La série d'expérimentations réalisée vise à évaluer l'influence de la puissance de l'atomiseur sur le rapport énergétique η .

- **Modification de la puissance de l'atomiseur de référence**

Dans un premier temps, le Cubis est utilisé. Il est testé sur une plus grande plage de puissances que celle recommandée par le fournisseur afin de donner une description de l'efficacité énergétique en fonction de l'énergie délivrée. La puissance appliquée initiale est de 3 W et est incrémentée de 3 W à chaque expérimentation. Tant qu'un dysfonctionnement (dry-hit par exemple) n'apparaît pas, la puissance est augmentée.

- **Modification de la puissance des autres atomiseurs à tester**

Dans un second temps, les autres atomiseurs sont testés mais uniquement sur les plages de puissances indiquées par les fournisseurs. Le but est de mettre en lien ces résultats avec la description réalisée sur le Cubis. Les plages sont divisées de manière à obtenir cinq puissances à appliquer et sont réparties uniformément. Selon les dispositifs, le dernier point de puissance peut engendrer un dysfonctionnement expérimental et les résultats ne sont alors pas pris en compte.

II.1.7.2 Influence de la composition du e-liquide

Cette deuxième série d'expérimentations a pour objectif d'expliquer l'influence de la composition du e-liquide sur η .

- **Analyse des quatre composés purs : PG, VG, EtOH, H₂O**

PG, VG, EtOH, H₂O sont d'abord vaporisés sur la plage de puissances du Cubis. Cette expérimentation vise à comparer les résultats obtenus avec la description du e-liquide de référence. Les puissances appliquées vont de 10 W à 25 W par intervalle de 3 W.

- **Analyse de mélanges binaires, ternaires et quaternaires des quatre constituants**

La suite des travaux consiste à utiliser les e-liquides à tester et à les vaporiser en appliquant le régime de vapotage normé. La puissance appliquée initiale est de 9 W et est incrémentée de 3 W à chaque expérimentation tant qu'un dysfonctionnement n'apparaît pas. Ainsi, les vingt e-liquides, décrits dans le tableau II.4 sont étudiés d'abord par gamme : PG/VG seul, avec EtOH, avec H₂O ou avec le mélange d'EtOH et d'H₂O.

II.1.7.3 Impact du régime de vapotage

La dernière série de mesures se concentre sur l'impact du régime de vapotage sur η .

- **Impact de l'utilisation d'un régime intense**

Le Cubis est employé avec le régime de vapotage intense. La puissance est de nouveau appliquée à partir de 3 W par pas de 3 W jusqu'à ce que des dysfonctionnements apparaissent. L'objectif est de comparer les résultats obtenus avec la description faite en utilisant un régime de vapotage normé.

Enfin, les autres atomiseurs sont testés sur les plages de puissances indiquées par le fournisseur. Le but est également de superposer les résultats obtenus entre les régimes de vapotage normé et intense.

- **Impact du débit d'air à une puissance donnée**

Le volume des bouffées varie de 25 mL à 500 mL par pas de 25 mL avec une durée de bouffée de 3 s.

Ce plan d'expériences résulte du projet de caractérisation des paramètres influents de la cigarette électronique, à l'aide de la machine à vapoter U-SAV. Les outils de référence (atomiseur, e-liquide et régime de vapotage) ont été définis afin de réaliser un protocole de génération des émissions.

Les résultats expérimentaux obtenus à partir de ce protocole et du plan d'expériences mis en œuvre seront présentés dans le chapitre suivant.

II.2 Thermodynamique d'un e-liquide

L'approche expérimentale exposée dans la section II.1 présente un point de départ à la compréhension des phénomènes physiques qui ont lieu dans une cigarette électronique. Cependant, les dimensions et le confinement des dispositifs de vapotage rendent difficile la prise de mesures *in situ*. La modélisation est donc nécessaire pour apporter une compréhension complémentaire dont le cœur est la thermodynamique des équilibres liquide-vapeur.

II.2.1 Concept de la modélisation d'une cigarette électronique

La modélisation des phénomènes physiques se produisant au sein d'une cigarette électronique repose sur la compréhension de ces phénomènes par le développeur du modèle. Ainsi, le modèle est une conception subjective de la réalité. Dans ce cas d'étude, il est évident que le cœur du processus est la vaporisation d'un e-liquide. De plus, l'aérosol généré est mélangé avec de l'air avant de passer par un conduit et d'être inhalé pour l'utilisation. Le concept du modèle repose sur ces observations. La figure II.6 et la description donnée ensuite illustrent l'image et adoptée pour développer le modèle.

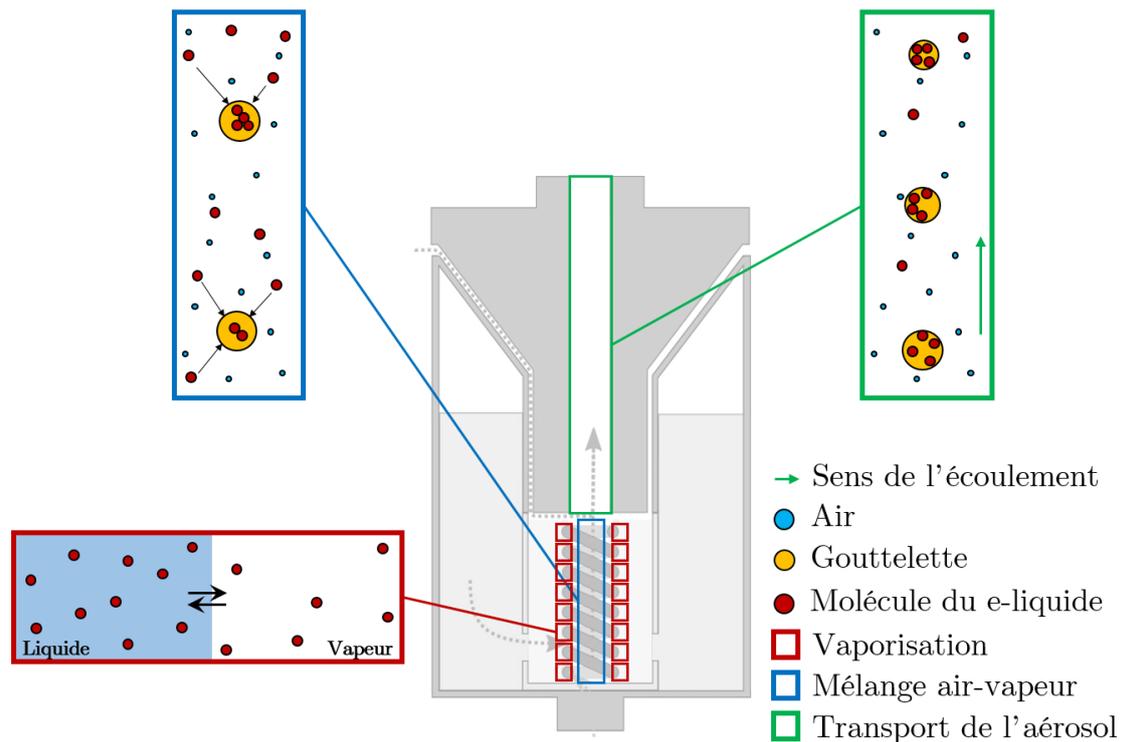


FIGURE II.6 – Schéma conceptuel du fonctionnement d'une cigarette électronique.

Le liquide est chauffé par effet Joule. Dans une zone proche du fil résistif, dans de bonnes conditions d'utilisation, se crée une fine zone où le liquide et la vapeur générée sont en équilibre thermodynamique. Les transferts de matière sont supposés négligeable. Cette notion traduit le fait qu'autour de l'interface, les deux phases échangent des molécules de manière équilibrée tout en restant à une température d'équilibre. Dans un système fermé comme dans un ballon dédié à l'ébulliométrie, cette température resterait constante dans le temps. Dans un système ouvert, la vapeur s'échappe et la notion de température d'équilibre évolue avec la composition de la phase liquide. C'est ainsi que dans un processus de distillation d'un mélange, la température d'équilibre augmente au fur et à mesure que les espèces volatiles s'échappent. La cigarette électronique est également un système ouvert et la température évolue donc au fur et à mesure que les espèces chimiques changent d'état.

La vapeur nouvellement formée est instantanément mélangée avec le flux d'air induit par l'inhalation. Il est donc possible de considérer un flash thermodynamique entre l'air et la vapeur. Cette opération revient à dire qu'un flux de matière est soumis à un changement instantané de température, de pression ou d'enthalpie par exemple. Le flash satisfait à la fois la notion d'équilibre thermodynamique mais aussi de conservation de la matière. Dans ce cas, la vapeur chaude se mélange à un air à température ambiante. Le flash donne donc une température d'équilibre entre ces deux gaz une fois mélangés. Avec cette température, il donne également

une répartition entre les phases liquide et gazeuse mélangées. En effet, en se refroidissant avec l'air, les molécules présentes dans la vapeur ont, selon leur volatilité, tendance à s'agglomérer et former des petites phases liquides locales, appelées des gouttelettes.

Cet aérosol est maintenant mixte et composé d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. Avant de rejoindre les voies respiratoires de l'utilisateur, il passe encore par un conduit, souvent métallique (en inox par exemple). Ce conduit est initialement à température ambiante. Il engendre un mouvement dit de thermophorèse avec l'aérosol chaud. Ainsi, les molécules auront tendance à s'y déposer. Bien qu'une grande partie de la vapeur générée soit inhalée par l'utilisateur, une autre partie peut rester dans le dispositif lui-même.

La vapeur générée est refroidie quasiment instantanément avec l'air. Dans cette conception, il apparaît donc peu probable que les mécanismes de dégradation chimique des molécules s'opèrent en phase gazeuse.

Cette conception vulgarisée permet de se représenter les phénomènes intervenant dans une cigarette électronique. Pour aller plus loin, certaines notions de thermodynamique sont nécessaires.

II.2.2 Notions essentielles de thermodynamique

La thermodynamique est une discipline qui se concentre sur l'étude des comportements thermiques des corps, ainsi que des changements d'états de la matière. La température (notée T , en K), la pression (notée P , en Pa), le volume (en m^3) et la quantité molaire (notée n , en mol) d'un système sont appelés des variables d'état. Elles permettent de décrire l'état physique d'un système. L'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs (notée G , en J) est la fonction d'état nécessaire pour décrire le comportement thermodynamique d'un système. À partir d'elle, toutes les autres grandeurs thermodynamiques sont définies. Ainsi,

- l'enthalpie (notée H , en J) se définit par :

$$H_i = G_i - T \cdot \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II.5})$$

- l'entropie (notée S , en $J.K^{-1}$) exprime la variation de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la température à une pression donnée et se calcule par :

$$S_i = - \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II.6})$$

- le volume molaire (noté V , en $m^3.mol^{-1}$) caractérise la variation de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la pression à une température donnée par :

$$V_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_T \quad (\text{II.7})$$

- l'énergie interne (notée U , en J) caractérise l'énergie totale d'un système dans un état donné par :

$$U_i = H_i - P.V_i \quad (\text{II.8})$$

- le potentiel chimique d'une espèce (noté μ_i , en J.mol^{-1}) correspond à la variation d'énergie libre de Gibbs liée à la variation des quantités molaires de chaque espèce chimique (n_i) par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (\text{II.9})$$

D'après le premier principe de la thermodynamique, toute variation de l'énergie interne d'un système se traduira par un échange de chaleur ou de travail avec le milieu extérieur. Ces notions interviennent dans les équations bilans d'un système qui chauffe et subit un changement d'état ou d'un système qui réagit chimiquement.

II.2.3 Thermodynamique des équilibres liquide-vapeur

Lorsqu'un système est en équilibre liquide-vapeur, la variation de son énergie libre de Gibbs est nulle. Ainsi la différentielle de l'énergie libre exprimée par :

$$dG_i = V_i.dP - S_i.dT \quad (\text{II.10})$$

est nulle. Lorsque ce changement d'état se produit à pression atmosphérique (transformation isochore), cette relation conduit à avoir une variation de température nulle et ainsi à avoir un système en équilibre à une température dite d'ébullition pour un liquide pur et de bulle pour un mélange. Cela conduit également à avoir l'égalité des potentiels chimiques pour chaque espèce chimique :

$$(\mu_l)_i = (\mu_v)_i \quad (\text{II.11})$$

où les indices l et v correspondent aux phases liquide et vapeur. Le problème des équilibres liquide-vapeur est en réalité un problème de minimisation de l'énergie libre de Gibbs. La figure II.7 schématise la notion d'équilibre entre ces deux phases.

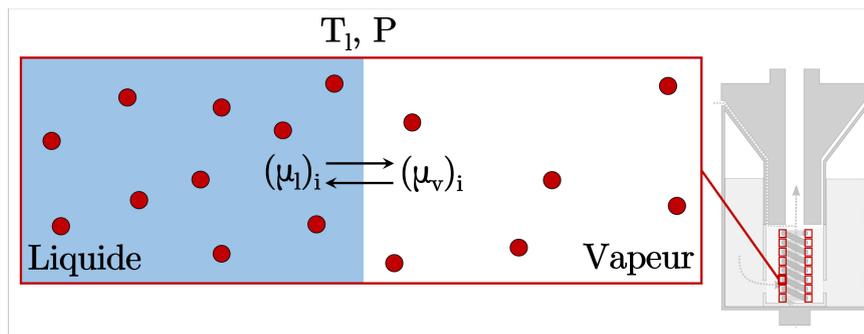


FIGURE II.7 – Schématisation d'un équilibre liquide-vapeur.

Pour cela, chaque relation de Gibbs-Duhem (eq II.10) peut être réécrite comme une forme intégrale par :

$$\mu_i(T, P) - \mu_i(T^0, P^0) = - \int_{T^0}^T S_i \cdot dT + \int_{P^0}^P V_i^l \cdot dP \quad (\text{II.12})$$

où l'exposant ⁰ caractérise un état de référence. Dans un cas idéal, cette relation est vérifiée pour chaque espèce. Cependant, les molécules interagissent et des affinités peuvent se créer. Afin de traiter la non-idéalité des molécules, Lewis a introduit le concept de fugacité d'une molécule (f_i) au début du XX^e siècle [19–21]. Ainsi la relation II.12 est corrigée par un terme d'excès :

$$\mu_i(T, P) - \mu_i(T^0, P^0) = - \int_{T^0}^T S_i \cdot dT + \int_{P^0}^P V_i \cdot dP + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (\text{II.13})$$

avec R la constante des gaz parfait. Les termes f_i et f_i^0 sont donc la fugacité du composé i dans les conditions testées et dans celles de référence. Les deux intégrales peuvent se calculer par une équation d'état. La détermination des conditions d'équilibre liquide-vapeur revient à traiter la notion de non-idéalité par la fugacité d'une molécule.

II.2.4 Détermination des conditions d'équilibre liquide-vapeur

Pour résoudre ce type de problèmes, il existe deux approches : une approche résiduelle et une approche par excès.

Dans le premier cas, ce sont des équations d'états qui sont utilisées. Elles relient les variables d'états d'un système (P, V, T, n) comme l'équation de Peng-Robinson [22]. Ces équations sont très utilisées pour des systèmes binaires. Cependant, pour des systèmes multi-constituants, elles se déterminent avec une loi de mélanges. Ces lois utilisent des paramètres d'interaction déterminés à partir de valeurs expérimentales. En l'absence de littérature sur les équilibres liquide-vapeur de mélanges, elles sont donc moins adaptées.

Dans le deuxième cas, ce sont des modèles à coefficient d'activité qui sont employés. Pour cela, Lewis a également introduit le concept d'activité (a_i) comme le rapport de la fugacité d'un

composé dans un état et de sa fugacité dans son état de référence :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{II.14})$$

L'approche par excès consiste à exprimer l'activité par :

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (\text{II.15})$$

où le coefficient γ_i est appelé coefficient d'activité. Cette approche est privilégiée car elle permet de déployer des modèles totalement prédictifs. L'hypothèse d'une phase gazeuse idéale est alors prise en compte et se traduit par la relation de Raoult étendue pour les mélanges réels dans laquelle les fractions molaires gazeuses (y_i) sont liées à celles liquides (x_i) de la manière suivante :

$$y_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot \frac{P_i^{sat}(T)}{P^0} \quad (\text{II.16})$$

où P_i^{sat} est la pression de saturation du composé i à la température T et P^0 la pression ambiante. La température de bulle (notée T^b , en K) ainsi que la composition de la phase gazeuse sont obtenues en résolvant la somme des fractions en phase gazeuse :

$$\sum_{i=1}^n y_i - 1 = 0 \quad (\text{II.17})$$

Habituellement, les résultats sont illustrés sous la forme d'un diagramme de phases sur lequel les compositions des phases liquide et gazeuse sont superposées en abscisse et la température rapportée en ordonnée. Ainsi, avec la température et la composition de la phase liquide, la courbe de bulle est construite et avec la température et la composition gazeuse, la courbe de rosée est tracée.

II.2.5 Modèle thermodynamique

En utilisant une approche par excès, il existe deux grandes familles de modèles thermodynamiques : les modèles semi-prédictifs et les modèles prédictifs. Les modèles semi-empiriques nécessitent des points expérimentaux afin de déterminer des coefficients d'interactions binaires qui minimiseront les écarts entre les températures mesurées et estimées. Cela implique qu'ils sont probablement plus précis que les modèles purement prédictifs puisqu'ils sont ajustés grâce aux points expérimentaux. Cependant, rien n'assure que les coefficients d'interactions binaires permettent une évaluation correcte d'un système multi-constituants. De plus, lorsqu'aucune mesure n'est présente dans la littérature, ce type de modèles est difficilement utilisable. Une estimation des coefficients d'interactions binaires peut être faite à partir d'un modèle prédictif.

Le tableau II.10 liste les articles traitant des équilibres liquide-vapeur (noté VLE) des sys-

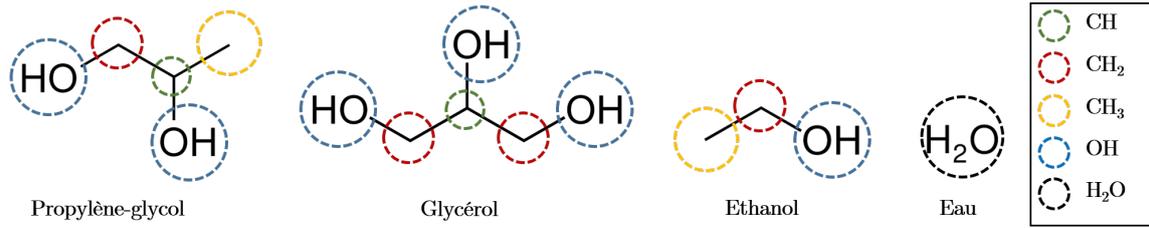
tèmes et sous-systèmes issus du système quaternaire {PG-VG-EtOH-H₂O}.

TABLEAU II.10 – Liste des articles relatifs aux équilibres liquide-vapeur des systèmes formés par le PG, la VG, l'EtOH et l'H₂O ainsi que le type de données rapportées

Système binaire	Température	Composition gazeuse	Coefficient d'activité
{EtOH-H ₂ O}	[23–28]	[23–28]	[23–26, 28]
{EtOH-PG}	[29]	[29]	-
{EtOH-VG}	[30]	-	-
{H ₂ O-PG}	[31]	[31]	-
{H ₂ O-VG}	[30, 32, 33]	[32, 33]	[32, 33]
{PG-VG}	[34, 35]	-	-
Système ternaire	Température	Composition gazeuse	Coefficient d'activité
{EtOH-H ₂ O-VG}	[36–38]	-	-
{PG-VG H ₂ O}	[35]	-	-
{EtOH-H ₂ O-PG}	-	-	-
{PG-VG-EtOH}	-	-	-
Système quaternaire	Température	Composition gazeuse	Coefficient d'activité
{PG-VG-EtOH-H ₂ O}	-	-	-

Les températures des six systèmes binaires formés par le PG, la VG, l'EtOH et l'H₂O sont les seules données expérimentales complètes. Celles des systèmes ternaires sont incomplètes et pour le système quaternaire elles sont absentes. Des tests ont été conduits avec les modèles semi-prédictifs de Wilson[39], UNIQUAC (UNIversal QUasi-chemical Activity Coefficient) [40] et NRTL (Non-Random Two Liquids) [41]. Puisque ce sont des modèles dont les coefficients d'interactions binaires sont déterminés à partir des points expérimentaux, les VLE des systèmes binaires sont plus précis qu'en utilisant un modèle prédictif. Cependant leur extension aux systèmes multi-constituants se montre moins fiable. De plus, la construction d'un modèle formé par ces quatre molécules et d'une cinquième, comme la nicotine, conduira probablement au moins à un système binaire dont les données expérimentales sont inexistantes. L'utilisation d'un modèle semi-prédictif est alors compromise à moins d'évaluer ces coefficients en se basant sur les estimations d'un modèle purement prédictif.

Un modèle prédictif est privilégié. Le choix du modèle se porte sur UNIFAC (UNIversal Functional Activity Coefficient) [42]. C'est un modèle de contribution de groupes développé en 1975 par Fredenslund, Jones et Prausnitz [42]. Le concept du modèle est de définir une molécule comme l'association de groupements fonctionnels. Le figure II.8 illustre ce concept et présente les décompositions du PG, de la VG, de l'EtOH et de l'H₂O.


 FIGURE II.8 – Décomposition UNIFAC du PG, VG, l'EtOH et l'H₂O.

Ces molécules font apparaître cinq groupements fonctionnels : CH, CH₂, CH₃, OH et H₂O. La base de données du modèle UNIFAC compte plus d'une centaine de groupes. Les surfaces Q_k et les volumes R_k des groupes, sont utilisés pour caractériser les interactions entre les différents groupes. La base de données est encore incomplète mais les coefficients de ces cinq groupes sont connus.

II.2.6 Formulation du modèle UNIFAC

Les symboles utilisés pour décrire le modèle UNIFAC sont propres à son écriture et sont indépendants des autres symboles du reste du manuscrit et décrit dans la nomenclature. UNIFAC sépare les coefficients d'activité en deux parties, l'une combinatoire et l'autre résiduelle par :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{II.18})$$

La partie combinatoire s'exprime grâce à la relation suivante :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j \quad (\text{II.19})$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} l_i = (r_i - q_i) \cdot \frac{z}{2} - (r_i - 1) \\ \Phi_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_j x_j \cdot r_j} ; \theta_i = \frac{x_i \cdot q_i}{\sum_j x_j \cdot q_j} \\ r_i = \sum_j v_j^{(i)} \cdot R_j ; q_i = \sum_j v_j^{(i)} \cdot Q_j \\ z = 10; \end{array} \right. \quad (\text{II.20})$$

La partie résiduelle se calcule par :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \cdot \left[\ln(\Gamma_k) - \ln(\Gamma_k^{(i)}) \right] \quad (\text{II.21})$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \sum_m \Theta_m \cdot \Psi_{mk} - \sum_m \frac{\Theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right] \\ \Theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n} \\ \Psi_{mn} = \exp \left(\frac{-a_{mn}}{R \cdot T} \right) \\ X_m = \frac{\sum_j \mu_m^j \cdot x_j}{\sum_j \sum_n \mu_{nj}^j \cdot x_j} \end{array} \right. \quad (\text{II.22})$$

II.2.7 Validation du choix du modèle

Afin d'établir un diagramme d'équilibre liquide-vapeur, les températures de bulle et de rosée sont nécessaires. Expérimentalement, la température de bulle est plus facile à obtenir. Elle peut se mesurer par ébulliométrie. La température de rosée se détermine en mesurant la composition de la phase gazeuse et est donc plus complexe à mettre en œuvre. La littérature sur les équilibres liquide-vapeur est donc plus complète sur les mesures de températures de bulles.

À l'image des méthodes d'étalonnages, il est possible d'évaluer la fidélité des prédictions d'un modèle avec les données connues de la littérature. Le modèle UNIFAC est donc d'abord appliqué sur chacun des binaires. Pour cela, les diagrammes de phase sont établis en calculant les températures de bulles et de rosées (notée T^r , en K) obtenues à pression atmosphérique pour des concentrations liquides allant de 0 à 1 par pas de 0,001. Elles sont présentées sur la figure II.9. Les mesures issues de la littérature sont superposées afin de comparer visuellement les mesures et les prédictions.

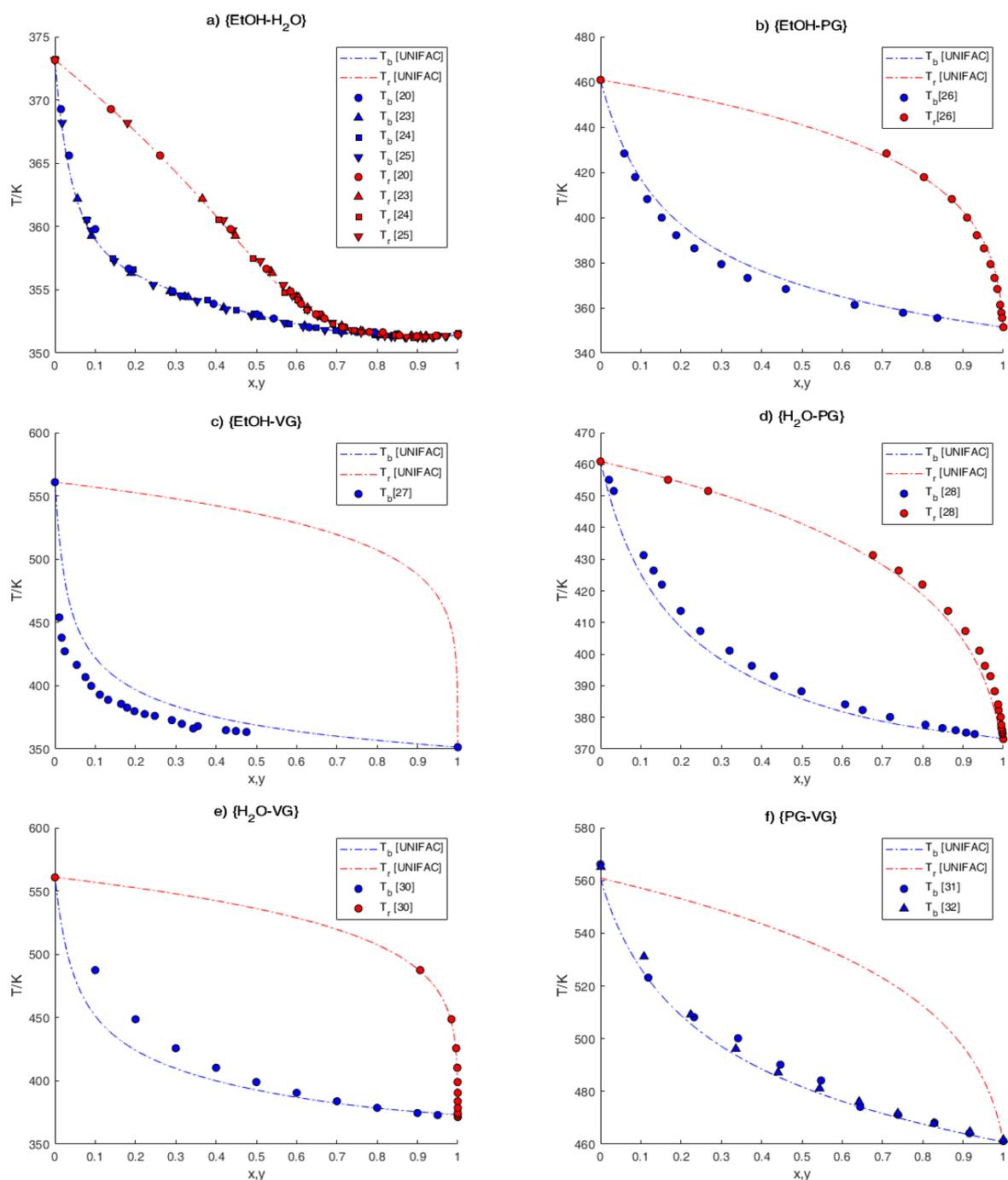


FIGURE II.9 – Diagrammes de phase liquide-vapeur des systèmes binaires : a) {EtOH-H₂O}, b) {EtOH-PG}, c) {EtOH-VG} d) {H₂O-PG}, e) {H₂O-VG} et f) {PG-VG} déterminés à P⁰.

La figure II.10 présente les températures calculées en fonction des températures mesurées pour les deux systèmes ternaires {EtOH-H₂O-VG} et {PG-VG-H₂O} dont des données sont présentes dans la littérature. L'axe "x=y" est représenté afin de faciliter l'observation des résultats. La fiabilité des prédictions se traduit par la proximité des points à cet axe.

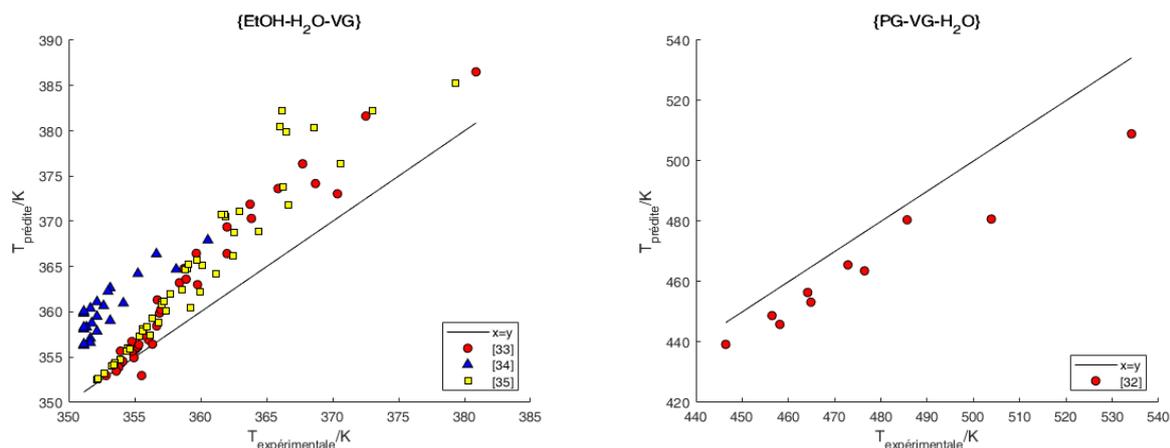


FIGURE II.10 – Représentation des températures prédites en fonctions de celles mesurées des systèmes ternaires : a) {EtOH-H₂O-VG}, b) {PG-VG-H₂O} déterminés à P⁰.

Les diagrammes de phase (figure II.9) montrent que les températures de rosées (courbe haute rouge) prédites par le modèle UNIFAC concordent relativement bien avec les mesures expérimentales. Cependant, la détermination des températures de bulles (courbe basse bleue) présente des écarts significatifs pour les binaires {EtOH-VG} et {H₂O-VG}. Ils sont moins importants pour les binaires {EtOH-PG} et {H₂O-PG}. Enfin, les écarts de températures de bulles du mélange {PG-VG} prédites avec le modèle UNIFAC sont faibles. Le mélange azéotropique {EtOH-H₂O}, largement étudié dans la littérature [23–28], semble fidèlement prédit par UNIFAC.

Afin d'évaluer les écarts pour une grandeur X entre les valeurs mesurées et celles calculées (X_i^c), les écarts quadratiques moyens ($RMSD_X$) sont calculés par :

$$RMSD_X = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [X_i - X_i^c]^2} \quad (\text{II.23})$$

Les RMSD des températures et des compositions de la phase gazeuse sont présentés dans le tableau II.11.

TABLEAU II.11 – RMSD en température et en composition de la phase vapeur pour les six systèmes binaires et les deux systèmes ternaires entre les N points expérimentaux disponibles et les données prédites par le modèle UNIFAC.

Système binaire	N	RMSD _T	RMSD _y	Système binaire	N	RMSD _T	RMSD _y
{EtOH-H ₂ O}	132	0,17	0,007	{H ₂ O-PG}	38	11,01	0,084
{EtOH-PG}	24	2,39	0,008	{H ₂ O-VG}	20	33,39	0,029
{EtOH-VG}	20	22,12	-	{PG-VG}	18	4,03	-
Système ternaire	N	RMSD _T	RMSD _y	Système ternaire	N	RMSD _T	RMSD _y
{EtOH-H ₂ O-VG}	111	31,29	0,544	{PG-VG-H ₂ O}	10	21,61	-

En utilisant UNIFAC, le RMSD en température du système ternaire {EtOH-H₂O-VG} est proche de ceux obtenus pour les systèmes binaires {EtOH-VG} et {H₂O-VG}. Pour le système {PG-VG-H₂O}, le RMSD en température se situe entre ceux obtenus pour les systèmes binaires {H₂O-PG} et {H₂O-VG}.

Le modèle UNIFAC prédit relativement bien les équilibres liquide-vapeur des systèmes formés par le PG, la VG, l'EtOH et l'H₂O. Les températures de rosée sont, au regard de la littérature, fidèlement déterminées alors que les températures de bulles le sont moins notamment lorsqu'il s'agit de systèmes avec la VG. De par sa construction, il permet d'intégrer aisément de nouvelles molécules. Dès lors, il est envisageable d'inclure la nicotine dans les équilibres liquide-vapeur présents dans une cigarette électronique.

II.3 Discussions

La section précédente décrivait les outils essentiels à l'étude du changement de phase dans une cigarette électronique. Ses outils vont permettre de caractériser comment l'énergie fournie est utilisée pour vaporiser un e-liquide composé de PG, VG, EtOH et H₂O. Pour aller plus loin, il est possible d'inclure la nicotine ou de discuter des principales réactions de dégradations. Ces outils, secondaires, pourraient être négligés au regard des très faibles quantités de nicotine ou de molécules issues des dégradations mesurées dans les émissions. Néanmoins, leurs discussions apporte des détails qui peuvent être intéressants et induire des conclusions sur le risque des émissions de cigarette électronique. Elles ne seront pas prises en compte dans les équilibres liquide-vapeur.

II.3.1 Ajout de la nicotine

La nicotine est un alcaloïde possédant un cycle pyridine dont les équilibres liquide-vapeur sont très peu étudiés. Dans les systèmes considérés, il n'y a qu'une publication qui intègre la nicotine [35]. Le système {PG-VG-nico} a été étudié en gardant une fraction molaire de nicotine constante à 3 %. Cinq mesures ont été réalisées sur différents échantillons :

- un échantillon contenant du PG constituant ainsi un sous-système binaire {PG-nico}
- trois échantillons contenant du PG et de la VG formant un système ternaire {PG-VG-nico}
- un échantillon contenant de la VG constituant un autre sous-système binaire {VG-nico}

Cela signifie qu'il est impossible avec un seul point de déterminer les coefficients d'interactions d'un modèle semi-prédictif des systèmes binaires intégrant la nicotine. Cependant, dans l'utilisation du modèle UNIFAC, seule la décomposition en groupe UNIFAC de la nicotine ainsi que sa pression de saturation sont nécessaires. Deux groupements arbitraires sont proposés à partir des groupes disponibles dans la base de données UNIFAC et illustrés sur la figure II.11 : le

premier décompose le cycle pyridine de la molécule en trois sous-groupements et le deuxième prend en compte le groupement pyridine défini dans UNIFAC.

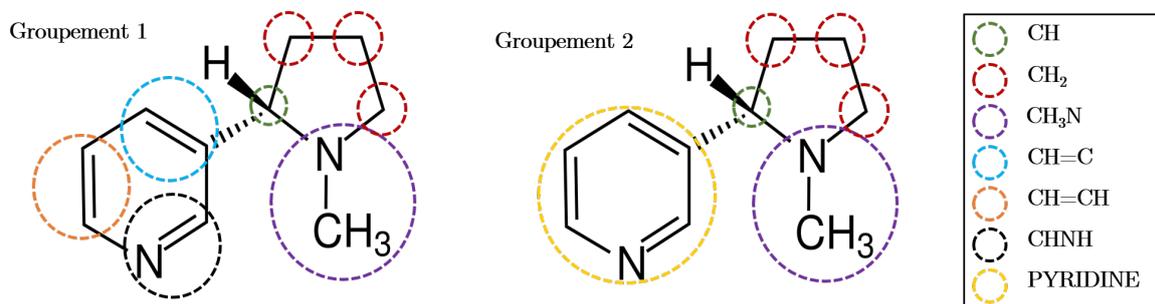


FIGURE II.11 – Décompositions UNIFAC arbitraire de la nicotine.

La pression de vapeur saturante est ensuite nécessaire pour déterminer les VLE. Elle est déterminée par interpolation des mesures de Young et Nelson [43], Emel'yanenko *et al.* [44] et Siitsman *et al.* [45] en suivant la formulation :

$$P^{sat} = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 + E.T^4 \quad (\text{II.24})$$

Les paramètres A, B, C, D et E sont listés dans le tableau II.12 ainsi que le paramètre de régression R^2 .

TABLEAU II.12 – Liste des paramètres déterminés de l'équation II.24.

A	B	C	D	E	R^2
19,841	-2 809,3	0	0	-781 597	0,9998

Les résultats obtenus en utilisant les deux groupements sont illustrés sur la figure II.12. Les températures de bulles calculées sont exposées en fonction des températures mesurées. Ainsi, plus les points sont proches de la droite "y=x", plus il y a concordance entre les données calculées et celles mesurées.

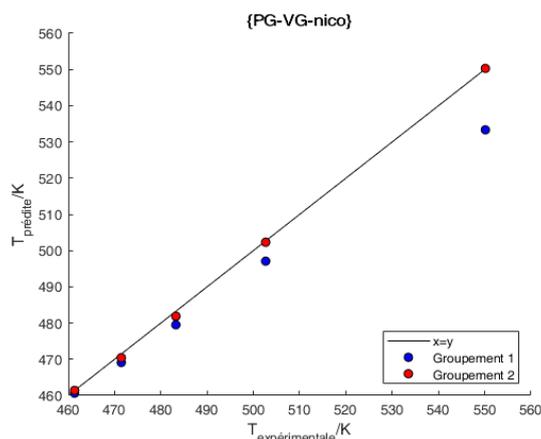


FIGURE II.12 – Représentation des écarts en température du système ternaire {PG-VG-nico} déterminé à P^0 .

Pour les basses températures, correspondantes aux hautes fractions molaires de PG, les deux groupements donnent des résultats assez proches même si le groupement 2 présente des températures prédites plus proches de celles expérimentales. Cependant, à hautes températures, les écarts se creusent et les températures calculées avec le groupement 1 sont visiblement plus éloignées de la droite ' $y=x$ ' que celles données par le groupement 2. L'écart quadratique moyen est de 8,17 K pour le groupement 1 et 0,8 K pour le groupement 2. Par conséquent, le groupement 2 est plus approprié, sur la base de ces cinq points de mesures pour modéliser les équilibres liquide-vapeur du système {PG-VG} avec de la nicotine. Néanmoins, en l'absence de mesures avec l' H_2O et l'EtOH, il est difficile d'évaluer la précision du modèle UNIFAC sur les mélanges plus complexes. Les groupements fonctionnels de l'EtOH étant tous présents dans la décomposition du PG, les VLE des systèmes avec l'EtOH et la nicotine sont supposés fidèlement prédits. L' H_2O est un groupement fonctionnel unique et n'est pas présent dans la VG ou le PG. Les données issues de systèmes contenant de l' H_2O et la nicotine sont donc moins fiables.

En conclusion, il est tout à fait possible, avec le modèle UNIFAC, d'intégrer la nicotine dans la modélisation d'une cigarette électronique. Cependant, le manque de mesures expérimentales rend la fiabilité des résultats incertaine, notamment dans des systèmes contenant de l' H_2O . En l'absence de la nicotine dans la base de données DIPPR[®], il est nécessaire de fournir ses propriétés physiques utiles au modèle développé afin de la compléter.

II.3.2 Comportements des réactions de déshydratation du PG et de la VG

D'après la littérature, il semble que la déshydratation de la VG et du PG sont les réactions majoritaires dans une cigarette électronique. Les schémas réactionnels de dégradation de la VG [46] et du PG [47] sont présentés sur les figures II.13 et II.14. Les molécules bleues résultent de ruptures de liaisons chimiques alors que celles en orange de restructuration (isomérisation).

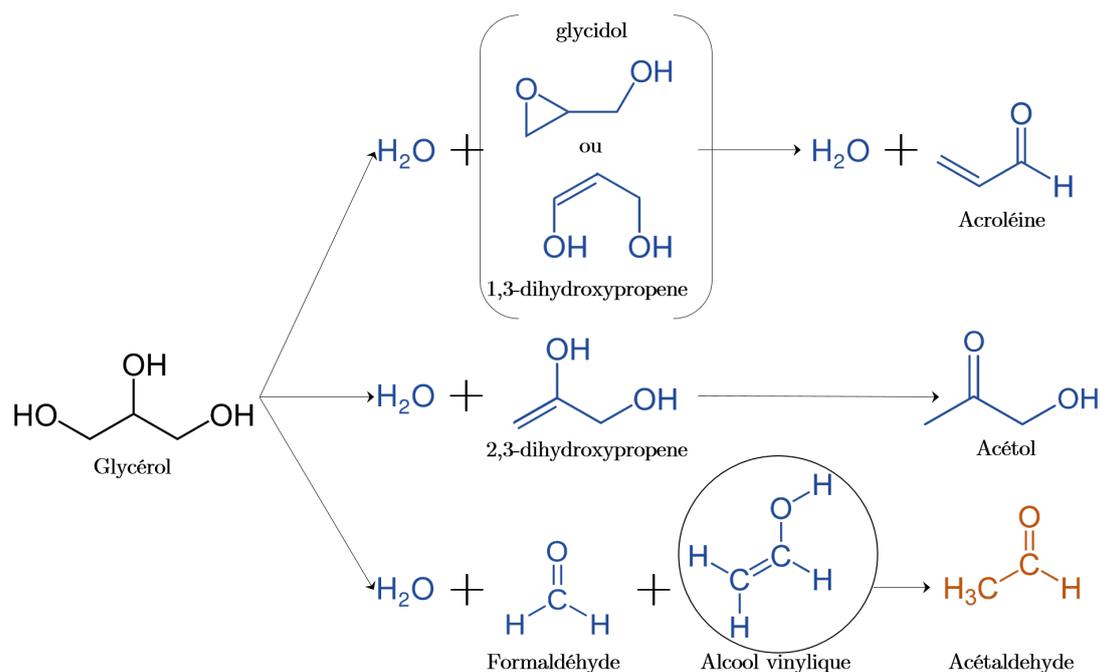


FIGURE II.13 – Schéma réactionnel des principales voies de déshydratation de la VG [46].

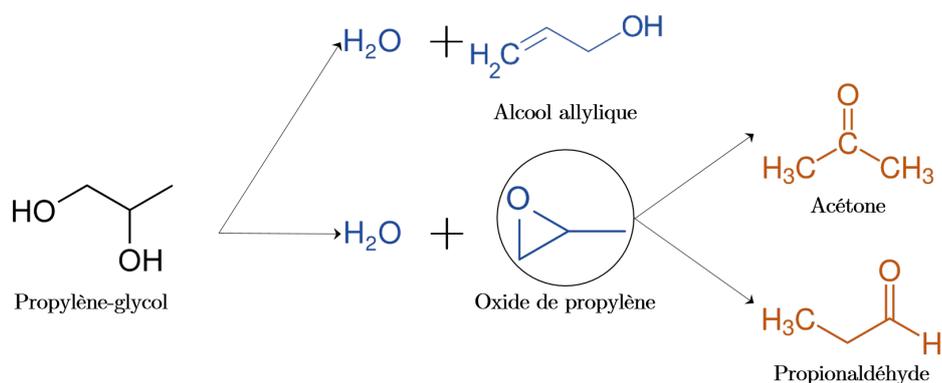


FIGURE II.14 – Schéma réactionnel des principales voies de déshydratation du PG [47].

Il existe une divergence d'opinion dans la littérature concernant l'intermédiaire réactionnel entre la VG et l'acroléine qui, selon certains chercheurs, est le 1,3-dihydroxypropène [46] et pour d'autres le glycidol [48, 49]. Cependant, Jensen *et al.* ont mesuré du glycidol dans les émissions, privilégiant ainsi le glycidol comme l'intermédiaire entre la VG et l'acroléine.

Dans un aérosol produit par une e-cig, c'est avant tout le formaldéhyde qui est détecté et qui représente le produit de dégradation majoritaire. L'acétaldéhyde est ensuite un produit de dégradation important. L'acroléine est, quant à elle, moins quantifiée [50]. Le schéma de la figure II.13 peut apporter un élément de réponse à cela. En effet, l'acroléine et l'acétaldéhyde sont des produits issus de réactions successives alors que le formaldéhyde est formé en pre-

mière réaction.

Le PG présente moins de voies de réactions de déshydratation. Les avis des experts s'accordent autour de ce schéma. Dans les émissions de cigarette électronique, c'est le propionaldéhyde et l'acétone qui semblent être mesurés dans les émissions [50]. Néanmoins, ce ne sont pas des produits de dégradation très analysés dans les émissions contrairement à ceux de la VG. Cela est sûrement dû au fait que la dégradation du PG intervient à des températures supérieures à sa température d'ébullition alors que pour la VG ce n'est pas le cas [51].

Le tableau II.13 synthétise les principales réactions chimiques de déshydratation pour le PG et la VG. Les barrières énergétiques à franchir pour initier chaque réactions chimiques y sont listées (données issues de la littérature présentées). Selon Eyring [52] dans sa théorie de l'état de transition ou du complexe activé, la barrière énergétique correspond à l'énergie libre de la molécule instable formée dans la transition d'un réactif aux produits.

TABLEAU II.13 – Liste des réactions chimiques entrant en jeu lors des déshydratations de la VG et du PG ainsi que leur barrière énergétique $\Delta G_r^\#$.

Réaction	$\Delta G_r^\#$ [kJ.mol ⁻¹]
VG = Glycidol + H ₂ O	297
Glycidol = Acroléine + H ₂ O	125
VG = 2,3-dihydroxypropène + H ₂ O	306
2,3-dihydroxypropène = Acétol	222
VG = Formaldéhyde + Vinyl alcool + H ₂ O	273
Vinyl alcool = Acétaldéhyde	235
PG = Alcool allylique + H ₂ O	381
PG = Propylène oxide + H ₂ O	278
Propylène oxide = Propionaldéhyde	245
Propylène oxide = Acétone	280

Plusieurs observations sont alors mises en évidence :

- Parmi les trois axes de dégradation de la VG, la barrière énergétique la plus basse est celle créant du formaldéhyde, suivi du glycidol et du 2,3-dihydroxypropène. C'est donc la voie de formation du formaldéhyde qui va être naturellement empruntée par la VG pour se dégrader.
- Une remarque identique s'applique pour la déshydratation du PG. La voie de formation du oxyde de propylène possède une barrière énergétique plus faible que celle pour produire de l'alcool allylique. La déshydratation du PG va donc favoriser la production du propionaldéhyde au détriment de l'acétone.

Une discussions des réactions chimiques peut donc être prise en compte même si certaines molécules formées sont inconnues de la base de données DIPPR®. Pour ce faire, il faut déterminer certaines propriétés nécessaires au calcul de l'enthalpie des molécules non référencées.

II.3.3 Détermination des enthalpies standards de formation des molécules non référencées

En sommant les mécanismes de dégradation de la VG et du PG, onze molécules (incluant l'H₂O) sont formées. Exceptées, le 2,3-dihydroxypropène et l'alcool vinylique, elles sont toutes enregistrées dans la base de données DIPPR®. Si elles sont absentes, c'est avant tout qu'elles sont très peu documentées dans la littérature. Pour tenir compte des réactions de ces molécules, une solution réside dans les méthodes de contributions de groupes. À l'image du modèle UNIFAC pour les équilibres VLE, les modèles de contributions de groupes peuvent apporter une estimation de propriétés. La méthode de Joback développée en 1987 en est un exemple [53]. Pour le calcul des enthalpies standards de formation, une contribution à un niveau est utilisée. Ce concept considère des groupements simples et isolés. D'autres modèles considèrent une contribution à trois niveaux où chaque niveau supérieur tient compte de la position du groupement dans la molécule. Dans les produits de dégradation considérés, les molécules sont assez courtes (peu d'atomes) et une évaluation de Joback à un niveau peut donner une première estimation. L'enthalpie standard de formation est alors calculée par :

$$\Delta H_f^0 = 68,29 + \sum_{k=1}^{ng} n_k \cdot H_{f,k}^0 \quad (\text{II.25})$$

où $H_{f,k}^0$ est la contribution enthalpique du groupe k , n_k son nombre d'occurrences dans la molécule et ng le nombre de groupes. La figure II.15 présente les décompositions en groupes selon Joback du PG, de la VG, de l'EtOH de l'H₂O, de la nicotine et des onze produits de dégradation.

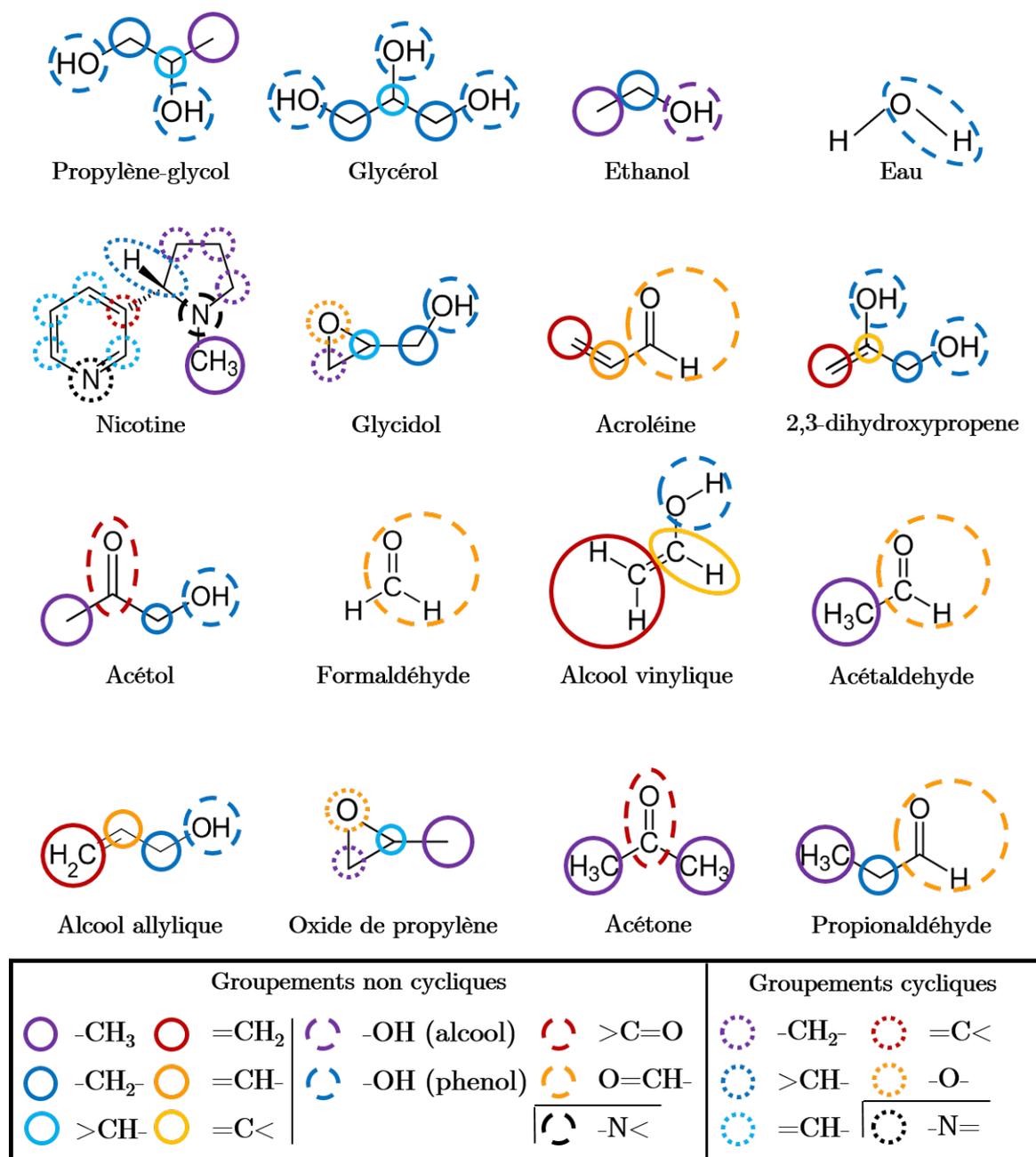


FIGURE II.15 – Décomposition en groupe du PG, de la VG, de l'EtOH de l'H₂O, de la nicotine et des 11 produits issus de la déshydratation de la VG et du PG.

La décomposition de Joback utilise des fonctions plus élémentaires réduisant ainsi le nombre de groupes disponibles. Par exemple, le groupe UNIFAC [CH₂=CH] est divisé en un groupe [=CH₂] et un groupe [=CH]. En utilisant la méthode de Joback, l'H₂O et le formaldéhyde n'ont pas de décomposition avec les groupements définis. Afin d'évaluer la fidélité de cette méthode, ces deux molécules ne sont pas prises en compte dans la suite. Le tableau II.14 liste : les enthalpies de formation calculées, celles dans la littérature ou DIPPR[®] puis les écarts relatifs (ER)

entre ces deux valeurs. Les écarts relatifs d'une grandeur X sont calculés par :

$$ER = \frac{X^c - X}{X^c} \quad (\text{II.26})$$

TABLEAU II.14 – Liste des enthalpies standards de formation à 298,15 K issues de la base de données DIPPR® ($\Delta_f H^0$), calculées par la méthode de Joback ($\Delta_f H_c^0$) ainsi que les écarts relatifs (ER) entre ces deux valeurs.

Molécule	$\Delta_f H^0$ [kJ.mol ⁻¹]	$\Delta_f H_c^0$ [kJ.mol ⁻¹]	ER [%]
PG	-500	-415	-20
VG	-670	-567	-18
EtOH	-277	-237	-17
Nicotine	-	154	-
Glycidol	-298	-295	6
Acroléine	-112	-65	-71
2,3-dihydroxypropene	-	-294	-
Acétol	-414	-370	-4
Alcool vinylique	-	-111	-
Acétaldéhyde	-171	-170	0
Alcool allylique	-171	-132	-30
Oxyde de propylène	-123	-143	25
Acétone	-248	-218	-14
Propionaldéhyde	-215	-191	-13

Globalement, le modèle de Joback semble sous-estimer les enthalpies standards de formation. La confrontation entre les mesures calculées et issues de la littérature montre que les écarts relatifs vont de -30 % à 25 % sauf pour l'acroléine qui dépasse les 71 % en valeur absolue. Cela suggère que l'enthalpie standard de formation de l'acroléine dans la base de données peut-être erronée. Dans la littérature, l'enthalpie de formation de l'acroléine est de -69 kJ.mol⁻¹ [54]. Cette valeur semble plus cohérente avec la valeur estimée réduisant ainsi l'écart relatif à -6 %. En tenant compte de ce changement pour l'acroléine, l'écart moyen des onze valeurs absolues des ER déterminés se trouve alors à 10%. Cette écart moyen est utilisé pour calculer une incertitude applicable aux valeurs inconnues. Pour la nicotine, le 2,3-dihydroxypropene et l'alcool vinylique, les enthalpies de formation et leurs incertitudes sont donc respectivement de (154 ± 15 kJ.mol⁻¹), (-294 ± 29 kJ.mol⁻¹) et (-111 ± 11 kJ.mol⁻¹).

II.3.4 Détermination des propriétés nécessaires au calcul de l'enthalpie

Considérer de nouvelles molécules dans les phénomènes physiques présents dans une cigarette électronique amène une dernière question déjà soulevée avec les enthalpies standards de formation : certaines des molécules et leurs propriétés sont inconnues de la base de données DIPPR®. Afin d'intégrer ces molécules dans un processus de changement de phase liquide-

vapeur, des propriétés doivent être connues. C'est notamment le cas pour la nicotine, qui est présente initialement dans un e-liquide et qui va être chauffée.

Dans le développement du modèle d'une cigarette électronique, le bilan énergétique va nécessiter les expressions des enthalpies liquide et gazeuse. L'enthalpie gazeuse se calcule par :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_v(T, P, y) = H^*(T, y) + (H - H^*)_{(T, P, y)} \\ H_i^*(T, y) = \int_{T_0}^T Cp_i^* dT \\ (H - H^*)_{(T, P, y)} = \int_0^P \left[V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, y} \right] dP \end{array} \right. \quad (\text{II.27})$$

avec Cp_i^* , la chaleur spécifique d'un gaz parfait, V , le volume molaire gazeux. En utilisant l'approche hétérogène décrite dans le modèle UNIFAC, l'enthalpie liquide se détermine par :

$$\left\{ \begin{array}{l} h_l(T, P, x) = \sum_i (h_l^0)_i(T, P) + h^E(T, P, x) \\ h^E(T, P, x) = -R \cdot T^2 \cdot \sum_i x_i \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_i(T, P, x)}{\partial T} \right)_{(P, x)} \\ (h_l^0)_i(T, P) = h_i^*(T) + \left[h_i^{0,v}(T, P_i^{sat}) - h_i^*(T) \right] - \Delta H_i^v + \left[(v_l^0)_i - T \cdot \left(\frac{\partial (v_l^0)_i}{\partial T} \right)_P \right] \cdot (P - P_i^{sat}) \end{array} \right. \quad (\text{II.28})$$

avec P_i^{sat} , la pression de vapeur saturante, ΔH_i^v , l'enthalpie de vaporisation, $(v_l^0)_i$, le volume molaire liquide du composé i . L'évaluation des enthalpies liquide et gazeuse nécessite donc :

- une corrélation de l'enthalpie de vaporisation,
- une corrélation de la chaleur spécifique d'un gaz,
- une corrélation de la pression de vapeur saturante,
- une corrélation du volume molaire liquide,
- une loi d'état pour déterminer $(v_l^0)_i$ et $(H - H^*)$.

Ces informations sur les molécules non référencées dans la base de données DIPPR sont nécessaires et doivent être complétées. Selon les propriétés des molécules, des corrélations existent dans la littérature. Beaucoup d'entre elles fonctionnent avec des constantes déterminées à partir de points expérimentaux. En l'absence de littérature sur ces molécules et de mesures, ces expressions sont inutilisables. D'autres corrélations sont plus théoriques et basées sur les conditions au point critique et peuvent être plus adaptées. La méthode de Joback utilisée précédemment pour déterminer l'enthalpie standard de formation permet de calculer ces conditions. Le point critique d'un corps pur est une association de conditions {température (notée T^c , en K), pression (notée P^c , en MPa) et volume molaire (noté V^c , en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)} à partir desquelles

l'interface entre les phases liquide et vapeur n'est plus distinguée. Elles sont déterminées par :

$$\begin{cases} P_c^c = \left[0,113 + 0,0032.N^a - \sum_{k=1}^{ng} P_k^c \right]^{-2} \\ T_c^c = T^b \cdot \left[0,584 + 0,965 \cdot \sum_{k=1}^{ng} T_k^c - \left(\sum_{k=1}^{ng} T_k^c \right)^2 \right]^{-1} \\ V_c^c = 17,5 + \sum_{k=1}^{ng} V_k^c \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

avec, N_a , le nombre d'atomes dans la molécule en incluant l'hydrogène. Afin de déterminer des erreurs sur les calculs des conditions critiques, les prédictions sont confrontées avec les valeurs issues de la base de données DIPPR. Les résultats sont présentés dans le tableau II.15.

TABLEAU II.15 – Températures (T^c), pressions (P^c) et volumes critiques (V^c) issus de la base de données DIPPR, calculés avec le modèle de Joback (T_c^c , P_c^c et V_c^c) et les erreurs relatives.

	Conditions critiques								
	Température [K]			Pression [MPa]			Volume [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]		
	T^c	T_c^c	ER	P^c	P_c^c	ER	V^c	V_c^c	ER
PG	626	614	2%	6,10	5,87	4%	239	235	1%
VG	850	703	17%	7,50	6,69	10%	264	255	4%
EtOH	514	499	3%	6,14	5,83	5%	168	167	1%
Glycidol	630	569	10%	5,95	6,21	-4%	216	204	6%
Acroléine	506	490	3%	5,00	5,24	-5%	197	202	-2%
Acétol	596	589	1%	5,74	5,55	3%	228	229	0%
Acétaldéhyde	466	465	0%	5,57	5,68	-2%	154	165	-7%
Alcool allylique	545	522	4%	5,62	5,38	4%	208	204	2%
Oxyde de propylène	482	479	1%	4,92	5,41	-10%	186	185	1%
Acétone	508	500	2%	4,70	4,87	-4%	209	210	0%
Propionaldéhyde	504	489	3%	5,04	4,94	2%	204	221	-8%

Les valeurs de températures, de pressions et de volumes estimées par la méthode de Joback sont proches des valeurs intégrées dans la base de données DIPPR. Pour la température, les erreurs de la VG et du glycidol dépassent les 17%. Les autres valeurs sont inférieures à 10%. Pour la pression critique, l'ER de la VG et de l'oxyde de propylène sont supérieurs à 10% en absolu. Toutes les autres valeurs restent inférieures à 5% en absolu. Enfin, aucune erreur de détermination du volume critique n'est supérieure à 10%. Les valeurs moyennes des erreurs absolues pour la température critique, la pression critique et le volume critique sont respectivement de 4%, 5% et 3%. Ces valeurs montrent que la méthode de Joback est fiable pour la détermination des conditions critiques. Cependant, elle ne semble pas très précise pour la VG ou elle suggère que les valeurs enregistrées dans la base de données sont erronées.

• **Corrélation de l'enthalpie de vaporisation**

L'évolution de l'enthalpie de vaporisation avec la température est déterminée par la corrélation de Watson simplifiée [55] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H^v = A \cdot \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_r^b} \right)^n \\ A = (\Delta H^v)_{T_b} \\ T_r^b = T^b / T^c \\ T_r = T / T^c \\ n = \left(0,00264 \cdot \frac{(\Delta H^v)_{T_b}}{R \cdot T_b} + 0,8794 \right)^{10} \end{array} \right. \quad (\text{II.30})$$

Elle utilise les conditions au point critique ainsi que la température d'ébullition, T^b et l'enthalpie de vaporisation déterminées à la pression atmosphérique, $(\Delta H^v)_{T_b}$. Ces deux propriétés sont calculées par la méthode de Joback par :

$$\left\{ \begin{array}{l} T^b = 198,2 + \sum_{k=1}^{ng} T_k^b \\ (\Delta H^v)_{T_b} = 15,30 + \sum_{k=1}^{ng} (\Delta H_k^v)_{T_b} \end{array} \right. \quad (\text{II.31})$$

TABLEAU II.16 – Températures (T^b) et enthalpies de vaporisation (ΔH^v) issues de la base de données DIPPR, calculées avec le modèle de Joback (T_c^c et ΔH_c^v) et les erreurs relatives.

Composé	Température d'ébullition [K]			Enthalpie de vaporisation [kJ.mol ⁻¹]		
	T ^b	T _c ^b	ER [%]	ΔH ^v	ΔH _c ^v	ER [%]
PG	461	452	2	67	64	4
VG	561	544	3	90	101	-13
EtOH	351	337	4	43	37	14
Glycidol	413	394	5	53	47	11
Acroléine	326	313	4	30	29	3
Acétol	419	414	1	48	50	-2
Acétaldéhyde	294	294	0	26	27	-5
Alcool allylique	370	357	4	46	39	15
Propylène oxide	308	302	2	28	27	3
Acétone	329	322	2	31	29	6
Propionaldéhyde	322	317	2	30	29	3

L'estimation de la température d'ébullition par la méthode de Joback présente uniquement des erreurs inférieures à 6% alors que certaines erreurs de l'enthalpie de vaporisation dépassent les 10% en valeur absolue. Les erreurs relatives de la VG, de l'EtOH, du

glycidol et de l'alcool allylique se situent entre 11% et 15%. Les moyennes des valeurs absolues des ER issues de la détermination de la température d'ébullition et de l'enthalpie de vaporisation sont respectivement de 3% et 7%. La méthode construite par Joback est donc plutôt fiable pour déterminer les températures d'ébullition mais semble l'être moins pour l'enthalpie de vaporisation.

- **Corrélation de la chaleur spécifique d'un gaz parfait**

La chaleur spécifique d'un gaz parfait est estimée entre 273 K et 1 000 K par la méthode de Joback :

$$Cp^* = a + b.T + c.T^2 + d.T^3 \quad (\text{II.32})$$

avec

$$\begin{cases} a = \sum a_i - 37,93 \\ b = \sum b_i + 0,21 \\ c = \sum c_i - 3,91.10^{-4} \\ d = \sum d_i + 2,06.10^{-7} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

- **Corrélation de la pression de saturation**

La pression de vapeur saturante (P^{sat}) peut être calculée à partir de la corrélation de Gomez-Nieto-Thodos pour les corps non polaires [56]. Elle utilise la température et la pression critique ainsi que la température d'ébullition déterminées précédemment.

$$P^{sat} = P^c \cdot \exp \left(\beta \left[\frac{1}{(T_r)^m} - 1 \right] + \gamma [(T_r)^7 - 1] \right) \quad (\text{II.34})$$

avec

$$\begin{cases} \gamma = a.h + b.\beta \\ a = \frac{1 - 1/T_r^b}{(T_r^b)^7 - 1} \\ b = \frac{1 - 1/(T_r^b)^m}{(T_r^b)^7 - 1} \\ \beta = -4,267 - \frac{221,79}{h^{2,5} \cdot \exp(0,0384.h^{2,5})} + \frac{3,8126}{\exp(2272,44/h^3)} \\ m = 0,78425 \cdot \exp(0,089315.h) - \frac{8,5217}{\exp(0,74826.h)} \\ h = T_r^b \cdot \frac{\ln(P^c)}{1 - T_r^b} \\ T_r^b = T^b / T^c \\ T_r = T / T^c \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

- **Corrélation du volume molaire**

Le volume molaire est déterminé par la corrélation de Yen et Woods [57] :

$$V = \frac{V^c}{1 + \sum_{j=1}^4 K_j \cdot (1 - T_r)^{j/3}} \quad (\text{II.36})$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = 17,4425 - 214,578.Z^c + 989,625.(Z^c)^2 - 1522,06.(Z^c)^3 \\ K_2 = -3,28257 - 13,6377.Z^c + 107,4844.(Z^c)^2 - 384,211.(Z^c)^3 \quad (Z^c < 0,26) \\ K_2 = 60,2091 - 402,063.Z^c + 501,0.(Z^c)^2 + 641,0.(Z^c)^3 \quad (Z^c > 0,26) \\ K_3 = 0 \\ K_4 = 0,93 - K_2 \\ T_r = T/T^c \\ Z^c = \frac{P^c \cdot V^c}{R \cdot T^c} \end{array} \right. \quad (\text{II.37})$$

- **Loi d'état**

La loi d'état utilisée est la relation des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{II.38})$$

avec R, la constante des gaz parfaits.

Le tableau II.17 donne les valeurs des propriétés estimées pour la nicotine, le 2,3-dihydroxypropène et l'alcool vinylique et fournit les incertitudes associées.

TABLEAU II.17 – Liste des propriétés calculées pour la nicotine, le 2,3-dihydroxypropène et l'alcool vinylique.

	Nicotine	2,3-dihydroxypropène	Alcool vinylique
T^c [K]	769 ± 32	614 ± 25	499 ± 21
P^c [MPa]	3,54 ± 0,17	6,23 ± 0,30	6,22 ± 0,30
V^c [cm ³ .mol ⁻¹]	504 ± 15	224 ± 7	148 ± 4
T^b [K]	532 ± 14	449 ± 11	334 ± 9
$(\Delta H^v)_{T^b}$ [kJ.mol ⁻¹]	51 ± 4	64 ± 5	36 ± 3
$Cp^*; a$	-96,100	8,061	3,370
$Cp^*; b$	1,174	0,337	0,208
$Cp^*; c$	-8,471.10 ⁻⁴	-2,254.10 ⁻⁴	-1,383.10 ⁻⁴
$Cp^*; d$	2,419.10 ⁻⁷	6,330.10 ⁻⁸	3,980.10 ⁻⁸
$Cp^*(298, 15)$ [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	185 ± 3	90 ± 1	54 ± 1
$\bar{P}_{T_0}^{sat}$ [Pa]	1,8	6,7	19 353,9
$\rho_l(298, 15)$ [kg.m ⁻³]	963,619	956,578	865,046

Grâce à ces corrélations, la nicotine est donc intégrée comme une molécule initialement ajoutée dans les e-liquides. Ces méthodes permettent d'intégrer les molécules issues des déshy-

dratations du PG et de la VG dans la base de données du modèle mais aussi pour des futures molécules non référencées dans la base de données DIPPR.

II.4 Synthèse

La première partie de ce chapitre portait sur la démarche expérimentale. Elle a mis en avant les trois grandes étapes de l'expérimentation qui vont être réalisées. Chacune de ces étapes vise d'une part à caractériser l'influence des paramètres d'un outil de référence (atomiseur, e-liquide ou régime de vapotage) d'autre part à comparer l'utilisation d'autres outils par rapport au système référentiel établi. Cette analyse de sensibilité, a pour but d'apporter des observations, des interprétations et des conclusions sur les phénomènes présents dans une cigarette électronique.

La deuxième partie liste les outils nécessaires à la modélisation de ces phénomènes physiques. Après avoir présenté des notions essentielles de thermodynamique, le modèle thermodynamique utilisé est présenté : il s'agit du modèle UNIFAC. Son approche est basée sur une détermination prédictive des coefficients d'activité d'une molécule qui est séquencée en groupements fonctionnels. UNIFAC est un modèle permettant également de décrire les équilibres liquide-vapeur en tenant compte de molécules non référencées dans la base de données DIPPR ou peu étudiées dans la littérature comme la nicotine. Enfin, les mécanismes de dégradation du PG et de la VG sont décrits, ainsi que la méthode permettant de prendre en compte les réactions de déshydratation considérées. Les méthodes de contributions de groupes comme celle de Joback permettent d'estimer certaines propriétés nécessaires de manière fiable pour les molécules inconnues de la base de données DIPPR mais nécessaires à la modélisation d'une cigarette électronique.

Dans le chapitre suivant, les résultats expérimentaux vont être exposés et discutés. Les températures de bulles déterminées à partir du modèle UNIFAC et les calculs d'enthalpies sont utilisés pour apporter une observation énergétique des résultats expérimentaux et ainsi donner une approche nouvelle et thermodynamique d'une cigarette électronique.

Références bibliographiques

- [1] S. Soulet, M. Duquesne, J. Toutain, C. Pairaud, and H. Lalo. Influence of coil power ranges on the e-liquid consumption in vaping devices. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(9) :1853, 2018.
- [2] S. Soulet, M. Duquesne, J. Toutain, C. Pairaud, and H. Lalo. Experimental method of emission generation calibration based on reference liquids characterization. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(13) :2262, 2019.
- [3] S. Soulet, M. Duquesne, J. Toutain, C. Pairaud, and M. Mercury. Impact of vaping regimen on electronic cigarette efficiency. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(23) :4753, 2019.
- [4] Commission Cigarettes électroniques et e liquides. Xp d90-300-3 - electronic cigarettes and e-liquids - part 3 : requirements and test methods for emissions. *AFNOR*, 2016.
- [5] S. Soulet, C. Pairaud, and H. Lalo. A novel vaping machine dedicated to fully controlling the generation of e-cigarette emissions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10) :1225, 2017.
- [6] Comité ISO/TC 126/SC 3 Vape and vapour products. Iso 20768 - vapour products - routine analytical vaping machine - definitions and standard conditions. *ISO*, 2018.
- [7] Kaila J. Norton, Kristie M. June, and Richard J. O'Connor. Initial puffing behaviors and subjective responses differ between an electronic nicotine delivery system and traditional cigarettes. *Tobacco Induced Diseases*, 12(1) :17, 2014.
- [8] R. Z. Behar, M. Hua, and P. Talbot. Puffing topography and nicotine intake of electronic cigarette users. *PLoS ONE*, 10(2), 2015.
- [9] R. J. Robinson, E. C. Hensel, P. N. Morabito, and K. A. Roundtree. Electronic cigarette topography in the natural environment. *PLOS ONE*, 10(6) :e0129296, 2015.
- [10] R. J. Robinson, E. C. Hensel, K. A. Roundtree, A. G. Difrancesco, J. M. Nonnemaker, and Y. O. Lee. Week long topography study of young adults using electronic cigarettes in their natural environment. *PLOS ONE*, 11(10) :e0164038, 2016.
- [11] A. Cunningham, S. Slayford, C. Vas, J. Gee, S. Costigan, and K. Prasad. Development, validation and application of a device to measure e-cigarette users' puffing topography. *Scientific Reports*, 6 :35071, 2016.

- [12] R. J. Robinson, N. C. Eddingsaas, A. G. DiFrancesco, S. Jayasekera, and Edward C. Hensel Jr. A framework to investigate the impact of topography and product characteristics on electronic cigarette emissions. *PLOS ONE*, 13(11) :e0206341, 2018.
- [13] Konstantinos Farsalinos, Konstantinos Poulas, and Vasillis Voudris. Changes in puffing topography and nicotine consumption depending on the power setting of electronic cigarettes. *Nicotine and Tobacco Research*, 20(8) :993–997, 2018.
- [14] S. Chung, S. S. Kim, N. R. Kini, H. Fang, D. M. Kalman, and D. M. Ziedonis. Smoking topography in korean american and white men : Preliminary findings. *Journal of Immigrant and Minority Health*, 2013.
- [15] M. Matsumoto, Y. Inaba, I. Yamaguchi, O. Endo, D. Hammond, S. Uchiyama, and G. Suzuki. Smoking topography and biomarkers of exposure among japanese smokers : Associations with cigarette emissions obtained using machine smoking protocols. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 18(2) :95–103, 2013.
- [16] A. R. Clark and A. M. Hollingworth. The relationship between powder inhaler resistance and peak inspiratory conditions in healthy volunteers - implications for in vitro testing. *Journal of Aerosol Medicine*, 6(2) :99–110, 1993.
- [17] T. Srichana, G. P. Martin, and C. Marriott. Dry powder inhalers : The influence of device resistance and powder formulation on drug and lactose deposition in vitro. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 7(1) :73–80, 1998.
- [18] S. Colard and S. Julien. Characterisation of the draw resistance across a lit cigarette. *Beiträge zur Tabakforschung International/Contributions to Tobacco Research*, 25(6) :586–594, 2013.
- [19] G. N. Lewis. The law of physico-chemical change. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 37(3) :49–69, 1901.
- [20] G. N. Lewis. Outlines of a new system of thermodynamic chemistry. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 43(7) :259–293, 1907.
- [21] G. N. Lewis. The osmotic pressure of concentrated solutions, and the laws of the perfect solution. *Journal of the American Chemical Society*, 30(5) :668–683, 1908.
- [22] The development of the peng - robinson equation and its application to phase equilibrium in a system containing methanol. *Fluid Phase Equilibria*, 24(1-2) :25–41, 1985.
- [23] K. Kurihara, M. Nakamichi, and K. Kojima. Isobaric vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water and the three constituent binary systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 38(3) :446–449, 1993.

- [24] A. Arce, J. Martínez-Ageitos, and A. Soto. Vle for water + ethanol + 1-octanol mixtures. experimental measurements and correlations. *Fluid Phase Equilibria*, 122(1) :117–129, 1996.
- [25] B. Yang and H. Wang. Vapor-liquid equilibrium for mixtures of water, alcohols, and ethers. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(5) :1324–1329, 2002.
- [26] N. Kamihama, H. Matsuda, K. Kurihara, K. Tochigi, and S. Oba. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol + water + ethylene glycol and its constituent three binary systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57(2) :339–344, 2012.
- [27] Q. Li, W. Zhu, H. Wang, X. Ran, Y. Fu, and B. Wang. Isobaric vapor-liquid equilibrium for the ethanol + water + 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate system at 101.3 kpa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57(3) :696–700, 2012.
- [28] H.-S. Lai, Y.-F. Lin, and C.-H. Tu. Isobaric (vapor+liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol+water+1,3-propanediol) and three constituent binary systems at p=101.3kpa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68 :13–19, 2014.
- [29] D. Subramanian, G. D. Nageshwar, and P. S. Mene. Isobaric vapour-liquid equilibrium data for the system ethanol-propylene glycol. *Indian Journal of Technology*, 13 :235–236, May 1975.
- [30] M. B. Oliveira, A. R. R. Teles, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the cubic-plus-association (cpa) equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 280(1) :22–29, 2009.
- [31] Z. Cui, Z. Li, Z. Gao, R. Zhang, and J. Li. Vapor-liquid equilibrium for water - 1,2-propanediol binary system at 101.325 kpa. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 8(4) :374–378, 1994.
- [32] D. H. T. Chen and A. R. Thompson. Isobaric vapor-liquid equilibriums for the systems glycerol-water and glycerol-water saturated with sodium chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 15(4) :471–474, 1970.
- [33] J. Soujanya, B. Satyavathi, and T. E. Vittal Prasad. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(5) :621–624, 2010.
- [34] S. Talih, Z. Balhas, R. Salman, R. El-Hage, N. Karaoghlanian, A. El-Hellani, M. Baassiri, E. Jaroudi, T. Eissenberg, N. Saliba, and A. Shihadeh. Transport phenomena governing nicotine emissions from electronic cigarettes : Model formulation and experimental investigation. *Aerosol science and technology*, 51(1) :1–11, 2017.

- [35] A. K. Duell, J. F. Pankow, S. M. Gillette, and D. H. Peyton. Boiling points of the propylene glycol + glycerol system at 1 atmosphere pressure : 188.6-292 °c without and with added water or nicotine. *Chemical Engineering Communications*, 205(12) :1691–1700, 2018.
- [36] J. la Franco, E. Lladosa, S. Loras, and Juan B. Montón. Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3 kpa. *Fluid Phase Equilibria*, 341 :54–60, 2013.
- [37] W. L. R. Souza, C. S. Silva, L. A. C. Meleiro, and M. F. Mendes. Vapor-liquid equilibrium of the (water+ethanol+glycerol) system : Experimental and modelling data at normal pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 67 :106–111, 2013.
- [38] L. Zhang, B. Yang, and W. Zhang. Vapor-liquid equilibrium of water + ethanol + glycerol : Experimental measurement and modeling for ethanol dehydration by extractive distillation. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 60 :150526072243000, 2015.
- [39] G. M. Wilson. Vapor-liquid equilibrium. xi. a new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2) :127–130, 1964.
- [40] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz. Statistical thermodynamics of liquid mixtures : A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1) :116–128, 1975.
- [41] He. Renon and J. M. Prausnitz. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14(1) :135–144, 1968.
- [42] Aage F., Russell L. J., and John M. P. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21 :1086–1099, 1975.
- [43] H. D. Young and O. A. Nelson. Vapor pressures of fumigants iv - vapor pressure of nicotine. *Industrial and Engineering Chemistry*, 21(4) :321–322, 1929.
- [44] C. Siitsman, I. Kamenev, and V. Oja. Vapor pressure data of nicotine, anabasine and cotinine using differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 595 :35–42, 2014.
- [45] V. N. Emel'yanenko, V. V. Turovtsev, Yulia A. Fedina, and P. Sikorski. Thermodynamic properties of s(-)-nicotine. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 120 :97–103, 2018.
- [46] M. R. Nimlos, S. J. Blanksby, X. Qian, M. E. Himmel, and D. K. Jonhson. Mechanisms of glycerol dehydration. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(18) :6145–6156, 2006.
- [47] T. Laino, C. Tuma, P. Moor, E. Martin, S. Stolz, and A. Curioni. Mechanisms of propylene glycol and triacetin pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(18) :4602–4609, 2012.

- [48] R. P. Jensen, R. M. Strongin, and D. H. Peyton. Solvent chemistry in the electronic cigarette reaction vessel. *Scientific Reports*, 7 :42549, 2017.
- [49] T. Laino, C. Tuma, A. Curioni, E. Jochnowitz, and S. Stolz. A revisited picture of the mechanism of glycerol dehydration. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(15) :3592–3595, 2011.
- [50] L. Li, Y. Lin, T. Xia, and Y. Zhu. Effects of electronic cigarettes on indoor air quality and health. *Annual Review of Public Health*, 41, 2020.
- [51] P. Wang, W. Chen, J. Liao, T. Matsuo, K. Ito, J. Fowles, D. Shusterman, M. Mendell, and K. Kumagai. A device-independent evaluation of carbonyl emissions from heated electronic cigarette solvents. *PLOS ONE*, 12(1) :e0169811, 2017.
- [52] H. Eyring. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. *Chemical Reviews*, 17(1) :65–77, 1935.
- [53] K. G. Joback and R. C. Reid. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57(1-6) :233–243, 1987.
- [54] The dissociation dynamics and thermochemistry of the acrolein ion studied by threshold photoelectron–photoion coincidence spectroscopy. *International Journal of Mass Spectrometry*, 218(1) :37–48, 2002.
- [55] D. S. Viswanath and N. R. Kuloor. On a generalized watson’s relation for latent heat of vaporisation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 45(1) :29–31, 1967.
- [56] N. Gomez and G. Thodos. Generalized vapor pressure equation for nonpolar substances. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 17(1) :45–51, 1978.
- [57] L. C. Yen and S. S. Woods. A generalized equation for computer calculation of liquid densities. *AIChE Journal*, 12(1) :95–99, 1966.

Chapitre III

Analyse et exploitation des résultats expérimentaux

Contenu du chapitre

III.1 Identification des paramètres clefs	91
III.1.1 Caractérisations des cigarettes électroniques	91
III.1.1.1 Lien entre la plage de puissances et la géométrie de la résistance	91
III.1.1.2 Lien entre la plage de puissances et la rétention massique du corps absorbant	93
III.1.1.3 Lien entre la plage de puissances et la valeur de la résistance à l'air	94
III.1.1.4 Lien entre la plage de puissances et la MEV en utilisant le régime normé	97
III.1.1.5 Synthèse	98
III.1.2 Influence des paramètres clefs	99
III.1.2.1 Matériel	99
III.1.2.2 Composition du e-liquide	106
III.1.2.3 Régime de vapotage	115
III.1.2.4 Synthèse	120
III.2 Comparaison des caractéristiques d'une cigarette électronique avec celles de l'ébullition	121
III.2.1 Description générale de l'ébullition libre	121
III.2.2 Détermination du flux de déclenchement et du flux critique	124
III.2.2.1 Discussion sur la notion de surface mouillée du fil résistif	125
III.2.2.2 Détermination du flux de déclenchement	129
III.2.2.3 Détermination du flux critique	130
III.2.3 Influence de la convection forcée induite par l'inhalation	132
III.3 Conséquences de l'ébullition dans une cigarette électronique	135

III.3.1	Dégradation chimique du e-liquide	136
III.3.1.1	Dégradation d'un e-liquide composé de PG pur ou VG pur . . .	137
III.3.1.2	Dégradation d'e-liquide multi-constituants	141
III.3.2	Dégradation du coton	146
III.3.3	Discussion sur la notion de surchauffe	149
III.3.3.1	Surchauffe du fil résistif	150
III.3.3.2	Surchauffe d'une bulle pendant l'ébullition nucléée	150
III.3.3.3	Surchauffe du film de vapeur pendant l'ébullition en film . . .	152
III.3.4	Ébullition et perception des saveurs	154
III.4	Synthèse	156

III.1 Identification des paramètres clefs

III.1.1 Caractérisations des cigarettes électroniques

À travers le chapitre II, les matériels et méthodes qui vont être à présent mis en œuvre ont été listés. Les 26 matériels sélectionnés et présentés sur la figure I.6 puis décrit dans le tableau II.4 sont maintenant étudiés. Les géométries des fils résistifs sont d'abord décrites.

III.1.1.1 Lien entre la plage de puissances et la géométrie de la résistance

Les fils résistifs présents dans ces 26 cigarettes électroniques ont été démontés. Les fils résistifs sont de quatre formes : un fil simple, deux fils en parallèle, un fil central et un fil plus fin roulé autour (appelé Clapton) ou en maillage (appelé mesh en anglais). Ils sont schématisés sur la figure III.1.

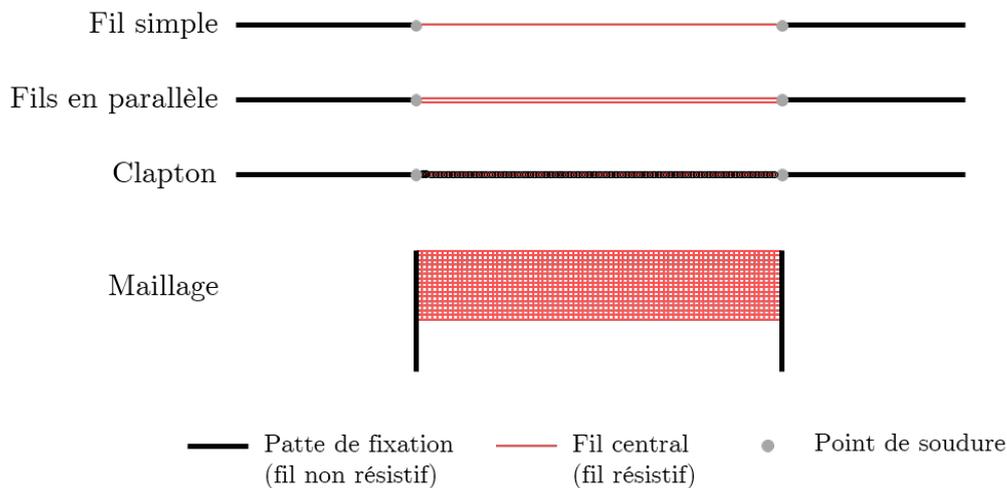


FIGURE III.1 – Schéma des quatre montages résistifs extraits des 26 dispositifs.

Tous ces modèles sont fabriqués avec des pattes de fixation permettant l'alimentation électrique. Elles sont non-résistives et chauffent donc très peu au passage du courant. Elles ne sont donc pas intégrées aux descriptions des fils. Le tableau III.1 liste les diamètres calculés grâce à la relation II.1, les longueurs et les surfaces extérieures des parties actives des 26 fils. Dans le cas des montages en parallèle ou des montages en maillage, la longueur et la surface extérieure sont la somme des longueurs et des surfaces extérieures de chacun des fils les constituant. Dans le cas du montage Clapton, il n'y a que la surface du fil central qui est prise en compte. Ce fil est le seul des deux qui est résistif.

TABLEAU III.1 – Diamètre (D_w), longueur (L_w) et surface extérieure (S_w) des montages résistifs (simple, en **parallèle** et en **maillage**) extraits des 26 dispositifs.

E-cig	D_w [mm]	L_w [mm]	S_w [mm ²]	E-cig	D_w [mm]	L_w [mm]	S_w [mm ²]
Blu Pro	0,18	35	20	Gotank	0,32	41	41
eRoll MAC	0,16	21	10	Cosmo	0,23	39	56
Iqos Mesh	-	-	-	Veco plus	0,23	33	24
Logic pro	0,18	32	18	Melo III	0,41	178	226
Juul	0,18	28	16	I-Sub	0,46	59	84
Evod	0,18	33	19	Cleito	0,46	47	134
CE4	0,18	40	23	Zeus	-	-	198
Q14	0,15	48	23	Crown 4	0,29	140	128
Nautilus	0,20	43	27	Sub-Leto 24	0,10	630	198
Jem	0,18	29	17	Fat Rabbit	0,20	496	311
GS Air	0,18	110	62	TFV8	0,16	308	188
Prism T18	0,18	106	60	Fireluke 2	0,10	418	131
Cubis	0,26	67	54	CLtank	0,41	88	112

Le montage en maillage de l'Iqos Mesh est trop fin et ces caractéristiques n'ont pas pu être mesurées. Les montages linéaires avec une résistance supérieure à $0,7 \Omega$ sont fabriqués avec des fils de diamètre compris entre 0,10 mm et 0,20 mm et une longueur de fil entre 30 mm et 65 mm. Ceux avec une résistance inférieure à $0,7 \Omega$ ont des diamètres de fils compris entre 0,30 mm et 0,40 mm et une longueur entre 33 mm et 92 mm. Ces observations sur le diamètre et la longueur des fils en montage linéaire conduisent à des surfaces extérieures plus importantes pour les montages à faibles résistances. Les montages en parallèle sont fabriqués de manière à doubler la longueur du fil utilisé. Les montages en maillage, de par leur construction, possèdent une longueur de fil dépassant 400 mm. Par extension, les surfaces extérieures sont beaucoup plus importantes que pour les autres montages. Ces surfaces sont conjointement illustrées avec les plages de puissances pour lesquelles elles sont recommandées sur la figure III.2.

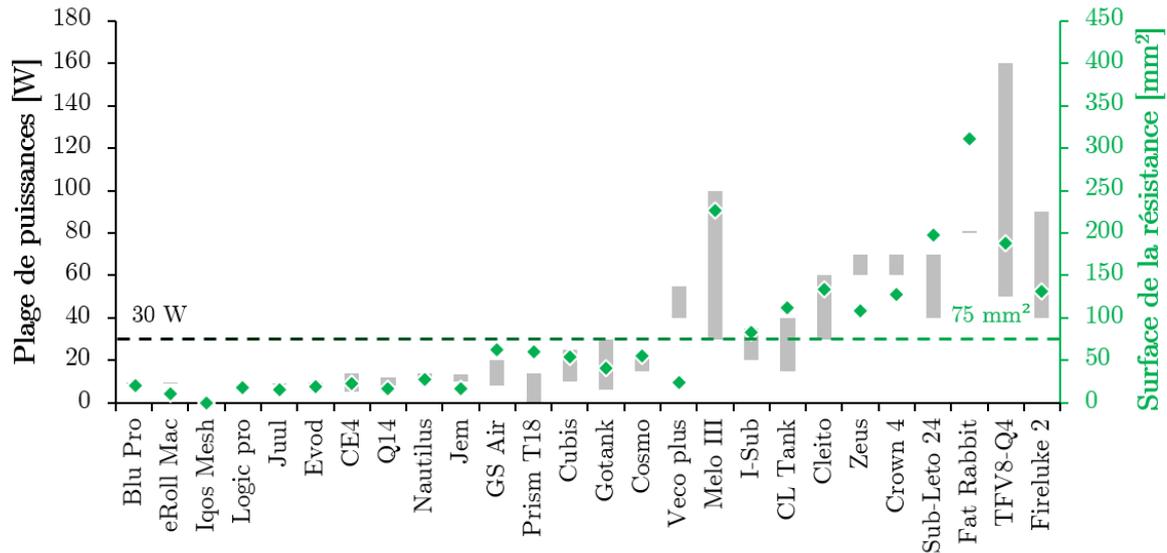


FIGURE III.2 – Lien entre la surface extérieure du fil résistif et sa plage de puissances.

Excepté pour le Veco plus, il semble qu’une faible plage de puissances soit liée à une surface de résistance en-dessous de 75 mm², alors que l’utilisation de puissance dépassant 30 W est associée à une surface de résistance supérieure à 75 mm².

Cependant, les matériels sont principalement utilisés avec un corps absorbant en coton. Celui-ci est en général placé entre le fil résistif et la paroi de la pièce de résistance. Cela conduit à n’avoir qu’une partie de la surface extérieure en contact avec le coton. Le Veco plus est un dispositif utilisant de la céramique comme corps absorbant. Dans ce cas, le fil résistif est présent dans la céramique. Sa surface est alors totalement en contact avec le liquide. Afin de déterminer l’influence de ces corps poreux, l’étude de cet élément est donc nécessaire.

III.1.1.2 Lien entre la plage de puissances et la rétention massique du corps absorbant

Lors du démontage des pièces de résistance, l’extraction des fils puis des corps absorbant conduit à décompresser et parfois même à arracher ces corps absorbants. L’extraction des cotons conduit à fausser toute étude de porosité dans la mesure où leur géométrie (notamment l’épaisseur) est modifiée. Dans ces circonstances, il apparait difficile de faire une étude plus poussée de ces corps absorbants que celle proposée dans la sous-section II.1.4. La mesure de rétention massique est un point de départ à leur caractérisation. Les mesures de la masse de PG retenue par les corps absorbants présents dans les pièces de résistance sont reportées sur la figure III.3. Pour le Blu Pro, l’eRoll Mac, l’Iqos Mesh, la Logic Pro, Juul et le CE4, leur construction sous formes de dispositifs scellés pré-remplis ou non ne permet pas de conduire l’expérimentation car la pièce de résistance est indissociable du reste du produit.

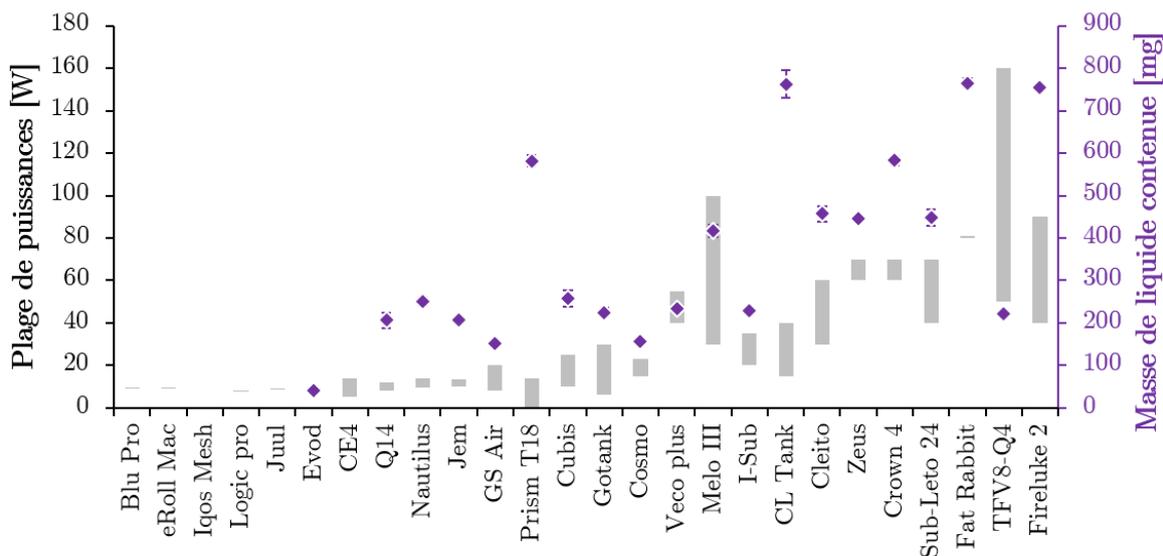


FIGURE III.3 – Lien entre la masse de liquide retenue dans une pièce de résistance et sa plage de puissances.

La moyenne des écarts-type des rétentions mesurées représente environ 7% des valeurs moyennes de masses mesurées. Ces écarts dépassent 10 % pour l'Evod, le GS Air, le Cubis et le CLTank sans lesquels cette moyenne est autour de 4 % pour les 16 autres dispositifs. Cela montre que les atomiseurs testés ont une fabrication relativement identique et fiable.

Excepté l'Evod, toutes les pièces de résistance ont un gain de masse supérieur à 100 mg de PG après 10 minutes d'imprégnation dans du PG et 30 minutes de repos. Pour ces 26 dispositifs, l'expérimentation avec un régime de vapotage normé montre, par la suite, que la MEV ne dépasse pas 25 mg.puff⁻¹. La rétention de liquide dans le corps absorbant est au moins quatre fois supérieure à la MEV. Au regard des valeurs de rétention obtenues, la rétention massique de liquide ne semble pas être un facteur limitant.

La dernière étape consiste à caractériser le matériel par la résistance à l'air qu'il applique lors de l'inhalation et ainsi, mesurer sa résistance à l'air.

III.1.1.3 Lien entre la plage de puissances et la valeur de la résistance à l'air

La courbe d'étalonnage du montage à vide et les mesures de pertes de charge des 26 dispositifs testés avec le protocole défini dans la sous-section II.1.4 sont illustrées sur la figure III.4. Dans la littérature médicale, les capacités respiratoires sont liées à la pression d'inspiration. Autrement dit, plus la pression d'inspiration est grande, plus les poumons peuvent se remplir d'air. La valeur de 10 000 Pa apparaît comme une limite de pression d'inspiration au-delà de laquelle il est impossible d'inspirer [1]. Cette observation conduit à deux choses essentielles :

- Lors d'une inhalation avec une très forte pression d'inspiration, les poumons se retrouvent oppressés et ne peuvent se remplir d'une grande quantité d'air et *vice versa*. C'est ainsi

que des personnes avec des troubles respiratoires voient leurs poumons moins efficaces et la pression d'inspiration qu'ils sont capables de générer lors de l'inhalation réduite, limitant de manière importante le volume d'air inspiré.

- Cela implique aussi que lors d'une inspiration à travers un dispositif engendrant une perte de charge, celui-ci va réduire la pression de l'inspiration directement utilisée pour la génération d'un écoulement d'air et en allouer une partie importante pour s'opposer à la perte de charge du dispositif conduisant à une réduction des capacités respiratoires.

Ce deuxième point est à prendre en compte pour la fabrication et l'utilisation de cigarette électronique. La limite des 10 000 Pa est ajoutée sur la figure comme une limite maximale d'utilisation des dispositifs par les vapoteurs.

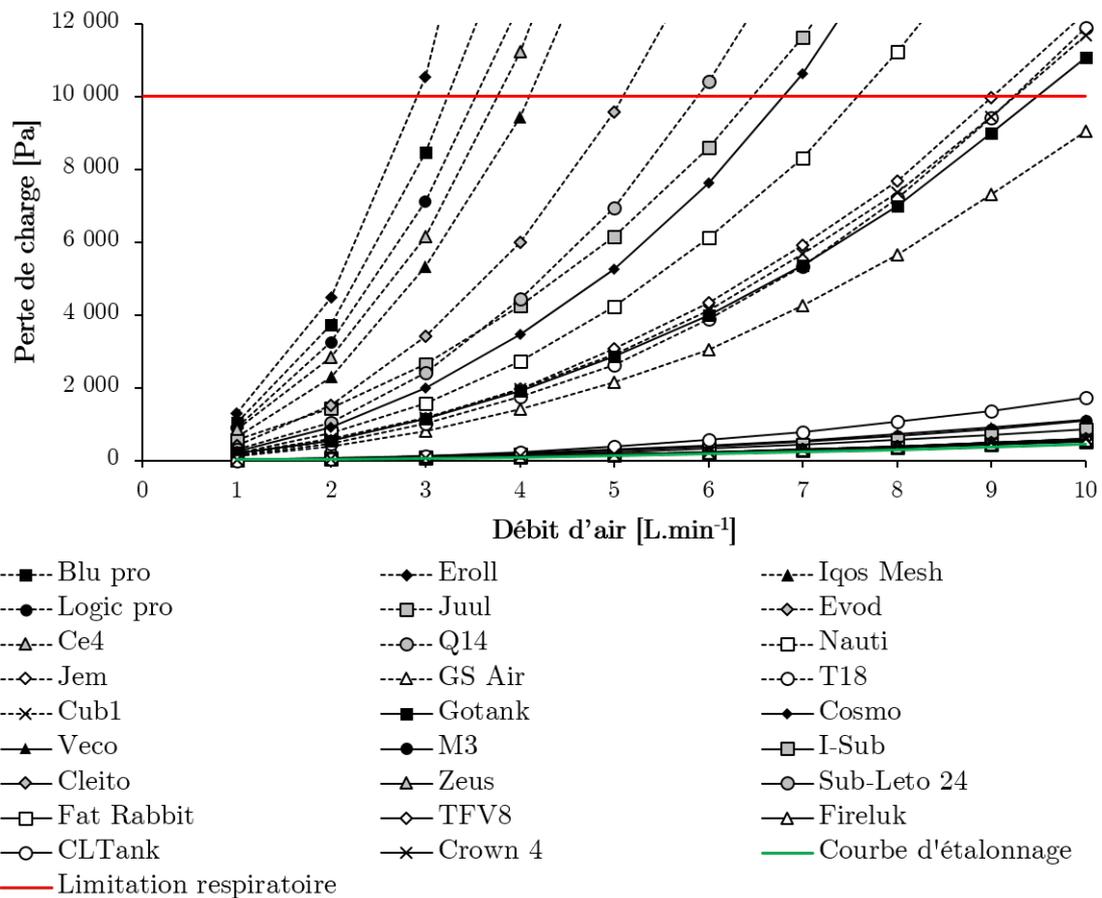


FIGURE III.4 – Évolution des pertes de charge engendrées par les 26 cigarettes électroniques testées en fonction du débit d'air appliqué, en vert la courbe d'étalonnage du montage à vide et en rouge la limite de perte de charge à partir de laquelle il est impossible d'inspirer.

Les courbes de perte de charge montrent trois catégories de cigarettes électroniques. La première regroupe les matériels à forte perte de charge comme la Blu pro, l'Eroll, l'Iqos Mesh,

la Logic pro et le CE4. Ces matériels atteignent la limite de 10 000 Pa pour des débits entre 3 L.min⁻¹ et 4,2 L.min⁻¹. La deuxième catégorie se caractérise par des atomiseurs à très faible perte de charge comme le CL Tank, l'I-Sub, le Melo III, le Veco plus, le Fat Rabbit, le Fireluke 2, le Zeus, le Sub-Leto 24, le Cleito, le Crown 4 et le TFV8. Pour ces matériels, à 10 L.min⁻¹, la perte de charge ne dépasse pas 2 000 Pa. Entre ces deux catégories se trouve un dernier groupe de matériels pour lesquels la limite respiratoire est atteinte après 5,1 L.min⁻¹ et, à 10 L.min⁻¹ la perte de charge dépasse 9 000 Pa.

À partir de ces valeurs, les coefficients de résistance à l'air sont extraits. Ils sont listés dans le tableau III.2, ainsi que leurs écart-types et les coefficients de régression linéaire obtenus.

TABLEAU III.2 – Résistance à l'air (R_a) et son écart-type de mesure (ΔR_a) exprimée en [Pa^{0,5}.(L.min⁻¹)] déduite de la relation II.2 et des mesures de perte de charge pour chacun des atomiseurs dont la couleur indique le groupe auquel il appartient : **Groupe 1**, **Groupe 2** et **Groupe 3**.

Dispositif	R_a	ΔR_a	R^2	Dispositif	R_a	ΔR_a	R^2
Blu Pro	31,86	0,42	0,9957	Gotank	10,58	0,08	0,9970
eRoll Mac	35,29	0,68	0,9937	Cosmo	14,93	0,10	0,9982
Iqos Mesh	25,66	0,43	0,9923	Veco plus	3,38	0,04	0,9944
Logic pro	28,30	0,10	0,9996	Melo III	3,30	0,03	0,9971
Juul	15,63	0,20	0,9918	I-Sub	2,97	0,04	0,9915
Evod 2	20,21	0,21	0,9965	Cleito	2,48	0,02	0,9955
CE4	27,33	0,29	0,9968	Zeus	2,40	0,03	0,9929
Q14	17,35	0,17	0,9966	Crown 4	2,47	0,03	0,9927
Nautilus	13,23	0,05	0,9993	Sub-Leto 24	2,43	0,03	0,9904
Jem	11,05	0,03	0,9996	Fat Rabbit	2,35	0,03	0,9923
GS Air	9,42	0,04	0,9991	TFV8	2,49	0,03	0,9921
Prism T18	10,65	0,07	0,9980	Fireluke 2	2,35	0,03	0,9930
Cubis	10,82	0,09	0,9971	CLtank	4,66	0,05	0,9951

Les coefficients de régression sont tous supérieurs à 0,99 traduisant une bonne approximation de la relation II.2. Les trois catégories décrites précédemment sont également observables dans les coefficients de résistance à l'air. Le premier groupe de matériel a une valeur de résistance à l'air supérieure à 25, le deuxième inférieure à 4 et le dernier entre 9 et 21. Pour une plus grande visibilité, les résistances à l'air déterminées sont reportées sur la figure III.5 et sont couplées avec la plage de puissances des atomiseurs.

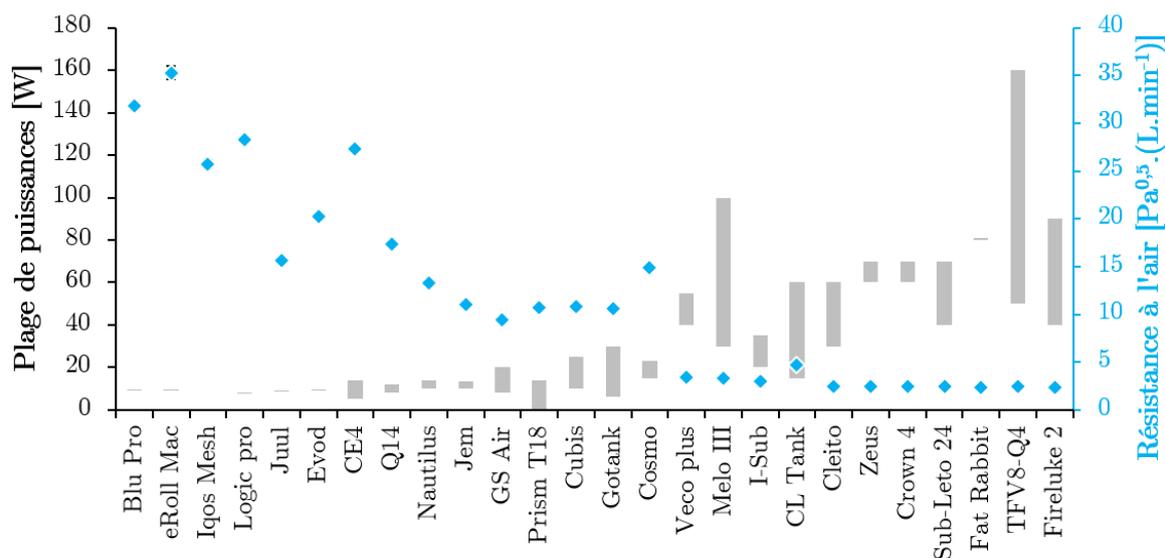


FIGURE III.5 – Lien entre la résistance à l’air d’un atomiseur et sa plage de puissances.

La superposition des résistances à l’air et des plages de puissance des atomiseurs montrent que lorsque des faibles puissances sont utilisées, les résistances à l’air sont plus importantes. À l’inverse, de fortes puissances sont associées à des atomiseurs possédant des basses résistances à l’air.

La résistance à l’air semble donc être une caractéristique liée à la puissance délivrée et suggère que les atomiseurs destinés aux hautes puissances sont conçus pour inhaler avec un fort débit d’air.

Le dernier élément de test conduit est la mesure de la MEV en utilisant le régime de vapotage normé.

III.1.1.4 Lien entre la plage de puissances et la MEV en utilisant le régime normé

Les MEV mesurées en utilisant le régime de vapotage normé sont reportées sur la figure III.6.

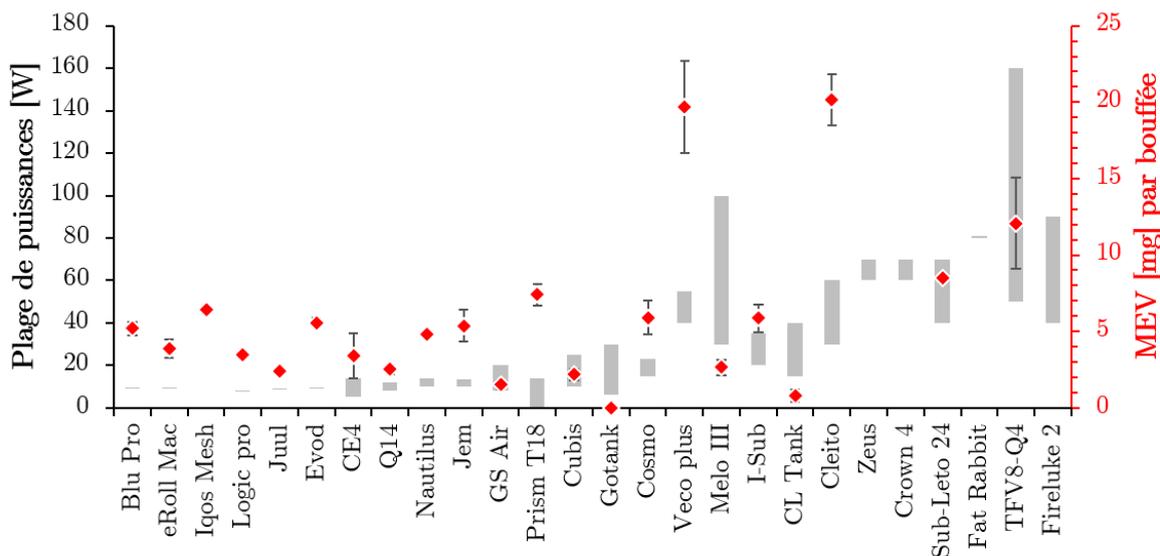


FIGURE III.6 – Corrélation entre la MEV d’un atomiseur et sa plage de puissances.

Parmi ces 26 dispositifs, le Fireluke 2 était trop large pour pouvoir fermer hermétiquement la cloche. Le Gotank et le CL Tank ont donné une MEV inférieure à $0,5 \text{ mg.puff}^{-1}$. Le Zeus, le Crown 4 et le Fat Rabbit ont tous les trois conduit à des expériences où le coton a brûlé et les dispositifs étaient brûlants. Globalement, tous les matériels ont une MEV comprise entre $1,5$ et $7,5 \text{ mg.puff}^{-1}$ sauf pour le Veco Plus, le Cleito, le TFV8-Q4 et le Sub-Leto 24 dépassant légèrement la limite de $7,5 \text{ mg.puff}^{-1}$. Au regard de ces quelques points de mesure réalisés à la plus basse puissance recommandée et avec un régime de vapotage normé, la MEV ne montre pas de distinction significative entre les dispositifs.

III.1.1.5 Synthèse

Finalement, la résistance électrique et la surface extérieure du fil résistif ainsi que la résistance à l’air des cigarettes électroniques montrent essentiellement deux groupes de dispositifs.

Le premier regroupe les matériels avec une résistance électrique supérieure à $0,7 \Omega$. Pour ces matériels, la limite supérieure de la plage de puissances est inférieure à 30 W . Pour certains d’entre eux, ils s’utilisent à puissance fixe. Enfin, les atomiseurs dans lesquels ces fils sont construits ont une résistance à l’air supérieure à $25 \text{ Pa}^{0,5} \cdot (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$ conduisant à des pertes de charge plus importantes que les autres dispositifs et limitant le vapoteur à ne pouvoir inhaler qu’avec des débits d’air inférieur à $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ou à avoir des petits volumes d’air inhalés.

Pour le deuxième groupe, c’est l’inverse. Il se traduit par des résistances électriques plus basses et des plages de puissances plus hautes et étendues. Enfin, la conception des atomiseurs de cette catégorie les rend de faible résistance à l’air permettant ainsi au vapoteur de pouvoir inhaler plus facilement et intensément. Le tableau III.3 synthétise les caractéristiques des deux groupes.

TABLEAU III.3 – Synthèse des deux groupes de matériels et leurs caractéristiques

Groupe	Résistance [Ω]	S_w [mm^2]	ΔP_d [W]	R_a [$\text{Pa}^{0.5} \cdot (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$]
1	> 0,8	< 75	[0, 30]	[9, 30]
2	< 0,8	> 75	[30, 160]	[2, 5]

Quatre caractéristiques techniques des atomiseurs ont été expérimentées et deux d'entre elles montrent deux groupements relativement communs. Considérant la résistance à l'air d'un atomiseur, le deuxième groupe pourrait être sub-divisé en deux sous-groupes : les résistances à l'air comprises entre 9 et 21 $\text{Pa}^{0.5} \cdot (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$ et celles entre 25 et 30 $\text{Pa}^{0.5} \cdot (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$.

III.1.2 Influence des paramètres clefs

Après avoir apporté un éclairage sur les cigarettes électroniques et leurs caractéristiques techniques dans la sous-section II.1.1, elles sont maintenant testées afin de comprendre leur fonctionnement lors de la vaporisation d'un e-liquide.

III.1.2.1 Matériel

Dans cette première partie, le matériel est d'abord testé. L'influence de l'énergie délivrée (E_d) par rapport à l'énergie utile (E_{utile}) pour la vaporisation du Cubis, matériel de référence, est décrite.

III.1.2.1.1 Description

La figure III.7 illustre les résultats de l'énergie utilisée pour vaporiser les MEV mesurées en fonction de l'énergie délivrée électriquement ($E_d = P_d \cdot dt$) sur le Cubis. Sur ce premier graphique, la puissance appliquée est l'unique paramètre variant ; la durée de la bouffée restant fixée à 3 secondes. L'énergie utile induite (E_{utile}) par la variation d'enthalpie du liquide de référence jusqu'à sa température de rosée de 533,5 K est calculée à 1 314,7 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ grâce à la relation II.3.

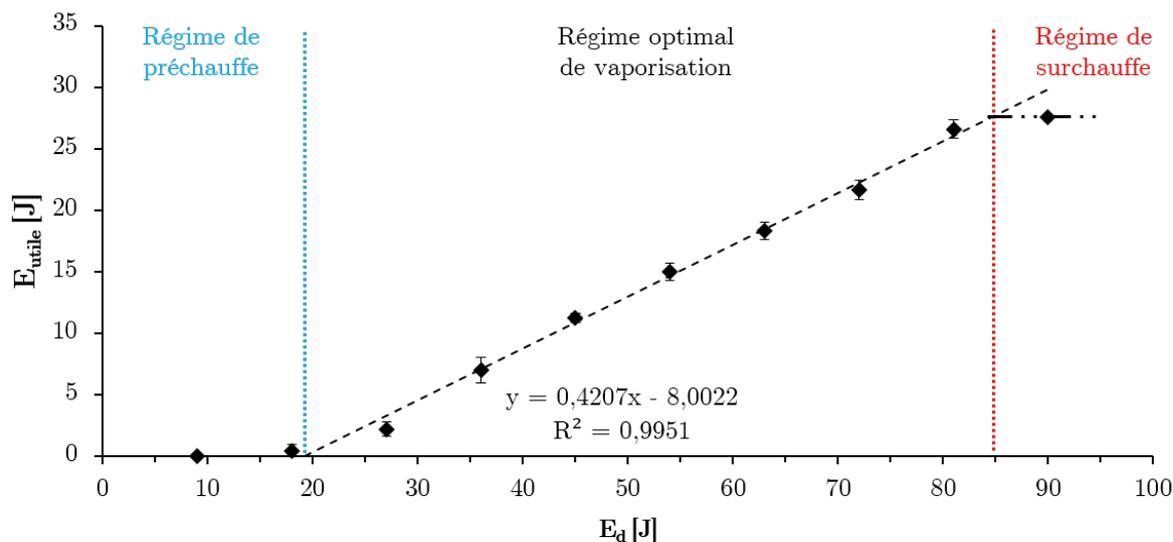


FIGURE III.7 – Énergie délivrée (E_d) par rapport à l'énergie utile (E_{utile}) pour le Cubis 1 Ω sur la puissance comprise entre 3 W et 30 W.

L'influence de l'énergie délivrée en 3 secondes se divise en trois régimes distincts :

- De 19 à 84,6 J, l'énergie utilisée pour vaporiser un e-liquide semble évoluer linéairement avec l'énergie délivrée. Ce régime est appelé le régime optimal de vaporisation. Le coefficient directeur de la droite de régression caractérise donc une efficacité énergétique moyenne (notée η) une fois que le régime est établi. Dans ces conditions d'utilisation, elle est de 42,07%. Cette efficacité moyenne est faible. La compréhension des phénomènes mis en jeu peut également permettre d'apporter des voies d'amélioration des cigarettes électroniques.
- De 0 à 19 J, l'énergie délivrée n'est pas suffisante pour vaporiser du e-liquide. Ce régime est appelé le régime de préchauffe. Il s'arrête donc à partir de l'énergie déterminée par la droite de tendance du régime optimal en déterminant l'intersection avec l'axe des abscisses. Cette énergie correspond à l'énergie minimale (notée E_{min} , en J) à fournir pour permettre la vaporisation du e-liquide qui est de 19,02 J.
- Après 84,6 J délivrés, l'énergie utile n'évolue plus linéairement avec l'énergie fournie. Elle semble avoir atteint un palier. Ce régime est appelé le régime de surchauffe. Pour déterminer l'énergie à laquelle la rupture de pente apparaît, l'équation de la droite de tendance du régime optimal est résolue comme étant égale au premier point de mesure obtenu en régime de surchauffe.

Ensuite, l'énergie délivrée est mesurée en faisant varier la durée de la bouffée et la puissance est fixée à 15 W. Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure III.8 et mettent en exergue le régime optimal de vaporisation décrit précédemment.

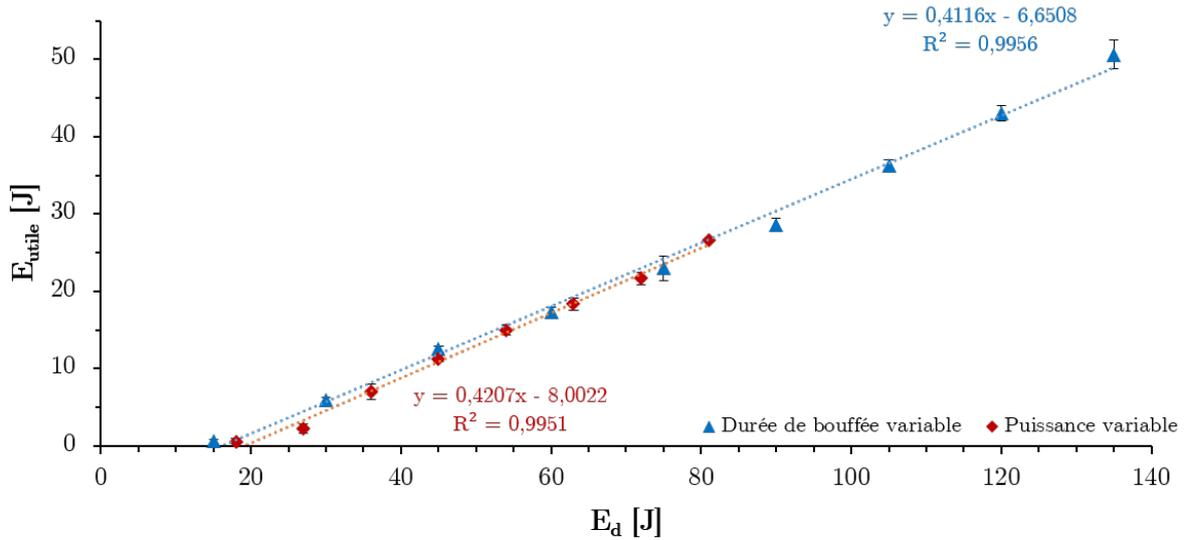


FIGURE III.8 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour le Cubis 1 Ω en modifiant la durée de la bouffée de 1 s à 9 s.

En modifiant la durée de la bouffée de 1 à 9 s, les résultats suivent la même tendance que le régime optimal de vaporisation présenté. L'efficacité moyenne était, dans le cas précédent, de 42,07% et vaut maintenant 41,16%. L'énergie minimale à fournir était de 19,02 J et est ici de 16,16 J. Cependant, ce nouveau régime optimal a une plage d'énergie délivrée plus importante et ne semble pas avoir atteint de régime de surchauffe à la fin de l'expérimentation. Cela montre que le régime de surchauffe se caractérise par une puissance maximale (notée P_{max} , en W) d'application et non par une énergie maximale à fournir. Cette puissance traduirait donc une limite de bon fonctionnement.

Ces résultats permettent également de mettre en avant qu'il existe un minimum d'énergie à fournir afin de commencer à vaporiser le liquide. Cette énergie correspond à l'inertie thermique du système. L'énergie traduit alors le fait que le fil résistif et une portion de liquide en contact avec ce fil doivent avoir atteint la température de bulle du e-liquide avant la vaporisation du e-liquide.

D'après la caractérisation des cigarettes électroniques réalisée précédemment, il est possible d'estimer l'énergie à fournir pour que le fil résistif atteigne la température d'ébullition du e-liquide (notée E_w , en J) par :

$$E_w = 0,25 \cdot \pi \cdot D_w^2 \cdot L_w \cdot \rho_w \cdot C p_w \cdot (T^b - T^0) \quad (\text{III.1})$$

Dans le cas du Cubis avec une résistance de 1 Ω , le fil est de l'inox 316 L. Cet inox possède une masse volumique de 7 990 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et une capacité thermique massique de 500 $\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$. Le liquide de référence a une température de bulle de 412,87 K. L'énergie à fournir est de 1,5 J, donc très faible en comparaison des 19,02 J. Autrement dit, le minimum d'énergie à fournir est

très probablement utilisé pour chauffer un volume de liquide.

L'énergie minimale observée est la même pour toutes les puissances testées. Or le fil résistif chauffé par effet Joule peut s'apparenter à un problème de diffusion cylindrique de la chaleur avec une condition de flux sortant imposée (condition de Neumann). Dans ce contexte, pour établir un gradient de température, l'augmentation du flux qui traverse la paroi extérieure du fil résistif (flux pariétal) se traduit par la diminution de l'épaisseur de liquide chauffée. En effet, l'énergie minimale pour établir un gradient de température, $(T^b - T^0)$ par exemple, entre le liquide en contact avec la paroi du fil résistif et le liquide dans le coton, devrait évoluer avec la puissance appliquée. Cette remarque est en contradiction avec ce qui est observé sur la figure III.7. Cela laisse supposer que ce n'est pas une énergie minimale à fournir mais un flux minimal ou une puissance minimale (notée P_{min} , en W) qui permet d'initier la vaporisation du e-liquide. À partir de cette hypothèse, ce flux minimal conduirait, pour chaque puissance testée, à avoir la même épaisseur de liquide initialement chauffée pour établir le gradient de température $(T^b - T^0)$. En variant la durée de la bouffée (courbe bleue sur la figure III.8) et en maintenant la puissance délivrée de 15 W, l'abscisse à l'origine montre en réalité un temps caractéristique qui correspond au temps nécessaire pour atteindre ce flux pariétal et établir le gradient de température dans le liquide.

La linéarité obtenue dans ces résultats (figure III.8) montre que la masse de liquide chauffée et vaporisée est proportionnelle à l'énergie délivrée. Cette proportionnalité caractérise l'efficacité énergétique moyenne du dispositif. Dans ce cas, l'efficacité moyenne est autour de 41,16 %. À partir du moment où cette linéarité est brisée, une chute de l'efficacité énergétique est observée (figure III.7), traduisant une perte énergétique soudaine. Cela peut provenir des conditions de dry-hit entraînant une brusque montée en température du fil résistif.

Enfin, la plage de puissances recommandée par le fournisseur est de 10 W à 25 W. Avec une bouffée de 3 secondes, cette recommandation place la plage de puissances entre une énergie délivrée de 30 J et 75 J. La plage de puissances donnée par le fabricant se situe donc dans le régime optimal de vaporisation pour ce liquide et ce régime de vapotage.

La puissance minimale, l'énergie minimale, l'efficacité moyenne et la puissance maximale sont propres aux conditions appliquées dans cette expérience. Dans d'autres conditions de test, telles que d'autres dispositifs, ces observations et les valeurs extraites de ces résultats peuvent être différentes.

III.1.2.1.2 Influence de l'atomiseur et de sa plage de puissances

Afin de comparer les résultats obtenus précédemment, les six autres atomiseurs (sous-section II.1.4) sont testés. La figure III.9 illustre les résultats complémentaires. Le régime optimal de vaporisation du Cubis est également présent sur la figure afin de permettre la comparaison.

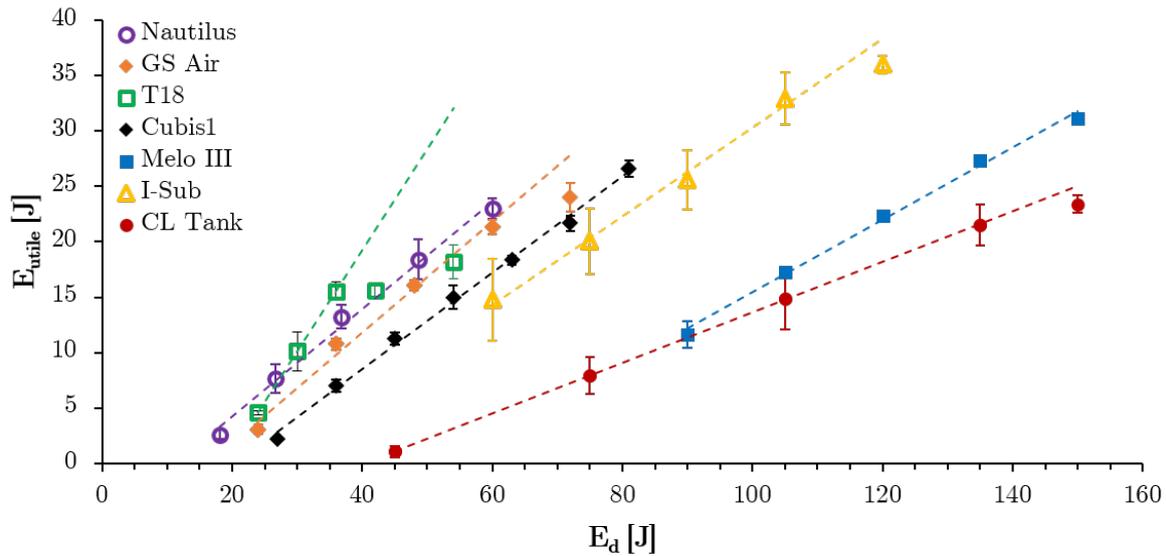


FIGURE III.9 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les six atomiseurs testés.

Pour le Nautilus et le Melo III, le régime optimal de vaporisation est établi grâce à cinq mesures de MEV, quant aux autres atomiseurs, il est établi grâce à quatre mesures sauf pour le T18 qui est établi sur trois. Les plages de puissances recommandées par les fournisseurs (tableau II.4) sont parfois plus larges que le régime optimal notamment aux hautes puissances recommandées.

Chaque dispositif montre son propre comportement avec l'énergie délivrée. En effet, la puissance minimale, l'efficacité énergétique moyenne en régime optimal et la puissance maximale sont particulières à la cigarette électronique testée. Le tableau III.4 liste ces quatre propriétés pour chaque atomiseur.

TABLEAU III.4 – Énergie minimale (E_{min}), puissance minimale (P_{min}), puissance maximale (P_{max}) et efficacité moyenne (η) des atomiseurs testés.

Atomiseur	R_w [Ω]	E_{min} [J]	P_{min} [W]	η [%]	P_{max} [W]	R^2
Nautilus	1,8	11,27	3,75	55,60	28,18	0,9934
GS Air	1,5	16,45	5,50	50,11	23,00	0,9904
T18	1,5	18,99	6,32	91,57	12,00	1
Cubis1	1,0	19,02	6,81	42,07	28,18	0,9962
Melo III	0,5	52,83	17,56	32,71	-	0,9953
I-Sub	0,5	24,12	8,05	39,94	38,53	0,9933
CL Tank	0,5	38,64	13,37	21,71	50,00	0,9999

L'efficacité moyenne est plus élevée pour les atomiseurs avec une valeur de résistance supérieure de 1 Ω que pour celles inférieures de 1 Ω . De la même manière, la puissance minimale est inférieure à 7 W pour les atomiseurs avec une valeur de résistance supérieures à 1 Ω et

supérieure à 8 W pour ceux inférieurs à 1 Ω .

Il apparaît également que le CL Tank présente une efficacité énergétique moyenne très faible comparée à celle du T18 qui est quatre fois supérieure à celle du CL Tank et atteint 91,57 %. Dans ces conditions, le T18 est le dispositif le plus efficace énergétiquement bien qu'il ait un régime optimal très court comparé aux autres atomiseurs.

Pour un liquide et un régime de vapotage identiques, ces atomiseurs ont un fonctionnement différent. Par conséquent, la configuration du fil doit donc jouer un rôle important dans ce comportement.

III.1.2.1.3 Influence de la résistance

Dans un problème de diffusion, le flux thermique est homogène à une puissance divisée par une surface d'échange. Dans le cas d'un fil résistif, c'est donc la surface extérieure du fil qui importe. La figure III.10 illustre l'évolution de la puissance minimale à fournir et la puissance maximale à ne pas dépasser en fonction de la surface externe du fil résistif. Une droite de régression est ajoutée. Puisque sans fil, il ne peut y avoir de puissance minimale ou maximale, cette droite est contrainte à avoir une ordonnée à l'origine nulle.

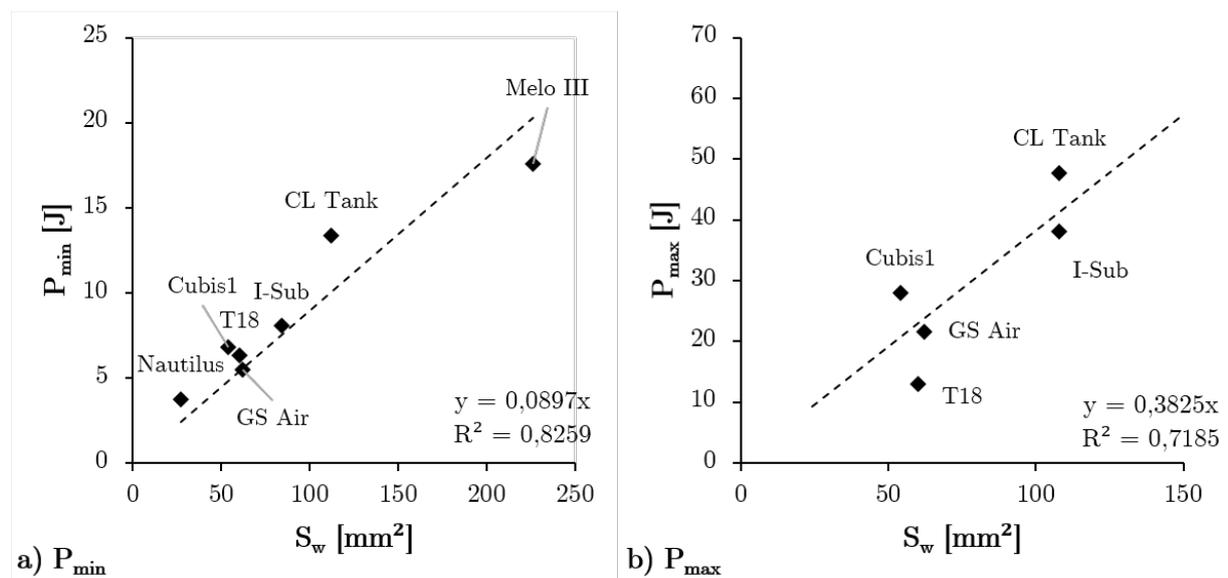


FIGURE III.10 – Évolution des puissances a) minimale et b) maximale en fonction de la surface du fil résistif.

La puissance minimale semble évoluer linéairement avec la surface de la résistance. Un flux minimal peut donc être déterminé par le coefficient directeur de cette droite. Ce flux vaut 89 700 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$.

De la même manière pour la puissance maximale, les résultats ont montré que sur les sept atomiseurs testés, cinq présentent une puissance maximale à la fin de l'expérimentation. À

partir de ces résultats, il est difficile d'affirmer que la puissance maximale évolue linéairement avec la surface extérieure du fil résistif. Néanmoins, les résultats montrent que si cette surface augmente, cette puissance devient plus importante.

III.1.2.1.4 Comparaison avec des données de la littérature

Dans la littérature, des expériences dans lesquelles l'énergie délivrée varie ont été réalisées [2–4]. Les caractéristiques des matériels qui ont pu être trouvées sont présentées dans le tableau III.5. En effet, ces matériels datent de 2015 et ne sont pour la plupart plus vendus.

TABLEAU III.5 – Liste des atomiseurs expérimentés dans la littérature et du taux PG/VG du e-liquide avec lequel ils ont été testés.

Fabricant	Atomiseur	R_w [Ω]	Métal	Absorbant	ΔP_d [W]
Eleaf	GS Air	1,5	Kanthal	Coton	8-20
Kangertech	Protank 2	2,2	-	Coton	-
Vision	CE4	2,8	-	Coton	-
Kangertech	Protank 1	2,7	-	Coton	-
Innokin	Gladius	2,8	Kanthal	Coton	9,8-13,9
Aspire	Nautilus	2,2	-	Coton	-
Kangertech	Subtank	0,72	-	Coton	-

Dans la littérature sur la cigarette électronique, c'est la MEV qui est donnée. Avec les compositions rapportées, les énergies utiles correspondantes sont calculées. La figure III.11 illustre certains de ces résultats.

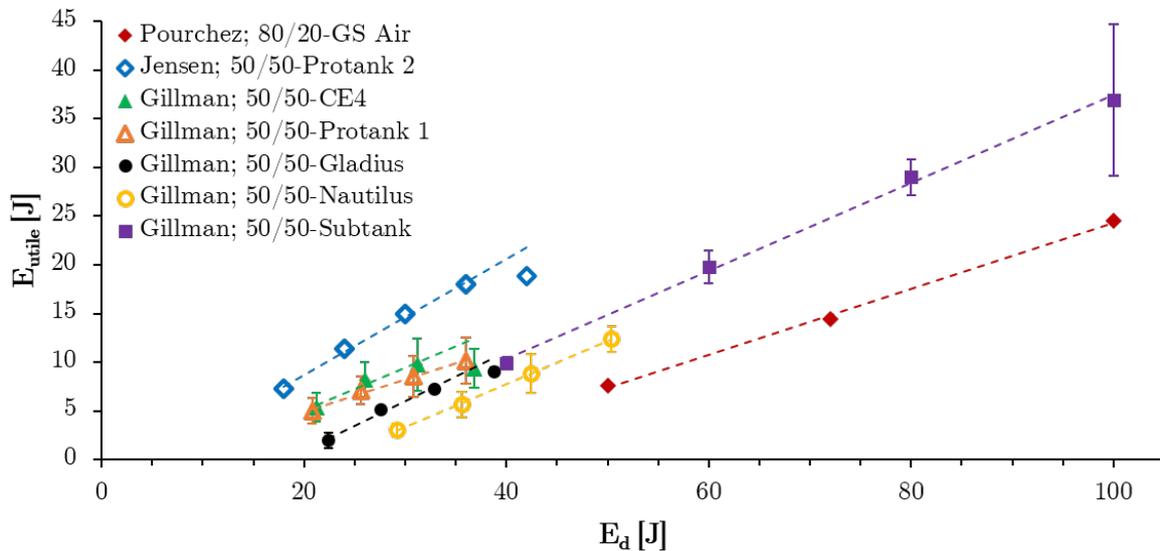


FIGURE III.11 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée (valeurs extraites de la littérature [2–4]).

Les résultats peuvent être mis en lien avec les observations faites sans la sous-section III.1.2.1.1.

Un régime optimal de vaporisation est également présent pour chaque atomiseur testé. Le Protank 2, le CE4, le Gladius et peut-être le Subtank ont, à leur plus haute puissance testée, une MEV qui est en dehors du régime optimal et montrent un début de régime de surchauffe. Le tableau III.6 répertorie les efficacités moyennes et les puissances minimale et maximale à fournir pour chaque atomiseur.

TABLEAU III.6 – Énergie minimale, puissances minimale et maximale et efficacité moyenne des atomiseurs testés dans la littérature [2–4].

Atomiseur	E_{\min} [J]	P_{\min} [W]	η [%]	P_{\max} [W]	R^2
GS Air	28,43	7,11	34,04	-	0,9982
Protank 2	5,33	1,78	59,46	12,37	0,9956
CE4	11,83	2,96	43,33	7,45	0,9682
Protank 1	5,04	1,26	33,16	-	0,9894
Gladius	18,15	4,54	50,71	9,02	0,9868
Nautilus	22,55	5,64	50,92	-	0,9995
Subtank	19,08	4,77	47,80	-	0,9976

Les efficacités énergétiques moyennes sont du même ordre de grandeur que celles déterminées dans cette thèse (tableau III.4). Le CE4, les Protank 1 et 2 nécessitent une faible puissance minimale en comparaison avec les autres atomiseurs. Le Protank 2, le CE4, le Gladius et peut-être le Subtank présentent une puissance maximale dans leurs conditions de tests.

Chaque cigarette électronique a donc un comportement qui lui est propre. De plus, les résultats issus du GS Air testé ici avec un e-liquide au taux PG-VG de 50-50 et de celui issu de la littérature utilisé avec un e-liquide avec un taux PG-VG de 80-20 sont différents. En effet, la puissance minimale est plus importante quand un liquide avec un taux PG-VG de 80-20 est utilisé et l'efficacité énergétique moyenne semble plus faible. Cela suggère donc que le comportement d'un atomiseur est également propre aux conditions dans lesquelles il est utilisé et notamment du e-liquide vaporisé.

III.1.2.2 Composition du e-liquide

Dans cette nouvelle partie, l'influence de la composition du e-liquide est investiguée à l'aide du Cubis et l'application du régime de vapotage normé. Cette caractérisation passe en premier lieu par l'utilisation de liquide pur avant d'expérimenter des mélanges multi-constituants.

III.1.2.2.1 Liquides purs PG, VG, EtOH et H₂O

Les quatre molécules d'intérêts utilisées dans le sous-section II.2.7, le PG, la VG, l'EtOH et l'H₂O sont d'abord testées seules. Les résultats sont illustrés sur la figure III.12.

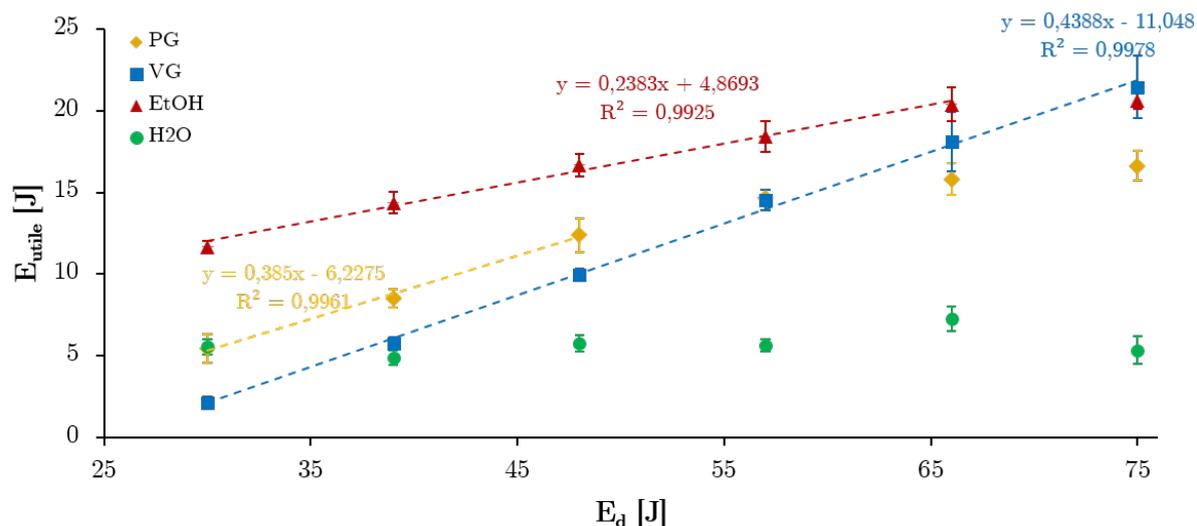


FIGURE III.12 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les liquides purs PG, VG, EtOH et H₂O

La première observation est que, contrairement aux autres courbes, l'énergie utile de l'H₂O reste relativement constante avec l'énergie délivrée. Les autres molécules présentent tous un régime optimal. Le PG et l'EtOH montrent un flux maximal, alors que la VG, n'en atteint pas. L'énergie minimale, les puissances minimale et maximale ainsi que l'efficacité moyenne de chaque constituant sont recensées dans le tableau III.7.

TABLEAU III.7 – Énergie minimale, puissances minimale et maximale et efficacité moyenne des liquides purs testés

Liquide pur	E_{\min} [J]	P_{\min} [W]	η [%]	P_{\max} [W]	R^2
PG	16,78	5,39	38,50	18,07	0,9912
VG	25,18	8,39	43,88	-	0,9978
EtOH	-12,23	-4,08	23,83	18,00	0,9925
H ₂ O	-	-	-	-	-

La puissance minimale de l'EtOH est négative. Pour l'H₂O, elle est inexistante. Pour ces deux constituants, il y a donc une ordonnée à l'origine positive qui sous-entend que sans délivrer de puissance pendant les trois secondes de bouffées, une MEV serait mesurée. Cela suggère, qu'il y a une évaporation significative de ses deux constituants. L'évaporation est un phénomène qui vaporise un liquide en dessous de sa température d'ébullition. Elle est favorisée par la chauffe du liquide qui fait chuter la tension de surface mais aussi par le flux d'air qui renouvelle la couche d'air devant l'interface liquide-vapeur. Pour l'H₂O, l'allure relativement constante de la droite de tendance malgré l'augmentation de la puissance délivrée peut être due à l'évaporation causée par le flux d'air. Pour l'EtOH, les MEV évoluent avec l'énergie délivrée montrant que l'évaporation n'est pas le seul phénomène opérant. En soustrayant la MEV à l'or-

donnée à l'origine à toutes les autres valeurs mesurées, les masses restantes sont considérées provenir de la vaporisation du e-liquide. Dans ce cas, la droite de tendance de l'EtOH présente une puissance minimale quasi-nulle (0,0135 W). Pour la VG puis le PG, la puissance minimale et l'efficacité moyenne sont plus importantes que pour l'EtOH et l'H₂O. Le PG montre une puissance maximale autour de 18 W alors que la VG reste encore dans un régime optimal à 25 W.

Afin de caractériser l'influence de l'H₂O, la durée de bouffée a été allongée à 10 s. En effet, il a été montré (sous-section III.1.2.1.1) que la durée de la bouffée n'avait pas d'incidence sur le flux massique de liquide vaporisé (figure III.8) quand le débit d'air est constant. Ainsi augmenter la durée de la bouffée conduira à mesurer une MEV plus importante et permettra plus facilement d'observer une influence de l'énergie délivrée. La MEV proviendra de la combinaison de l'évaporation mais aussi de la vaporisation. Pour évaluer la masse évaporée, un rapport de proportionnalité est réalisé à partir de la valeur moyenne mesurée avec une durée de 3 s et calculée pour 10 s. Ainsi, la valeur moyenne à 3 s de l'énergie utile est de 5,75 J correspondant à une MEV moyenne de 2,23 mg. Elle permet d'estimer qu'à 10 s, la masse évaporée sera de 7,43 mg. Cette masse est ensuite soustraite des MEV mesurées à 10 s. Le figure III.13 rapporte les mesures brutes (notées brutes) puis déduites de la masse évaporée (notées réduites).

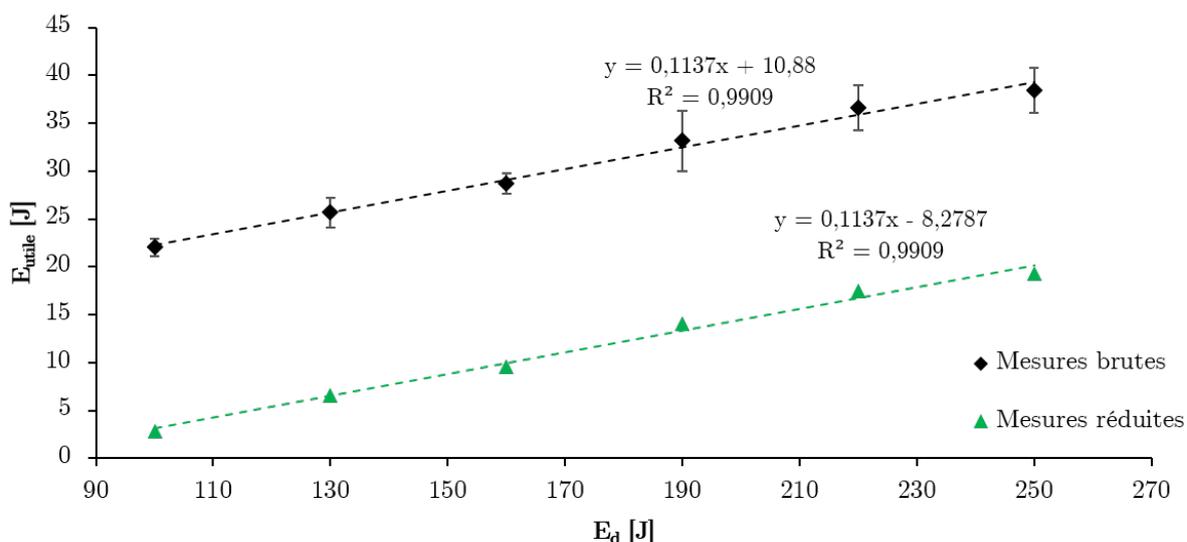


FIGURE III.13 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour l'H₂O avec une durée de bouffée allongée à 10 s.

Avec une durée de bouffée de 10 s, l'influence de l'énergie délivrée sur la MEV de l'H₂O est notable. Dans ces conditions, les résultats bruts présentent les mêmes caractéristiques que les autres modèles. L'ordonnée à l'origine de la courbe des MEV brutes montre, là encore, que l'évaporation est importante avec l'H₂O. Une fois la masse évaporée déduite, les résultats sont plus en accord avec les courbes obtenues jusqu'ici. L'efficacité moyenne, la plus basse des li-

quides purs, est à 11,37 %. L'énergie minimale vaut 72,81 J. Cette quantité importante d'énergie à fournir explique pourquoi, avec une durée de bouffée de 3 s, aucune MEV n'a pu être mesurée. En ce point, la puissance minimale vaut 7,75 W.

Au regard de cette première étude des composés purs, la composition du e-liquide influence le comportement d'un dispositif dans la vaporisation. Le PG montre la plage de puissance du régime optimal de vaporisation la moins étendue et l'H₂O a l'efficacité moyenne la plus basse. La VG a, quant à elle, l'efficacité la plus élevée et l'EtOH, la plus faible énergie minimale. Les résultats ont également montré que l'évaporation induite par le flux d'air peut devenir un phénomène non négligeable notamment pour l'H₂O et l'EtOH. L'expérimentation se poursuit en se concentrant sur les mélanges de ces molécules.

III.1.2.2.2 Systèmes multi-constituants

Avant d'exposer les résultats, le tableau III.8 liste, de manière indicative, les températures de bulle, de rosée et l'enthalpie utile de chaque e-liquide testé pour aller de la température ambiante jusqu'à sa température de rosée où la vapeur est considérée de même composition que le liquide. Ces données sont calculées avec le modèle UNIFAC explicité dans le chapitre II et implémenté dans Simulis Thermodynamics™.

TABLEAU III.8 – Températures de bulle et de rosée et enthalpies des vingt liquides à tester (PG-VG-EtOH-H₂O) calculées à partir du modèle UNIFAC.

Liquide	Température de		Enthalpie	Liquide	Température de		Enthalpie
	bulle [K]	rosée [K]	utile [kJ.kg ⁻¹]		bulle [K]	rosée [K]	utile [J.kg ⁻¹]
0-100-0-0	560,86	560,86	1 390	0-90-0-10	414,48	555,95	1 382
20-80-0-0	508,85	553,05	1 366	18-72-0-10	413,80	548,35	1 359
50-50-0-0	481,85	537,90	1 321	45-45-0-10	412,88	533,46	1 316
80-20-0-0	467,65	512,60	1 254	72-18-0-10	411,96	508,58	1 251
100-0-0-0	460,87	460,87	1 142	90-0-0-10	411,29	456,94	1 140
0-90-10-0	408,85	551,30	1 435	0-90-5-5	408,71	547,27	1 489
18-72-10-0	407,19	543,86	1 415	18-72-5-5	406,37	539,96	1 471
45-45-10-0	404,73	529,27	1 376	45-45-5-5	403,00	525,62	1 437
72-18-10-0	402,18	504,24	1 316	72-18-5-5	399,65	501,52	1 381
90-0-10-0	400,35	453,24	1 209	90-0-5-5	397,36	450,02	1 278

Ensuite, les courbes obtenues pour les vingt liquides testés, groupés par systèmes, sont présentées les unes après les autres. Pour faciliter la discussion, elles sont traitées et l'énergie minimale, les puissances minimale et maximale ainsi que l'efficacité moyenne sont extraites et regroupées sous forme d'un tableau. La discussion de ces résultats a lieu au niveau du tableau.

•Système {PG-VG}

Le premier système binaire considéré est, celui formé de {PG-VG} dont les résultats sont pré-

sentés sur la figure III.14.

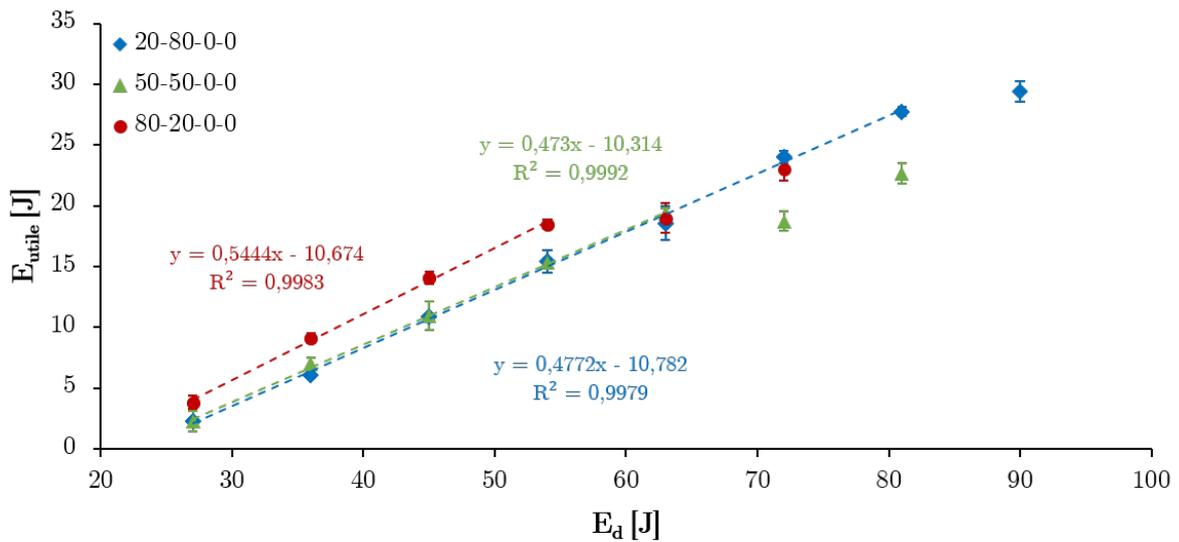


FIGURE III.14 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {PG-VG}.

• **Systèmes {PG-EtOH}, {PG-H₂O} et {PG-EtOH-H₂O}**

Les résultats du système ternaire {PG-EtOH-H₂O} ainsi que ces sous systèmes binaires {PG-EtOH} et {PG-H₂O} sont reportés sur la figure III.15. La courbe obtenue pour le PG pur est ajoutée comme référence.

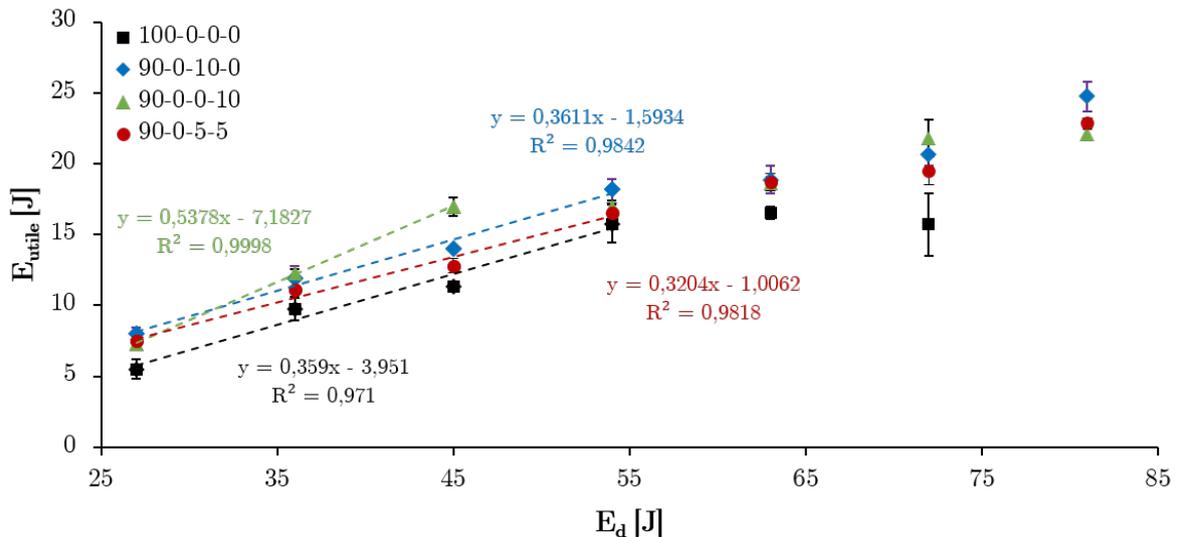


FIGURE III.15 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {PG-EtOH}, {PG-H₂O} et {PG-EtOH-H₂O}.

• **Systèmes {VG-EtOH}, {VG-H₂O} et {VG-EtOH-H₂O}**

Dans la continuité, le système ternaire {VG-EtOH-H₂O} ainsi que ces sous systèmes binaires {VG-EtOH} et {VG-H₂O} sont illustrés sur la figure III.16. La courbe obtenue pour le VG pure est ajoutée comme référence.

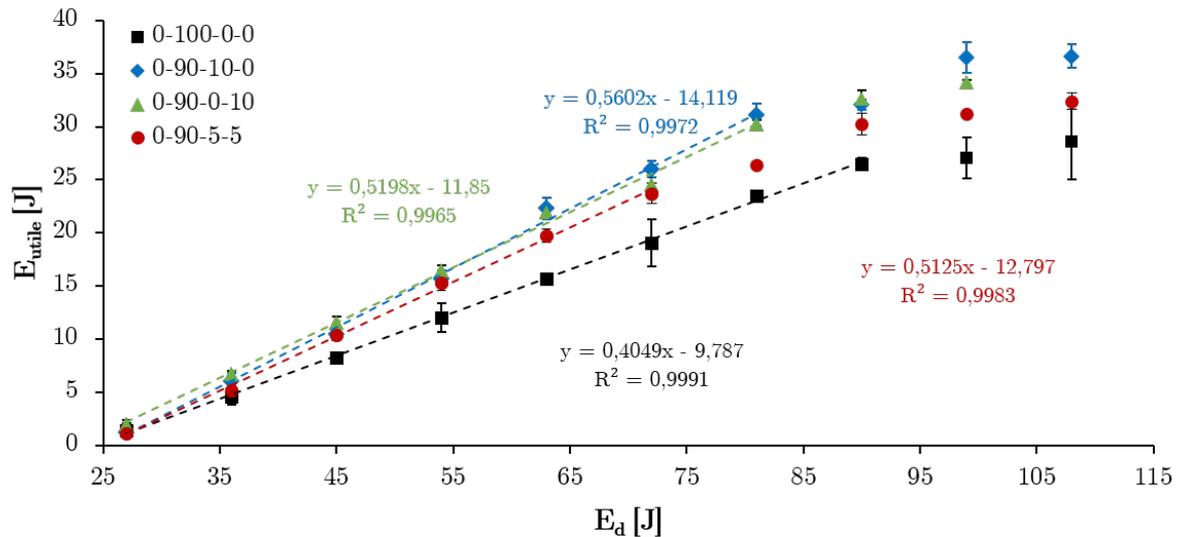


FIGURE III.16 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {VG-EtOH}, {VG-H₂O} et {VG-EtOH-H₂O}.

• **Système {PG-VG-EtOH}**

La figure III.17 montre les résultats des systèmes ternaires {PG-VG-EtOH}.

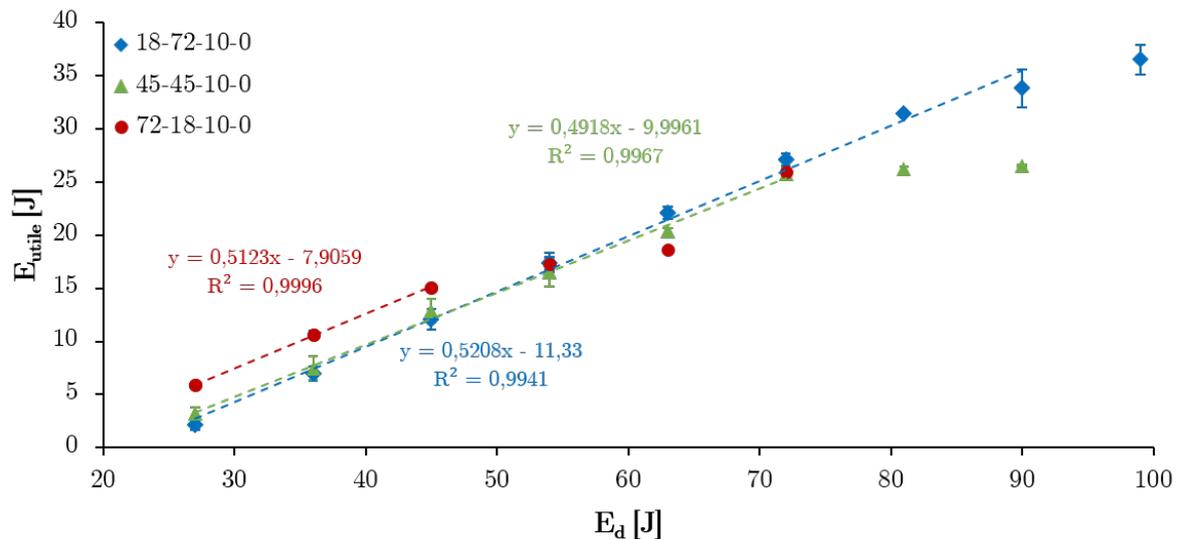


FIGURE III.17 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {PG-VG-EtOH}.

• **Système {PG-VG-H₂O}**

De la même manière, la figure III.18 est consacrée aux résultats des systèmes ternaires {PG-VG-H₂O}.

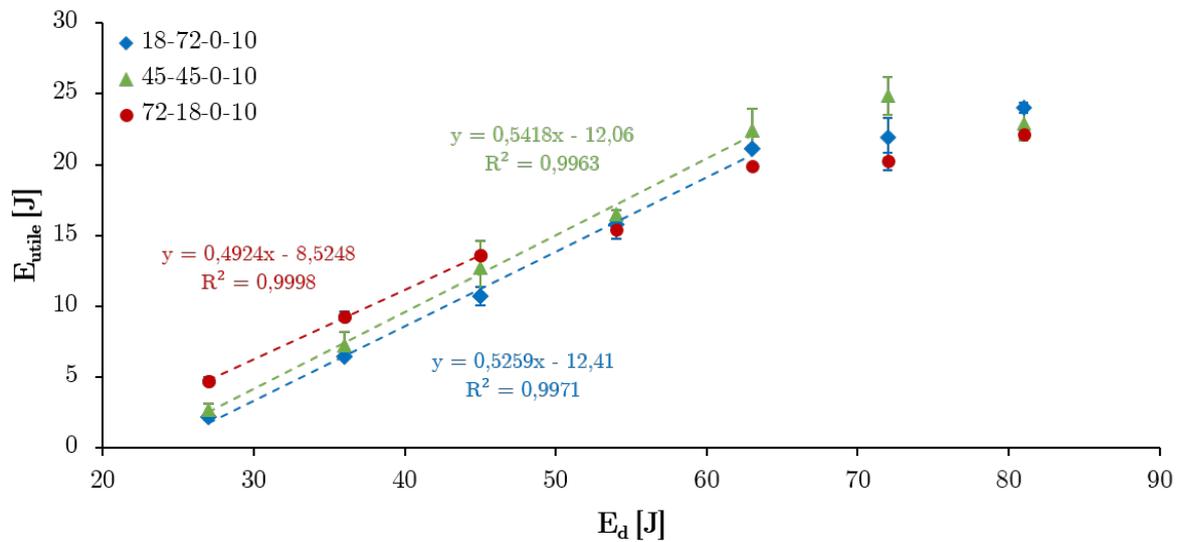


FIGURE III.18 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {PG-VG-H₂O}.

• **Système {PG-VG-EtOH-H₂O}**

Enfin, les résultats des systèmes quaternaires {PG-VG-EtOH-H₂O} sont exposés sur la figure III.19.

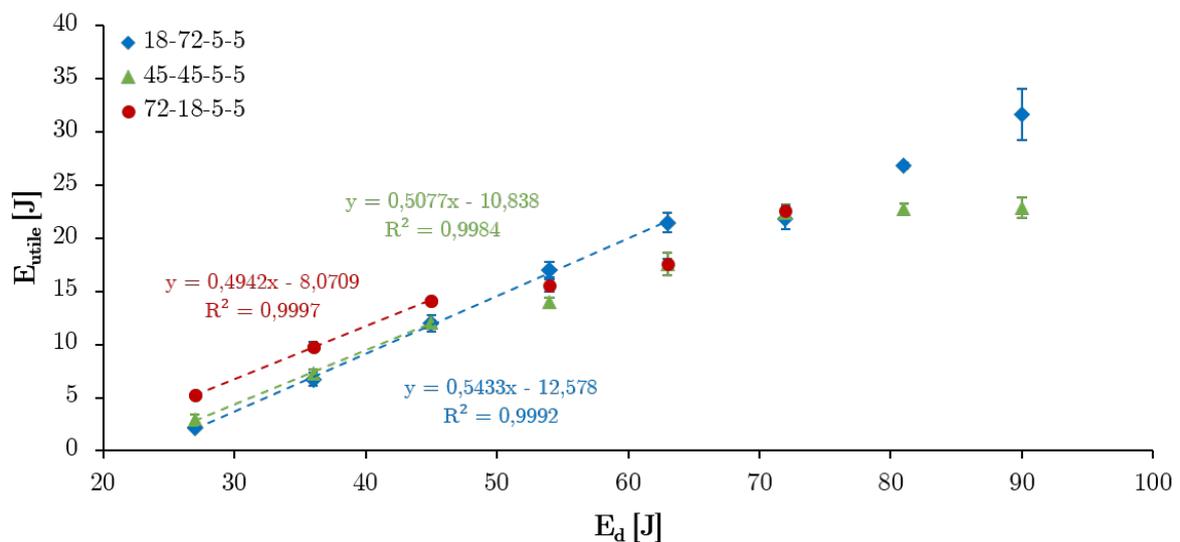


FIGURE III.19 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour les trois mélanges {PG-VG-EtOH-H₂O}.

Sur toutes les courbes, le régime optimal est suivi d'un palier avant de se poursuivre sur

une autre évolution croissante. L'interprétation des résultats se concentrent essentiellement sur l'analyse du régime optimal de vaporisation. Le régime de surchauffe sera discuté dans la section III.2.

Pour ces vingt courbes, les énergies minimales, les puissances minimale et maximale et les efficacités moyennes sont extraites et synthétisées dans le tableau III.9.

TABLEAU III.9 – Énergie minimale, puissances minimale et maximale et efficacité moyenne des vingt liquides testés.

Liquide	E_{\min} [J]	P_{\min} [W]	η [%]	P_{\max} [W]	R^2
0-100-0-0	24,17	8,06	40,49	30,34	0,9991
20-80-0-0	22,59	7,53	47,72	28,10	0,9979
50-50-0-0	21,81	7,27	47,30	23,25	0,9992
80-20-0-0	19,61	6,54	54,44	18,17	0,9983
100-0-0-0	11,01	3,67	35,90	18,28	0,9710
0-90-10-0	24,97	8,40	56,02	25,48	0,9972
18-72-10-0	23,15	7,51	41,23	21,09	0,9990
45-45-10-0	21,35	6,77	54,81	16,29	0,9967
72-18-10-0	26,33	5,14	58,49	15,92	0,9996
90-0-10-0	2,01	1,47	36,11	13,42	0,9842
0-90-0-10	25,20	7,97	59,50	27,47	0,9944
18-72-0-10	22,92	7,87	52,59	28,20	0,9971
45-45-0-10	20,33	7,42	54,18	24,54	0,9963
72-18-0-10	15,43	5,77	49,24	17,74	0,9998
90-0-0-10	4,41	4,69	53,78	16,83	0,9998
0-90-5-5	22,80	8,00	54,09	28,55	0,9928
18-72-5-5	23,60	7,72	54,33	21,75	0,9992
45-45-5-5	22,26	7,12	50,77	22,72	0,9989
72-18-5-5	17,31	5,44	49,42	21,30	0,9997
90-0-5-5	13,36	0,67	30,98	14,96	0,9890

Tous les liquides ont un régime optimal. Cependant, les forts taux de PG ont une puissance maximale basse par rapport aux e-liquides avec un fort taux de VG. En commençant l'expérimentation à partir d'une puissance délivrée à 9 W, les plages de régime optimal observées des e-liquides aux forts taux de PG ne sont pas étendues et rendent leurs déterminations et le calcul des quatre caractéristiques plus complexes. Il en résulte des R^2 inférieurs à 0,99 (sauf pour le mélange avec l' H_2O) présentant une dispersion des mesures plus importante. Pour plus de visibilité et de comparaison, la figure III.20 rapporte a) la puissance minimale, b) la puissance maximale, c) l'énergie minimale d) l'efficacité énergétique moyenne et sont exprimées en fonction du ratio volumique de PG-VG.

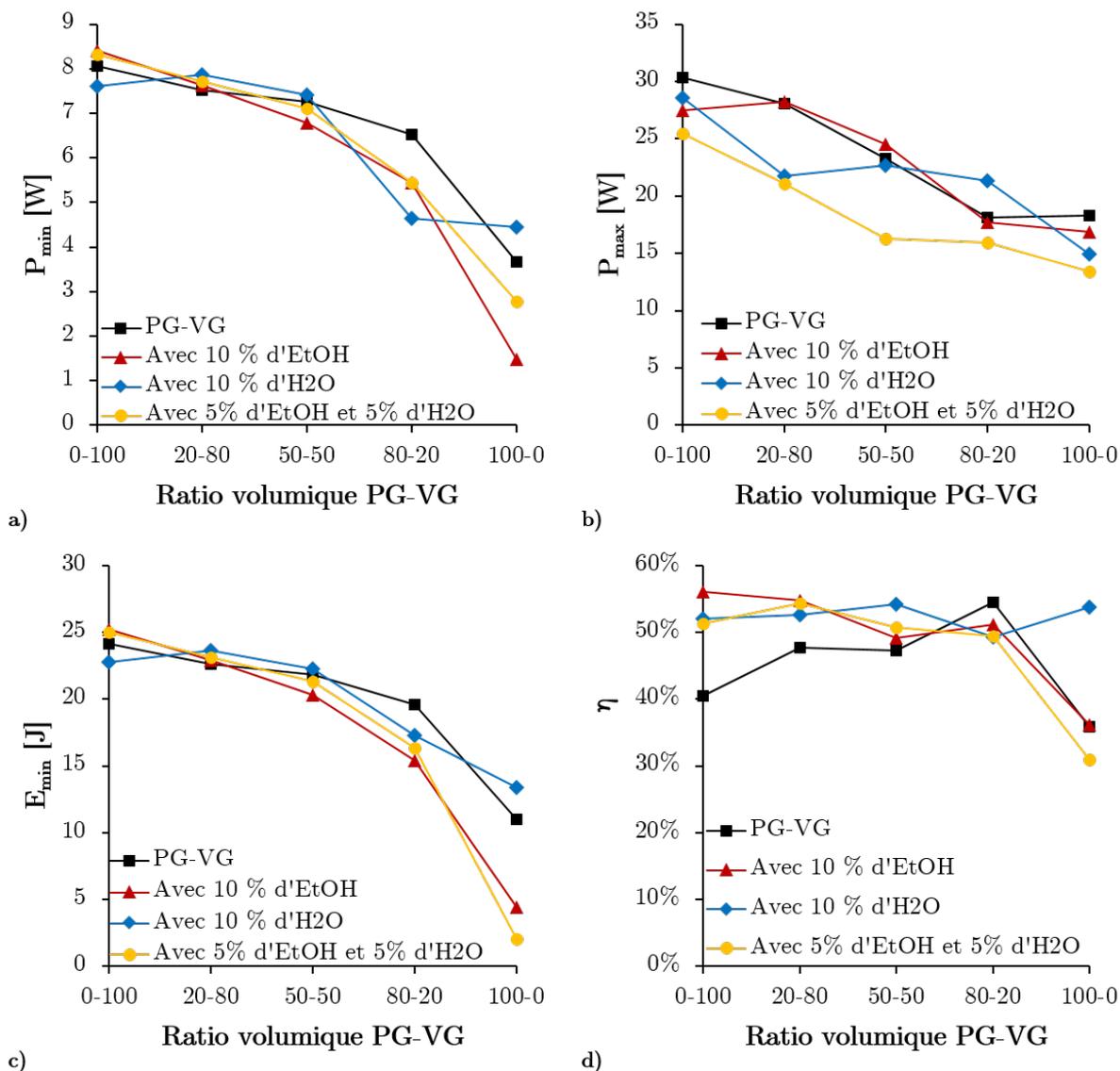


FIGURE III.20 – Évolution de la composition du e-liquide sur a) la puissance minimale, b) la puissance maximale, c) l'énergie minimale et d) l'efficacité énergétique moyenne (figure III.20 en fonction du ratio volumique de PG-VG).

Pour l'énergie minimale, la puissance minimale et la puissance maximale, l'augmentation de la concentration volumique de VG semble accroître ces caractéristiques, ce n'est pas le cas pour l'efficacité énergétique moyenne..

L'ajout d'EtOH a un impact visible sur l'énergie et la puissance minimales lorsqu'il est ajouté dans un liquide avec un taux de PG supérieur à 50%. Il tend à diminuer cette puissance et cette énergie de manière accrue avec la concentration de PG. À l'inverse, pour les taux de VG supérieurs à 50%, il a l'air de faire augmenter l'efficacité énergétique moyenne du dispositif, là encore de manière accrue avec le taux de VG. Sur la puissance maximale, il ne semble pas avoir un impact significatif.

L'ajout d'H₂O semble également avoir une influence positive sur l'efficacité énergétique puisque sur quatre des cinq points, elle la fait augmenter. À l'inverse, pour quatre des cinq points de puissance maximale, l'H₂O la fait diminuer. Enfin, elle n'a pas d'impact significatif sur la puissance et l'énergie minimales.

L'ajout de ces deux molécules diminue la puissance et l'énergie minimales lorsque le taux de PG dépasse 50% comme pour l'ajout de l'EtOH seul. Ces deux molécules font également diminuer la puissance maximale pour tous les taux comme pour l'ajout d'H₂O seul. Elles font augmenter l'efficacité énergétique lorsque le taux de VG est supérieur à 50% et la diminuent lorsqu'il est inférieur.

La composition du e-liquide a donc une influence notable sur les caractéristiques de fonctionnement d'une cigarette électronique.

III.1.2.3 Régime de vapotage

Après avoir caractérisé l'influence de la composition du e-liquide, la dernière étape de cette expérimentation est d'étudier l'influence du régime de vapotage en comparant l'utilisation d'un régime de vapotage normé et intense, tout d'abord avec le Cubis 1 Ω puis avec les autres atomiseurs en utilisant l'e-liquide de référence.

III.1.2.3.1 Comparaison entre régimes de vapotage normé et intense avec le Cubis 1 Ω

La figure III.21 présente l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée en appliquant un régime de vapotage intense. Les résultats obtenus avec le régime de vapotage normé, exposés sur la figure III.7 permettent de faire une comparaison entre l'utilisation de deux débits d'air constants : 1,1 L.min⁻¹ et 10 L.min⁻¹.

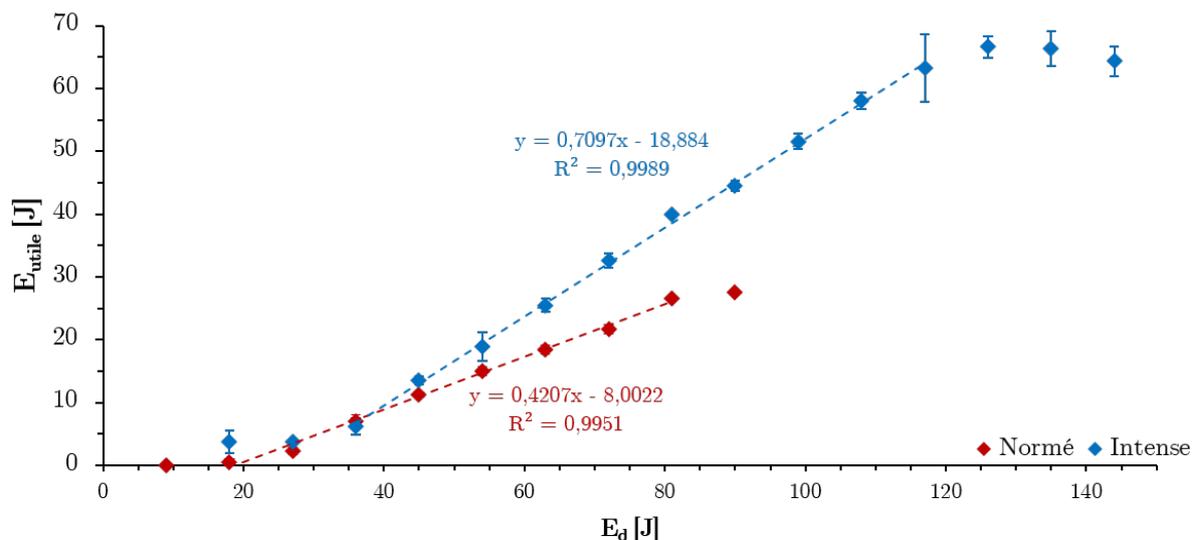


FIGURE III.21 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour le Cubis 1 Ω en modifiant l'énergie délivrée de 9 J à 144 J (*i.e.* en modifiant la puissance de 3 W à 48 W) et en appliquant un débit constant de 10 L.min⁻¹ - comparaison avec les résultats obtenus avec le régime de vapotage normé possédant un débit d'air de 1,1 L.min⁻¹

Sur la courbe obtenue avec un régime de vapotage intense, les trois régimes de fonctionnement décrits dans la sous-section III.1.2.1.1 sont distinguables mais ont des caractéristiques très différentes :

- Le régime optimal possède une linéarité entre 36 J et 121 J (soit entre 12 W et 39 W). Il a donc une plage d'énergies plus étendue qu'avec un régime de vapotage normé. L'efficacité énergétique moyenne est cette fois-ci de 70,97 % soit 1,7 fois plus importante qu'avec un régime de vapotage normé.
- Le régime de préchauffe montre également une plage de puissances plus étendue. Cependant, contrairement à celui obtenu avec le régime de vapotage normé, celui-ci n'est plus caractérisé par une énergie utile nulle mais par une énergie utile relativement constante dont les valeurs sont proches de zéro. Cette observation évoque les courbes de caractérisation réalisées avec de l'EtOH ou l'H₂O qui montraient une évaporation non négligeable. L'évaporation pourrait, ici, être causée par l'utilisation d'un fort débit d'air.
- Le régime de surchauffe apparaît à 121 J (*i.e.* à 40,23 W), soit 36 J (*i.e.* à 12 W) de plus qu'avec un régime normé.

Par conséquent, les énergies utiles semblent égales à 36 J (*i.e.* à 12 W) entre un régime de vapotage normé et un intense. Les écarts s'amplifient avec l'augmentation de la puissance. En considérant une puissance constante de 15 W et une durée de bouffée fixée à 3 secondes (*i.e.* une énergie délivrée de 45 J), des tests ont été réalisés afin de comprendre comment évolue cet

écart. La figure III.22 illustre l'énergie utile déterminée avec les MEV mesurées en faisant varier le débit d'air.

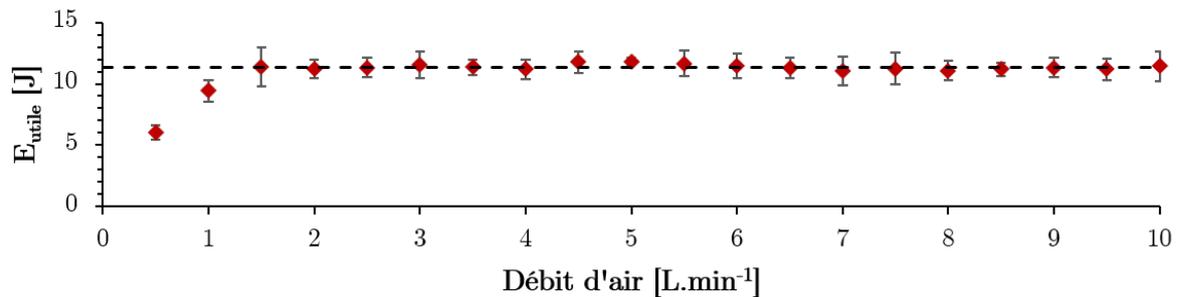


FIGURE III.22 – Évolution de l'énergie utile en fonction du débit d'air en maintenant la durée de bouffée fixée à 3 s et la puissance délivrée à 15 W.

L'influence du débit d'air est notable entre 0 et 1,26 L.min⁻¹. L'énergie utile augmente avec le débit appliqué. Au delà de 1,26 L.min⁻¹, l'énergie utile est relativement constante autour de la valeur de (11,37±0,22 J) suggérant que le débit n'a plus d'influence sur la génération d'aérosol.

Ces deux observations laissent supposer que :

- soit, à faible débit d'air, une perte de masse vaporisée est mesurée comme par exemple de la condensation dans le dispositif,
- soit, une perte énergétique est plus importante et réduit l'énergie disponible pour la vaporisation du e-liquide.

Ces deux séries d'expériences montrent que l'utilisation d'un régime de vapotage intense et donc d'un débit d'air élevé a un impact significatif sur la vaporisation d'un e-liquide dans le Cubis. La suite des résultats visent à vérifier que ces observations s'appliquent à d'autres dispositifs.

III.1.2.3.2 Comparaison entre régimes de vapotage normé et intense pour d'autres atomiseurs

Les expérimentations réalisées sur le Cubis précédemment sont effectuées sur les quatre autres atomiseurs. Les résultats présentés sur la figure III.9 sont reportés sur la figure III.23 afin de permettre une comparaison en fonction du régime de vapotage appliqué.

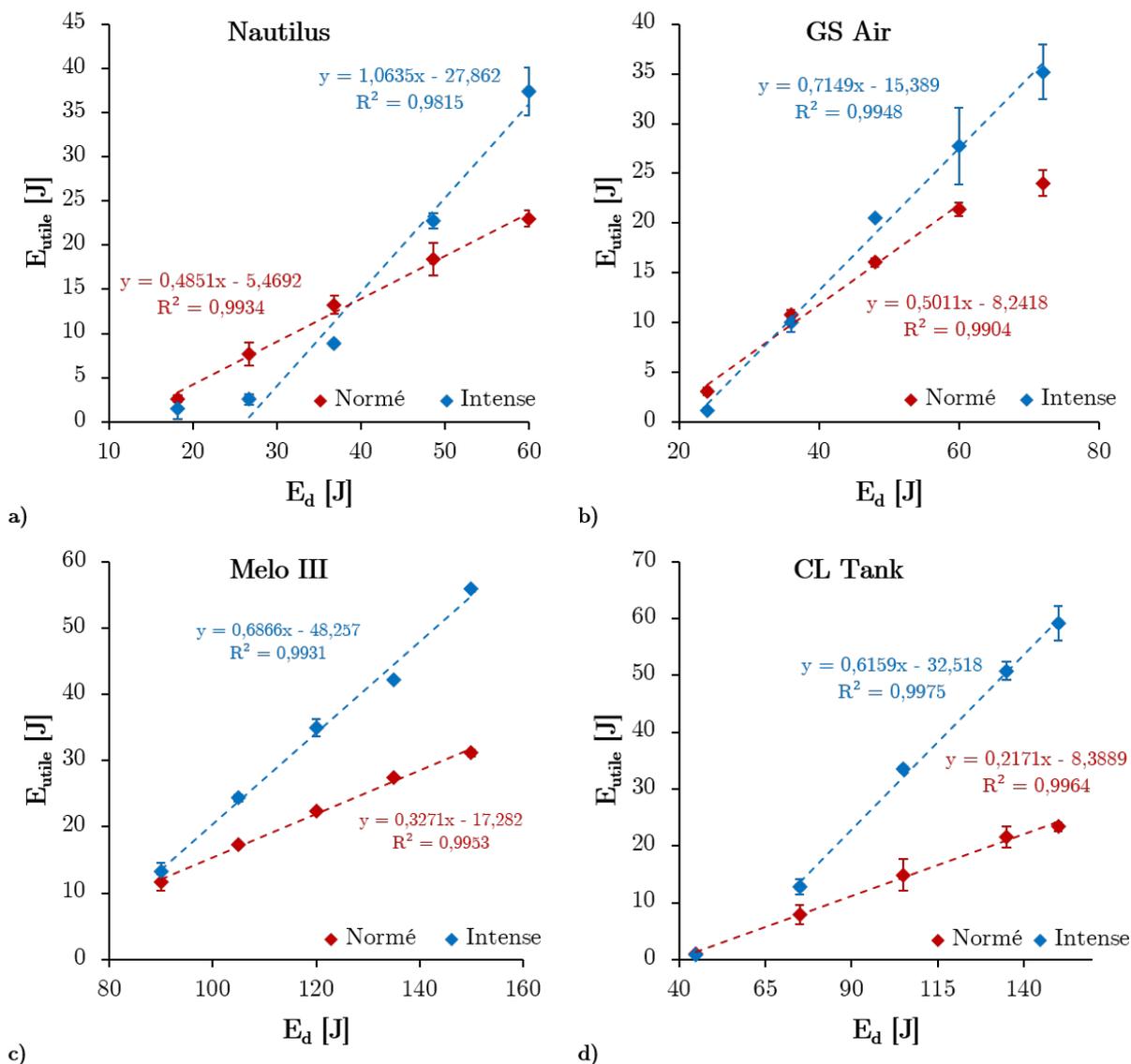


FIGURE III.23 – Évolution de l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée pour le a) Nautilus, b) le GS Air, le c) Melo III et d) le CL Tank utilisés avec un régime de vapotage intense (en bleu) et normé (en rouge cf figure (III.4)).

Pour ces quatre atomiseurs, le régime optimal de vaporisation a une efficacité moyenne qui accroît sensiblement avec l'utilisation d'un régime de vapotage intense. Cela conduit également à avoir un domaine de régime de préchauffe plus important et à démarrer le régime optimal à des puissances plus fortes. Pour le GS Air, le régime de surchauffe n'est toujours pas atteint à la plus forte puissance testée contrairement aux résultats avec un régime de vapotage normé. Pour le Nautilus, dans le régime de préchauffe, les énergies utiles sont légèrement supérieures à zéro suggérant, là encore, une évaporation du liquide plutôt qu'une vaporisation du e-liquide. Le tableau III.10 répertorie les puissances minimale et maximale ainsi que l'efficacité moyenne obtenues avec un régime de vapotage intense. À des fins de comparaison, celles obtenues avec

le régime normé sont ajoutées en rouge.

TABLEAU III.10 – Énergie minimale et puissances minimale et maximale et efficacité moyenne des atomiseurs testés ainsi que du Cubis avec un régime de vapotage intense. Les valeurs obtenus avec le régime de vapotage normé sont rajoutées.

Régime	Atomiseur	E_{\min} [J]	P_{\min} [W]	η [%]	P_{\max} [W]	R^2
Normé	Nautilus	11,27	3,75	55,60	28,18	0,9934
Intense		26,20	9,92	106,35	-	0,9815
Normé	GS Air	16,45	5,50	50,11	23,00	0,9904
Intense		21,53	7,18	71,49	-	0,9948
Normé	Cubis1	19,02	6,81	42,07	28,18	0,9962
Intense		26,61	8,73	70,97	40,23	0,9989
Normé	Melo III	52,83	17,56	32,71	-	0,9953
Intense		70,28	23,43	68,66	-	0,9931
Normé	CL Tank	38,64	13,37	21,71	50,00	0,9999
Intense		52,80	15,69	61,59	-	0,9975

Pour chaque atomiseur, la puissance minimale avec un régime de vapotage intense est accrue entre 25 % et 30 % et dépasse même 160 % pour le Nautilus. L'efficacité énergétique moyenne est accrue de 43 % pour le GS Air et atteint 184 % pour le CL Tank. L'utilisation d'un régime de vapotage intense, donc d'un fort débit, influence fortement le fonctionnement des atomiseurs en les rendant plus efficaces.

À titre informatif, les 26 dispositifs testés dans des conditions normées ont été testés avec le régime de vapotage intense. Les MEV obtenues sont rapportées sur la figure III.24 et couplées avec celles mesurées avec un régime de vapotage normé (figure III.6).

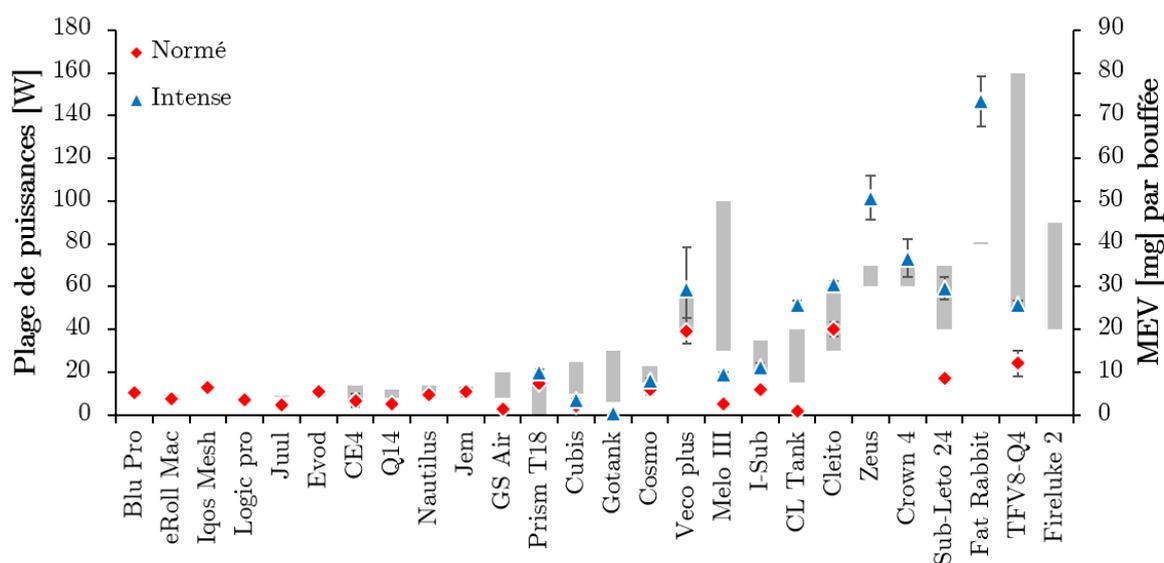


FIGURE III.24 – Corrélation entre la MEV d'un atomiseur et sa plage de puissances en utilisant un régime de vapotage intense. Les valeurs obtenus avec le régime de vapotage normé sont rajoutées en rouge.

Dans ces conditions de tests, tous les matériels à forte résistance à l'air n'ont pas pu être testés. L'expérimentation de ces matériels ont été interrompu car la trop forte perte de charge essore le coton et le liquide contenu noie la pièce de résistance. Les matériels à faible résistance électrique qui n'avaient pas pu donner d'expérimentation concluante avec un régime de vapotage normé, n'ont pas montré de signe de brûlure du coton ou de surchauffe du dispositif. Avec ce régime de vapotage intense, les MEV sont significativement plus conséquentes pour tous les matériels.

Ces observations montrent que le régime de vapotage a un impact sur le fonctionnement d'une cigarette électronique. Les matériels à forte résistance à l'air sont inutilisables avec un régime de vapotage intense et les atomiseurs à fortes plages de puissances sont souvent peu efficaces énergétiquement voire inutilisables avec le régime de vapotage normé.

III.1.2.4 Synthèse

Ces résultats expérimentaux ont permis de montrer que le fonctionnement des atomiseurs est le même pour tous. Un régime de préchauffe durant lequel la MEV est quasiment, voire nulle précède un régime de vaporisation optimal dans lequel l'énergie utile à la vaporisation d'un e-liquide est proportionnelle à l'énergie délivrée. Il s'en suit un régime de surchauffe (non abordé) dans lequel l'énergie utile montre d'abord un court palier puis une nouvelle proportionnalité avec l'énergie délivrée. Quatre caractéristiques physiques permettent de décrire ces régimes :

1. l'énergie minimale à fournir pour vaporiser un e-liquide,
2. la puissance minimale à partir de laquelle le phénomène de vaporisation apparaît,
3. l'efficacité énergétique traduisant la part de l'énergie délivrée utilisée pour chauffer et vaporiser l'e-liquide,
4. la puissance maximale reflétant la fin du bon fonctionnement.

Ces quatre grandeurs sont influencées par différents paramètres.

La surface du fil résistif tend à augmenter l'énergie initiale et les puissances minimale et maximale.

Un e-liquide de PG pur a une plage de régime optimal de vaporisation significativement moins importante que celle de la VG et présente une puissance maximale nettement inférieure. L'ajout d'EtOH réduit l'efficacité énergétique, l'énergie minimale et la puissance minimale surtout pour les fortes concentrations de PG. L'ajout d'H₂O a un impact important sur la puissance maximale et la réduit.

Enfin, l'utilisation d'un régime de vapotage intense modifie très visiblement le fonctionnement d'un dispositif. Il augmente l'efficacité énergétique des atomiseurs dont la résistance à l'air permet une utilisation avec un fort débit d'air. Il décale également les puissances minimales et maximales vers des puissances plus fortes permettant ainsi d'avoir une plage de

puissances d'utilisation plus étendue dans un régime optimal de fonctionnement.

La vaporisation d'un e-liquide dans une cigarette électronique a donc des caractéristiques influençables par les conditions d'utilisation. Néanmoins, l'allure de la courbe de fonctionnement d'un atomiseur est commune pour toutes ces conditions. Elle peut s'exprimer en reportant soit l'énergie utile par rapport à celle délivrée soit la MEV en fonction de la puissance délivrée. Ce dernier type de courbes est étroitement similaire aux courbes d'ébullition et suggère que l'ébullition est le phénomène physique central intervenant lors du fonctionnement d'une cigarette électronique.

III.2 Comparaison des caractéristiques d'une cigarette électronique avec celles de l'ébullition

III.2.1 Description générale de l'ébullition libre

L'ébullition libre à partir d'un fil chaud est un phénomène qui a été observé par Nukiyama en 1934 [5]. Dans son expérience, il plonge un fil résistif dans un bain d'eau. Il mesure ensuite le courant et la tension afin de déterminer la puissance délivrée qu'il convertit en flux pariétal (division de la puissance par la surface extérieure). À partir de la valeur de la résistance électrique, il en déduit une température du fil résistif en régime stationnaire (par étalonnage de la température et de la valeur de résistance du fil électrique). Avec ces deux grandeurs, il trace la courbe d'ébullition libre en régime stationnaire, encore appelée courbe de Nukiyama (figure III.25). Cette courbe montre l'évolution du flux à la paroi ou flux pariétal (noté q , en $W.m^{-2}$) en fonction d'une surchauffe (notée ΔT_w , en K) entre la température du fil résistif (notée T_w , en K) et la température d'ébullition du liquide (notée T^b , en K). Elle fait apparaître un flux (noté q_{ONB} , en $W.m^{-2}$) et une surchauffe (notée T_{ONB} , en K) de déclenchement et un flux (notée q_{CHF} , en $W.m^{-2}$) et une surchauffe (notée T_{CHF} , en K) critique.

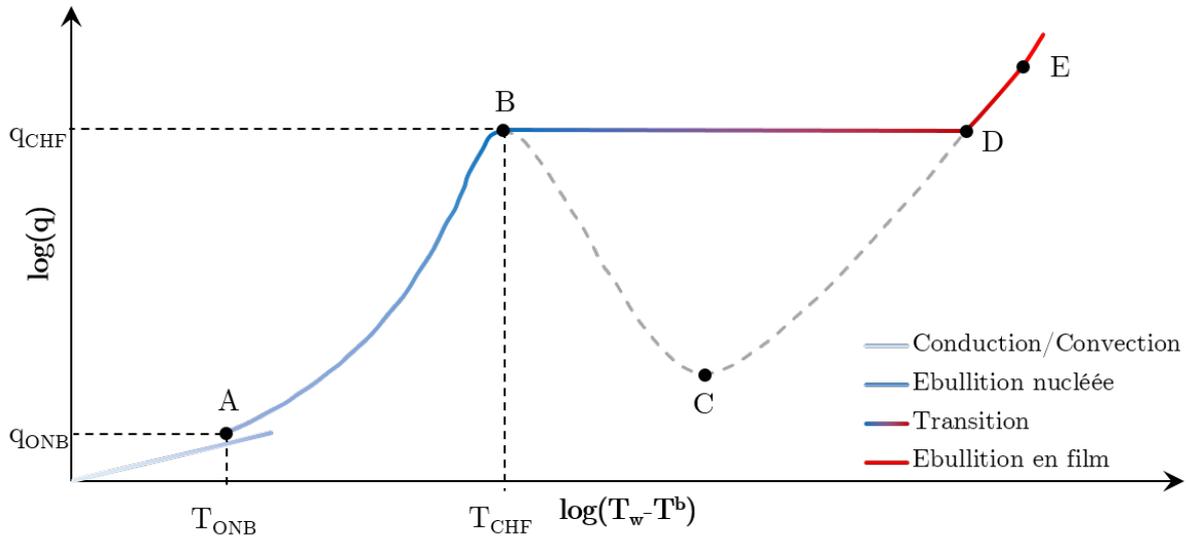


FIGURE III.25 – Courbe d'ébullition libre typique appelée courbe de Nukiyama [6]

Nukiyama constate que :

- Avant le point A, les échanges thermiques entre le fil et le liquide se font par conduction et par convection naturelle. Le gradient de température entre le liquide proche de la paroi du fil et éloigné entraîne des mouvements de convection locaux. La chaleur transférée évolue proportionnellement avec l'écart de température. À ce stade, les flux à la paroi sont très faibles. Il est possible de déterminer le flux de déclenchement de l'ébullition (noté q_{ONB} pour "Onset of Nucleate Boiling" en anglais) à partir de l'expression de Sato et Matsumara [7] :

$$q_{ONB} = \frac{\lambda_l \cdot \rho_v \cdot \Delta H^v}{8 \cdot \sigma_l \cdot T^b} (T_w - T^b)^2 \quad (III.2)$$

avec σ_l , la tension de surface du liquide, ρ_v , la masse volumique de la vapeur et ΔH^v , l'enthalpie de vaporisation du liquide.

- Au point A, l'ébullition commence. La formation de bulles apparaît à partir des sites de nucléation les plus gros. Les bulles restent cependant isolées à ces sites. Au fur et à mesure que le flux et l'écart de température augmentent, des sites de nucléation de plus en plus petits sont activés conduisant à une ébullition plus intense. Les sites activés ne sont donc plus isolés et se rapprochent. La corrélation de Rohsenow [8] est une corrélation très utilisée pour relier le flux pariétal à la surchauffe dans ce régime dit d'ébullition nucléée. Elle s'exprime par :

$$q = \left[\frac{C_{pl} \cdot (T_w - T^b)}{\Delta H^v \cdot Pr^n \cdot C_{sf}} \right]^3 \cdot \mu_l \cdot \Delta h_v \cdot \left[\frac{g \cdot (\rho_l - \rho_v)}{\sigma_l} \right]^{0,5} \quad (III.3)$$

où l'exposant n vaut 1,7 pour tout liquide (sauf l'eau où il est égal à 1), la constante C_{sf}

est une valeur relative au couple métal-liquide [9], g est la constante de gravitation et Pr le nombre de Prandtl.

- Le point B est appelé le flux critique (noté q_{CHF} pour "Critical Heat Flux" en anglais). Il caractérise le flux maximum qui peut être appliqué en ébullition nucléée complètement développée. Ce flux peut être estimé à partir de la corrélation de Kutateladze [10] dans laquelle la constante $K=0,131$, est exprimée par celle de Zuber [11] largement utilisée, par :

$$q_{CHF} = 0,131 \cdot \Delta H^v \cdot \rho_v \cdot \left[\frac{\sigma_l \cdot g \cdot (\rho_l - \rho_v)}{\rho_v^2} \right]^{0,25} \quad (\text{III.4})$$

où les différentes propriétés sont calculées à la température d'équilibre. Cette estimation du flux critique semble donc être influencée uniquement par les propriétés du liquide. D'autres corrélations existent se basant sur des théories différentes [12] ou prenant en compte la rugosité de la surface du fil résistif. Lienhard et Dhir [13] montrent par exemple, que le coefficient 0,149 au lieu de 0,131 conduit à un meilleur accord avec les résultats expérimentaux pour des surfaces planes.

- Lors d'une expérience à température contrôlée, tout dépassement de la surchauffe mesurée au point critique conduit à une chute brutale du flux pariétal jusqu'au point C, appelé la température de Leidenfrost. Passé cette température, le flux pariétal augmente de nouveau avec la surchauffe. Cependant, les cigarettes électroniques étant majoritairement contrôlées en puissance délivrée et donc en flux imposé, cette description ne s'applique pas dans cette étude.
- Lors d'une expérience menée à flux contrôlé, tout dépassement du flux critique conduit à une importante surchauffe illustrée par le trait allant des points C à D. Cette transition se décrit par une ébullition qui migre de bulles de vapeur à un film de vapeur. Les bulles de plus en plus grosses finissent par former une couche de vapeur. Du fait de la faible conductivité d'un gaz, cette couche de vapeur agit comme un isolant autour du fil et conduit à une surchauffe importante.
- Au point E, la surchauffe peut atteindre la température de fusion du fil conduisant à sa rupture, c'est le "burnout". Pour les métaux considérés, les températures de fusion se situent entre 1 673 K et 1 873 K.

Dans les expériences d'ébullition, les montages sont réalisés avec l'élément chauffant immergé dans un liquide. Les aspects thermiques considérés sont la température et le flux pariétal. Ces deux grandeurs sont déterminées à partir des mesures de la tension appliquée et du courant délivré qui permettent d'obtenir un suivi de la valeur de la résistance et de la puissance appliquée. En souhaitant contrôler le flux pariétal ou la surchauffe, c'est, dans les deux cas, la puissance électrique délivrée qui est régulée. Si le fil est immergé, l'énergie délivrée électriquement est directement transférée au liquide. Alors, la puissance électrique peut être rapportée à

la surface du fil résistif faisant apparaître un flux pariétal. En régime stationnaire, comme dans les expériences de Nukiyama, l'ébullition se traduit donc par une température d'équilibre. Or, l'ébullition vaporise un liquide et engendre un flux massique d'aérosol constant. Ainsi, le graphique de Nukiyama devrait également permettre de lier un flux massique de vapeur à une puissance électrique délivrée.

Dans une cigarette électronique, le fil résistif est partiellement en contact avec le liquide. Des pertes thermiques sont induites par les éléments environnant au fil (l'air ou le coton). Le cas expérimental de Nukiyama est plus simple que dans une cigarette électronique. De plus, les faibles valeurs de résistance utilisées rendent difficile la détermination de la température du fil par les mesures de la tension et du courant. L'erreur de mesure sur ces deux grandeurs induirait un biais important sur la température calculée. De plus, lors de manipulation de générations d'émissions, les montages expérimentaux sont hermétiquement fermés rendant l'accès à une mesure directe de température complexe. Enfin, le faible diamètre des fils résistifs rend la mesure par thermocouple compliquée à réaliser. Le lien entre la surchauffe du fil et le flux pariétal ne peut donc s'établir aisément dans une cigarette électronique. Dans ce cas, l'ébullition doit être observée d'une manière différente. Une solution à cette problématique se trouve dans l'analyse du flux de masse vaporisé.

En effet, les expériences conduites jusqu'ici, mettent en avant l'énergie utile en fonction de l'énergie délivrée grâce à l'évolution de la MEV en fonction de la puissance appliquée. Cependant, la MEV est une mesure globale alors que la puissance est grandeur à un instant donné. La figure III.8 illustre l'évolution de l'énergie délivrée soit en variant la puissance soit en variant la durée de bouffée. En variant uniquement la durée de bouffée, le comportement linéaire des résultats traduisait que le flux de masse vaporisé est constant tout long de la bouffée. Il peut donc être envisagé de traiter de nouveau les résultats en exprimant le flux de masse vaporisé en fonction de la puissance électrique appliquée. Ce type de graphique serait alors un équivalent de la courbe d'ébullition de Nukiyama mais exprimé dans une mesure différente. Pour observer cela, des méthodes alternatives sont envisagées.

Pour mettre en lien les observations de Nukiyama sur l'ébullition et ce qui se passe dans une cigarette électronique, il est nécessaire de vérifier si un lien existe entre les caractéristiques de l'ébullition et celles décrites sur les courbes de résultats.

III.2.2 Détermination du flux de déclenchement et du flux critique

Afin de valider que l'ébullition est bien le phénomène central dans une cigarette électronique, il est nécessaire de comprendre à quoi correspondent les puissances minimale et maximale. Pour cela, la méthode consiste à calculer des puissances de déclenchement (notée P_{ONB} , en W) et critique (notée P_{CHF} , en W) à partir des corrélations du flux de déclenchement et du flux critique établies dans la littérature. Ces deux puissances sont calculées comme la somme

d'une contribution induite par l'ébullition et d'une autre induite par les échanges avec l'air :

$$\begin{cases} P_{ONB} = q_{ONB} \cdot \zeta_w \cdot S_w + q_a \\ P_{CHF} = q_{CHF} \cdot \zeta_w \cdot S_w + q_a \\ q_a = h_a \cdot (1 - \zeta_w) \cdot S_w \cdot (T_w - T^0) \end{cases} \quad (III.5)$$

où ζ_w , est le rapport entre la surface du fil résistif mouillée par le liquide et celle totale (S_w), h_a est le coefficient d'échange thermique entre l'air et la surface du fil résistif. Ensuite, ces puissances estimées (P_{ONB} et P_{CHF}) sont comparées avec les puissances caractéristiques (P_{min} et P_{max}) issues des mesures. La notion de surface du fil résistif mouillée par le liquide est d'abord discutée.

III.2.2.1 Discussion sur la notion de surface mouillée du fil résistif

Afin de comprendre la problématique du mouillage du fil résistif par le liquide, la figure III.26 illustre la situation. Elle présente une vue en coupe de l'espace entre deux spires constituant le fil résistif roulé.

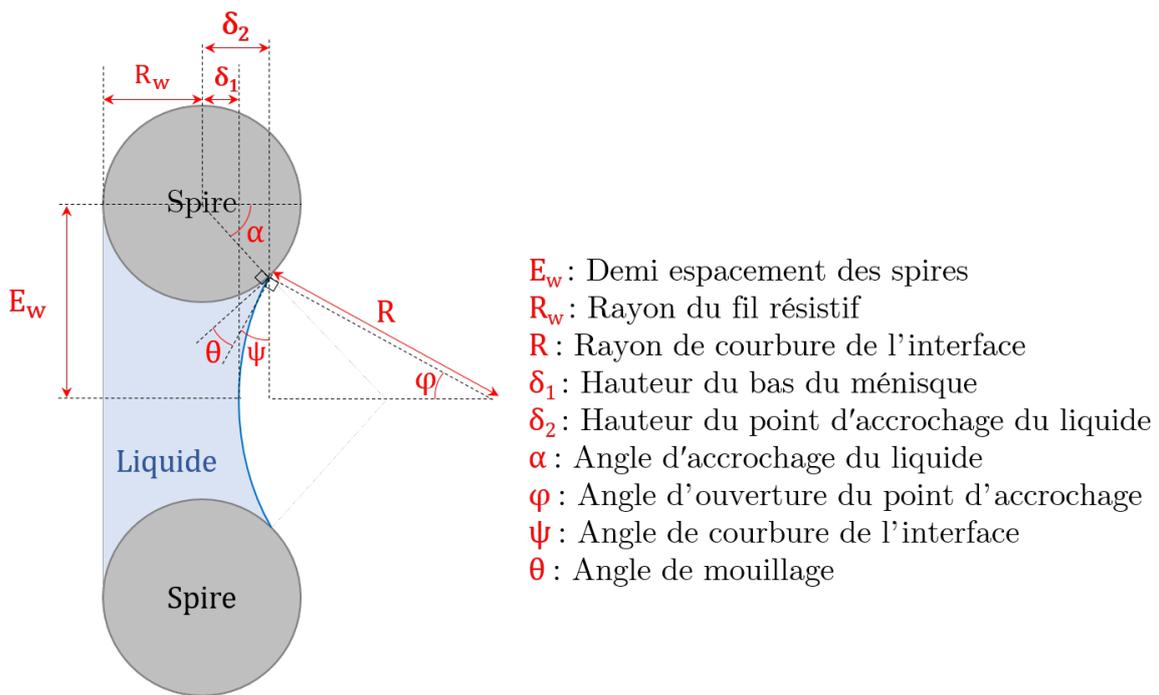


FIGURE III.26 – Schématisation du mouillage du fil résistif par le liquide.

À partir de ce schéma, un système d'équations issues d'égalités géométriques est établi :

$$\begin{cases} \alpha = \theta + \psi \\ \varphi = \frac{\pi}{2} - \psi \\ \delta_2 = R_w \cdot \cos(\alpha) \\ R = \delta_2 - \delta_1 + R \cdot \cos(\varphi) \\ E_w = R_w \cdot \sin(\alpha) + R \cdot \sin(\varphi) \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Après simplification, ce système aboutit à :

$$\begin{cases} \delta_1 = R_w \cdot \cos(\alpha) + R \cdot [\sin(\alpha - \theta) - 1] \\ \delta_2 = R_w \cdot \cos(\alpha) \\ E_w = R_w \cdot \sin(\alpha) + R \cdot \cos(\alpha - \theta) \\ \psi = \alpha - \theta \\ \varphi = \theta - \alpha + \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Dans le cas du Cubis, 10 spires d'un rayon de 0,1225 mm (de diamètre 0,255 mm) sont réparties sur une hauteur de coton de 7 mm conduisant à un espacement moyen de 0,573 mm. L'espacement entre les spires est donc grand par rapport au rayon du fil résistif. De plus, dans des conditions atmosphériques, le rayon d'une bulle de liquide peut s'évaluer par la relation d'équilibre :

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_b^3 \cdot \rho_l \cdot g = \sigma_l \cdot 2 \cdot \pi \cdot R_b \quad (\text{III.8})$$

Pour le PG, la VG, l'EtOH et l'H₂O, les rayons obtenus sont tous supérieurs au mm. Ces rayons sont donc plus grands que les diamètres de fils résistifs (max 0,5 mm). Autrement dit, si une bulle venait se poser sur la surface du fil, la surface en contact entre ces deux éléments serait extrêmement faible. La zone de l'interface de la bulle en contact subirait alors une forte surpression localisée conduisant la bulle à venir entourer le fil résistif et minimiser l'énergie de son interface. Le bulle est alors totalement mouillante sur le fil. Dû aux diamètres très fins et à l'espacement, il apparait donc justifier de supposer que $\theta = 0$. Cette observation permet de simplifier la relation de l'espacement par :

$$E_w \approx R \cdot \cos(\alpha) \quad (\text{III.9})$$

En réinjectant cette nouvelle relation, l'écriture de δ_1 , le système aboutit à :

$$\begin{cases} \delta_1 = R_w \cdot \cos(\alpha) + R \cdot \left[\sqrt{1 - \left(\frac{E_w}{R}\right)^2} - 1 \right] \\ \delta_2 = R_w \cdot \cos(\alpha) \\ \psi = \alpha \\ \varphi = \frac{\pi}{2} - \alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Enfin, la relation de Young-Laplace relie le rayon de courbure à la différence de pression des deux côtés de l'interface liquide-air (notée ΔP , en Pa) par la relation :

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma_l}{R} \iff R = \frac{2 \cdot \sigma_l}{\Delta P} \quad (\text{III.11})$$

avec σ_l , la tension de surface du liquide. Côté liquide, la pression est induite par le poids du liquide dans le réservoir qui force l'imbibition du coton et ensuite mouille le fil. Une perte de charge induite par la présence du coton pourrait être ajoutée. Néanmoins, la haute porosité des cotons laisse supposer qu'elle est faible par rapport à la pression induite par le liquide dans le réservoir. Cette différence de pression s'écrit donc :

$$\Delta P = \rho_l \cdot g \cdot \Delta Z \quad (\text{III.12})$$

avec ΔZ , la variation de hauteur de liquide entre sa surface libre dans le réservoir et l'entrée de liquide dans la pièce résistive. En combinant les systèmes III.6 et III.10, l'angle φ s'écrit alors :

$$\cos(\varphi) = \sqrt{1 - \left(\frac{E_w}{R}\right)^2} \quad (\text{III.13})$$

Les relations trigonométriques :

$$\begin{cases} \cos(\arcsin(x)) = \sqrt{1 - x^2} \\ \arccos(x) + \arcsin(x) = \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

permettent d'identifier que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi = \arcsin \left(\frac{E_w}{R} \right) \\ \psi = \alpha = \arccos \left(\frac{E_w}{R} \right) \\ \delta_1 = R_w \cdot \frac{E_w}{R} + R \cdot \left[\sqrt{1 - \left(\frac{E_w}{R} \right)^2} - 1 \right] \\ \delta_2 = R_w \cdot \frac{E_w}{R} \end{array} \right. \quad (\text{III.15})$$

L'interface existe tant que le rapport E_w/R de deux grandeurs positives est compris entre 0 et 1. Plusieurs cas remarquables peuvent être discutés :

- $\frac{E_w}{R} \rightarrow 0$ ($R \rightarrow \infty$ et $\Delta P \rightarrow 0$)

Dans ce cas, le rapport E_w/R tend vers 0 conduisant à δ_1 et δ_2 également proches de zéro. Autrement dit, l'interface est positionnée au milieu des spires, là où la distance entre deux spires est minimale. La courbure de l'interface est alors plane et maintenue ainsi tant que R n'est pas nul. Ici, la moitié de la surface du fil résistif est alors mouillée.

- $\frac{E_w}{R} \rightarrow 1$ ($R \rightarrow E_w$)

Dans ce cas, le rapport E_w/R tend vers 1. δ_2 est alors égale au rayon du fil résistif indiquant que le liquide mouille totalement le fil résistif. L'interface du liquide avec l'air est alors courbée. Si R dépasse E_w , l'interface se décroche alors des spirales et progresse après. Induit par une forte différence de pression, ce cas n'est donc pas fonctionnel dans une cigarette électronique puisqu'il sous-entend que du liquide remplit la partie de l'atomiseur servant de passage d'air. Bien que peu probable dans l'utilisation, ce phénomène est apparu dans certaines expériences avec un régime de vapotage intense lorsque la résistance à l'air d'un atomiseur était très élevée. Il en résultait une remontée de liquide dans l'atomiseur puis dans les tubes plongeurs. Avec du PG, la hauteur à ne pas dépasser est de 16,6 mm et 25,2 mm pour la VG. Toute la surface du fil est alors mouillée.

- $0 < R < E_w$

Au regard des deux cas précédents, ce dernier cas intermédiaire, va donc montrer un mouillage du fil pouvant aller de la totalité de sa surface lorsque le réservoir de liquide est plein à la moitié lorsqu'il est quasiment vide. Dans ces conditions, si une expérimentation de génération d'émissions de cigarette électronique conduit à vaporiser tout le liquide contenu dans le réservoir, il est possible de déterminer une surface mouillée caractéristique. En partant de la hauteur de liquide maximale (déterminée dans le paragraphe précédent), une hauteur moyenne (hauteur maximale divisée par 2) est calculée symbolisant un comportement moyen sur toute une expérimentation. Cette hauteur moyenne conduit à avoir un rayon de courbure de l'interface égale à la moitié de l'espacement

entre les spires. Finalement, le point d'accrochage de l'interface est à une hauteur égale à la moitié du rayon du fil résistif. La surface mouillée est alors de $2/3$. Cette valeur est considérée par la suite comme une valeur représentative du fonctionnement d'une cigarette électronique dans de bonnes conditions.

En considérant les résultats obtenus avec le régime de vapotage normé et donc le faible débit d'air, les échanges thermiques entre l'air et le fil sont d'abord négligés.

III.2.2.2 Détermination du flux de déclenchement

Dans le calcul du flux de déclenchement, une température de surchauffe est nécessaire. Cette surchauffe peut s'évaluer à partir des pores aux diamètres les plus larges présents sur la surface du fil. La figure III.27 montre une photographie de la surface d'un fil résistif en inox 316 L obtenue en utilisant un microscope électronique à balayage. L'échantillon mesure 1 mm de long et 0,3 mm de diamètre.

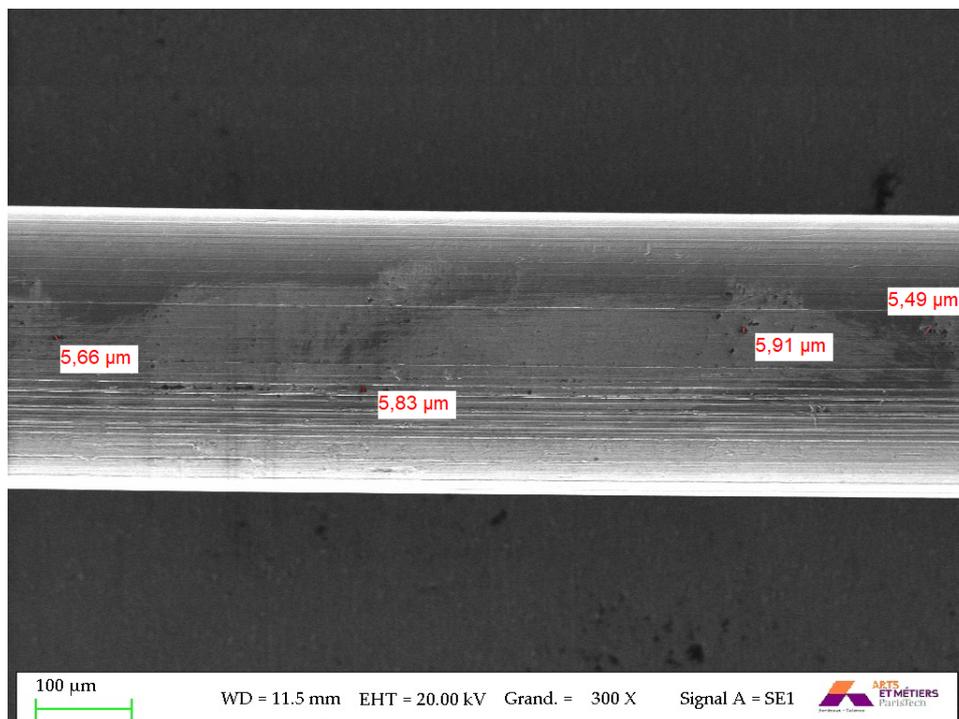


FIGURE III.27 – Image d'une partie de la surface d'un fil résistif de diamètre 0,3 mm en inox obtenue par microscope électronique à balayage.

Cette surface présente des stries et des petites cavités de tailles variées sur toute la longueur. Ces deux éléments sont caractéristiques des procédés métallurgiques de fabrication. Les métaux sont travaillés à chaud et passent par des orifices calibrés qui vont donner au fil le bon diamètre. Les stries proviennent du passage par ses orifices. Les cavités viennent du refroidissement du métal qui libère des gaz piégés dans le métal chaud.

À l'aide d'un logiciel de traitement d'images, le diamètre des cavités les plus grosses est mesuré et annoté à côté de chacun. Globalement, les valeurs sont dispersées autour de la valeur moyenne de $5,72 \mu m$. Le rayon de cavité des plus gros pores est estimé à $2,86 \mu m$.

En utilisant ce rayon de cavité moyen (noté r_c en m), il est possible de déterminer une surchauffe minimale à appliquer afin de générer une bulle dans ces pores. Hahne *et al.*[14] ont proposé d'estimer la surchauffe nécessaire à la formation de bulles par :

$$(T_w - T^b) = \frac{2 \cdot \sigma_l \cdot T^b}{r_c \cdot \rho_v \cdot \Delta H^v} \quad (\text{III.16})$$

Toutes les propriétés sont calculées à la température de bulle. En utilisant cette surchauffe, les flux de déclenchement sont calculés avec la relation III.2. Les valeurs obtenues sont recensées dans le tableau III.11.

TABLEAU III.11 – Puissances minimales mesurées et les puissances de déclenchement estimées

Liquide	P_{\min} [W]	P_{ONB} [W]	ER [%]	Liquide	P_{\min} [W]	P_{ONB} [W]	ER [%]
0-100-0-0	8,06	8,60	6,30	0-90-10-0	8,40	5,47	-53,69
20-80-0-0	7,53	6,78	-11,10	18-72-10-0	7,64	4,63	-62,01
50-50-0-0	7,27	4,78	-52,10	45-45-10-0	6,78	3,63	-86,41
80-20-0-0	6,54	3,45	-89,70	72-18-10-0	5,44	2,85	-80,58
100-0-0-0	3,67	2,78	-84,11	90-0-10-0	1,47	2,41	39,05
0-90-5-5	6,39	8,82	-30,16	0-90-0-10	7,60	7,61	0,12
18-72-5-5	5,36	7,48	-43,92	18-72-0-10	7,87	6,29	-25,00
45-45-5-5	4,16	5,91	-71,25	45-45-10	7,42	4,81	-54,33
72-18-5-5	3,23	4,71	-68,37	72-18-0-10	4,64	3,70	-55,81
90-0-5-5	2,73	4,04	52,83	90-0-0-10	4,45	3,11	-50,61

L'observation globale des résultats met en avant que des ordres de grandeur identiques entre la puissance minimale et la puissance de déclenchement calculée. Les écarts relatifs sont réduits pour des e-liquides avec un fort taux de VG et augmentent avec le taux de PG. Le début de la vaporisation dans une cigarette électronique semble lié au flux de déclenchement de l'ébullition. La corrélation utilisée avec le rayon de cavité des gros pores permet de donner une valeur de puissance minimale cohérente avec celle observée.

III.2.2.3 Détermination du flux critique

Les flux critiques, calculés avec la corrélation de Zuber, sont reportés dans le tableau III.12.

TABLEAU III.12 – Comparaison entre les puissances maximales mesurées et les puissances critiques estimées.

Liquide	P_{\max} [W]	P_{CHF} [W]	ER [%]	Liquide	P_{\max} [W]	P_{CHF} [W]	ER [%]
0-100-0-0	30,34	18,53	-63,71	0-90-10-0	27,48	33,05	16,85
20-80-0-0	28,10	21,88	-28,42	18-72-10-0	28,20	30,67	4,57
50-50-0-0	20,47	21,34	4,09	45-45-10-0	24,54	27,18	9,74
80-20-0-0	18,17	19,38	6,26	72-18-10-0	16,41	23,83	31,12
100-0-0-0	16,23	17,82	8,93	90-0-10-0	17,28	21,66	12,86
0-90-5-5	25,48	34,66	26,49	0-90-0-10	28,55	35,65	19,92
18-72-5-5	21,10	32,45	35,00	18-72-0-10	21,23	33,58	36,78
45-45-5-5	22,08	29,21	24,43	45-45-0-10	22,72	30,52	25,57
72-18-5-5	15,91	26,06	38,95	72-18-0-10	16,20	27,53	41,14
90-0-5-5	13,42	24,03	11,20	90-0-0-10	15,70	25,58	38,62

L'évaluation du flux critique par la corrélation de Zuber montre des écarts relatifs positifs entre 4,09 % et 41,14 % sauf pour deux points : le liquide avec de la VG pure (-63,71 %) et celui composé de 20-80 (PG-VG) en volume (-28,42%). Concernant la VG pure, la détermination de sa puissance maximale a été établie sur huit points de mesures expérimentaux alors que les autres liquides en avaient entre trois et sept du aux plages plus courtes du régime optimal. Les caractéristiques de la courbe de la VG est donc la plus fiable. Plusieurs éléments peuvent apporter une explication à cet écart important pour la VG pure. Les conditions au point thermodynamique critique de la VG étaient les plus éloignées de la corrélation de Joback. Or ces conditions sont utilisées dans des corrélations de propriétés en fonction de la température. Les données disponibles dans la base de données DIPPR sont peut-être erronées et induisent une erreur sur les évolutions des corrélations de propriétés en fonction de la température. D'un autre côté, les systèmes PG-VG ont une température d'ébullition supérieure à 420 K (tableau III.8) alors qu'elle est inférieure pour les autres. Or, la VG est une molécule dont la dégradation à pression atmosphérique est considérée s'initier à partir de 443,15 K [15]. L'état d'équilibre liquide-vapeur pour ces liquides peut donc être remis en question. Ces deux observations peuvent être la source des écarts relatifs obtenus sur le calcul de la puissance critique.

En se basant sur une mesure par imagerie de la taille des cavités aux diamètres les plus larges, l'évaluation de la puissance de déclenchement par l'expression de Sato et Matsumara (eq III.2) montre une bonne correspondance avec les puissances minimales déterminées expérimentalement. L'évaluation de la puissance critique par la corrélation de Zuber est également en accord avec les puissances maximales obtenues expérimentalement. Avec un résultat lié à la MEV, il est donc tout à fait possible de retrouver les observations de Nukiyama en considérant uniquement le fil résistif comme un élément chauffant avec une surface de fil mouillé. Au regard des résultats obtenus, un affinement expérimental au niveau de ces deux écarts importants permettrait une détermination plus fiable et une réduction des écarts entre estimations et mesures.

Ces accords montrent que le régime optimal de vaporisation qui a été caractérisé, correspond au régime d'ébullition nucléée décrit par Nukiyama. Le passage du régime optimal à celui de surchauffe correspond à la transition entre une ébullition nucléée et une en film. Les surchauffes correspondent donc à des températures plus importantes en régime de surchauffe.

Il est également possible d'affiner les écarts en ne négligeant plus le flux d'air.

III.2.3 Influence de la convection forcée induite par l'inhalation

Au regard des différences de résultats obtenus entre les régimes de vapotage normé et intense, les échanges thermiques entre l'air et le fil sont à présent étudiés. Les puissances estimées sont alors complétées par le terme induit par les échanges thermiques avec l'air. Le coefficient d'échange h_a présent dans l'expression III.5, se calcule à l'aide d'une corrélation. Les corrélations relatives à la convection forcée induite par le flux d'air dépendent du type d'écoulement et nécessitent donc préalablement l'évaluation du nombre de Reynolds (noté Re) :

$$Re = \frac{\rho_a \cdot v_a \cdot D_a}{\mu_a} \quad (\text{III.17})$$

où ρ_a et μ_a sont la masse volumique et la viscosité dynamique de l'air, v_a , la vitesse de l'air et D_a la dimension caractéristique égale au diamètre hydrodynamique. Dans un atomiseur, ce diamètre correspond à celui du passage de l'air là où est formé l'aérosol.

Dans une cigarette électronique, les fils résistifs sont roulés avec un diamètre central d'environ trois millimètres. Pour calculer cette vitesse, le théorème de Bernoulli s'applique entre le flux d'air entrant à une altitude (notée z_e , en m), une vitesse (notée v_e , en m.s^{-1}) et à une pression (notée P_e , en Pa), et le flux d'aérosol généré sortant de l'atomiseur à une altitude (notée z_s , en m), une vitesse (notée v_s , en m.s^{-1}) et à une pression (notée P_s , en Pa) (figure III.28).

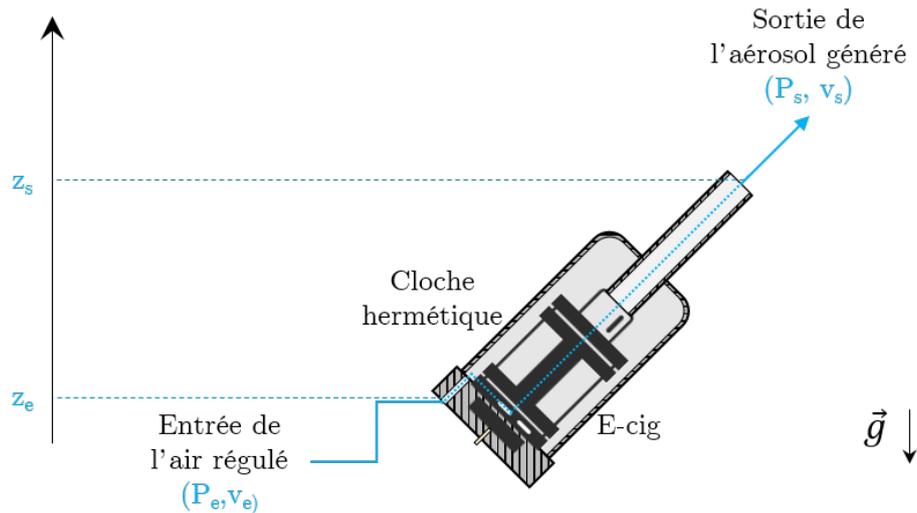


FIGURE III.28 – Schématisation du mouvement d'air entre l'entrée d'air dans la cloche hermétique et la sortie d'aérosol d'un atomiseur.

Les grandeurs relatives à l'entrée sont indicées "e" et à la sortie "s". Le théorème s'écrit alors :

$$P_e + \frac{1}{2} \cdot \rho_e \cdot v_e^2 + \rho_a \cdot g \cdot z_e = P_s + \frac{1}{2} \cdot \rho_s \cdot v_s^2 + \rho_a \cdot g \cdot z_s \quad (\text{III.18})$$

L'atomiseur étant connecté sur la machine à vapoter, la variation d'énergie potentielle ($\rho_a \cdot g \cdot (z_s - z_e)$) est négligée. L'égalité suivante est vérifiée :

$$P_e + \frac{1}{2} \cdot \rho_e \cdot v_e^2 = P_s + \frac{1}{2} \cdot \rho_s \cdot v_s^2 \quad (\text{III.19})$$

Dans le cas où la machine est réglée en aspiration, P_e est égale à P^0 alors qu'en fonctionnement en poussée P_s est égale à P^0 . Pour déterminer cette vitesse caractéristique, la bouffée est considérée sans aérosol et l'air injecté à température ambiante. Ainsi, les pertes de charge mesurées sans vaporisation peuvent être utilisées. Lors de leurs mesures, il est accepté que $\rho_s = \rho_e = \rho_a$ (pas de vaporisation). La vitesse v_e est calculée à partir du débit d'air rapporté à la section intérieure du tube sortant du débitmètre de diamètre 4 mm. Cette vitesse est considérée identique lorsqu'il y a également vaporisation d'un e-liquide. En considérant le Cubis, le diamètre hydrodynamique est proche des 3 mm et la longueur d'échange proche d'un centimètre. Avec un débit d'air allant de 1,1 à 10 L.min⁻¹, les nombres de Reynolds obtenus valent entre 2 500 et 23 000. De par ces valeurs de Re, les écoulements dans une cigarette électronique sont considérés dans un régime mixte laminaire-turbulent jusqu'à turbulent.

Dans ces conditions, le coefficient d'échange thermique, h_a , est calculé à partir du nombre de Nusselt (noté Nu) :

$$Nu = \frac{h_a \cdot D_a}{\lambda_a} \quad (\text{III.20})$$

III. Comparaison des caractéristiques d'une cigarette électronique avec celles de l'ébullition

avec λ_a , la conductivité thermique de l'air. Pour les montages dont le flux d'air passe à l'intérieur du fil résistif roulé, le nombre de Nusselt est calculé par la corrélation de Colburn [16] étendue aux tubes courts. Son domaine de validité correspond à des nombres de Reynolds supérieurs à 10 000 et pour un rapport entre la longueur de l'écoulement là où est formé l'aérosol (notée L_a , en m) et le diamètre hydrodynamique entre 2 et 20 (correspondant à un écoulement non établi) :

$$Nu = 0,023.Re^{0,8}.Pr^{0,33} \cdot \left[1 + \left(\frac{D_a}{L_a} \right)^{0,7} \right] \quad (III.21)$$

La longueur correspond à la hauteur du coton mesurée sur lequel le fil résistif est posé. Pour les atomiseurs engendrant une très faible perte de charge, l'écoulement est laminaire. Le nombre de Nusselt est pris à la valeur obtenue lorsqu'une contrainte de température est imposée à 3,66 [17].

Pour ceux dont le flux d'air passe autour du fil résistif, comme le GS Air, la corrélation de Hilpert [18] est utilisée, pour des nombres de Reynolds entre 4 000 et 40 000 :

$$Nu = 0,43 + 0.193.Pr^{0.31}.Re^{0.618} \quad (III.22)$$

Ces corrélations sont testées sur les résultats et matériels exposés dans les figures III.21 et III.23. Pour cela, les surchauffes nécessaires au déclenchement de l'ébullition et atteintes au flux critique ont été calculées par les relations de Hahne (eq III.16) et Rohsenow (eq III.3). Ces surchauffes valent respectivement 4,59 K et 529,68 K. Le tableau III.13 montre les puissances de déclenchement calculées par les relation III.5 et III.2.

TABLEAU III.13 – Comparaison entre les puissances minimales mesurées et les puissances de déclenchement calculées par les relations III.5 et III.2.

Régime	Matériel	P_{min} [W]	P_{ONB} [W]	ER [%]
Normé	Nauti	3,75	2,16	-73,78
Intense		9,92	4,13	-140,19
Normé	GSAir	5,50	4,31	-27,59
Intense		7,18	4,67	-53,59
Normé	Cubis	6,81	3,98	-71,06
Intense		8,73	5,58	-56,49
Normé	M3	17,56	15,34	-14,48
Intense		23,43	15,92	-47,13
Normé	CLTank	13,37	7,70	-73,71
Intense		15,69	8,46	-85,50

Le tableau III.14 montre les puissances critiques calculées par les relation III.5 et III.4.

TABLEAU III.14 – Comparaison entre les puissances maximales mesurées et les puissances critiques calculées par les relations III.5 et III.4.

Régime	Matériel	P_{\max} [W]	P_{CHF} [W]	ER [%]
Normé	Nauti	28,18	13,93	-102,33
Intense		-	22,68	-
Normé	GSAir	23,00	32,09	28,32
Intense		-	34,13	-
Normé	Cubis	28,18	29,07	3,06
Intense		40,23	37,76	-6,58
Normé	M3	-	115,84	-
Intense		-	123,91	-
Normé	CLTank	50,0	58,15	14,02
Intense		-	65,77	-

De manière générale, l'utilisation d'un régime de vapotage normé à intense conduit à une augmentation significative du flux total délivré entre l'air et l'ébullition. En utilisant les deux corrélations de Colburn, de Hilpert et de Lévêque pour modéliser les échanges thermiques avec l'air ainsi que les corrélations pour déterminer les puissances de déclenchement et critique, les relations III.5 corroborent les résultats expérimentaux obtenus.

Pour la puissance de déclenchement, l'utilisation d'un faible régime de vapotage conduit à des échanges thermiques quasi inexistant. Avec un faible débit d'air, l'hypothèse de négliger ces échanges, comme proposée dans la sous-section III.2.2, est pertinente. Pour le calcul de la puissance critique, les échanges avec l'air ne peuvent pas être négligés.

Pour une puissance donnée, l'augmentation du débit d'air favorise les échanges thermiques et conduit essentiellement à abaisser la surchauffe. La surchauffe nécessaire pour atteindre le flux critique utilise donc une puissance électrique plus importante. *In fine*, en abaissant la température, le terme $h_a \cdot S_w \cdot (T_w - T^0)$ représente un flux thermique moins important et permet d'allouer plus de flux à l'ébullition. Cela confirme l'observation faite entre un matériel testé avec un régime de vapotage normé et un intense (figures III.21 et III.23).

L'ébullition est donc le processus physique au coeur de la vaporisation dans une cigarette électronique. La puissance maximale, correspond au flux critique, est une limite de fonctionnement à partir de laquelle l'ébullition dévient en film. Ces deux types d'ébullition peuvent donc avoir des conséquences sur le vapotage.

III.3 Conséquences de l'ébullition dans une cigarette électronique

L'ébullition conduit à une surchauffe du fil. Le liquide qui se change en aérosol et le coton drainant ce liquide peuvent également être affectés par la surchauffe du fil.

III.3.1 Dégradation chimique du e-liquide

La courbe d'ébullition élaborée par Nukiyama lie une température de surchauffe à un flux appliqué. Or, la vitesse d'une réaction chimique suit une courbe dont l'évolution est exponentielle avec l'inverse de la température (courbe d'Arrhenius). Il apparait possible de mettre en lien les quantités de produits de dégradation générés à partir de la puissance appliquée.

Pour caractériser une réaction chimique, il est nécessaire de rapporter l'espèce chimique produite à celle réactive. Ainsi, un taux de conversion est déterminé. Dans la recherche sur les produits du vapotage, les résultats des produits de dégradation sont publiés en masse et les quantités d'e-liquide vaporisé sont rarement reportées [19–22]. En effet, plusieurs publications caractérisent uniquement l'influence de la puissance sur les masses de produits de dégradation. Il est impossible dans ces cas-là, de déterminer si l'augmentation observée provient d'une plus grande quantité de liquide vaporisé ou d'une surchauffe plus importante due au fil. Dans la sous-section III.1.2, il a été montré que la MEV évolue linéairement jusqu'à la puissance critique où la MEV atteint un palier. Au flux critique, Nukiyama a montré qu'un saut de surchauffe apparait. Le passage du flux critique se traduit donc par une surchauffe conséquente qui n'engendre pas de répercussions sur la MEV. Il est donc très probable que ce saut se traduise par une accentuation des conversions en produits de dégradation entre deux puissances.

Pour valider cette hypothèse, une quantité molaire de VG (notée U_{VG} , en mol) est déterminée à partir de la MEV, de la masse molaire de la VG (notée M_{VG} , en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) par la relation suivante :

$$U_{VG} = \frac{MEV \cdot (x_{VG})_{masse}}{M_{VG}} \quad (\text{III.23})$$

Dans la sous-section II.3.2, les principaux produits issus de la déshydratation de la VG ont été présentés. Il a également été discuté que la réaction formant du formaldéhyde et du vinyl-alcool possède la barrière énergétique la plus basse et par conséquent serait la voie de dégradation privilégiée. Le vinyl-alcool n'étant pas stable sous cette forme, il se restructure pour former de l'acétaldéhyde. La suite de la discussion se portera essentiellement sur ces deux molécules qui sont également les plus recherchées dans les émissions de cigarette électronique. L'analyse d'acroléine dans les émissions est parfois réalisée et certaines publications présentent des mesures. Elle est considérée secondaire et sera illustrée et discutée quand des mesures seront disponibles.

Ensuite, la quantité massique de chacun de ces aldéhydes est divisée par sa masse molaire (notée M , en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) afin d'obtenir des quantités molaires (notées U_{al}). Enfin, ces quantités sont divisées par la quantité molaire de VG faisant ainsi apparaître des facteurs de conversion

(notés κ). Les facteurs de conversions et leurs incertitudes (notées $\Delta\kappa$) sont calculées par :

$$\begin{cases} \kappa = \frac{U_{al}}{U_{VG}} \\ \Delta\kappa = \kappa \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta U_{VG}^2}{U_{VG}^2} + \frac{\Delta U_{al}^2}{U_{al}^2} \right)} \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

III.3.1.1 Dégradation d'un e-liquide composé de PG pur ou VG pur

Jusqu'à récemment, les produits de dégradation ont toujours été analysés en considérant un e-liquide soit commercial soit constitué d'un mélange des principaux composés. Aucune publication n'analysait le PG pur et la VG pure séparément. Depuis, une publication a soulevé le lien qu'il pouvait y avoir entre la production d'aldéhydes et l'ébullition en film en utilisant du PG pur [23]. Bien que les auteurs n'établissent pas de lien direct, ils montrent qu'à partir d'une puissance maximale (rapportée à la surface du fil), la production d'aldéhydes croît alors que la MEV n'évolue plus pour trois atomiseurs différents en utilisant du PG pur. L'expérimentation avec de la VG pure n'a pas permis d'atteindre de puissance maximale.

Lors de l'expérimentation, les auteurs ont mesuré la tension et le courant afin de suivre la valeur de la résistance. Dans l'étalonnage de leur dispositif expérimental, les auteurs ont obtenu une valeur de résistance mesurée toujours supérieure à celle connectée. Cette valeur persistante, très faible (0,2 Ω), a été assimilée au support de montage. En réalité, elle provient de la mesure du courant servant à calculer la résistance électrique. En effet, la mesure de courant est réalisée en connectant une résistance électrique de précision en série avec l'atomiseur. La tension mesurée à ses bornes est convertie en courant par la loi d'Ohm. Ainsi la batterie qui alimente électriquement leur support de montage lit une valeur de résistance biaisée par la mesure du courant. Ce biais est d'autant plus grand que la valeur de la résistance des atomiseurs testés est proche de la valeur de cette résistance de précision. Par conséquent, la valeur de puissance demandée ne correspond pas à celle réellement appliquée à l'atomiseur, elle est surévaluée. En considérant par exemple l'atomiseur avec la résistance de 0,15 Ω , la puissance électrique réellement appliquée est divisée par plus de la moitié. Les puissances rapportées sont donc inutilisables afin de positionner la puissance critique calculée. Néanmoins, leurs résultats mettent en avant la corrélation entre l'évolution de la MEV et la formation des produits de dégradation pour les atomiseurs TFV12-Q4 (figure III.29), TFN2 (figure III.30) et Platiniium (figure III.31).

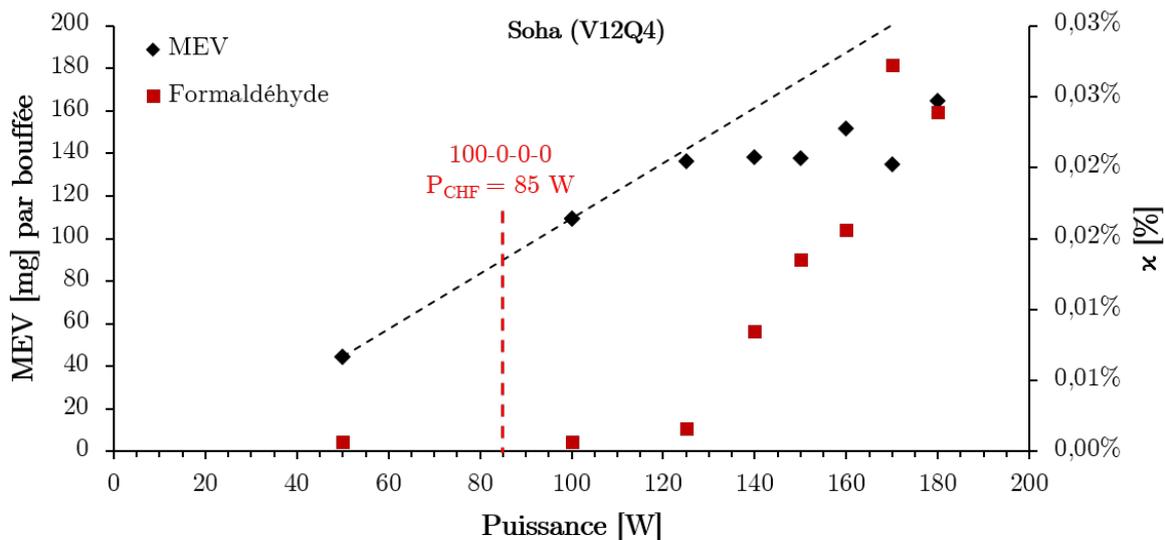


FIGURE III.29 – Évolution de la MEV et du facteur de conversion du PG en formaldéhyde en fonction de la puissance appliquée pour l’atomiseur TFV12-Q4 du fabricant Smok[23].

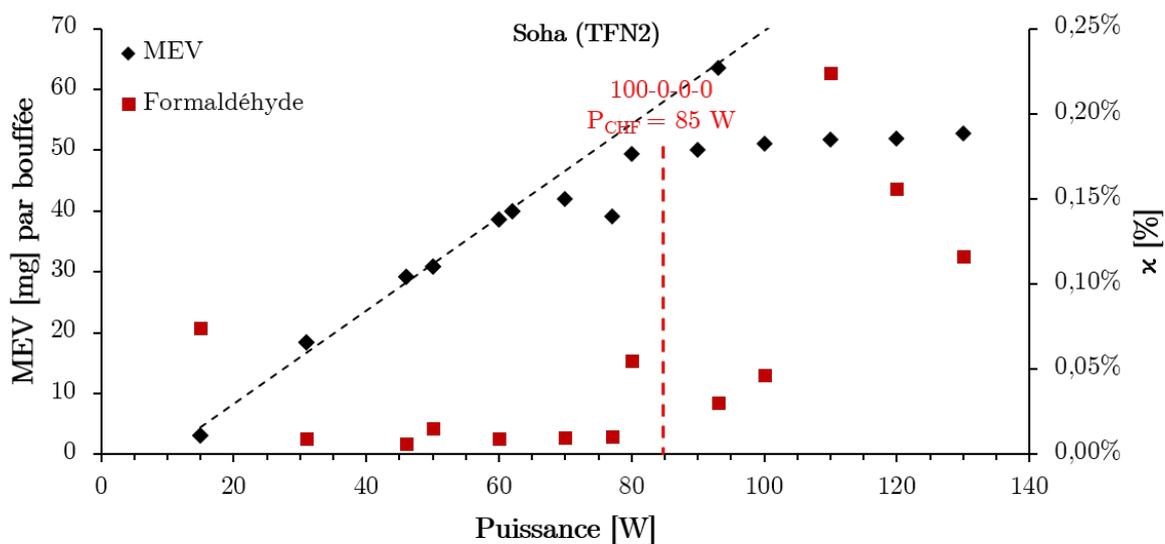


FIGURE III.30 – Évolution de la MEV et du facteur de conversion du PG en formaldéhyde en fonction de la puissance appliquée pour l’atomiseur TFV12-Q4 du fabricant Smok [23].

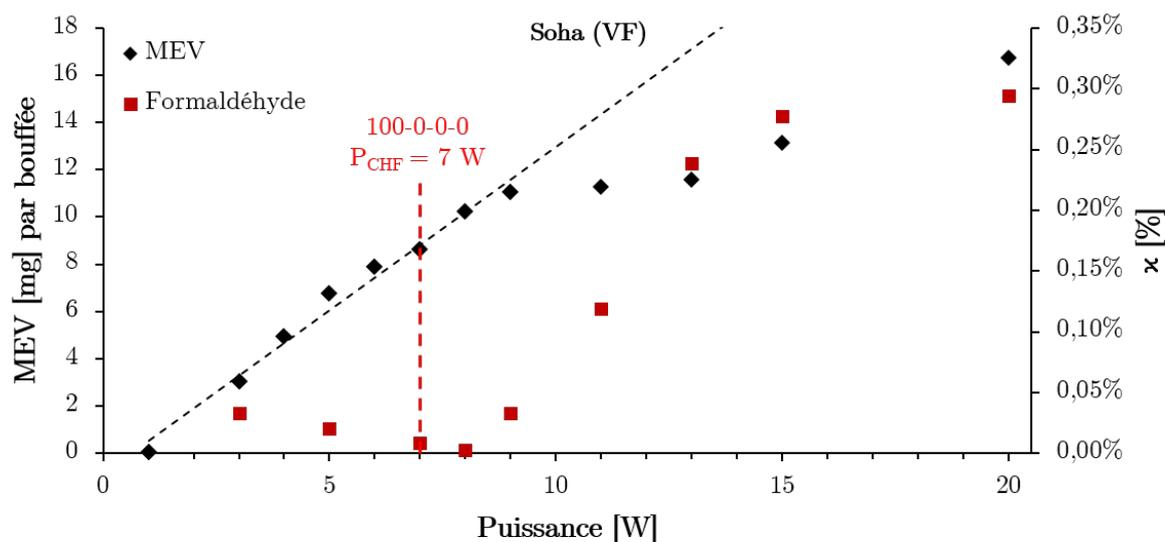


FIGURE III.31 – Évolution de la MEV et du facteur de conversion du PG en formaldéhyde en fonction de la puissance appliquée pour l'atomiseur Platinum VaporFi [23].

En-dessous des points de décrochage de la MEV des trois atomiseurs, la conversion de PG en formaldéhyde évolue très peu et reste très faible ($(9,7 \pm 9,5) \cdot 10^{-3}\%$). Au-delà de la zone de transition, le facteur de conversion croît significativement et passe à une valeur de $(1,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-1}\%$ multipliant par 10 la conversion de la PG en formaldéhyde. Cette conversion est donc fortement liée à la zone d'ébullition dans laquelle se trouve le système.

L'expérimentation du PG pur et de la VG pure a été réalisée sur le Cubis 1 Ω et leurs émissions piégées puis analysées. Afin de quantifier une quantité plus importante d'aldéhydes, le nombre de séries est remis à cinq. La puissance appliquée démarre à 9 W puis est incrémentée de 3 W à chaque manipulation. Les aldéhydes sont piégés dans un barboteur contenant 20 mL d'une solution de 2,4-Dinitrophénylhydrazine saturée dans du méthanol acidifié avec de l'acide formique. La solution est ensuite préparée et analysée par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.32 pour le PG pur et sur la figure III.33 pour la VG pure.

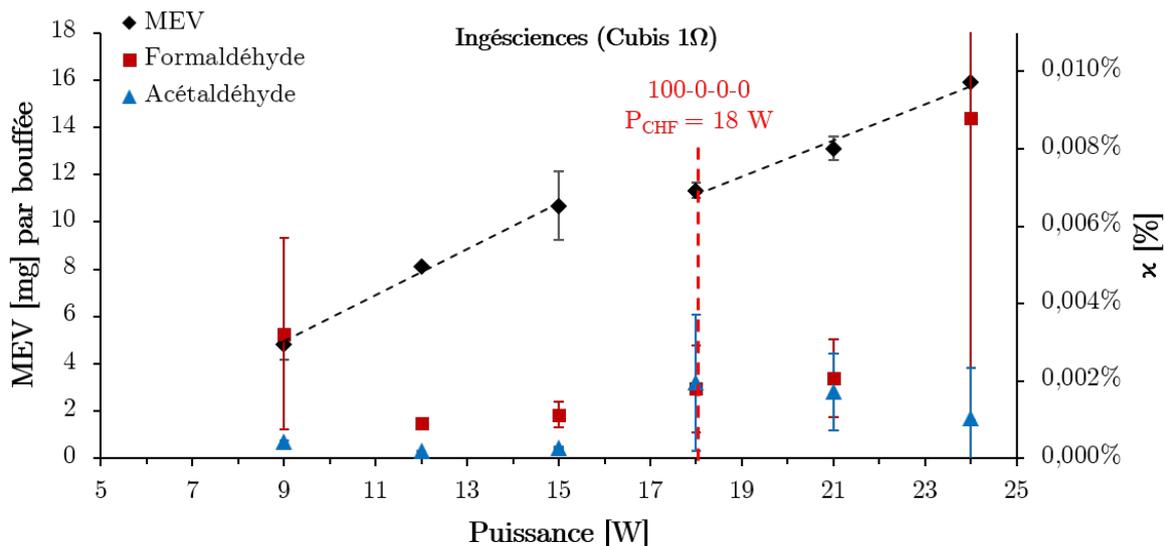


FIGURE III.32 – Évolution des conversions du propylène glycol en formaldéhyde et acétaldéhyde en utilisant le Cubis 1 Ω avec le régime de vapotage normé.

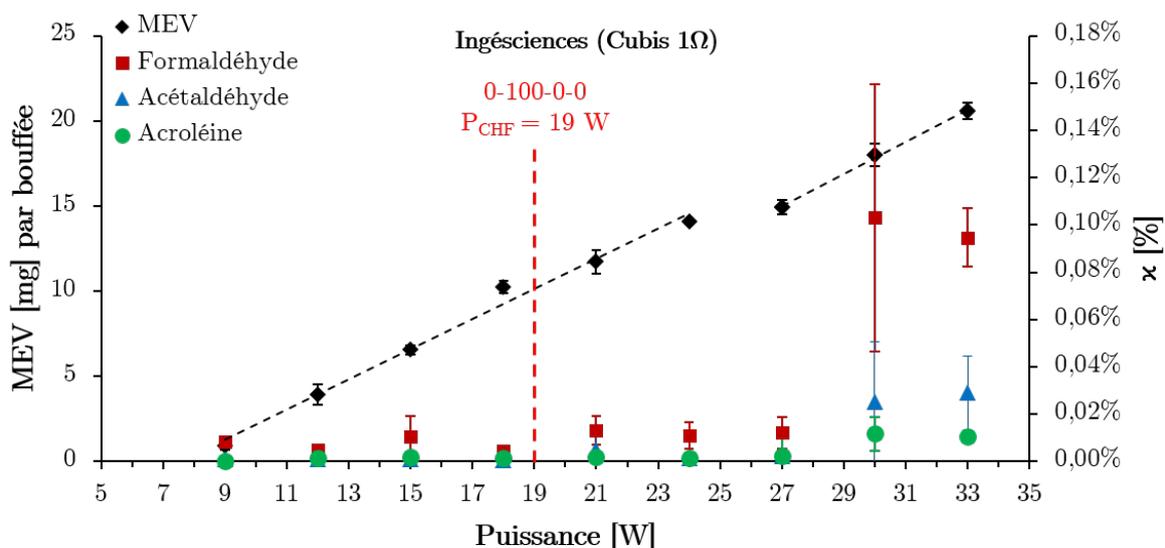


FIGURE III.33 – Évolution des conversions du glycérol en formaldéhyde, acétaldéhyde et acroléine en utilisant le Cubis 1 Ω avec le régime de vapotage normé.

De la même manière que les résultats précédents, les courbes de MEV montrent de façon claire une puissance maximale de 14,61 W pour le PG et de 25,71 W pour la VG. Les produits de dégradation issus du PG ou de la VG laissent également paraître qu'à ces puissances, les conversions molaires augmentent significativement. Pour la VG, la conversion est plus importante pour le formaldéhyde que pour les autres molécules. Cette conversion est relativement stable et constante en-dessous de la puissance maximale. Le taux de conversion du PG en formaldéhyde se situe autour de $(1,75 \pm 1,28) \cdot 10^{-3}\%$ (valeur cohérente avec les résultats de Soha

[23]). Pour la conversion de la VG en formaldéhyde, le taux est autour de $(9,24 \pm 3,44) \cdot 10^{-3}\%$ et $1,8 \cdot 10^{-4}\%$ pour l'acroléine. Le taux de conversion entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde (eq III.24) est de $(18,9 \pm 5,4) \%$ pour le PG et $(17,4 \pm 9,0) \%$ pour la VG.

Ces observations montrent que la température à laquelle est chauffée le liquide doit être relativement la même pour toutes les puissances en-dessous de la puissance critique. Au-delà, les écarts-types deviennent conséquents et ne permettent pas de caractériser une influence. Lors de la génération de PG, des traces de propionaldéhyde ont été détectées montrant des faibles facteurs de conversion $(0,96 \pm 0,85) \cdot 10^{-4}\%$. La dégradation du PG forme du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde suggérant que la déshydratation n'est pas son mécanisme de dégradation principal. Les conversions en formaldéhyde sont plus faibles pour le PG que pour la VG. Cependant, le PG possède une courte plage de régime optimal de vaporisation comparé à la VG. Cette courte plage rend l'analyse des produits de dégradation du PG plus complexe avec le Cubis. Avec un atomiseur disposant d'une surface extérieure plus grande, la caractérisation des produits de dégradation du PG pourrait être conduite sur un régime optimal établi sur une plage de puissances plus étendue.

III.3.1.2 Dégradation d'e-liquide multi-constituants

D'autres résultats de la littérature présentent l'évolution de la MEV et des produits de dégradation utilisant des e-liquides soit commerciaux soit préparés en laboratoire. Ils sont constitués d'un mélange des quatre molécules considérées comme représentatives d'un e-liquide.

Une des premières publications à caractériser l'influence de la puissance sur la MEV et les produits de dégradation [4] présentent des résultats pour cinq atomiseurs : le CE4, le Protank 1, le Gladius, le Nautilus et le Subtank. Cependant, les auteurs ont mesuré les résistances avec un multimètre et les valeurs des résistances sont, comme dans la publication de Soha [23], faussées par la mesure en elle-même. Aucune des résistances mesurées ne correspond aux valeurs proposées par le fournisseur lors de la commercialisation. Néanmoins avec les résultats bruts fournis en annexe de leur publication, il a été possible de retrouver les valeurs de résistances exactes et de comprendre que pour le Protank 1 et le Nautilus, une des trois résistances testées était défectueuse. En effet, les valeurs des résistances fonctionnant correctement étaient proches et correspondaient à celles données par les fournisseurs. Les résultats des quatre atomiseurs sont donnés dans les figures III.34, III.35, III.36 et III.37.

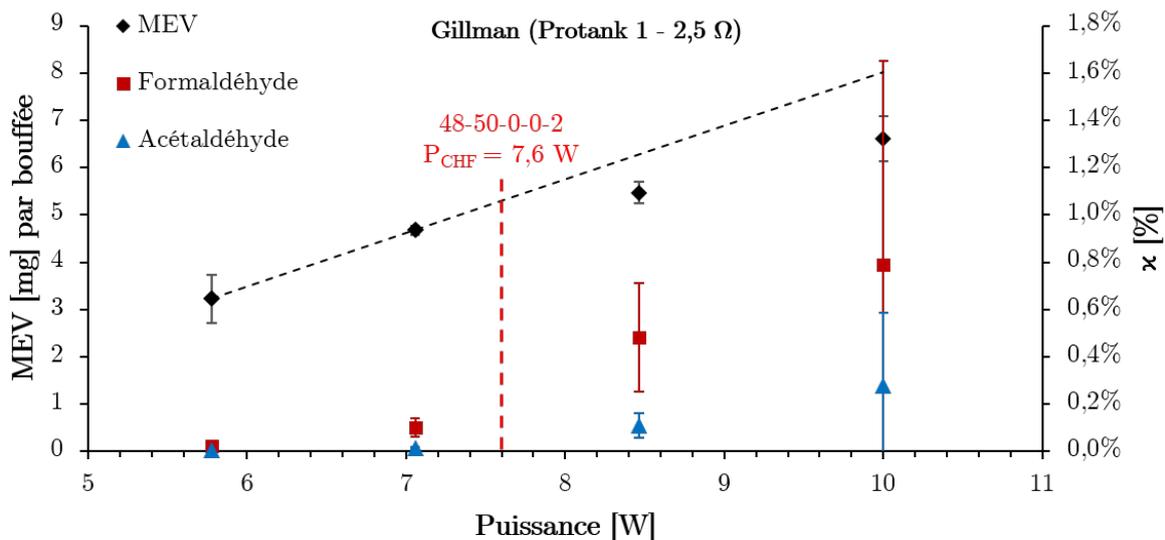


FIGURE III.34 – Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Protank 1 [4]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.

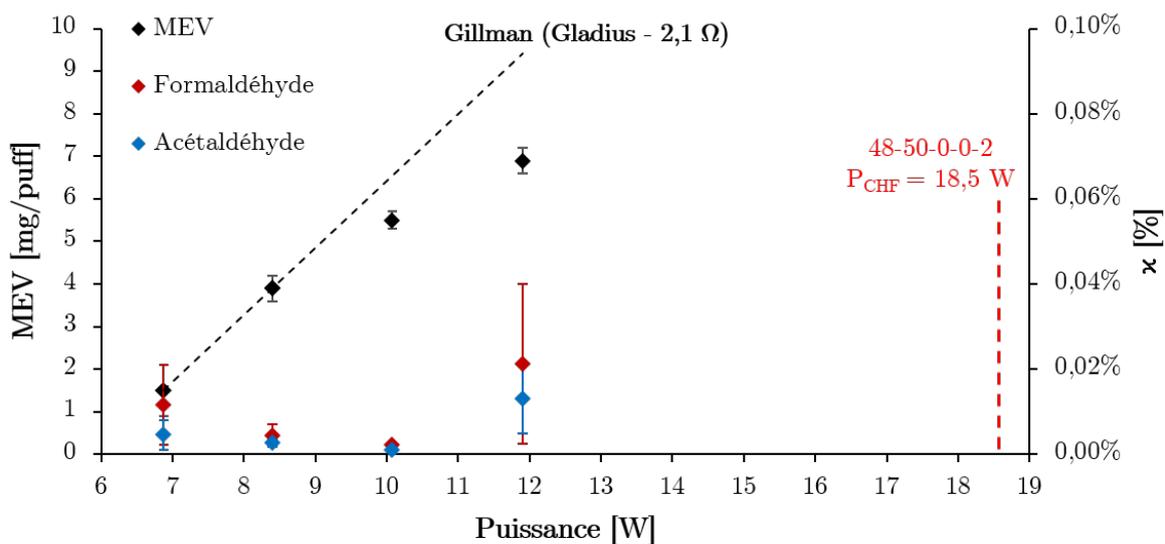


FIGURE III.35 – Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Gladius [4]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.

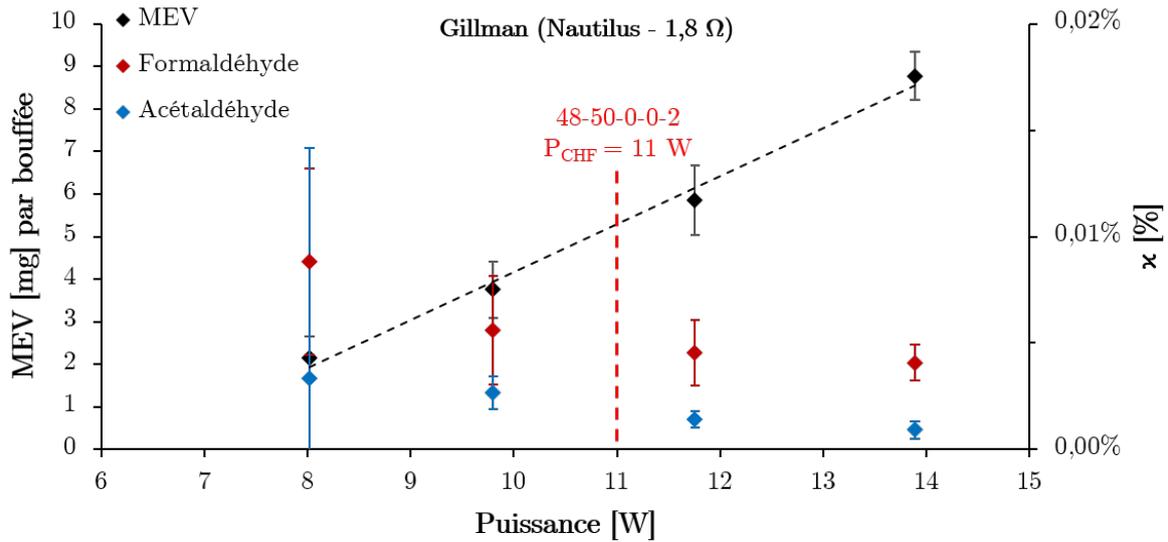


FIGURE III.36 – Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Nautilus [4]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.

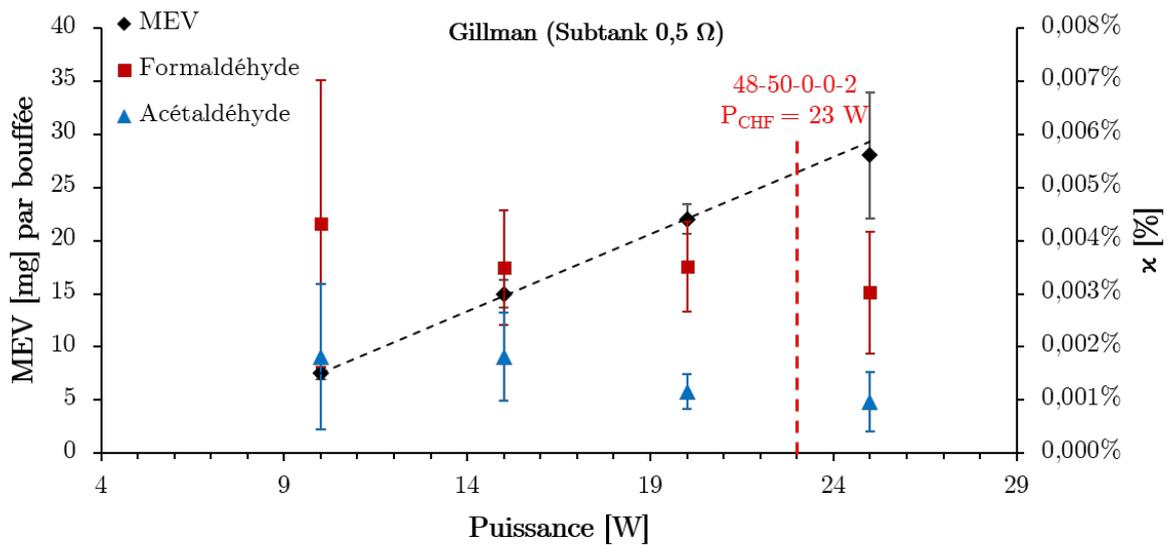


FIGURE III.37 – Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Subtank [4]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.

Le Protank 1 et le Gladius présentent une puissance maximale à partir de laquelle les produits de dégradation croissent significativement pour le Protank 1 et modérément pour le Gladius. Le Nautilus et le Subtank n'ont pas atteint de puissance maximale et les facteurs de conversion restent relativement constants et inférieurs à 0,01 %.

Dans une étude vouée à présenter une machine à vapoter développée en laboratoire [24],

Havel a conduit une série d'expériences visant à lier la MEV, la formation des produits de dégradation et la puissance appliquée. Réalisée avec un Protank 3 (1,5 Ω), cet atomiseur a été testé à 6, 8,2, 10,7, 16,7 et 23,2 W (figure III.38).

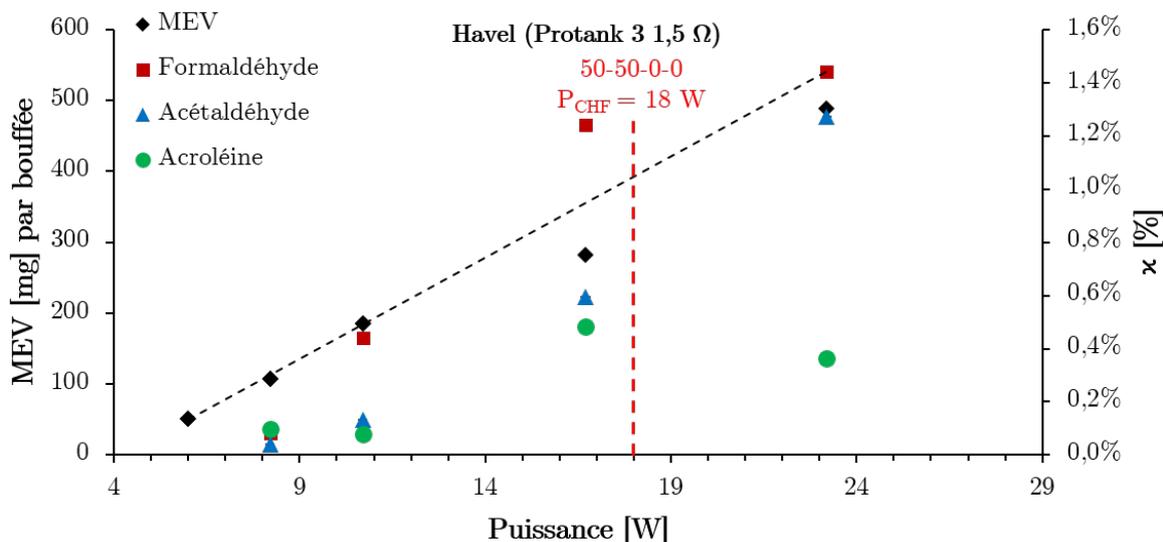


FIGURE III.38 – Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Protank 3 [24]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.

La MEV mesurée est proportionnelle à la puissance critique calculée, puis un léger plateau apparait avant que la MEV croisse à nouveau. Sans disposer de beaucoup de points de mesure avant et après le point critique, l'observation des taux de conversion du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde permet de constater qu'ils sont plus faibles avant qu'après la puissance critique.

Dans une autre étude [25], Stephens a réalisé le même type d'expériences avec l'atomiseur Mini-C de Kangertech avec une résistance de 1,5 Ω en le testant à 10, 15, 30 et 50 W (figure III.39).

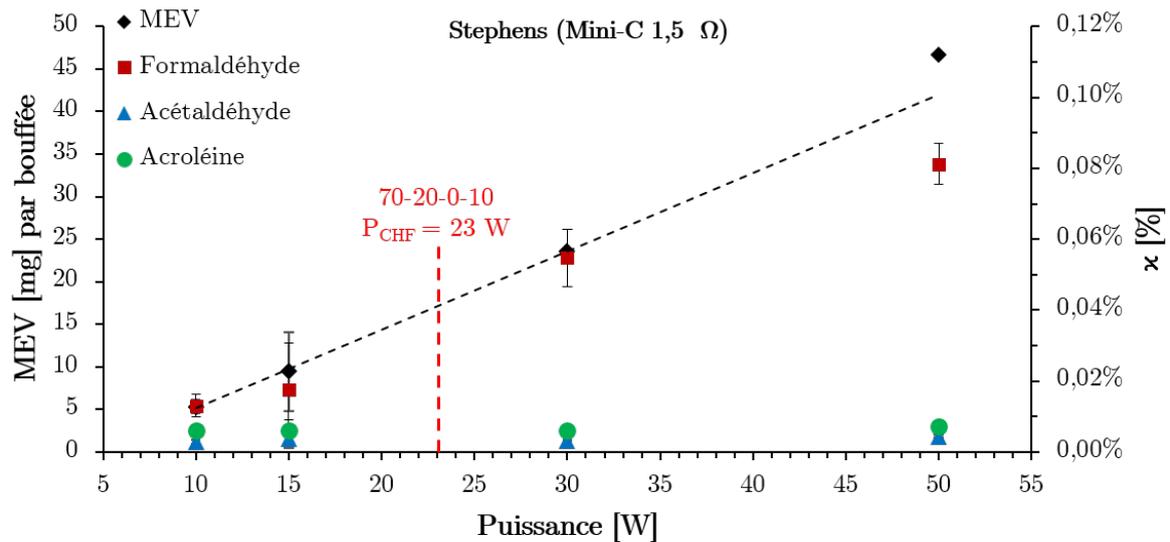


FIGURE III.39 – Évolution de la MEV et des facteurs de conversion en fonction de la puissance appliquée pour le Mini-C [24]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.

Bien que le nombre de points de mesure soit faible et leur dispersion irrégulière, les résultats montrent que, au delà de la puissance critique, le taux de conversion en formaldéhyde croît.

D'autres résultats sont présents dans la littérature comme ceux de Sleiman [26] conduits sur l'atomiseur CE4 ou ceux de Jensen avec le Protank 2 [3]. Cependant, le CE4 est un matériel qui présente une résistance placée en haut de l'atomiseur, dont la mèche en silice, retombe dans le réservoir. Les phénomènes de capillarité sont alors importants et rendent le dispositif très peu fiable et sujet à des détériorations fréquentes. Les travaux de Jensen présentent les quantifications d'acétaldéhyde et d'acétol, autres produits de la déshydratation du glycérol. Pour les mesures d'acétaldéhyde, il est délicat de les interpréter car sans avoir les mesures des quantités de formaldéhyde, il est difficile de distinguer si l'acétaldéhyde provient du glycérol ou d'ailleurs. Le paragraphe suivant montre que l'acétaldéhyde peut également provenir de la pyrolyse du coton sans former de formaldéhyde. Les résultats de la MEV et de l'acétol obtenus avec une durée de bouffée de 3 secondes sont donnés sur la figure III.40.

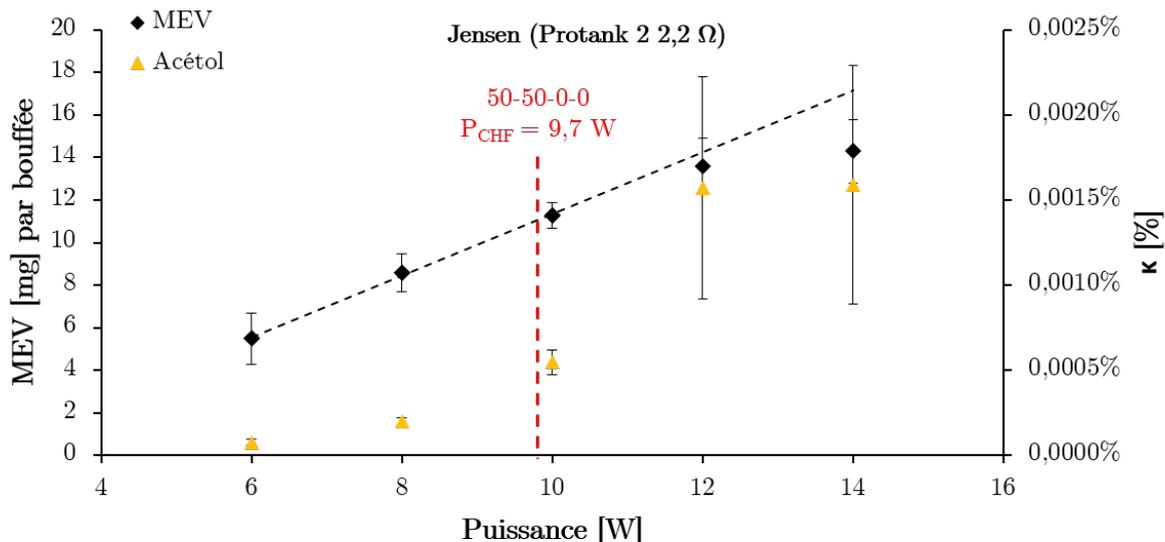


FIGURE III.40 – Évolution de la MEV et du facteur de conversion de l'acétol en fonction de la puissance appliquée pour le Protank 2 [3]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.

Les résultats de la MEV montrent une puissance critique à 9,7 W. Le taux de dégradation de la VG en acétol montre un saut à cette puissance. De plus, les écart-types de l'acétol sont amplifiés après la puissance critique.

Nombre de publications ont permis de mettre en lien la MEV et les facteurs de conversion du PG ou de la VG vers les produits de dégradation. Néanmoins, les erreurs expérimentales rendent difficile la corrélation entre la puissance maximale observée et la puissance critique calculée. Malgré cela, l'analyse des facteurs de conversion de dégradation permet de montrer qu'à partir de la puissance maximale des dispositifs, ils sont accrus. Avant ce point, les conversions de la VG en formaldéhyde, en acroléine et en acétol ainsi que le vinyl alcool en acétaldéhyde, semblent relativement constantes malgré la croissance de la surchauffe du fil.

Avec des facteurs de dégradation plus soutenu, le régime d'ébullition en film correspond donc à un risque accru pour l'utilisateur. Persévérer dans ce régime conduit à des facteurs de conversion de plus en plus importants et potentiellement à voir apparaître une dégradation du coton.

III.3.2 Dégradation du coton

Le lien entre le flux critique et la notion de dégradation chimique peut s'étendre aux autres matériaux environnants autour du fil résistif. Le flux critique caractérise le passage de l'ébullition nucléée à en film. Une couche de vapeur autour du fil se forme et prend de la place. Elle conduit au recul de l'interface liquide-vapeur vers le coton. La vapeur a une faible conductivité thermique. L'énergie qui lui est transmise sert donc à l'échauffer. Ainsi, le coton, à proximité de

la vapeur monte également en température. Or, la température d'auto-inflammation des cotons se situe autour de 643,15K [27]. Cela suggère donc, qu'au point critique, il y a un risque d'auto-inflammation du coton. En se dégradant, la cellulose composant les cotons libère des quantités importantes de monoxyde de carbone (noté CO) et d'acétaldéhyde [28]. Dans une publication de fin 2019 [29], les auteurs ont réalisé une série d'expériences visant à lier le monoxyde de carbone contenu dans les émissions de cigarette électronique et la puissance délivrée. Bien que recommandé pour une puissance de 55 W à 70 W, l'atomiseur Cleito équipé d'une résistance de 0,2 Ω a été utilisé entre 40 W et 180 W avec deux liquides commerciaux contenant un ratio de PG-VG de 50-50 (sans plus d'information sur la composition des parties aromatiques), et un flux d'air de 0,85 L.min⁻¹. Ce matériel, basse résistance électrique, est recommandé pour le DL et devrait être testé avec un régime de vapotage intense. Le fil résistif dont il est constitué est un montage en parallèle composé de deux fils de 0,455 mm de diamètre et 46,8 mm de longueur conduisant à une surface de 134 mm². Leurs résultats montrent que le CO n'est pas mesuré pour une puissance inférieure à 70 W, puis son évolution est croissante avec la puissance délivrée (figure III.41). Sans plus de détails sur la composition du e-liquide, il est difficile d'établir correctement la puissance critique .

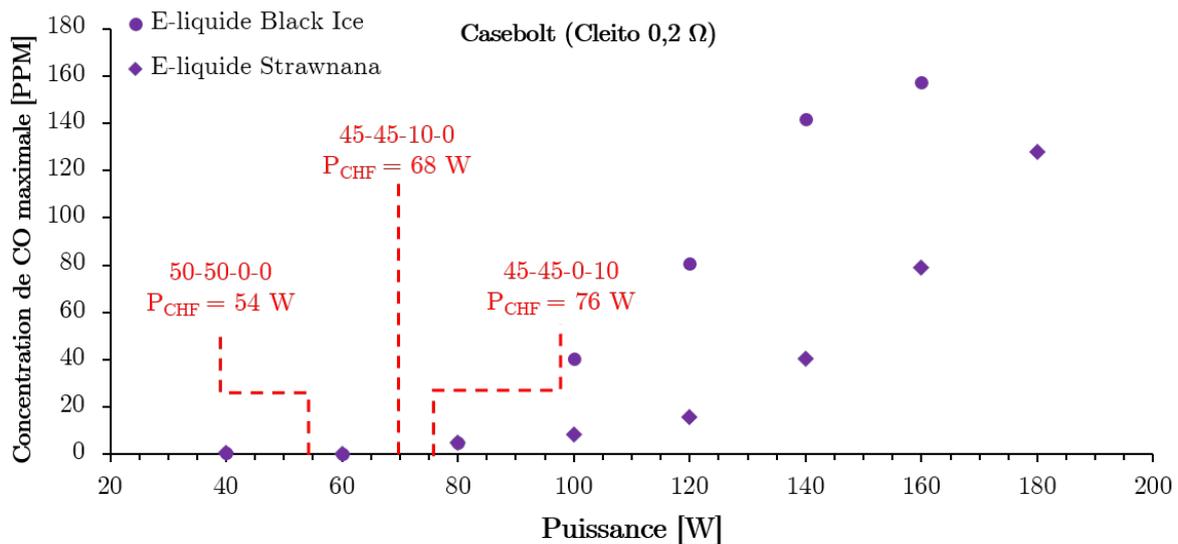


FIGURE III.41 – Évolution de la concentration maximale de monoxyde de carbone mesurée dans les émissions en utilisant le Cleito 0,2 Ω avec deux liquides commerciaux 50-50 (PG-VG) [29]. Puissances critiques calculées à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.

Le Cleito est un matériel dont la résistance à l'air a été caractérisée (avec une autre résistance) dans la section II.1. À partir de cette caractérisation et en utilisant la surface extérieure, la puissance critique obtenue vaut entre 54 W pour un liquide uniquement constitué de PG et VG et 76 W si l'H₂O est ajoutée. Ces valeurs sont inférieures de la puissance considérée comme

la valeur seuil d'apparition du CO.

Dans une autre publication [30], les auteurs utilisent des montages faits à la main dont la surface extérieure totale vaut 417 mm^2 en Kanthal. Dans ce type de montages, le fil résistif lui-même sert de patte de fixation sur le support d'alimentation électrique. Le paramètre de surface mouillée par le liquide est alors trop important et conduit à surévaluer la puissance critique. Cependant, les auteurs donnent la géométrie du montage fini : le diamètre du fil de $0,511 \text{ mm}$ (24 AWG) est roulé autour d'un diamètre d'enroulement de 3 mm et formé de 10 spires. Ainsi placée, la résistance a une surface extérieure de 177 mm^2 , le reste du fil est à l'air libre et relie ces spires au support d'alimentation électrique. En vaporisant un e-liquide composé de 30-70 (PG-VG) en volume, ils montrent que le CO est détecté à partir de 125 W en petite quantité puis augmente significativement à 150 W et 175 W (Figure III.42). Or, d'après le calcul effectué, la valeur majorée du flux critique estimé se situe à 73 W pour une surface calculée à partir du nombre de spires. Ici, le flux critique est donc constaté à une valeur considérablement inférieure aux premières détections de CO.

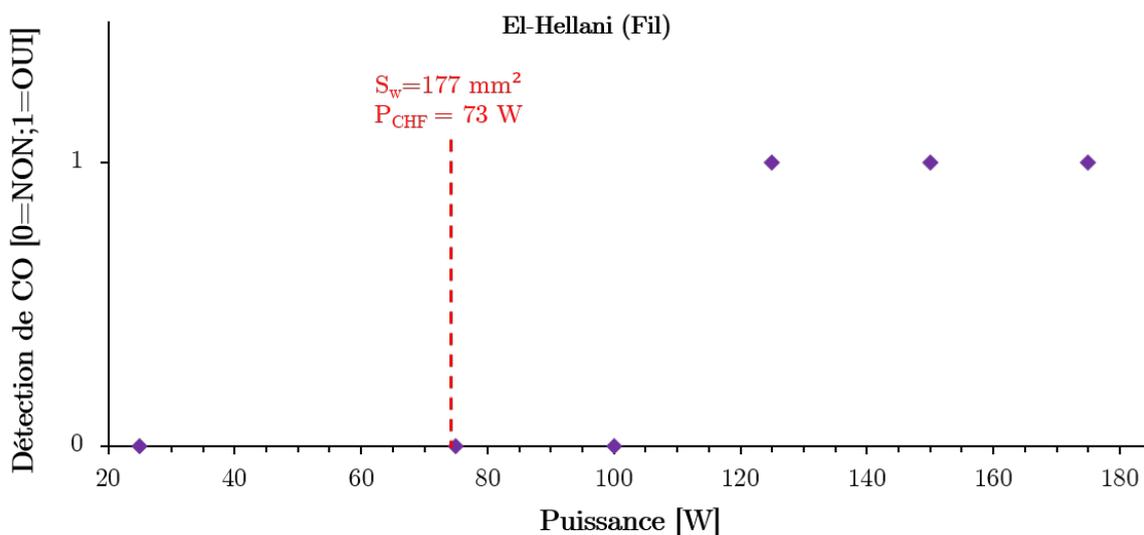


FIGURE III.42 – Évolution de la détection de monoxyde de carbone mesurée dans les émissions en utilisant la surface d'un fil résistif de $0,3 \text{ mm}$ de diamètre formé de 10 spires de diamètre intérieur de 3 mm donnant une surface extérieure de 177 mm^2 avec un liquide 30-70 (PG-VG) [30]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.

Les mêmes auteurs ont également testé un fil en Kanthal avec une surface de 225 mm^2 à une puissance de 125 W . Ils mesurent une quantité 28 fois plus importante qu'avec un fil ayant une surface de 417 mm^2 . Avec la surface de 225 mm^2 et en appliquant le même raisonnement de surface à l'air libre, la puissance critique vaut 28 W .

Enfin, une dernière publication fournit les analyses d'autres molécules que les aldéhydes

connues du PG ou de la VG, comme le valéraldéhyde. Cette molécule contient plus d'atomes que le PG ou la VG et ne peut donc pas provenir de la dégradation de ces deux molécules. Cependant, le valéraldéhyde apparaît dans les molécules issues de la pyrolyse de l'hémicellulose [31]. Cette molécule lie les fibres de cellulose [32] dans les bio-matériaux comme le coton. Elle peut également servir à caractériser le bon fonctionnement d'un atomiseur puisqu'elle semble se dégrader à plus basse température (483,15 K-593,15 K) que la cellulose (583,15-663,15 K) [31]. La figure III.43 présente ces résultats.

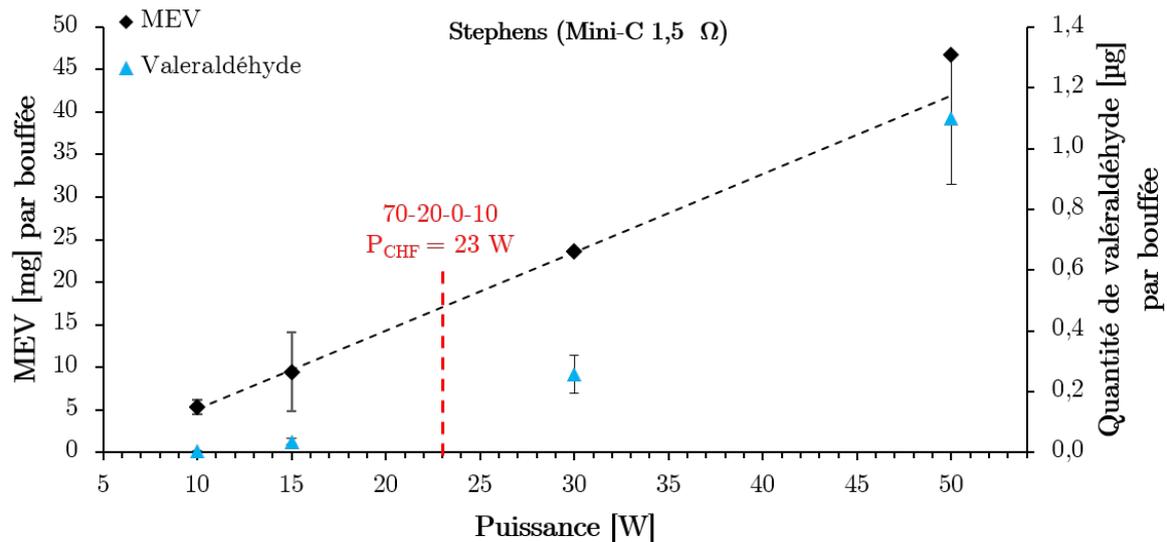


FIGURE III.43 – Évolution de la MEV et de la quantité de valéraldéhyde en fonction de la puissance appliquée pour le Mini-C [25]. Puissance critique calculée à partir de la méthode présentée dans la sous-section III.2.2.

Au delà de la puissance critique, la quantité de valéraldéhyde devient significative. En plus du monoxyde de carbone, la dégradation du coton peut également former d'autres molécules toxiques.

Ces trois publications ont donc montré qu'en dépassant de façon excessive la puissance critique, le coton est un élément également dégradé de manière accrue avec la puissance appliquée.

III.3.3 Discussion sur la notion de surchauffe

Tous les résultats présentés permettent de mettre en lumière que le flux critique est un élément essentiel pour évaluer les risques pour le consommateur. Il a été montré qu'au delà de cette limite, des quantités significativement plus importantes d'aldéhydes ainsi que du monoxyde de carbone sont produites. De plus, tant que l'ébullition est maintenue à un régime nucléé, le taux de conversion des aldéhydes est relativement stable et la production de monoxyde de carbone est nulle. Cela suggère que la température à laquelle est chauffé le liquide

est la même dans le régime d'ébullition nucléée alors qu'en film, elle augmente significativement.

III.3.3.1 Surchauffe du fil résistif

La notion de surchauffe utilisée dans le calcul du flux critique de l'ébullition est importante car elle permet de comprendre comment évolue la température du système. Or, c'est une notion relativement floue. Cette grandeur est calculée à partir de la valeur de la résistance électrique d'un fil résistif. Une modification de la température du fil résistif induit un changement de la valeur de la résistance. Le flou se trouve dans ce lien. La valeur de la résistance est une grandeur globale au fil résistif alors que la température est une notion locale. En effet, les transferts thermiques d'un cylindre chauffant montrent qu'une conduction thermique existe dans le fil. Un gradient de température s'établit alors en suivant la longueur et aussi dans la section du fil. Dans le cas d'un fil fin, la conduction thermique suivant la section peut être négligée par rapport à celle suivant la longueur du fil résistif. Ainsi, le gradient de température qui s'établit dans le fil est surtout en suivant sa longueur. Ce gradient conduit à avoir une température plus élevée au milieu du fil que vers les extrémités. L'ébullition apparaît donc à cet endroit. En continuant à chauffer, la formation de bulle s'étend au reste du fil mais le milieu continue de rester l'endroit le plus chaud et forme de plus grosses bulles. La notion de surchauffe devrait donc être une notion considérée comme locale. La température de surchauffe établie par la mesure de la résistance s'apparente donc plutôt à une température représentative du fil résistif.

La notion de surchauffe est donc à prendre comme un indicateur. Elle soulève plusieurs questionnements. Le premier est de comprendre si le liquide environnant et une bulle peuvent également être surchauffés. Le second est de savoir si lors de l'ébullition en film, le film de vapeur peut être surchauffé.

III.3.3.2 Surchauffe d'une bulle pendant l'ébullition nucléée

Lors de l'ébullition nucléée, la bulle présente un temps de décrochage du fil. Il peut être calculé comme l'inverse d'une fréquence de détachement de bulles (notée F_b , en Hz) à partir de la relation :

$$\tau = \frac{1}{F_b} \quad (\text{III.25})$$

Si ce temps est trop long, le risque est que la surchauffe du fil soit conduite à la bulle. De plus, il est possible d'estimer le temps nécessaire à la surchauffe d'une bulle de vapeur dont la section d'échange thermique correspond à un disque engendré par le rayon de cavité :

$$\tau = \frac{V_b \cdot \rho_v \cdot C_{p_v} \cdot (T_w - T^b)}{P} \cdot \frac{S_w}{\pi \cdot r_c^2} \quad (\text{III.26})$$

En exprimant un rapport de temps caractéristiques, il est possible de quantifier le rapport (noté ζ , sans unité) de temps caractéristiques :

$$\zeta = \frac{V_b \cdot \rho_v \cdot C p_v \cdot (T_w - T^b)}{P} \cdot \frac{S_w}{\pi \cdot r_c^2} \cdot F_b \quad (\text{III.27})$$

où V_b désigne le volume d'une bulle. La masse volumique (notée ρ_v , en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) et la chaleur spécifique (notée $C p_v$, en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) du gaz sont déterminées à la température moyenne entre la température à la paroi du fil résistif (notée T_w , en K) et la température de bulle (notée T^b , en K). Le volume de la bulle peut être matérialisé par une sphère de diamètre D_b (en m). La fréquence de détachement d'une bulle caractérise l'inverse d'une période de détachement. Cette dernière résulte à la fois d'une période d'attente de réactivation d'un site actif après le départ d'une bulle et d'une période de croissance de cette bulle. Plusieurs corrélations existent dans la littérature pour déterminer la fréquence de détachement d'une bulle. Elles nécessitent la connaissance du diamètre de la bulle au point de détachement. La corrélation de Cole [33] est utilisée pour déterminer ce diamètre par la relation :

$$D_b = 0,04 \cdot Ja \cdot \left[\frac{2 \cdot \sigma_l}{g \cdot (\rho_l - \rho_v)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.28})$$

où Ja , le nombre de Jakob est calculé par :

$$Ja = \frac{\rho_l \cdot C p_l \cdot (T_w - T^b)}{\rho_v \cdot \Delta H^v} \quad (\text{III.29})$$

Une autre corrélation de Cole permet de calculer la fréquence de détachement de la bulle ainsi :

$$F_b \cdot D_b^{1/2} = \left[\frac{4 \cdot g \cdot (\rho_l - \rho_v)}{3 \cdot \rho_l} \right]^{1/2} \quad (\text{III.30})$$

En combinant ces relations, il est maintenant possible de déterminer le rapport de temps caractéristique. Pour cela, l'hypothèse consiste à dire que sur le fil résistif, une unique bulle est formée. Ainsi, la période de détachement calculée sera celle réelle de la bulle. Le PG montre la plus faible surchauffe à la puissance critique parmi les vingt liquides testés estimée à 104 K. Avec la corrélation de Cole, le diamètre de la bulle estimé vaut deux centimètres (valeur visuellement cohérente avec les résultats fournis dans la littérature [23]). L'apport énergétique nécessaire à la surchauffe de la bulle est de 1,6 J. Le rapport des surfaces permet de déterminer qu'à travers la section de la cavité, une puissance critique de $7,75 \mu\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ est délivrée conduisant à un temps de surchauffe nécessaire de l'ordre de 202 000 s. Le calcul de la fréquence de détachement de la bulle aboutit à la valeur de 25,5 Hz, qui par inversion donne une période de détachement de 0,04 s. Finalement, le rapport ζ , des temps caractéristiques donne un rapport de cinq millions. En conclusion, la bulle de vapeur formée n'aura pas le temps de surchauffer

et sera détachée bien avant car l'énergie qui transite par une cavité est trop faible pour avoir le temps de permettre cette surchauffe.

III.3.3.3 Surchauffe du film de vapeur pendant l'ébullition en film

Lors de l'ébullition en film, la vapeur ne forme plus de bulle mais une couche de vapeur. Une façon d'observer ce phénomène, est de considérer cette couche comme établie autour du fil avec une épaisseur δ_v (en m). De plus, il a été constaté qu'une zone de transition se trouvait entre les deux régimes d'ébullition. Pour aller plus loin dans la compréhension du phénomène, cette transition est considérée inexistante et le flux critique est pris comme point de départ de l'ébullition en film. Ainsi, il est possible, à partir de la condition de flux pariétal, de déterminer cette épaisseur par :

$$\delta_v = \frac{\lambda_v \cdot (T_w - T^b)}{q_{CHF}} \quad (\text{III.31})$$

La conductivité thermique de l'aérosol (notée λ_w , en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est prise à la température moyenne entre celle de la paroi et la température de bulle. Pour le PG, l'épaisseur de cette couche vaut $6,5 \mu\text{m}$. Dans cette condition, la puissance est délivrée au film à travers toute la surface du fil initialement en contact avec le liquide. Ainsi, cette couche d'aérosol semi-annulaire autour du fil a besoin de $2,54 \mu\text{J}$ pour surchauffer et établir un gradient de température entre le fil et le liquide. Le temps nécessaire à la surchauffe du film d'aérosol est autour de 68 ns. La surchauffe est donc extrêmement rapide. Bien que cette simplification néglige, par exemple, le flux d'air ou tout mouvement de gaz dans cette couche, elle montre que l'ordre de grandeur est extrêmement faible comparé à celui nécessaire pour la surchauffe d'une bulle. L'estimation obtenue montre également que plus la puissance délivrée et par extension le flux pariétal, augmente, plus la couche de vapeur devient épaisse. Or le coton est un matériau très fibreux et essentiellement composé d'air. La figure III.44 montre une image d'un coton (commerciallement appelé coton japonais) obtenus par microscopie.

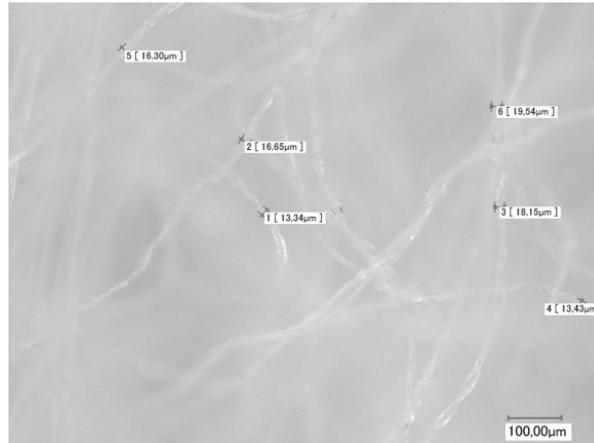


FIGURE III.44 – Images d'un coton japonais obtenues par microscopie.

Les images permettent de constater que les brins d'un ordre de grandeurs de $20 \mu m$ sont très espacés les uns des autres ce qui signifie la présence d'un grand volume d'air entre eux. Le coton paraît directement en contact avec le fil mais la surface du coton réellement en contact avec le fil résistif est donc très faible. Au fur à mesure que le film va s'épaissir avec la puissance délivrée, il pénètre dans ce coton et la surchauffe atteint de plus en plus de fibres. Par conséquent, progresser dans l'ébullition en film conduit à l'auto-inflammation du coton.

Le risque pour le consommateur est significativement réduit avec une ébullition nucléée comparée à une ébullition en film au-delà du flux critique. Or, la pyrolyse du coton provoque une sensation et un goût de brûlé comme dans le tabagisme. C'est cette sensation qui a été appelée "dry-hit" et fait tousser l'utilisateur. Cet élément alerte naturellement sur le fonctionnement de sa cigarette électronique et contraint donc l'utilisateur à changer de pièce de résistance. En laboratoire, cette sensation n'est pas détectée puisqu'une machine est utilisée à la place du consommateur. Ainsi, elle continuera d'opérer produisant des émissions dont la qualité ne pourra pas être comparée à celle des émissions inhalées par un utilisateur.

Cependant des éléments de vérification basés sur des conséquences réelles peuvent être mis en place, notamment en suivant la valeur de la résistance électrique. Dans le cas de U-SAV, par exemple, bien que la corrélation entre la température et son évolution n'ait pas été établie, la surchauffe engendrée au point critique s'observe par une évolution soudaine et brutale de la valeur de la résistance passant de $1,3-1,4 \Omega$ à $1,8 \Omega$. De plus, il a été montré que l'auto-inflammation du coton conduit à la production de CO ou d'acétaldéhyde. Or, dans les mécanismes de dégradation de la VG (et du PG si son oxydation est prise en compte), l'acétaldéhyde est produit à partir de l'isomérisation du vinyl-alcool produit en même temps que le formaldéhyde. Il est donc cohérent, dans de bonnes conditions expérimentales, de mesurer plus de formaldéhyde que d'acétaldéhyde et de constater l'inverse à partir du point critique. Différents moyens existent donc pour évaluer si l'expérimentation a dépassé le point critique.

En conclusion, les études présentées dans la littérature et les expériences menées mettent

en évidence des dégradations significatives des e-liquides et du coton au-delà du flux critique.

Si l'élévation de la température lors de l'ébullition induit une dégradation de certaines molécules, elle peut aussi conduire plus simplement à inhaler un aérosol avec une saveur différente.

III.3.4 Ébullition et perception des saveurs

En considérant le liquide de référence, les surchauffes calculées (sous-sections III.2.2.2 et III.2.2.3) présentes aux flux de déclenchement et critique ont été calculées. Il est possible d'estimer le reste de la courbe par une droite reliant ces deux températures. Ainsi, la figure III.45 illustre la température à la paroi du fil résistif en fonction de la puissance délivrée pour les régimes de vapotage normé et intense. Sur la figure sont rapportées les températures de bulles et de rosée du liquide de référence défini dans la sous-section II.1.5.

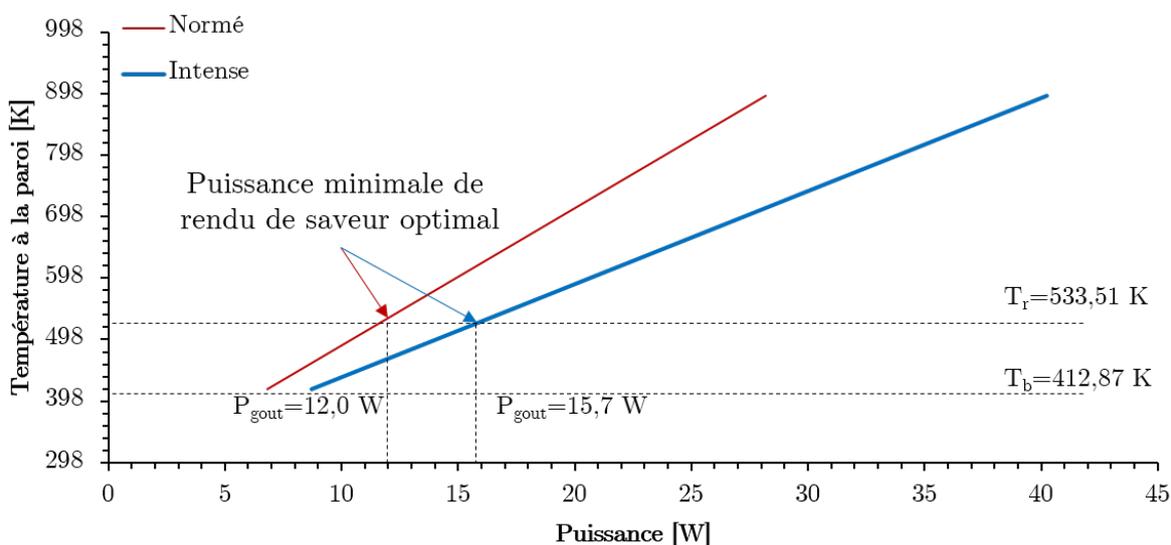


FIGURE III.45 – Évolution de la température de la paroi du fil résistif en fonction de la puissance délivrée pour les régimes normé et intense. Les températures de bulle et de rosée du e-liquide de référence sont ajoutées par des traits horizontaux. Les puissances minimales de rendu de saveur sont obtenues par intersection des droites de températures et de l'horizontale de la température de rosée.

D'un point de vue thermodynamique, la température de rosée traduit un état où l'aérosol généré possède la même composition chimique que le liquide. Or, si la température de la paroi du fil résistif ne dépasse pas cette température caractéristique, le liquide ne peut pas la dépasser non plus. Graphiquement, cela permet d'observer une puissance minimale, appelée puissance de saveur, à partir de laquelle l'aérosol peut être considéré de même composition que le liquide. En-dessous de cette puissance, l'aérosol aura une composition dépendante de la surchauffe. Cette puissance est déterminée comme l'intersection de la courbe de tempéra-

ture du fil résistif et la température de rosée du e-liquide. En régime normé, cette puissance vaut 12,0 W et en régime intense 15,7 W. Autrement dit, vapoter ce liquide en-dessous de ces puissances, conduit à un rendu des saveurs différent selon la puissance appliquée et son mode de vapotage. En reprenant la liste des principales molécules aromatiques quantifiées dans les émissions de Vardavas [34] (tableau I.1), le tableau III.15 liste leurs températures d'ébullition.

TABLEAU III.15 – Liste quatorze molécules aromatiques rapportées par Vardavas [34] et de leur température d'ébullition. Celles du PG, de la VG, l'EtOH et l'H₂O sont ajoutées à titre indicatif.

Substance	Température d'ébullition [K]	Substance	Température d'ébullition [K]
PG	461	EtOH	351
VG	561	H ₂ O	413
Menthol	505,15	Acetylpyrazine	486,05
Éthyl-maltol	454,15	a-Ionone	554,15
Linalool	492,15	Hexanoate d'éthyle	461,15
Methyl cyclopentanolone	-	2,5-dimethylpyrazine	448,15
β -damascone	493,15	α -damascone	560,28
Éthylvanilline	578,15	3,4-dimethoxybenzaldehyde	578,15
b-Ionone	420,15	Limonène	309,15

Ces molécules présentent donc une grande disparité de température d'ébullition. En prenant un mélange de toutes ces molécules ajoutées dans le liquide de référence en très faibles quantités, il ne modifiera pas significativement la température de bulle du mélange global. Dans cette considération, les puissances rapportées pour le liquide de référence peuvent aussi être appliquées à ce nouveau liquide aromatisé. Dans ce cas, utiliser une cigarette électronique en inhalation intense à 12 W permettra d'inhaler un aérosol, plutôt composé de PG, d'EtOH, ainsi que d'éthyl-maltol, de b-Ionone, d'hexanoate d'éthyle et de 2,5-dimethylpyrazine.

En appliquant le même raisonnement, il est possible d'évaluer la puissance de saveur des vingt liquides testés. Il est alors possible de regarder l'influence du PG, de la VG, de l'EtOH et de l'H₂O sur cette puissance. Les résultats sont rapportés dans le tableau III.16 sauf pour le PG et la VG qui ne sont pas ajoutés car étant des composés purs la distinction entre T^b et T^r n'existe pas.

TABLEAU III.16 – Liste des puissances de goût déterminées pour les vingt e-liquides testés

Liquide	P _{saveur} [W]	Liquide	P _{saveur} [W]	Liquide	P _{saveur} [W]	Liquide	P _{saveur} [W]
0-100-0-0	-	0-100-5-5	18,31	0-100-10-0	15,20	0-100-0-10	21,86
20-80-0-0	18,03	20-80-5-5	17,43	20-80-10-0	14,80	20-80-0-10	20,46
50-50-0-0	16,28	50-50-5-5	16,42	50-50-10-0	14,37	50-50-0-10	18,80
80-20-0-0	14,31	80-20-5-5	15,38	80-20-10-0	13,73	80-20-0-10	17,23
100-0-0-0	-	100-0-5-5	13,89	100-0-10-0	12,47	100-0-0-10	15,40

L'augmentation de la proportion (volumique ou molaire) en PG diminue la puissance de saveur. L'ajout d'EtOH contribue à abaisser cette puissance contrairement à l'H₂O. La composition a donc une forte importance sur le ressenti des saveurs et doit être associée à une puissance adéquate pour une perception optimale des arômes.

III.4 Synthèse

Dans la première partie de ce chapitre, une caractérisation des produits du vapotage a mis en évidence deux grandes catégories de dispositif. Les produits du premier groupe ont principalement une forte résistance à l'air, des fils résistifs ayant une faible surface extérieure et une faible plage de puissances. À l'inverse, ceux du second groupe ont une faible résistance à l'air favorisant l'inhalation directe, des surfaces de fils résistif plus grandes et des plages de puissances plus étendues. Suite à cette caractérisation technique, une caractérisation expérimentale a eu lieu. Les résultats ont montré que la MEV est une grandeur qui est influencée par tous les paramètres du vapotage. En allant plus en profondeur dans l'analyse, l'évolution de la MEV en fonction de l'énergie ou la puissance délivrée se décrit à partir de quatre caractéristiques : l'énergie minimale, la puissance minimale, l'efficacité moyenne et la puissance maximale. En-dessous de la puissance minimale, la MEV est nulle puis elle évolue linéairement jusqu'à la puissance maximale. L'efficacité énergétique moyenne correspond à la pente de cette linéarité. Elle traduit que dans des conditions raisonnées, l'énergie utile à la chauffe et à la vaporisation du e-liquide est proportionnelle à l'énergie délivrée. La composition du e-liquide influe sur ces quatre grandeurs. Les résultats ont montré qu'un liquide avec une forte proportion de VG aboutissait à un écart entre la puissance minimale et maximale plus important qu'avec un e-liquide aux fortes proportions de PG. Avec des concentrations conséquentes d'EtOH ou d'H₂O, l'évaporation peut apparaître comme un phénomène non négligeable. Enfin, le régime de vapotage a un impact significatif sur le fonctionnement d'une cigarette électronique. Le régime de vapotage intense accroît considérablement l'écart entre la puissance minimale et la puissance maximale tout en augmentant l'efficacité énergétique moyenne d'un atomiseur. Pour finir, chaque atomiseur a un comportement différent qui semble d'abord lié à la surface de son fil résistif et ensuite à sa résistance à l'air.

La deuxième partie de ce chapitre a permis d'identifier l'ébullition comme le phénomène par lequel l'e-liquide est vaporisé. La démarche a été de comprendre la signification des puissances minimale et maximale identifiées expérimentalement. Ces valeurs correspondent à la puissance déterminée à partir du flux de déclenchement et à la puissance déterminée à partir du flux critique. La première puissance est calculée à partir d'une surchauffe minimale à fournir pour pouvoir former une bulle et initier l'ébullition nucléée. Au flux critique, l'ébullition nucléée arrive à son terme. En effet, trop de bulles sont formées et vont venir s'associer pour former un film de vapeur. Avec la littérature disponible, il a été montré qu'au-delà du flux

critique calculé, l'ébullition en film conduit à des facteurs de conversion des produits de dégradation plus importants qu'en ébullition nucléée où ils semblent constants. De plus, le film de vapeur absorbe une surchauffe conséquente et conduit à la pyrolyse du coton, notamment pour les liquides avec une forte proportion en VG. En restant dans un régime de vapotage optimal, correspondant à une ébullition nucléée, la perception des saveurs peut varier à faible puissance.

La figure III.46 synthétise visuellement le contenu de ce chapitre.

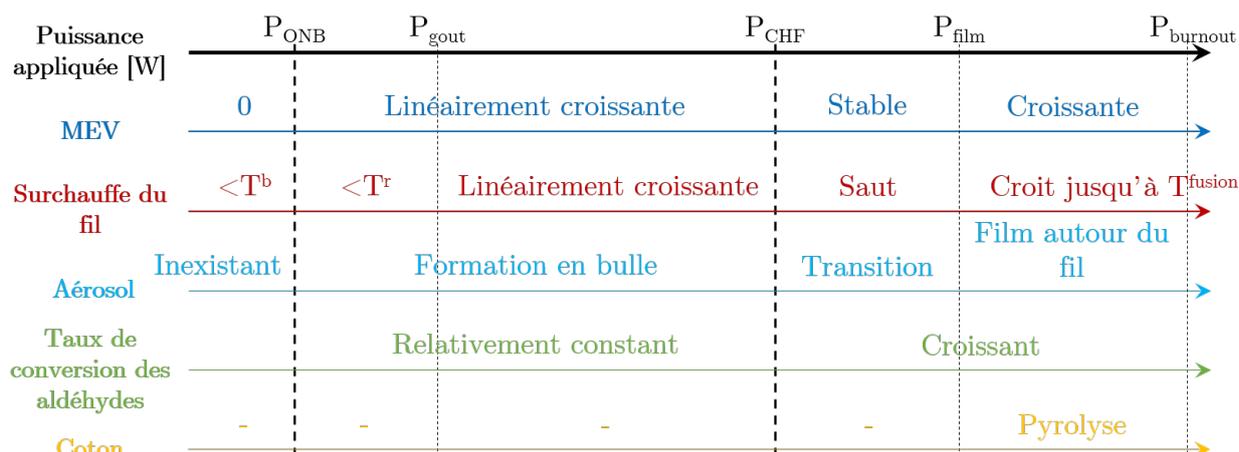


FIGURE III.46 – Schéma synthétique du phénomène d'ébullition et de ses conséquences dans une cigarette électronique.

La figure III.47 propose une conclusion de ce chapitre en exprimant les interprétations sous la forme de perception de l'utilisateur.



FIGURE III.47 – Schéma synthétique de la perception de l'utilisateur.

Afin de minimiser les risques pour le consommateurs, il est donc pertinent de déterminer les puissances limites de fonctionnement du dispositif. Une étude de l'évolution de la MEV en fonction de la puissance permet d'identifier ces limites. Il apparaît raisonnable de restreindre l'utilisation des cigarettes électroniques à une plage de puissance incluse dans celle délimitée par la puissance de déclenchement et la puissance critique. Ainsi, cette restriction assurera de produire une ébullition limitant l'altération des saveurs lors de l'inhalation et les risques du vapotage.

Références bibliographiques

- [1] S. Spiro, G. Silvestri, and A. Agustí. *Clinical Respiratory Medicine - 4th Edition*. Fourth edition, 2012.
- [2] J. Pourchez, F. de Oliveira, S. Perinel-Ragey, T. Basset, J.-M. Vergnon, and N. Prévôt. Assessment of new-generation high-power electronic nicotine delivery system as thermal aerosol generation device for inhaled bronchodilators. *International Journal of Pharmaceutics*, 518(1) :264–269, 2017.
- [3] R. P. Jensen, R. M. Strongin, and D. H. Peyton. Solvent chemistry in the electronic cigarette reaction vessel. *Scientific Reports*, 7 :42549, 2017.
- [4] I. G. Gillman, K. A. Kistler, E. W. Stewart, and A. R. Paolantonio. Effect of variable power levels on the yield of total aerosol mass and formation of aldehydes in e-cigarette aerosols. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 75 :58–65, 2016.
- [5] S. Nukiyama. The maximum and minimum values of the heat q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 9(12) :1419–1433, 1966.
- [6] V. K. Dhir. Boiling heat transfer. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30(1) :365–401, 1998.
- [7] T. Sato and H. Matsumura. On the conditions of incipient subcooled-boiling with forced convection. *Bulletin of JSME*, 7(26) :392–398, 1964.
- [8] Warren M. Rohsenow. A method of correlating heat transfer data for surface boiling of liquids. Technical report, Cambridge, Mass. : M.I.T. Division of Industrial Cooperation, 1951.
- [9] I. I. Piore. Experimental evaluation of constants for the rohsenow pool boiling correlation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42(11) :2003–2013, 1999.
- [10] S. S. Kutateladze. Boiling heat transfer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 4 :31–45, 1961.
- [11] N. Zuber. Hydrodynamic aspects of boiling heat transfer (thesis). Technical report, Ramo-Wooldridge Corp., Los Angeles, CA (United States); Univ. of California, Los Angeles, CA (United States), 1959.
- [12] Gangtao Liang and Issam Mudawar. Pool boiling critical heat flux (CHF) – part 1 : Review of mechanisms, models, and correlations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 117 :1352–1367, 2018.

- [13] J. H. Lienhard and V. K. Dhir. Hydrodynamic prediction of peak pool-boiling heat fluxes from finite bodies. *Journal of Heat Transfer*, 95(2) :152–158, 1973.
- [14] E. Hahne, K. K. Spindler, and N. Shen. Incipience of flow boiling in subcooled well wetting fluids. Begel House Inc., 1990.
- [15] Q. Wu Yu. *Étude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, August 2012.
- [16] A method of correlating forced convection heat-transfer data and a comparison with fluid friction. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 7(12) :1359–1384, 1964.
- [17] André Lévêque. *Les Lois de la transmission de chaleur par convection*. Dunod, 1928.
- [18] R. Hilpert. Heat transfer from cylinders. *Forsch. Geb. Ingenieurwes*, 4(5) :215, 1933.
- [19] M. A. Ogunwale, M. Li, M. V. Ramakrishnam Raju, Y. Chen, M. H. Nantz, D. J. Conklin, and X.-A. Fu. Aldehyde detection in electronic cigarette aerosols. *ACS Omega*, 2(3) :1207–1214, 2017.
- [20] S. Uchiyama, Y. Senoo, H. Hayashida, Y. Inaba, H. Nakagome, and N. Kunugita. Determination of chemical compounds generated from second-generation e-cigarettes using a sorbent cartridge followed by a two-step elution method. *Analytical Sciences*, 32(5) :549–555, 2016.
- [21] O. Geiss, I. Bianchi, and J. Barrero-Moreno. Correlation of volatile carbonyl yields emitted by e-cigarettes with the temperature of the heating coil and the perceived sensorial quality of the generated vapours. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219(3) :268–277, 2016.
- [22] L. Kosmider, A. Sobczak, M. Fik, J. Knysak, M. Zaciera, J. Kurek, and M. L. Goniewicz. Carbonyl compounds in electronic cigarette vapors : Effects of nicotine solvent and battery output voltage. 16(10) :1319–1326, 2014.
- [23] S. Talih, R. Salman, E. Karam, M. El-Hourani, R El-Hage, N Karaoghlanian, A. El-Hellani, N. Saliba, and A. Shihadeh. Hot wires and film boiling : Another look at carbonyl formation in electronic cigarettes. *Chemical Research in Toxicology*, 33(8) :2172–2180, 2020.
- [24] C. M. Havel, N. L. Benowitz, P. Jacob, and G. St. Helen. An electronic cigarette vaping machine for the characterization of aerosol delivery and composition. *Nicotine & Tobacco Research*, 19(10) :1224–1231, 2017.

- [25] W. E. Stephens, Bruna de Falco, and Alberto Fiore. A strategy for efficiently collecting aerosol condensate using silica fibers : Application to carbonyl emissions from e-cigarettes. *Chemical Research in Toxicology*, 32(10) :2053–2062, 2019.
- [26] M. Sleiman, J. M. Logue, V. N. Montesinos, M. L. Russell, M. I. Litter, L. A. Gundel, and H. Destailats. Emissions from electronic cigarettes : Key parameters affecting the release of harmful chemicals. *Environmental Science and Technology*, 50(17) :9644–9651, 2016.
- [27] D. Davies, A. R. Horrocks, and M. Greenhalgh. Ignition studies on cotton cellulose by dta. *Thermochimica Acta*, 63(3) :351–362, 1983.
- [28] Q. Wang, H. Song, S. Pan, N. Dong, X. Wang, and S. Sun. Initial pyrolysis mechanism and product formation of cellulose : An experimental and density functional theory(dft) study. *Scientific Reports*, 10(1) :1–18, 2020.
- [29] R. Casebolt, S. J. Cook, A. Islas, A. Brown, K. Castle, and D. D. Dutcher. Carbon monoxide concentration in mainstream e-cigarette emissions measured with diode laser spectroscopy. *Tobacco Control*, 2019.
- [30] A. El-Hellani, S. Al-Moussawi, R. El-Hage, S. Talih, R. Salman, A. Shihadeh, and N. A. Saliba. Carbon monoxide and small hydrocarbon emissions from sub-ohm electronic cigarettes. *Chemical Research in Toxicology*, 32(2) :312–317, 2019.
- [31] Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37(4) :427–432, 2009.
- [32] E. Privas. *Matériaux ligno-cellulosiques : Élaboration et caractérisation*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [33] R. Cole. Bubble frequencies and departure volumes at subatmospheric pressures. *AIChE Journal*, 13(4) :779–783, 1967.
- [34] C Vardavas, C Girvalaki, A Vardavas, S Papadakis, M Tzatzarakis, P Behrakis, and A Tsatsakis. Respiratory irritants in e-cigarette refill liquids across nine european countries : a threat to respiratory health? *European Respiratory Journal*, 50(6) :1701698, 2017. 10.1183/13993003.01698-2017.

Chapitre IV

Modélisation d'une cigarette électronique

Contenu du chapitre

IV.1 Positionnement et description de la modélisation dans une cigarette électronique	163
IV.2 Développement du modèle	165
IV.2.1 Équations bilans	165
IV.2.1.1 Modèle de distillation	165
IV.2.1.2 modèle flash air-vapeur	166
IV.2.1.3 Transport de l'aérosol	167
IV.2.2 Méthode de résolution	169
IV.2.3 Scénario et initialisation des simulations	169
IV.2.3.1 Scénario des simulations	169
IV.2.3.2 Initialisation des variables	171
IV.3 Résultats de la simulation	173
IV.3.1 Comparaison entre les MEV simulées et mesurées	175
IV.3.1.1 Pour les e-liquides testés à différentes puissances	175
IV.3.1.2 Pour les atomiseurs testés et les régimes de vapotage à différentes puissances	183
IV.3.2 Apport de la thermodynamique à la compréhension de la formation d'un aérosol	186
IV.3.2.1 Caractérisation de la chauffe de deux e-liquides	186
IV.3.2.2 Influence de la puissance sur la formation d'un aérosol	189
IV.3.2.3 Influence du débit d'air sur la formation d'un aérosol	191
IV.3.3 Étude de l'aérosol émis d'une cigarette électronique	193
IV.3.3.1 Description des gouttelettes instantanément formées dans l'aérosol	193

IV.3.3.2	Évolution de la température du gaz durant son transport . . .	197
IV.3.3.3	Description des gouttelettes sortant d'une cigarette électronique	198
IV.4	Synthèse	202

IV.1 Positionnement et description de la modélisation dans une cigarette électronique

Des éléments importants dans la compréhension du fonctionnement des cigarettes électroniques ont été apportés au chapitre III. Il a notamment été montré que le changement d'état du e-liquide à sa vapeur s'opère grâce à l'ébullition. Le changement d'état a lieu dans des cavités localisés du fil résistif. Dans celles-ci, un embryon de bulle se forme d'abord puis croit jusqu'à se détacher. Dans une expérience d'ébullition, la bulle de vapeur, d'une masse volumique plus faible que le liquide qui l'environne, remonte à la surface. En y arrivant, elle éclate et libère la vapeur qu'elle contenait. Dans le cas d'une cigarette électronique, la bulle est coincée entre le fil résistif et le coton. Elle peut alors soit remonter en longeant les spires, soit suivre la courbure d'une spire et ressortir au niveau de l'interface liquide-air entre deux spires. La vapeur libérée est alors mélangée avec l'air induit par l'inspiration du vapoteur ou par le régime de vapotage d'une machine à vapoter. L'élément le plus chaud, la vapeur, donne alors de l'énergie à l'air froid et ils s'équilibrent ainsi à une température, c'est un flash thermodynamique. Ces échanges impliquent que la vapeur, en refroidissant, se condense sous forme de gouttelettes pour une partie et rester sous forme gazeuse pour l'autre partie. Une fois mixé, cet aérosol produit est transporté dans le conduit pour être extrait puis inhalé ou piégé.

La modélisation d'une cigarette électronique doit donc prendre en compte ces différents phénomènes. L'objectif de cette thèse est de fournir un premier modèle macroscopique qui ne rentre pas jusqu'à des considérations à l'échelle d'une bulle ou d'une gouttelette pour plusieurs raisons :

- En l'état des connaissances, l'ébullition est un phénomène dont les mécanismes ne sont pas clairement compris et les théories sont encore discutées. De plus, l'expérimentation se porte surtout sur des liquides purs et quelques système binaires dans des milieux non confinés. Les liquides multi-constituants sont encore très peu expérimentés et modélisés. La problématique de recherche étant de comprendre comment chaque espèce chimique est vaporisée au niveau de l'interface de la bulle.
- La modélisation à l'échelle microscopique demande d'intégrer des notions plus locales et de suivi d'interface. Ce type de modélisation requiert des temps de calcul plus longs.

La finalité de ce modèle est de proposer un outil numérique capable de prédire qualitativement l'évolution des grandeurs essentielles d'une cigarette électronique.

Les choix de développement de cet outil se sont portés sur trois étapes présentés sur la figure IV.1.

La première étape consiste à considérer la zone dans laquelle a lieu le changement d'état du liquide vers la vapeur comme représentée par un modèle de distillation simple ou dite de Rayleigh. De façon conceptuelle, ce modèle revient à dire qu'une couche de liquide située

autour du fil est distillée pendant la bouffée. Une rétention molaire initiale U_l^0 de liquide de fractions molaires x_l est chauffée par une puissance délivrée entrante P_d . Ainsi, la température du e-liquide T_l augmente jusqu'à T^b , température à partir de laquelle il se vaporise. En sortie de ce bloc, un flux de matière Q_v de fractions molaires y_v correspondant à la vapeur générée s'échappe.

La deuxième étape modélise le mélange air-vapeur par un flash adiabatique à pression donnée. Le flux vaporisé entre en contact avec le flux d'air Q_a de fractions molaires y_a . Ces flux s'équilibrent pour former un aérosol, constitué à la fois d'un flux de matière gazeux Q_g de fractions molaires y_g et d'un liquide condensé Q_c de fractions molaires x_c à la température T_c .

La dernière étape traduit un transport de l'aérosol unidirectionnel, dans le sens du conduit d'évacuation de l'aérosol. Les deux flux Q_c et Q_g sortent du modèle flash air-vapeur et entrent dans le modèle de transport de l'aérosol. Dans leur transport, les flux échangent avec la paroi du conduit et deux nouveaux flux, un gazeux $Q_{g,s}$ de fractions molaires $y_{g,s}$ et un liquide $Q_{c,s}$ de fractions molaires $x_{g,s}$ sortent de la cigarette électronique à la température T_s .

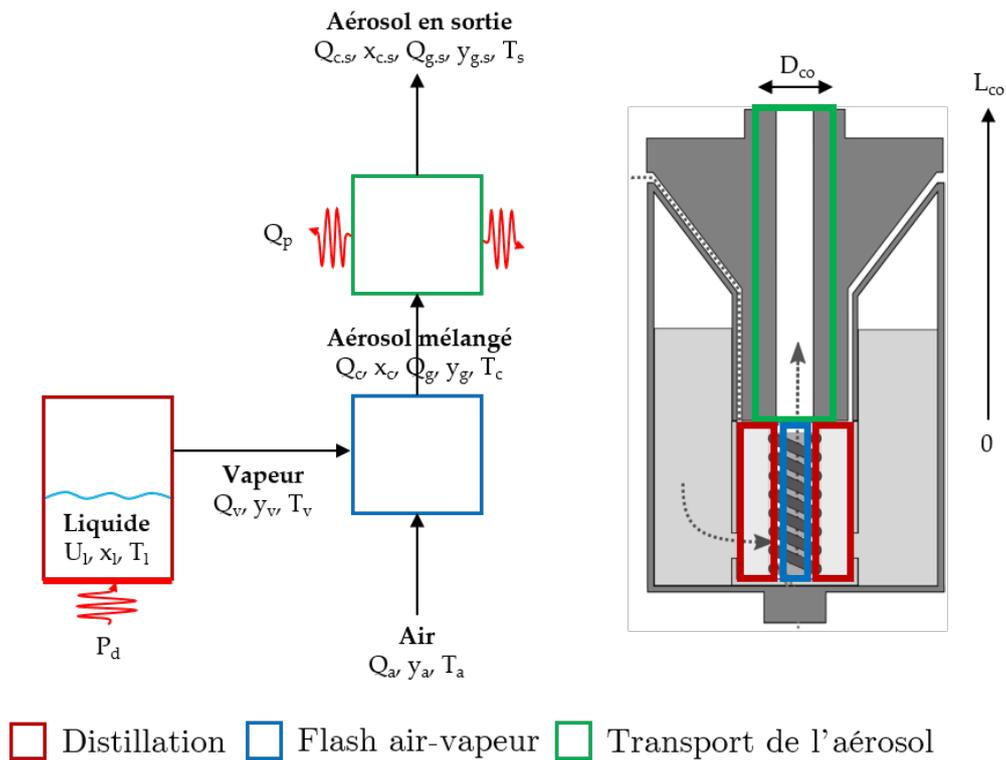


FIGURE IV.1 – Schématisation de la structuration du modèle.

Chacune de ces étapes représente un phénomène physique entre lesquels la communication est assurée par des flux de matière et d'énergie. La nomenclature étant définie, les étapes peuvent être développés.

IV.2 Développement du modèle

Le développement du modèle est explicité en suivant chaque étape.

IV.2.1 Équations bilans

Les premières équations bilans détaillées sont celles issues du modèle représentant la distillation du e-liquide. Elles sont établies en négligeant les réactions chimiques ainsi qu'en considérant la rétention molaire gazeuse très faible par rapport à celle de la phase liquide.

IV.2.1.1 Modèle de distillation

Tout d'abord, le système d'équation décrivant la distillation [1] s'écrit par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{U}_l = -Q_v \\ \dot{x}_{l_i} \cdot \bar{U}_l = -Q_v \cdot y_{v_i}, \quad \forall i \in [1, Nc] \\ \dot{h}_l \cdot \bar{U}_l = Q_w(t) - Q_v \cdot H_v \\ 0 = y_{v_i} - K_i(x_{l_i}, T, P) \cdot x_{l_i}, \quad \forall i \in [1, Nc] \\ 0 = \sum_{i=1}^{Nc} (y_{v_i} - x_{l_i}) \end{array} \right. \quad (IV.1)$$

La première équation correspond au bilan global de matière et la deuxième à la conservation de chaque espèce chimique. La troisième décrit le bilan d'énergie dans ce système. La quatrième sert à déterminer la condition d'équilibre thermodynamique avec la constante d'équilibre $K_i(T, P, x_l)$ calculée à partir du modèle UNIFAC décrit dans le chapitre II. Enfin, la dernière relation est une condition de fermeture du système et contraint les sommes des fractions liquides et gazeuses à être égales à 1. Ce système développé aboutit au système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{U}_l = -Q_v \\ \dot{x}_{l_i} \cdot U_l + x_{l_i} \cdot \dot{U}_l = -Q_v \cdot y_{v_i}, \quad \forall i \in [1, Nc] \\ (h_{l,x} \cdot \dot{x}_l + h_{l,T} \cdot \dot{T}_l) \cdot U_l + h_l \cdot \dot{U}_l = Q_w(t) - Q_v \cdot H_v \\ 0 = y_{v_i} - K_i(x_{l_i}, T, P) \cdot x_{l_i}, \quad \forall i \in [1, Nc] \\ 0 = \sum_{i=1}^{Nc} (y_{v_i} - x_{l_i}) \end{array} \right. \quad (IV.2)$$

dans lequel les termes $h_{l,T}$ et $h_{l,x}$ désignent les dérivées de l'enthalpie liquide par rapport à la température et à la composition. En réinjectant $-\dot{U}_l$ à la place de Q_v , ce système peut alors

s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} h_l - H_v & h_{l,T} & h_{l,x} & \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ x_l - y_v & 0 & U_l & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \dot{U}_l \\ \dot{T} \\ \dot{x}_l \\ \dot{y}_v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_w \\ \sum (y_v - x_l) \\ 0 \\ y_v - K(T, P).x_l \end{pmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

Ce système a donc une partie différentielle (première et troisième lignes du système) et une algébrique (deuxième et quatrième lignes du système). Il peut se réécrire sous la forme :

$$M(Z).\dot{Z} = F(Z, t) \quad (\text{IV.4})$$

dans lequel le terme $M(Z)$ représente la matrice des coefficients des termes différentiels (dite matrice de masse) du système algébro-différentiel IV.3. Le terme Z est un vecteur regroupant les variables du système et $F(Z,t)$ est le vecteur résidu. Le système est donc de taille $(2+2.N_c)$ et nécessite une méthode numérique pour être résolu.

Le système IV.4 n'a de sens que si les phases liquide et vapeur coexistent. Sans l'une des deux phases, le modèle de distillation est inconsistant. Il ne peut donc pas servir pour décrire la montée en température du système. Pour y palier, un prolongement du modèle, monophasique, est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$h_{l,T}.U_l.\dot{T}_l = Q_w(t) \quad (\text{IV.5})$$

IV.2.1.2 modèle flash air-vapeur

Ensuite, le modèle flash entre l'air et la vapeur est stationnaire et s'écrit de la façon suivante pour le mélange air-vapeur :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_v + Q_a = Q_c + Q_g \\ y_{v_i}.Q_v + y_{a_i}.Q_a = x_{c_i}.Q_c + y_{g_i}.Q_g, \quad \forall i \in [1, N_c] \\ H_v.Q_v + H_a.Q_a = h_c.Q_c + H_g.Q_g \\ 0 = y_{g_i} - K_i(T, P).x_{c_i}, \quad \forall i \in [1, N_c] \\ 0 = \sum_{i=1}^{N_c} (y_{g_i} - x_{c_i}) \end{array} \right. \quad (\text{IV.6})$$

Ce type de problème est directement résolu dans Simulis Thermodynamics™ à travers plusieurs fonction de flash thermodynamique. Dans le cas du mélange air-vapeur, l'équilibre se fait à une pression et une enthalpie fixée par la fonction "stCALFlashHP" pour laquelle $P = P^0$ et $\Delta H = 0$ traduisant un apport d'énergie nul.

IV.2.1.3 Transport de l'aérosol

Enfin, le modèle de transport de l'aérosol prend en compte la mobilité des particules dans un aérosol. Leur mouvement brownien tend à égaliser leur concentration dans l'air. Sous l'action de la pesanteur, ces particules ont également tendance à tomber. Elles sédimentent. Puis, sous l'action d'un gradient de température, les particules chaudes migrent de l'écoulement vers les parois, c'est la thermophorèse. Ces trois phénomènes peuvent principalement modifier la nature de l'aérosol généré par une cigarette électronique.

La résolution du modèle de distillation conduit à avoir une composition unique de la vapeur générée pour chaque pas de temps. En passant dans le modèle flash, une température d'équilibre est atteinte. Une répartition de la composition et de la masse entre la phase liquide (gouttelettes) et la phase gazeuse peut être déterminée à chaque pas de temps résolu. Il est donc possible pour chacune de ces compositions de déterminer un rayon de particules avec sa tension de surface σ_l par la relation suivante :

$$r_p = \frac{2 \cdot \sigma_l}{p^0} \quad (\text{IV.7})$$

Ainsi, pour chaque pas de temps, une taille de bulle est déterminée et un nombre de bulles générées peut être calculé. Dans cette modélisation, l'aérosol peut donc être vu comme une somme de tranches d'aérosol dont la température, la taille des particules et leurs compositions sont uniques et homogènes. Pour chacune de ces tranches, le mouvement brownien peut donc être négligé. Une autre justification à cette simplification est de calculer le nombre de Knudsen (noté Kn). Il exprime le rapport entre le libre parcours moyen du gaz porteur (L_a) et une dimension caractéristique du système qui correspond au rayon d'une particule (r_p , en m) :

$$Kn = \frac{L_a}{r_p} \quad (\text{IV.8})$$

Pour l'air, son ordre de grandeur est $L_a = 64 \text{ nm}$. Le mouvement brownien d'une particule est négligeable si le nombre Kn est très supérieur à 1, il conduit à une taille de particules très supérieure à $0,064 \mu\text{m}$. Des études ont mesuré le diamètre moyen des gouttelettes (appelé diamètre aérodynamique) dans un aérosol de cigarette électronique. Les résultats tendent à montrer que les diamètres sont supérieurs à $0,1 \mu\text{m}$ et que la valeur médiane est plus proche du micromètre [2]. Le mouvement brownien peut donc également être négligé.

La sédimentation dans un aérosol est un mécanisme naturel induit par le poids des gouttelettes. Cependant, dans un écoulement, la force induite par la sédimentation d'une particule est opposée aux forces de trainée et de portance qui s'exercent. Dans l'hypothèse d'une cigarette électronique maintenue verticalement, il est possible de comparer ces forces pour une goutte-

lette en calculant le rapport (noté ζ , sans unité) des forces :

$$\zeta = \frac{g \cdot \rho_l \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3}{\frac{1}{2} \cdot \rho_a \cdot v_a^2 \cdot S_p \cdot C_x} \quad (\text{IV.9})$$

avec C_x , le coefficient de traînée d'une particule sphérique de surface (notée S_p , en m^2). Pour déterminer sa valeur, il est nécessaire de connaître le nombre de Reynolds particulaire (Re_p) :

$$Re_p = \frac{2 \cdot r_p \cdot \rho_g \cdot v_a}{\nu_a} \quad (\text{IV.10})$$

avec ν_a , la viscosité cinématique de l'air. Dans le cas d'une taille de gouttelette d'un micromètre avec l'atomiseur Cubis, le nombre Re vaut 1,08. Pour une masse volumique liquide autour de $1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, le rapport de force est de l'ordre de 10^{-7} . Cet écart significatif montre que l'action de la pesanteur sur une particule est largement compensée par l'écoulement d'air. La sédimentation d'une particule sous l'action de son poids est donc considérée négligeable.

Il reste donc l'action du gradient de température entre l'aérosol et la paroi à prendre en compte. L'aérosol est essentiellement fait d'un volume de gaz dans lequel des gouttelettes, de très faibles diamètres, se déplacent. La thermophorèse est, ici, simplifiée à un échange thermique entre la phase gazeuse et les parois du conduit. Le rapport des forces entre la thermophorèse et la traînée de la particule peut également justifier cette simplification :

$$\zeta = \frac{-6 \cdot \pi \cdot \nu \cdot r_p \frac{2 \cdot \lambda_g^2}{2 \cdot \lambda_g + \lambda_p} \cdot \frac{\nabla T}{5 \cdot D_c \cdot P^0}}{\frac{1}{2} \cdot \rho_a \cdot v_a^2 \cdot S_p \cdot C_x} \quad (\text{IV.11})$$

Pour les quatre molécules considérées (PG, VG, EtOH, H_2O), ζ vaut entre 0,003 et 0,03. Ce rapport montre que les mouvements des particules induits par le gradient de température sont faibles et le seront davantage si le débit d'air est augmenté.

Le modèle de transport du gaz peut s'écrire avec un coefficient d'échange thermique. Dans ce cas, la paroi du conduit d'acheminement est considérée maintenue à la température ambiante. Le transport de l'aérosol peut s'écrire avec l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial(\rho_g \cdot C p_g \cdot T)}{\partial t} + V \cdot \frac{\partial(\rho_g \cdot C p_g \cdot T)}{\partial z} = -h_{co} \cdot S_{co} \cdot (T - T^0) \quad (\text{IV.12})$$

avec S_{co} , la surface du conduit d'acheminement de l'aérosol. Le coefficient h_{co} entre l'aérosol et le conduit se calcule à partir du nombre de Nusselt qui peut, en première approximation, être pris à la valeur de 3,66 pour un écoulement laminaire dans un tube. Ce système est résolu par une méthode numérique avec un schéma stable de type upwind.

Le cœur du problème consiste à résoudre le système algèbro-différentiel donné par l'équation IV.4.

IV.2.2 Méthode de résolution

Pour résoudre un système algébro-différentiel tel que celui défini par l'équation IV.4, une méthode de transformation du système est utilisée pour obtenir un système algébrique non-linéaire (méthode de Gears) [3]. Cette méthode consiste à prédire une solution à partir du point actuel, puis d'initialiser une phase de correction (méthode de prédiction-correction). La prédiction est réalisée à partir d'un schéma explicite et des coordonnées du point actuel (t_k, Z_k) . Enfin, la correction est estimée au point (t_{k+1}, Z_{k+1}) par :

$$\dot{Z}_{k+1} = \frac{1}{\Delta t \cdot \gamma} (Z_k - Y) \quad (IV.13)$$

avec Δt , le pas de temps, γ , un paramètre de la méthode dépendant de son ordre et Y une fonction donnant les informations sur le passé de Z . Le système IV.4 se réécrit avec la fonction résidu $R(Z, T)$ suivante :

$$R(Z_k, t_k) = F(Z_k, t_k) - \frac{1}{\Delta t \cdot \gamma} \cdot M(Z_k) \cdot (Z_k - Y) \quad (IV.14)$$

Le système IV.14 est un système algébrique non-linéaire. Sa résolution revient à minimiser la fonction $R(Z_k, T_k)$. Une méthode de type Newton-Raphson s'applique et est réitérée tant qu'un minimum n'est pas atteint. Ainsi, à chaque itération du correcteur, le système linéaire à résoudre est donné par :

$$R(Z_k, t_k) = \left[\Delta t \cdot \gamma \cdot J(Z_k, t_k) - \frac{\partial M(Z)}{\partial t} \cdot (Z_k - Y) \right] \cdot \delta Z \quad (IV.15)$$

avec $\delta Z = Z_{k+1} - Z_k$, J , la matrice jacobienne des fonctions résiduelles de $F(Z, t)$. De cette manière, la solution est déterminée lorsque la fonction résidu atteint la précision demandée par l'utilisateur.

IV.2.3 Scénario et initialisation des simulations

Deux types d'outils sont alors mis en place. Les premiers donnent du rythme à la simulation et les seconds initialisent la simulation .

IV.2.3.1 Scénario des simulations

La modélisation démarre à $t = 0$ et $T = T^0$ par l'activation des flux d'air, électrique et thermique. La simulation démarre à T^0 par la montée en température du liquide (eq IV.5) et est arrêtée au temps $t = tm$ lorsque l'événement $T = T^b$ est détecté. Lorsque celui-ci est vrai, la vaporisation démarre et le flux de vapeur n'est plus nul. La simulation continue avec les équations présentées dans le système IV.4. Le système reste ainsi jusqu'à ce que le temps atteigne la

durée de la bouffée (notée db , en s).

Après ce temps de bouffée, le modèle est prolongé pour permettre de faire plusieurs puffs. Pour assurer la continuité entre les bouffées, le modèle alimente U_l en liquide. Le flux de matière injecté est substitué au flux vaporisé. Il vaut $U_l^0 \cdot (p_b - d_b)^{-1}$, à une composition identique à celle du e-liquide initial et est considéré à la température ambiante T^0 . La température atteinte, la quantité restante à la fin de la bouffée et sa composition sont injectées comme entrée au modèle du refroidissement. La figure IV.2 synthétise la dynamique du modèle.

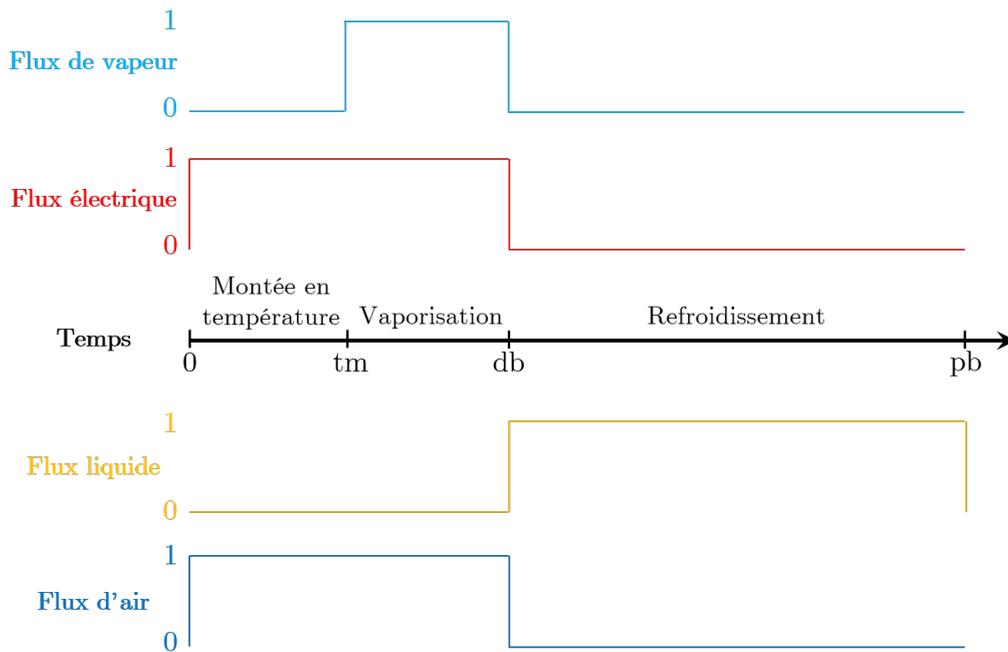


FIGURE IV.2 – Schéma temporel de la simulation [0 = Inactif, 1 = Actif].

Le flux de chaleur délivré, les flux d'air et de ré-alimentation entre les bouffées sont des fonctions créneaux. Cependant, les conditions aux extrémités de ce type de fonctions font que de tels changements, brutaux, ne sont pas forcément détectés par les méthodes numériques et peuvent ne pas être pris en compte. Par conséquent, la fonction créneau (notée FC) générée entre les temps t_1 et t_2 est remplacée par la fonction suivante :

$$FC(t, t_1, t_2) = \begin{cases} 3 \cdot \left(\frac{t-t_1}{\tau}\right)^2 - 2 \cdot \left(\frac{t-t_1}{\tau}\right)^3 & ; t \in [t_1, t_1 + \tau] \\ 1 & ; t \in]t_1 + \tau, t_2 - \tau[\\ 3 \cdot \left(\frac{t_2-t}{\tau}\right)^2 - 2 \cdot \left(\frac{t_2-t}{\tau}\right)^3 & ; t \in [t_2 - \tau, t_2] \end{cases} \quad (IV.16)$$

avec τ , la durée de cet évènement. Cette fonction remplace les sauts de valeurs par une fonction continue et dérivable. Ainsi, la fonction $FC(t, t_1, t_2)$ permet à la méthode numérique de passer

ce brusque changement de consigne. À titre d'exemple, la fonction gérant la puissance délivrée $Q_w(t)$ vaut $Q_w(t) = \hat{Q}_w(T) \cdot FC(t, 0, db + \tau)$. Ainsi, elle est actionnée à $t = 0$ puis est arrêtée à $t = db$ mais sera nulle avec un retard τ . La figure IV.3 illustre cette modification avec un τ exagéré de 0,5 s.

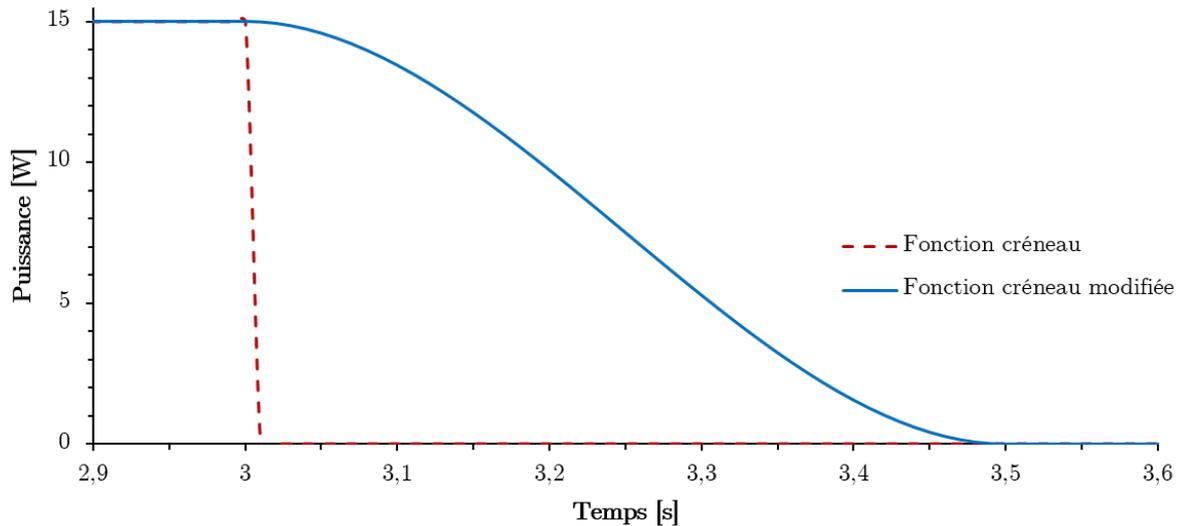


FIGURE IV.3 – Courbes de flux obtenues avec une fonction créneau puis modifiée avec un retard de 0,5 s.

La différence entre une fonction créneau et une créneau modifiée s'observe ici, car le retard est de 0,5 s. Cette modification permet d'adoucir le changement par une fonction continue et dérivable. Dans le modèle, ce retard est fixé à 0,01 s.

IV.2.3.2 Initialisation des variables

L'équation IV.5 et le système IV.4 doivent être initialisés par une rétention molaire initiale U_l^0 , une composition molaire liquide x_0 et vapeur y_0 et une température T_0 . Cette rétention peut être évaluée à partir de l'énergie délivrée. Il est possible d'évaluer en amont une répartition de l'énergie. Cette rétention pourrait être initialisée sur des considérations plus physiques, comme par exemple à tout le volume de liquide contenu dans le réservoir ou dans le coton, ou bien à une couche de liquide proche du fil. Cependant, chacune de ces rétentions de liquide conduira à un aérosol unique. Avec une rétention conséquente, l'aérosol sera essentiellement composé des molécules les plus volatiles. En réduisant le volume de l'aérosol, la composition évoluera vers des composés intermédiaires, sans vaporiser les composés les moins volatils.

L'hypothèse pour pré-évaluer énergétiquement ce qui va se passer, est de considérer qu'à la fin de la bouffée, les composés présent dans le volume entier de l'aérosol ont une composition

très proche du liquide. Ainsi, elle est initialisée par un terme qui a la forme suivante :

$$U_l^0 = \frac{\int_{t_0}^{db} Q_w(t) dt}{H_v(T, P^0) - h_l(T^0, P^0)} \approx \frac{\hat{Q}_w \cdot (db - t_0)}{H_v(T, P^0) - h_l(T^0, P^0)} \quad (IV.17)$$

où le flux \hat{Q}_w représente un flux thermique moyen. Le vecteur d'initialisation est donc :

$$Z^0 = [U_l^0; T^b; x^0; y^b] \quad (IV.18)$$

où y^b correspond aux fractions molaires de la phase vapeur à T^b . La détermination de $H_v(T, P^0)$ traduit le chemin thermodynamique empreinté par le liquide durant sa vaporisation. Sans la connaissance précise de ce chemin, la valeur minimale correspond à l'action de chauffer le liquide jusqu'à sa température d'ébullition et de lui fournir l'énergie nécessaire pour initier la vaporisation (à cette température) donc $H_v(T, P^0)$ vaut $H_v(T^b, P^0)$.

Le flux électrique se sépare en deux flux de chaleur : le premier servant à chauffer et vaporiser le système et le second regroupant les pertes thermiques moyennes (noté Q_{ext}). Le flux \hat{Q}_w se calcule ainsi :

$$\hat{Q}_w = \frac{P_d}{S_w} - Q_{ext} \quad (IV.19)$$

Pour déterminer Q_{ext} , il est nécessaire de comprendre où vont les pertes thermiques du système. De façon intuitive, l'air et le fil résistif échangent et réduisent l'énergie allouée au liquide. Pour l'air, la corrélation précédemment présentée (relation III.21) est utilisée. Pour le fil résistif, son comportement est décrit comme un flux thermique moyen, calculé par :

$$q_w = \frac{m_w \cdot C_{p_w} \cdot (T^b + \Delta T_w - T^0)}{db} \quad (IV.20)$$

L'énergie nécessaire pour chauffer le fil jusqu'à sa température de surchauffe est alors réparti par un flux moyen appliqué sur la durée de la bouffée. Le modèle considère qu'une couche de liquide autour du fil est chauffée et vaporisée à chaque bouffée. Cette représentation prend en compte le fait que cette couche va aussi échanger avec la couche de liquide qui l'entoure et qui ne sera pas vaporisée. Ainsi, il est important d'ajouter un terme de convection naturelle :

$$q_l = h_l \cdot \zeta_w \cdot S_w \cdot (T^b - T^0) \quad (IV.21)$$

avec h_l , le coefficient d'échange thermique, calculé à partir du nombre de Nusselt et de la corrélation de Morgan [4] :

$$Nu_l = \frac{h_l \cdot D_w}{\lambda_l} = C1 \cdot Ra^{n1} \quad (IV.22)$$

dans laquelle intervient le nombre de Rayleigh (Ra) :

$$Ra = \frac{g \cdot \beta_l \cdot (T - T^0) \cdot D_w^3 \cdot \rho_l^2}{\mu_l^2} \quad (IV.23)$$

avec β_l , le coefficient de dilatation thermique volumique. De plus, les constantes $C1$ et $n1$ sont déterminées selon la valeur du nombre de Rayleigh par :

$$\begin{cases} C1 = 1,02 , n1 = 0,148 & \text{si } Ra < 10^2 \\ C1 = 0,85 , n1 = 0,188 & \text{si } 10^2 < Ra < 10^4 \\ C1 = 0,48 , n1 = 0,25 & \text{si } 10^4 < Ra < 10^7 \\ C1 = 0,125 , n1 = 0,33 & \text{si } 10^7 < Ra < 10^{12} \end{cases} \quad (IV.24)$$

Ces éléments d'initialisation et de dynamique du modèle montrent que le modèle dans lequel a lieu la vaporisation est dépendant du temps. Les autres modèles se servent des résultats issus de la vaporisation pour calculer, à chaque pas de temps, d'autres grandeurs établies *a posteriori* sur une physique stationnaire d'un pas de temps à l'autre. Ainsi à chaque pas de temps, le modèle flash entre l'air et la vapeur fournit une température d'équilibre entre deux flux sortants en se basant sur une physique stationnaire. Pour chaque composition à un temps donné en entrée, le modèle de transport estime une évolution dans le temps de l'aérosol sans prendre en compte les compositions au temps donné précédent ou suivant.

IV.3 Résultats de la simulation

La cigarette électronique a été conçue pour répondre à un besoin de consommation de la nicotine de manière moins dangereuse. Derrière cette ambition, se cache un objectif de délivrance du principe actif qu'est la nicotine. La discipline traitant de l'assimilation d'un principe actif par l'organisme s'appelle la pharmacocinétique. Divers axes d'études sont proposés dont l'absorption qui correspond à l'étude du passage de la molécule dans l'organisme et notamment dans les différentes membranes biologiques. Dans le cas d'un principe actif véhiculé par un aérosol, comme les inhalateurs médicaux, l'essentiel est de comprendre où se dépose l'aérosol au sein des voies respiratoires. Selon la molécule et les organes mis en jeu, les mécanismes d'absorption ne sont pas les mêmes.

Face à ce besoin de compréhension, l'analyse d'un aérosol issu d'une cigarette électronique ne s'axe plus uniquement sur l'analyse chimique mais également sur une analyse granulométrique. Cette analyse vise à mesurer le diamètre des gouttelettes contenues dans un aérosol. Selon ce diamètre, appelé diamètre aérodynamique des particules, les gouttelettes ne se déposent pas au même endroit dans les voies respiratoires. Les modélisations de dépôts dans les voies respiratoires [5] ont permis à la communauté médicale de comprendre que :

- les particules supérieures à $5 \mu m$ se déposent sur les voies respiratoires supérieures (de la cavité nasale au larynx et dans la cavité buccale),
- les particules entre 2 et $5 \mu m$ sont essentiellement déposées entre la trachée et les bronches,
- les particules entre 1 et $2 \mu m$ se retrouvent majoritairement dans les bronchioles,
- les particules en-dessous de $1 \mu m$ trouvent leur place dans les alvéoles pulmonaires.

Le modèle développé dans cette thèse inclut une méthode d'estimation de la taille des particules sortant d'une cigarette électronique en se basant sur la thermodynamique. Pour comprendre l'influence des paramètres du vapotage sur un aérosol, la démarche numérique adoptée s'appuie sur la démarche expérimentale analysant la taille des particules, afin de comparer les observations numériques et expérimentales. Cependant, peu de publications d'analyse granulométrique apportent des résultats faisant varier un nombre important de paramètres [6–9].

Une étude de Pourchez *et al.* [2] apportent des mesures de MEV et de granulométrie d'un aérosol en fonction de la puissance en utilisant le GS Air pour deux e-liquides composés de 80-20 (PG-VG) pour le premier et 20-80 (PG-VG) pour le second. Leurs résultats montrent que le diamètre aérodynamique moyen des gouttelettes contenues dans un aérosol de cigarette électronique croît avec la puissance délivrée. Ce diamètre évolue entre $0,8 \mu m$ et $1,15 \mu m$. Les gouttelettes formées par un e-liquide 20-80-0-0 semblent plus grosses que celles issues d'un e-liquide 80-20-0-0.

Dans le cadre de cette thèse, les résultats expérimentaux ont été obtenus avec le Cubis et en considérant un e-liquide de référence avec 10 % volumique d'EtOH. Les simulations vont garder ces outils de référence. Le Cubis est alors considéré comme l'atomiseur générant les aérosols et les deux liquides testés sont ceux utilisés dans [2] mais complétés par 10 % volumique d'EtOH afin de rester consistant avec l'e-liquide de référence. À partir de ces résultats obtenus expérimentalement, la démarche numérique va s'établir en trois parties.

Dans un premier temps, les MEV simulées sont comparées avec les MEV mesurées à la fois en faisant varier la composition du e-liquide mais aussi avec un régime de vapotage intense et pour plusieurs atomiseurs.

Dans un deuxième temps, le modèle est appliqué en utilisant le module de distillation et celui flash air-vapeur sur les deux e-liquides 20-80-10-0 et 80-20-10-0. Ainsi, des éléments de compréhension vont être apportés sur la formation d'un aérosol dans une cigarette électronique.

Dans un dernier temps, les modèles flash air-vapeur et de transport de l'aérosol seront utilisés sans le modèle de distillation afin de comprendre l'évolution de l'aérosol dans une cigarette électronique. Ainsi utilisés, ils permettront d'introduire une discussion sur l'ébullition et son impact sur l'aérosol délivré par une cigarette électronique.

IV.3.1 Comparaison entre les MEV simulées et mesurées

Le modèle de distillation développé est appliqué pour simuler les MEV obtenues en faisant varier la puissance appliquée soit sur le Cubis avec les différents e-liquides testés expérimentalement et un régime de vapotage normé, soit sur le Cubis et les quatre autres atomiseurs avec un régime de vapotage normé puis un intense et l'e-liquide de référence. Dans ces deux groupes de tests, la puissance variait expérimentalement à partir de 9 W et était incrémentée de 3 W jusqu'à atteindre expérimentalement le régime de surchauffe. Les simulations se basent sur ces mêmes puissances et les simulations ne dépassent pas les puissances maximales obtenues expérimentalement.

La MEV simulée est calculée à partir de l'évolution de la rétention molaire par :

$$MEV = U_l^0 \cdot M(x_l^0) - U_l^{db} \cdot M(x_l^{db}) \quad (IV.25)$$

avec, $M(x_l^0)$, la masse molaire initiale du e-liquide, $M(x_l^{db})$, celle du e-liquide à la fin de la durée de la bouffée et U_l^{db} la rétention à la fin de la durée de la bouffée.

La comparaison consiste donc à regarder la MEV simulée en fonction de celle mesurée. Ainsi, la dispersion des points autour de la droite "y=x" caractérise l'écart entre les valeurs simulées et mesurées. Ensuite, les écarts relatifs entre les MEV simulées et mesurées sont présentées en fonction de la puissance appliquée.

IV.3.1.1 Pour les e-liquides testés à différentes puissances

Tout d'abord, la simulation est réalisée avec les caractéristiques du Cubis et du régime de vapotage normé en testant les vingt e-liquides sur la même plage de puissances que celle utilisée expérimentalement : de 9 à 27 W. Les données issues d'un régime optimal de vaporisation de façon expérimentale sont rapportées et utilisées. L'H₂O pure est retirée car elle n'a pas montré de régime optimal (figure III.12) sur la plage de puissances testées.

• Liquides purs PG, VG et EtOH

Les premières estimations se focalisent sur les composés purs. La figure IV.4 illustre les MEV simulées en fonction de celles mesurées aux différentes puissances testées. Pour ces composés purs, le modèle de distillation conçu pour des liquides multi-constituants, n'est pas utilisable. Les MEV sont simulées à partir des conditions initiales U_l^0 divisées par la masse molaire de la molécule.

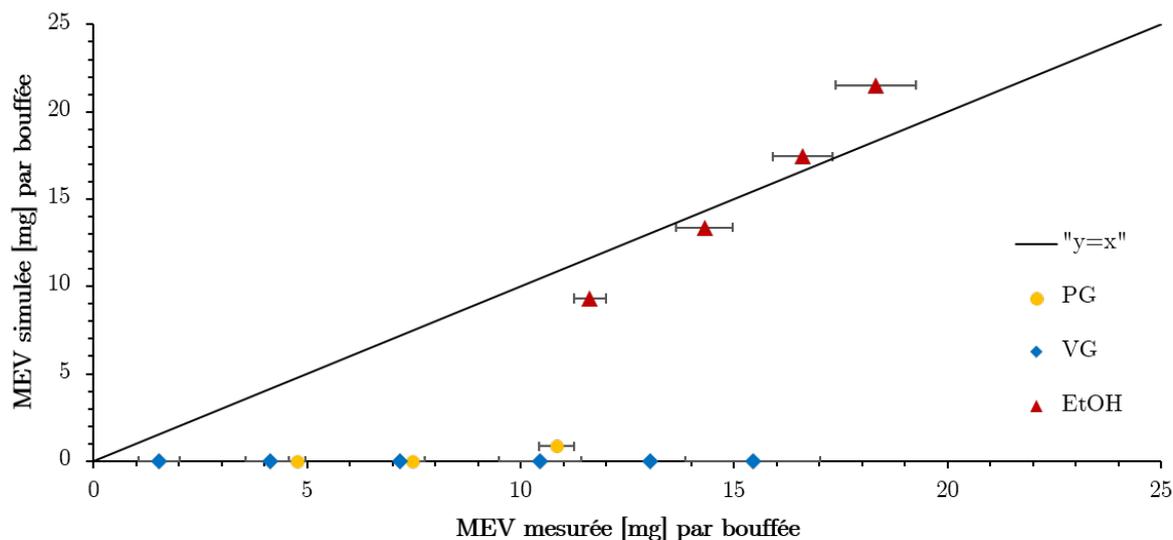


FIGURE IV.4 – MEV simulées du PG, de la VG et de l’EtOH en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.12).

Pour le PG et la VG les estimations sont très éloignées des valeurs expérimentales. Les MEV du PG et de la VG sont simulées nulles ou très proches de zéro pour toutes les puissances testées dans le régime optimal de vaporisation. Pour l’EtOH, les MEV prédites semblent cohérentes avec les résultats expérimentaux.

La modélisation du comportement des composés purs comporte peu d’intérêt et le modèle ne semble pas adapté pour prédire leur vaporisation.

•Système {PG-VG}

De la même manière, la figure IV.5 rapporte les résultats du système {PG-VG}.

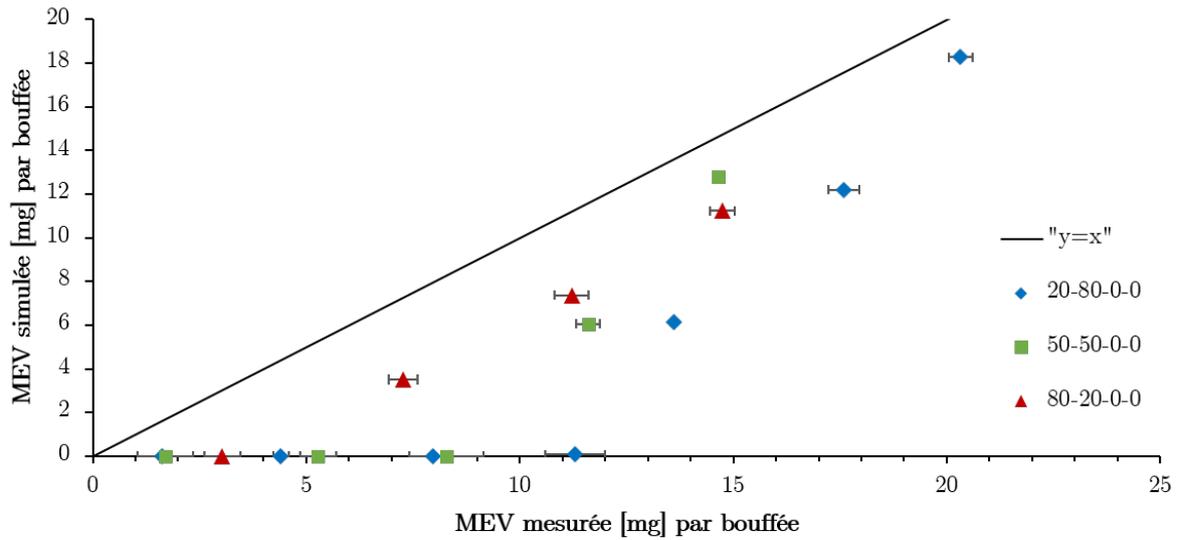


FIGURE IV.5 – MEV simulées des trois e-liquides du système {PG-VG} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.14).

Toutes les MEV simulées sous-estiment celles mesurées. Néanmoins, pour le liquide 80-20-0-0, la tendance est en accord avec les résultats expérimentaux. L'écart entre les valeurs mesurées et simulées est relativement constant.

• **Systèmes {PG-EtOH}, {PG-H₂O}, {PG-EtOH-H₂O}**

La figure IV.6 expose les résultats des trois e-liquides des systèmes {PG-EtOH}, {PG-H₂O} et {PG-EtOH-H₂O}.

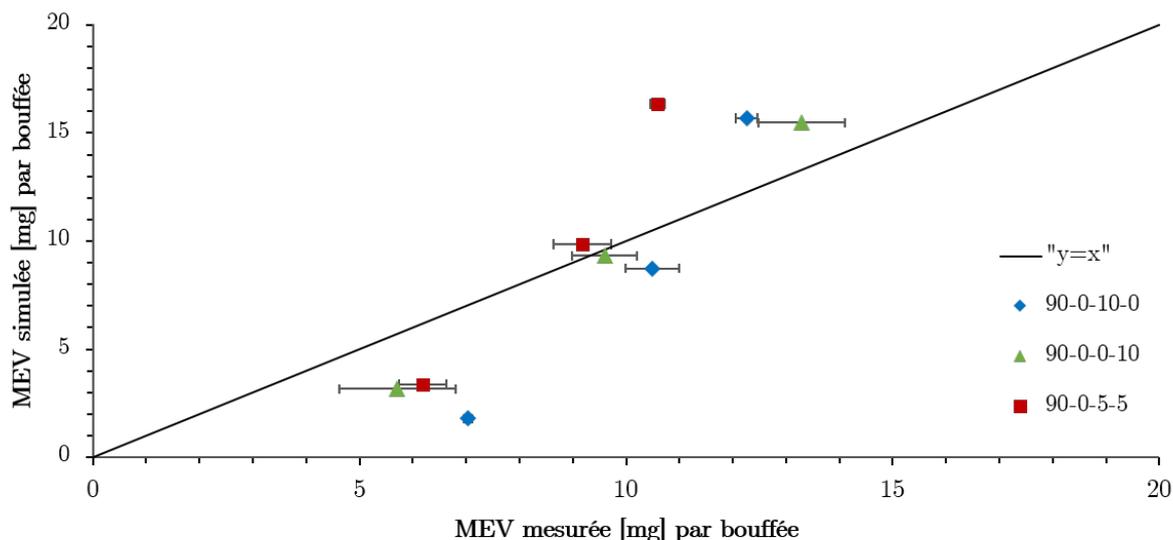


FIGURE IV.6 – MEV simulées des trois e-liquides des systèmes {PG-EtOH}, {PG-H₂O} et {PG-EtOH-H₂O} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.15).

Pour ces systèmes, l'expérimentation a permis d'obtenir trois puissances dans un régime optimal de vaporisation. Les systèmes composés uniquement de PG ont une puissance critique basse par rapport aux autres systèmes. La comparaison entre les MEV simulées et mesurées montre que pour la puissance basse, le modèle sous-estime; pour celle intermédiaire, il est relativement juste; et pour la plus haute, il surestime. Au regard de ces systèmes, le nombre de points expérimentaux semble donc limitant pour évaluer le modèle.

• **Systèmes {VG-EtOH}, {VG-H₂O}, {VG-EtOH-H₂O}**

Les résultats des systèmes {VG-EtOH}, {VG-H₂O} et {VG-EtOH-H₂O} sont présentés sur la figure IV.7.

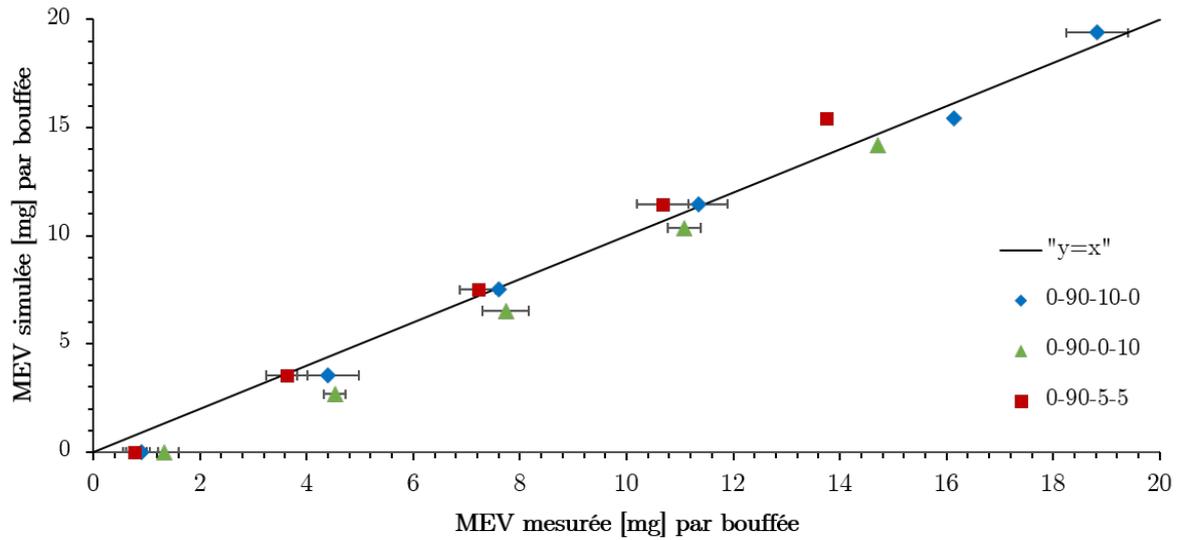


FIGURE IV.7 – MEV simulées des trois e-liquides des systèmes {VG-EtOH}, {VG-H₂O} et {VG-EtOH-H₂O} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.16).

Les résultats de ces systèmes sans PG, montrent une cohérence entre les MEV simulées et celles mesurées. Le nombre de points expérimentaux étant plus importants, il est possible de constater que les valeurs simulées suivent les mêmes tendances que celles mesurées.

• **Système {PG-VG-EtOH}**

La figure IV.8 présente les MEV simulées en fonction de celles mesurées pour les systèmes ternaires {PG-VG-EtOH}.

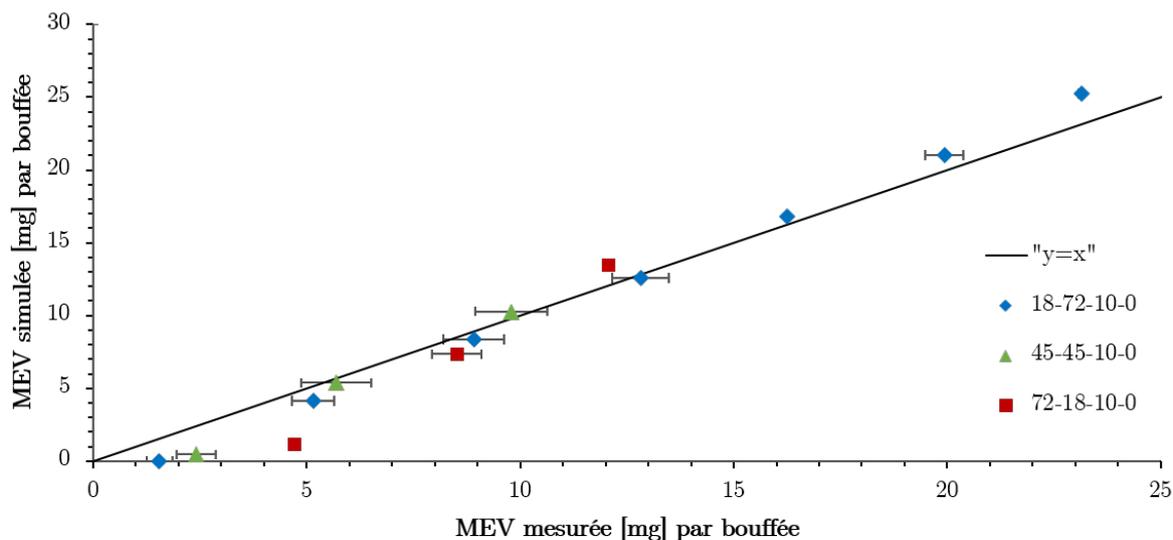


FIGURE IV.8 – MEV simulées des trois e-liquides du système {PG-VG-EtOH} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.17).

Parmi les trois systèmes de {PG-VG-EtOH}, les MEV simulées pour le système au fort taux de VG, sont proches et suivent une tendance en accord avec celles mesurées. Pour les deux autres systèmes, le nombre de mesures expérimentales est limitant pour évaluer la précision du modèle. Cependant, excepté à faible MEV (*i.e* à faible puissance), les estimations des MEV sont proches de celles mesurées.

•Système {PG-VG-H₂O}

Les résultats expérimentaux et numériques des trois e-liquides des systèmes {PG-VG-H₂O} sont regroupés sur la figure IV.9.

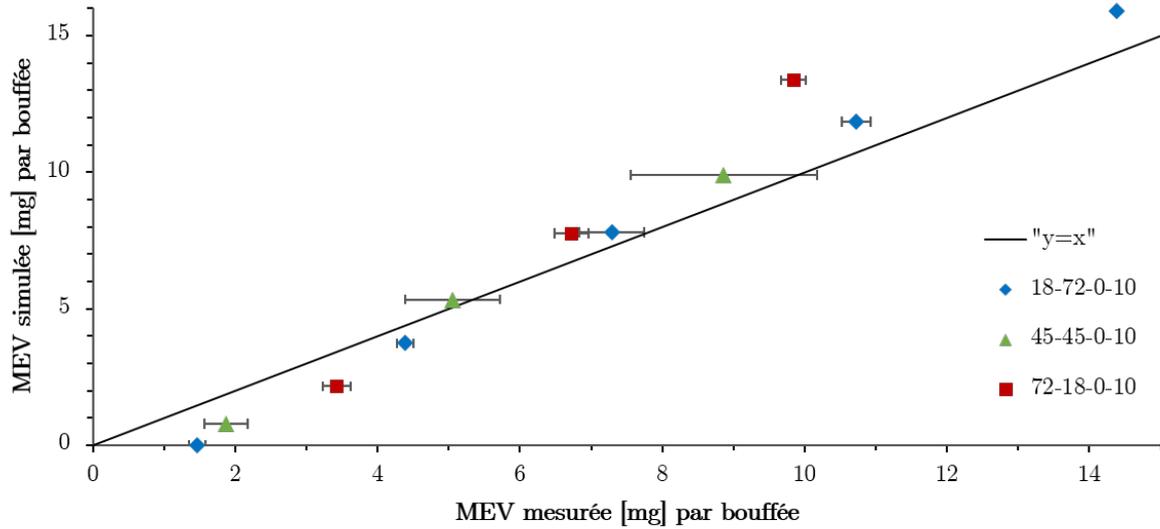


FIGURE IV.9 – MEV simulées des trois e-liquides du système {PG-VG-H₂O} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.18).

De nouveau, les résultats expérimentaux et numériques du système au fort taux de VG sont en accord. Les MEV simulées ont la même tendance que celles mesurées. Pour les deux autres systèmes, le nombre de points induit par le taux de PG limite l'interprétation des résultats. Néanmoins, les MEV simulées du système 45-45-0-10 sont proches de celles mesurées. Enfin, pour le système 72-18-0-10, le modèle semble surestimer les MEV lorsqu'elles sont élevées (*i.e* à haute puissance testée).

• **Système {PG-VG-EtOH-H₂O}**

Pour finir, les prédictions des MEV des trois e-liquides du système quaternaire sont présentées sur la figure IV.10 en fonction de celles mesurées.

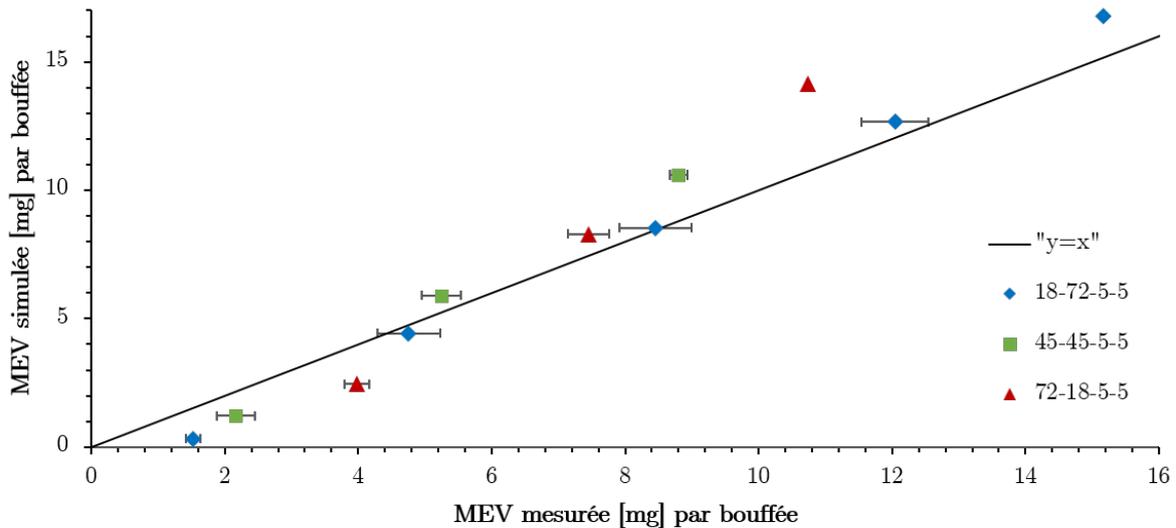


FIGURE IV.10 – MEV simulées des trois e-liquides du système {PG-VG-EtOH-H₂O} en fonction de celles mesurées pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.19).

Des observations semblables aux deux systèmes ternaires formés par le PG et la VG se retrouvent aussi pour ce système quaternaire. Pour le liquide avec un fort taux de VG, les MEV prédites sont cohérentes et suivent une tendance proche de celles mesurées. Pour le liquide 45-45-5-5, les écarts entre les MEV simulées et mesurées semblent faibles. Enfin, pour le liquide 72-18-5-5, le modèle surestime les MEV avec une haute puissance appliquée.

Pour conclure, les estimations sont en accord avec les MEV mesurées pour les liquides à fort taux de VG. Pour ces liquides, le nombre de mesures a permis de constater que les tendances étaient correctement respectées. Le modèle est donc fiable pour modéliser le comportement de ces liquides. Pour les e-liquides aux forts taux de PG, le nombre de mesures ne permet pas d'évaluer correctement la fidélité du modèle pour la prédiction de leurs MEV. Pour finir, la figure IV.11 présente les écarts relatifs des vingt e-liquides testés.

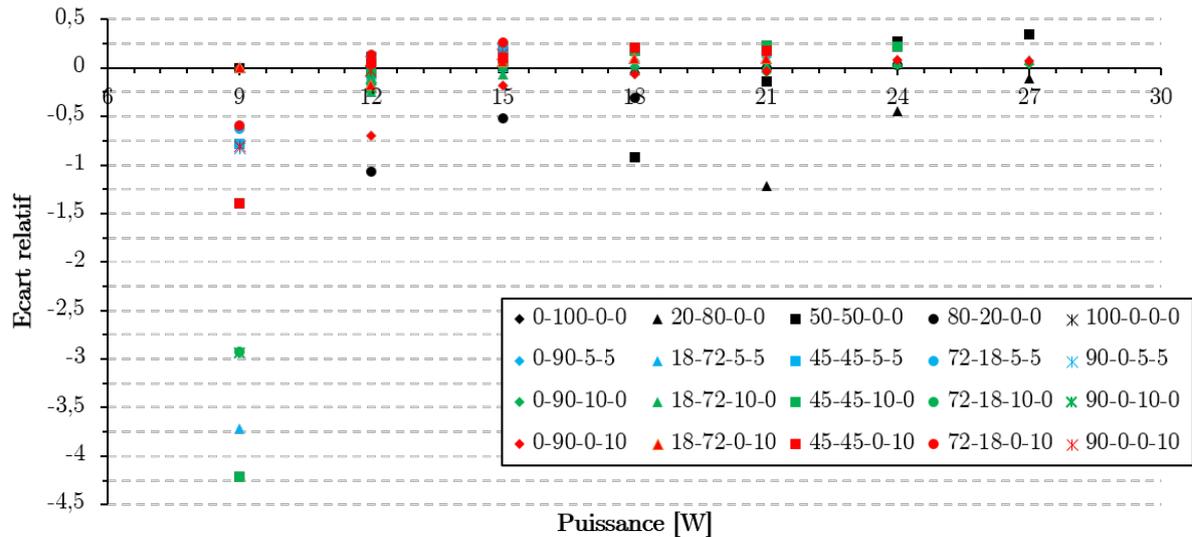


FIGURE IV.11 – Écarts relatifs entre les MEV simulées et mesurées pour les vingt e-liquides considérés expérimentalement aux puissances dans le régime optimal de vaporisation.

Graphiquement, l'observation des écarts relatifs met en évidence que les écarts les plus importants (en valeur absolue) sont à 9 W, puissance à laquelle les MEV sont les plus basses. Pour les autres puissances, l'essentiel des écarts se situe à $\pm 25\%$. Les écarts dépassant $\pm 25\%$ proviennent pour la majorité des e-liquides avec uniquement du PG et de la VG.

Le modèle développé pour la prédiction des e-liquides multi-constituants semble qualitativement adapté pour modéliser la vaporisation d'un e-liquide dans une cigarette électronique. Dans les cas présentés, les modélisations étaient conduites avec le régime de vapotage normé incluant un faible débit d'air.

Pour valider le modèle, il est nécessaire de faire varier le régime de vapotage et l'atomiseur testé.

IV.3.1.2 Pour les atomiseurs testés et les régimes de vapotage à différentes puissances

La modélisation de la cigarette électronique est appliquée en premier lieu avec les caractéristiques géométries du Cubis (tableau III.1), du e-liquide de référence et du régime de vapotage normé. La figure IV.12 décrit les résultats obtenus en appliquant les régimes de vapotage normé et intense pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation

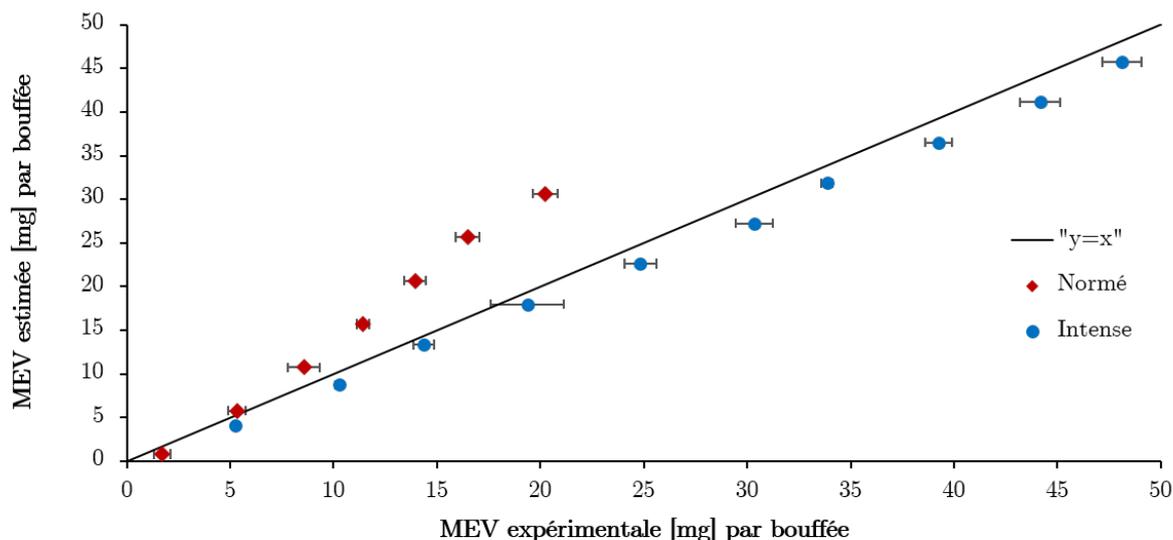


FIGURE IV.12 – MEV simulées du e-liquide de référence en fonction de celles mesurées pour le Cubis avec les régimes de vapotage normé et intense pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.23).

En utilisant le Cubis, lorsque le régime de vapotage normé est utilisé, les MEV simulées sont en accord avec les MEV mesurées. Puis à partir du troisième point, les simulations surévaluent de plus en plus les mesures expérimentales. *A contrario*, avec un régime de vapotage intense, les estimations sont en accord avec les mesures. Les écarts entre les MEV simulées et mesurées sont relativement constants avec l'augmentation de la MEV induite par une puissance plus importante. La tendance est donc conservée.

Pour aller plus loin, la simulation est appliquée aux autres atomiseurs et aux puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation. La figure IV.13 présente les résultats des quatre atomiseurs testés avec un premier régime de vapotage normé et un second intense.

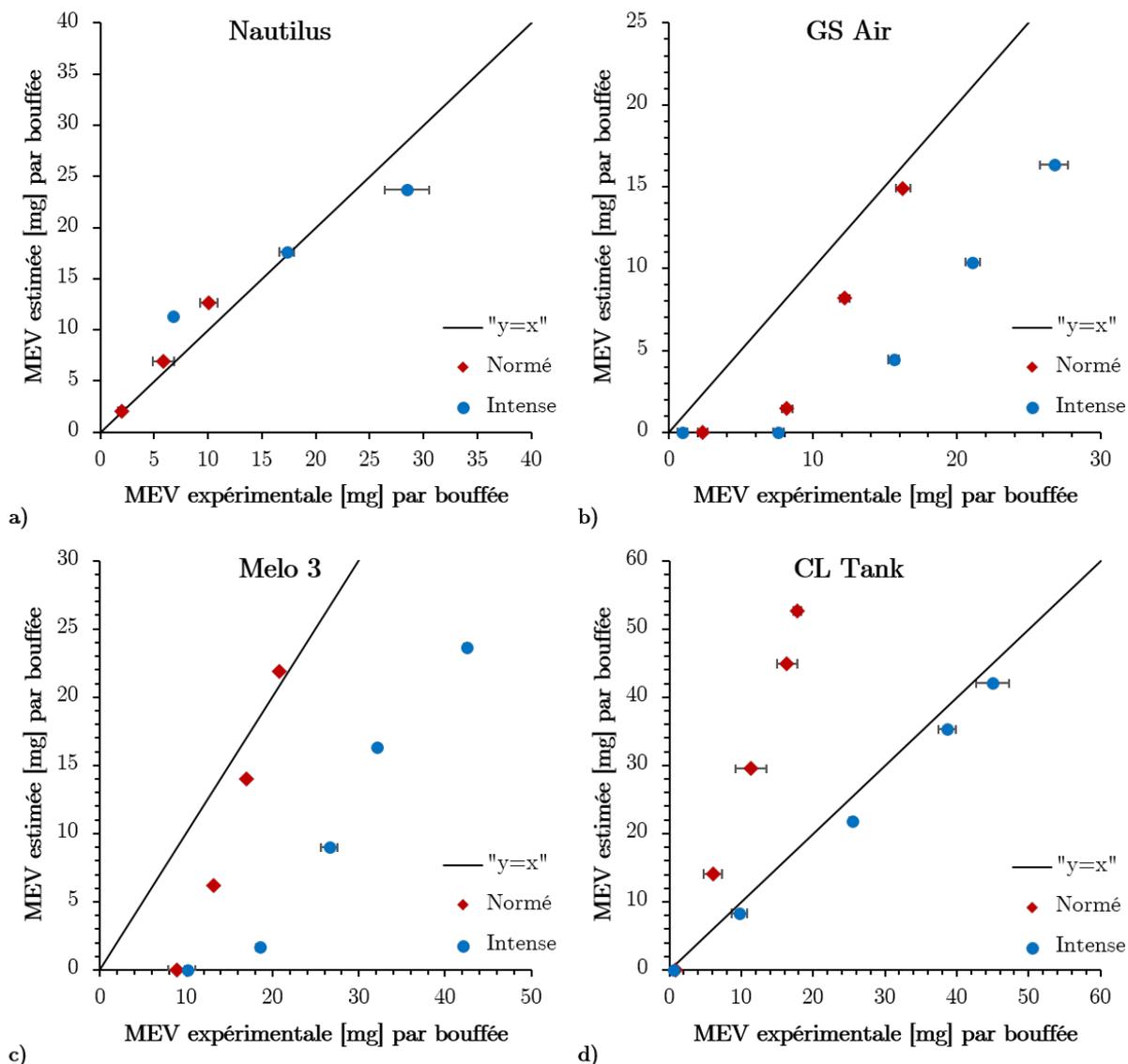


FIGURE IV.13 – MEV simulées du e-liquide de référence en fonction de celles mesurées pour a) le Nautilus), b) le GS Air, c) le Melo 3 et d) le CL Tank avec des régimes de vapotage normé et intense pour les puissances testées dans leurs régimes optimaux de vaporisation (figure III.10).

Avec un régime de vapotage normé, les tendances du GS Air, du Melo 3 et du CL Tank sont plus "raides" que celles expérimentales. Avec un régime de vapotage intense, les tendances de ces trois atomiseurs sont en accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, les écarts entre les MEV prédites et celles mesurées sont importants pour le GS Air et le Melo 3 et ils sont réduits pour le CL Tank. Pour le Nautilus, les MEV simulées sont proches des valeurs expérimentales avec un régime de vapotage normé ainsi qu'avec un régime de vapotage intense.

Le modèle semble donc applicable à d'autres atomiseurs que le Cubis. Avec un régime de vapotage intense, les tendances du GS Air et du Melo 3 suggèrent qu'un paramètre n'est pas

correctement configuré. Il semble nécessaire de prendre en compte le montage du fil résistif dans la cigarette électronique. Le Melo 3 est construit avec un montage en parallèle : une fois roulés en spirale, les deux fils sont collés et les spirales espacées. Le paramètre "surface mouillée" peut alors être différent. De manière analogue, le GS Air possède un montage dans lequel le coton est inséré à l'intérieur de la spirale et diffère des autres atomiseurs. L'extension du modèle à des atomiseurs commerciaux nécessite alors une adaptation aux autres types de montage.

Le modèle montre des résultats intéressants et prometteurs pour permettre d'évaluer la MEV lors de l'utilisation d'une cigarette électronique. Dans ces cas tests, seul le modèle de distillation a été utilisé pour simuler la MEV.

Pour aller plus loin, il est possible d'étudier les aérosols en incluant les autres modèles du modèle.

IV.3.2 Apport de la thermodynamique à la compréhension de la formation d'un aérosol

À travers l'utilisation du modèle, l'objectif est d'apporter des éléments de compréhension sur la formation d'un aérosol dans une cigarette électronique. Tout d'abord, le processus de chauffe des deux e-liquides 18-72-10-0 et 72-18-10-0 est étudié. Ensuite, les MEV prédites et les températures de l'aérosol sont présentées pour plusieurs puissances en utilisant un régime de vapotage intense. Dans la continuité, les MEV simulées et les températures de l'aérosol sont illustrées pour différents débits d'air en fixant une puissance de 15 W.

IV.3.2.1 Caractérisation de la chauffe de deux e-liquides

La chauffe des deux e-liquides 18-72-10-0 et 72-18-10-0 est caractérisée. La figure IV.14 présente l'évolution de la rétention U_l (eq IV.17) divisée par la rétention initiale U_l^0 (dite rétention normalisée) conjointement avec la température de chauffe pour les deux e-liquides pendant la durée de la bouffée. La construction du modèle conduit à l'obtention des mêmes courbes pour chaque puissance appliquée.

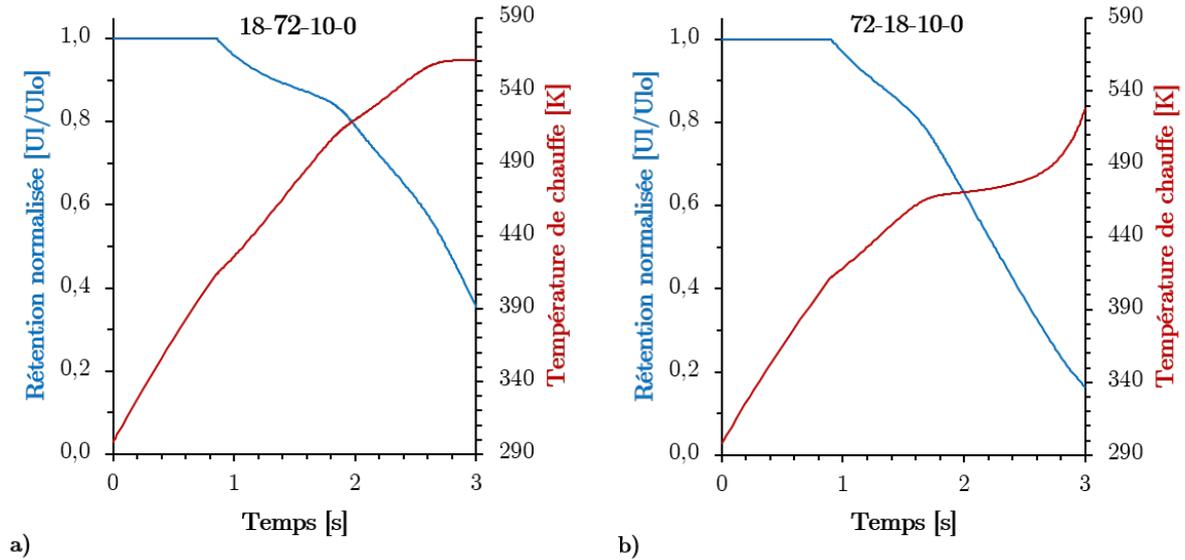


FIGURE IV.14 – Évolution de la rétention liquide normalisée ainsi que la température de chauffe des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 .

La figure IV.15 illustre l'évolution du flux de matière vaporisé (molaire) ainsi que la température de chauffe pour les deux e-liquides pendant la durée de la bouffée. Ce flux correspond à l'opposé de la dérivée temporelle de la rétention du liquide.

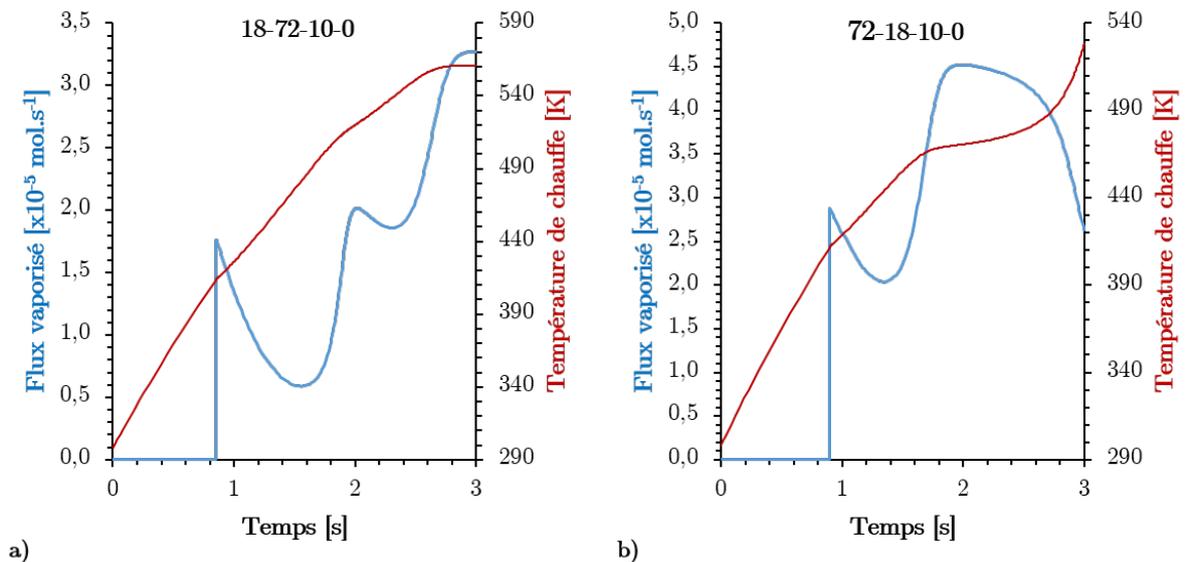


FIGURE IV.15 – Évolution du flux vaporisé ainsi que la température de chauffe des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0.

Pour les deux e-liquides, les courbes de rétention présentent aux premiers instants, un palier pendant lequel la température de chauffe évolue linéairement. Cet état initial caractérise l'inertie thermique des liquides qui induit la montée en température de chauffe du système et

correspond à un flux vaporisé nul (figure IV.15). Ensuite, les allures des courbes de rétention et de températures évoluent différemment. Ce point de transition correspond à la température de bulle du e-liquide. À partir de cette température, la vaporisation des deux e-liquides a alors lieu et conduit à une rétention décroissante et à un flux vaporisé non nul (figure IV.15).

Entre 410 K et 480 K pour l’e-liquide 18-72-10-0 et entre 410 K et 445 K pour l’e-liquide 72-18-10-0, les flux vaporisés sont décroissants. Ensuite, les flux de matière sont croissant jusqu’à respectivement 515 K et 465 K. Pour l’e-liquide 18-72-10-0, une nouvelle décroissance du flux vaporisé apparaît entre 515 K et 535 K avant de croître. Pour l’e-liquide 72-18-10-0, le flux vaporisé décroît légèrement entre 465 K et 480 K avant d’entamer une forte décroissance jusqu’à la fin de la bouffée. Le flux de matière suit un profil différent en fonction de la composition du e-liquide. Il est donc lié à l’évolution des concentrations de chaque espèce dans la phase liquide. Les figures IV.16 et IV.17 illustrent les évolutions des fractions molaires, respectivement, du liquide et de la vapeur générée.

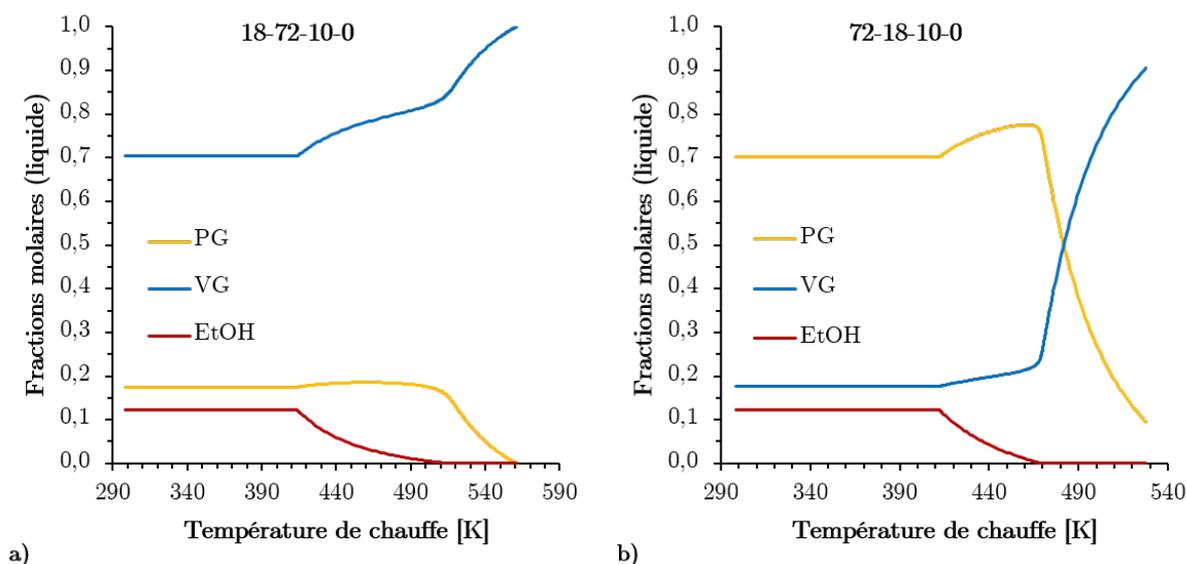


FIGURE IV.16 – Modélisation de l’évolution de la composition des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 en fonction de la température de chauffe.

La composition des deux e-liquides est modifiée à partir des températures de bulles des deux liquides. L’augmentation progressive de la température conduit à la diminution des constituants les plus volatils dans les e-liquides. La concentration en EtOH diminue fortement jusqu’à ce que les liquides n’en contiennent plus du tout. Initialement, la phase vapeur est composée presque uniquement d’EtOH. Or, l’EtOH a une chaleur spécifique et une enthalpie de vaporisation moins importantes que les autres constituants. Le flux vaporisé est alors plus fort et décroît à mesure que du PG, à la chaleur spécifique et à l’enthalpie de vaporisation plus élevées, est vaporisé. Le flux vaporisé fluctue ensuite avec la composition du liquide jusqu’à ce que la phase liquide soit composée du constituant le moins volatil : la VG.

La manière dont est initialisée la rétention initiale aboutit à une rétention finale non nulle. Autrement dit, pour les deux liquides, il reste de la matière à la fin de la bouffée. Sur la figure IV.16, les concentrations à la fin de la bouffée montrent que les liquides sont essentiellement composés de VG et d'un peu de PG pour le liquide majoritairement à base de PG.

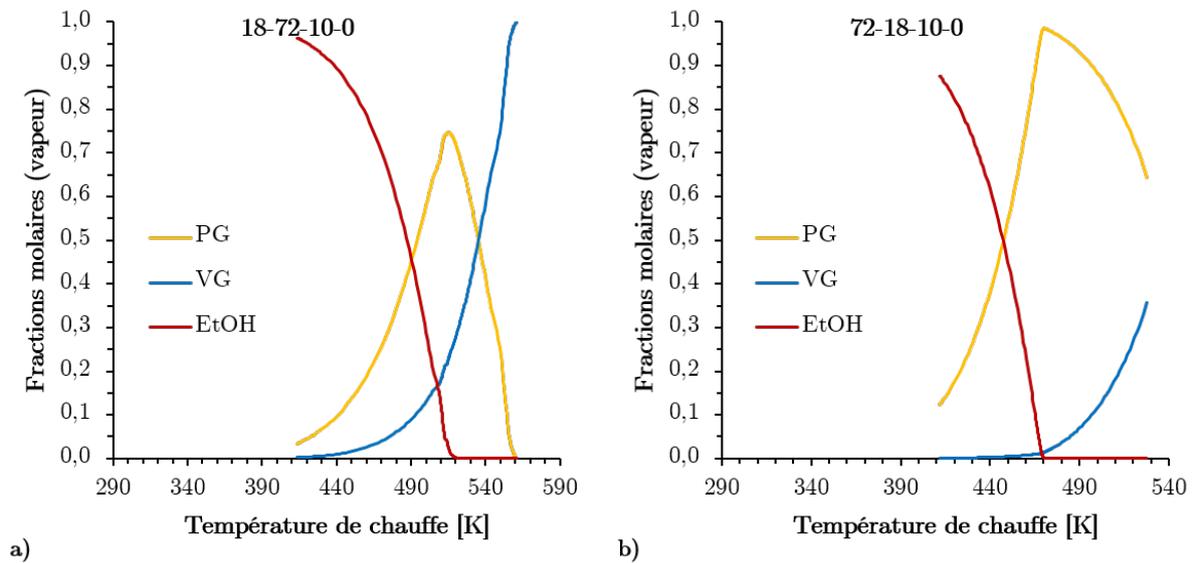


FIGURE IV.17 – Modélisation de l'évolution de la composition des phases vapeurs issues des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 en fonction de la température de chauffe.

Ces deux graphiques sont issus du modèle de distillation. Ils montrent, pour chaque température, la répartition de la phase liquide et de la phase vapeur. Ces courbes permettent de décrire le changement d'état du e-liquide chauffé par le fil résistif, mais elles sont également applicables aux gouttelettes contenues dans l'aérosol. En effet, la température d'équilibre calculée par le modèle flash air-vapeur laisse percevoir qu'il y a également une répartition entre la phase liquide, les gouttelettes et la phase gaz qui contiendra les molécules du gaz porteur et des espèces vaporisées les plus volatiles.

IV.3.2.2 Influence de la puissance sur la formation d'un aérosol

La puissance a une influence importante et observable sur la MEV ainsi que sur la température d'équilibre de l'aérosol issu du modèle flash air-vapeur. La figure IV.18 illustre les évolutions des MEV des deux e-liquides pour des puissances allant de 12 W à 30 W. La puissance de 9 W ne génère pas d'aérosol pour ces deux e-liquides. Dans ce cas de configuration, aucune puissance maximale n'a été ajoutée.

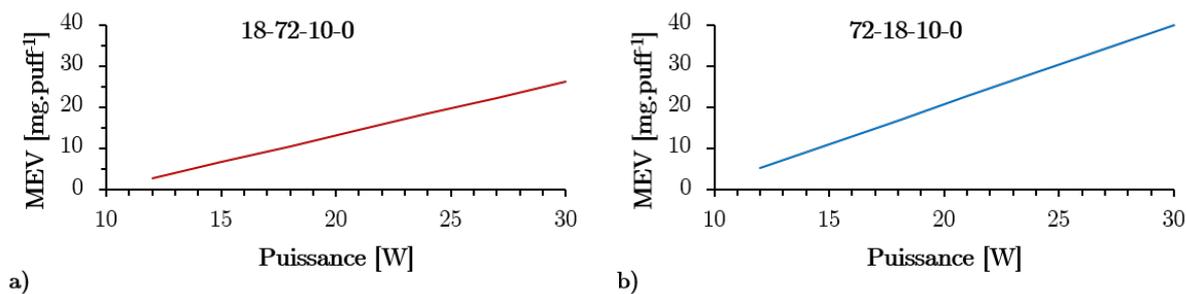


FIGURE IV.18 – Modélisation de l'évolution de la MEV des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W et un régime de vapotage intense.

Sans limite de puissance, l'évolution de la MEV issue du e-liquide 72-18-10-0 montre donc qu'à forte puissance, les écarts de MEV avec le liquide 72-18-10-0 deviennent quantitativement plus importants. Les courbes de température des aérosols sont regroupées sur la figure IV.19. Avant 0,9 s, les deux systèmes ne génèrent pas de vapeur (figure IV.15) et donc l'aérosol n'existe pas.

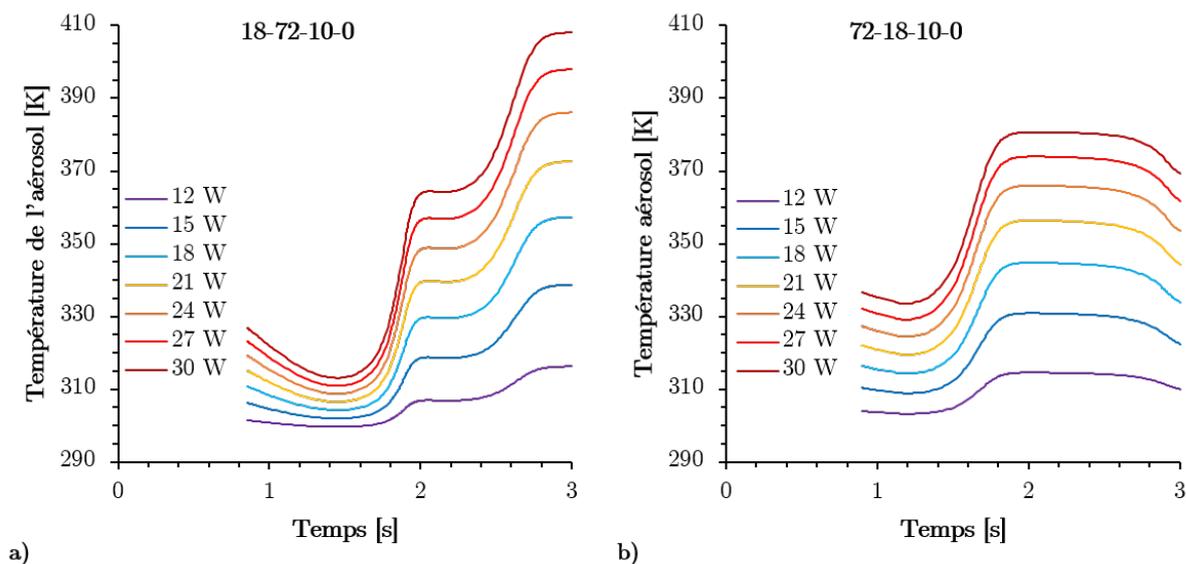


FIGURE IV.19 – Modélisation de l'évolution de la température de l'aérosol des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 en fonction du temps de bouffée pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W et un régime de vapotage intense.

Pour les deux e-liquides, les allures des courbes de température semblent identiques à chaque puissance et fortement corrélées à celles des flux vaporisés (figure IV.15). L'allure des courbes montre des phases où la température de l'aérosol décroît avec le temps puis croît jusqu'à une haute température. De plus, à chaque temps, la température atteinte par l'aérosol augmente en fonction de la puissance appliquée. En observant les écarts entre les courbes, ce saut de température diminue avec l'utilisation de puissances plus élevées, bien que la MEV et

le flux vaporisé soient de plus en plus conséquents.

Ces observations sont liées aux caractéristiques de chauffe des e-liquides. En effet, la composition de la phase vapeur évolue avec la température de chauffe (figure IV.17). Cette fluctuation de la composition conduit à observer des températures d'équilibre entre la vapeur et l'air qui se modifient à chaque instant.

En conclusion, l'utilisation d'une puissance plus élevée dans le modèle, conduit à avoir un flux vaporisé plus important. Cette augmentation de matière vaporisée se traduit par un équilibre entre la vapeur et l'air à une plus haute température. L'aérosol ainsi formé est de plus en plus chaud, conduisant alors sa phase liquide à contenir majoritairement les espèces chimiques les moins volatiles comme la VG. La phase gaz associée est alors composée du gaz porteur et des molécules les plus volatiles contenues dans la vapeur comme l'EtOH. À faible puissance, les températures de l'aérosol sont plus faibles et les molécules volatiles vont se condenser pour se retrouver dans la phase liquide.

Le rapport entre la quantité de matière vaporisée et celle ajoutée par l'air est donc déterminant puisqu'il va fixer la température de l'aérosol et la composition chimique des gouttelettes.

IV.3.2.3 Influence du débit d'air sur la formation d'un aérosol

Dans une bouffée, l'équilibre entre la vapeur et l'air est modifié par le débit d'air injecté. La figure IV.20 présente les MEV obtenues à 15 W en modifiant le débit d'air de 0,5 à 9,5 L.min⁻¹ pour les deux e-liquides considérés.

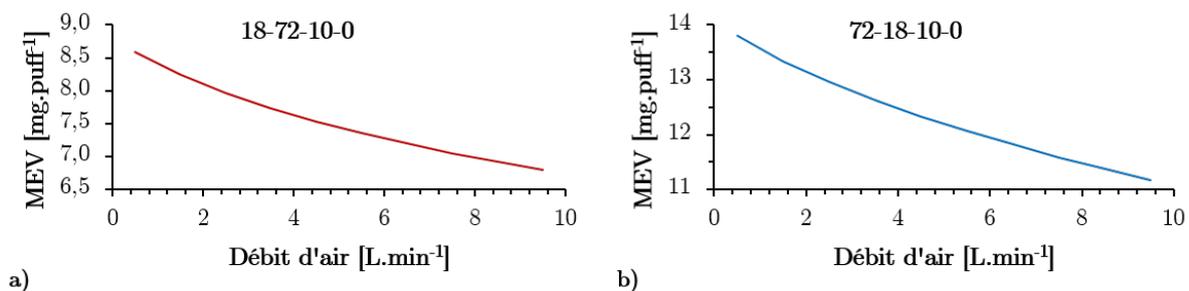


FIGURE IV.20 – Modélisation de l'évolution de la MEV des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 pour une puissance appliquée de 15 W et un débit d'air allant de 0,5 à 9,5 L.min⁻¹.

Dans les deux cas, l'augmentation du débit d'air réduit les MEV. Le débit d'air favorise les échanges thermiques entre le fil résistif et l'air. Ainsi, le flux thermique induit par l'air augmente avec le débit d'air et réduit l'énergie utilisée pour vaporiser l'e-liquide. La figure IV.21 expose les évolutions de la température d'équilibre entre la vapeur et l'air pour une puissance de 15 W et un débit d'air allant de 0,5 à 9,5 L.min⁻¹.

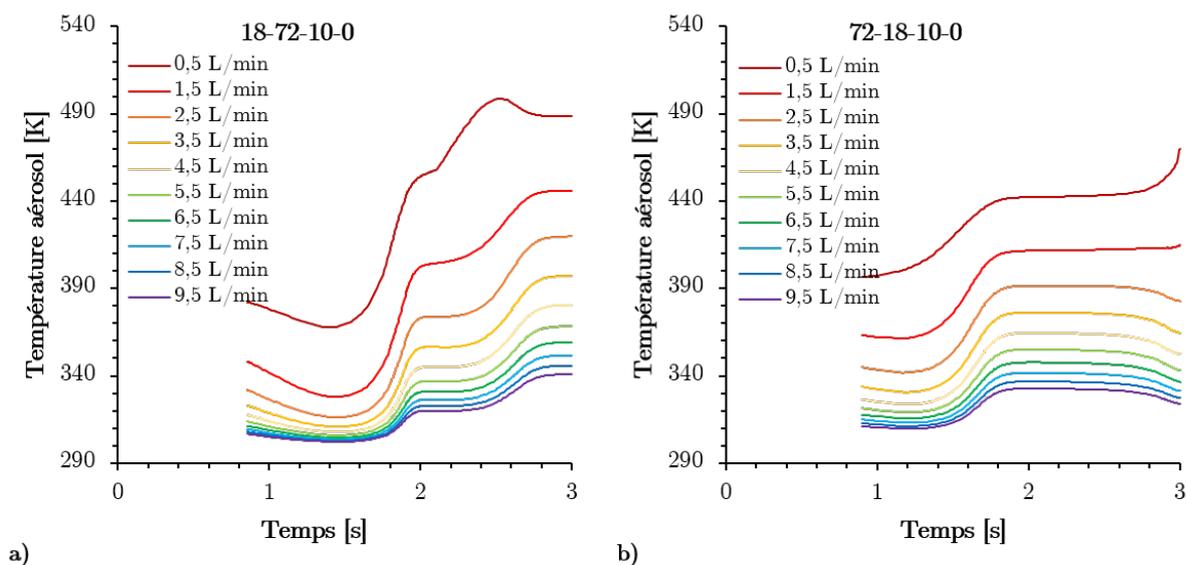


FIGURE IV.21 – Modélisation de l'évolution de la température de l'aérosol des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 pour une puissance appliquée de 15 W et un débit d'air allant de 0,5 à 9,5 L.min⁻¹.

L'utilisation d'un faible débit d'air conduit à une température plus élevée de l'aérosol. Il modifie également l'allure de la courbe de température notamment avec un débit d'air de 0,5 L.min⁻¹. Le saut de température entre chaque courbe n'est pas régulier et augmente avec l'application de débits d'air plus faibles.

Ces observations mettent en évidence que le débit d'air va modifier structurellement la nature d'un aérosol. Un faible débit va conduire à maintenir les molécules volatiles sous forme gazeuse alors qu'un fort débit va forcer ces molécules à se condenser et à abaisser la température d'équilibre.

Cette série de tests montre que, lors du mélange entre la vapeur et l'air, ces deux éléments à s'équilibrent à une température donnée. Cet équilibre traduit un transfert de chaleur entre le corps chaud : la vapeur, et le corps froid : l'air. Il contribue à former un aérosol constitué de deux phases : une liquide et une gazeuse. La répartition des molécules entre ces deux phases est réalisée à partir de la température d'équilibre. Si celle-ci est élevée, elle conduit à laisser la majorité des molécules contenues dans la vapeur sous forme gazeuse et seules les moins volatiles vont se condenser. *A contrario*, avec une température d'équilibre basse, même les molécules volatiles vont se condenser. La nature des gouttelettes formées dépend donc de cette condition d'équilibre et du rapport d'énergie entre la vapeur formée et l'air injecté.

Cette modélisation a été conduite en utilisant les modèles de distillation et de flash entre l'air et la vapeur. Pour donner une caractérisation de la granulométrie de l'aérosol, une dernière série de modélisation va présenter l'influence du transport sur la nature de l'aérosol.

IV.3.3 Étude de l'aérosol émis d'une cigarette électronique

Pour finaliser la modélisation de la cigarette électronique, l'objectif est de comprendre de quelle manière évolue l'aérosol formé et d'évaluer la granulométrie de l'aérosol sortant d'une cigarette électronique. Le terme d'aérosol entrant est utilisé pour décrire l'aérosol initialement formé avant d'entrer dans le modèle de transport et d'être modifié. Le terme d'aérosol sortant caractérise l'aérosol modifié par son transport et sortant de la cigarette électronique. Dans cette étude, l'analyse est restreinte à un cas stationnaire dans lequel la vapeur est à la température de rosée du mélange et à un flux de matière correspondant à U_1^0/db .

IV.3.3.1 Description des gouttelettes instantanément formées dans l'aérosol

La description des gouttelettes présentes dans un aérosol est caractérisée par trois éléments : leur température, leur composition et leur diamètre.

- **Température de l'aérosol flashé**

La figure IV.22 donne l'évolution de la température de l'aérosol avant d'entrer dans le modèle de transport pour les deux e-liquides considérés et lorsque les régimes de vapotage normé et intense sont appliqués.

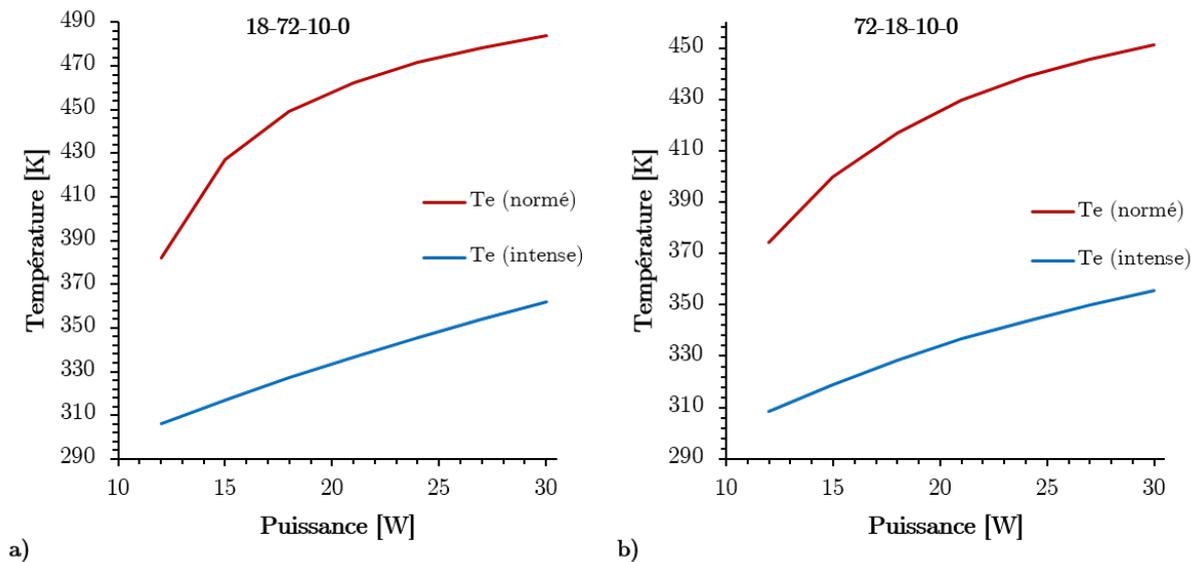


FIGURE IV.22 – Modélisation de l'évolution de la température de l'aérosol entrant issu du e-liquide a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 en fonction de la puissance appliquée allant de 12 W à 30 W avec les régimes de vapotage normé et intense.

Les évolutions des courbes de température sont croissantes avec la puissance délivrée. Pour les deux e-liquides, l'utilisation du régime de vapotage normé conduit à former un aérosol plus chaud qu'avec un régime de vapotage intense. Enfin, pour la même puissance, les températures de l'aérosol formé sont plus élevées pour l'e-liquide 18-72-10-0

que pour celui 72-18-10-0.

Ces observations suggèrent donc que la composition des gouttelettes varie selon les conditions expérimentales.

- **Composition des gouttelettes**

Les figures IV.23 et IV.24 illustrent l'évolution de la composition des gouttelettes formées dans l'aérosol entrant pour l'e-liquide 18-72-10-0 (figure IV.23) et pour celui 72-18-10-0 (figure IV.24) avec les régimes de vapotage normé et intense.

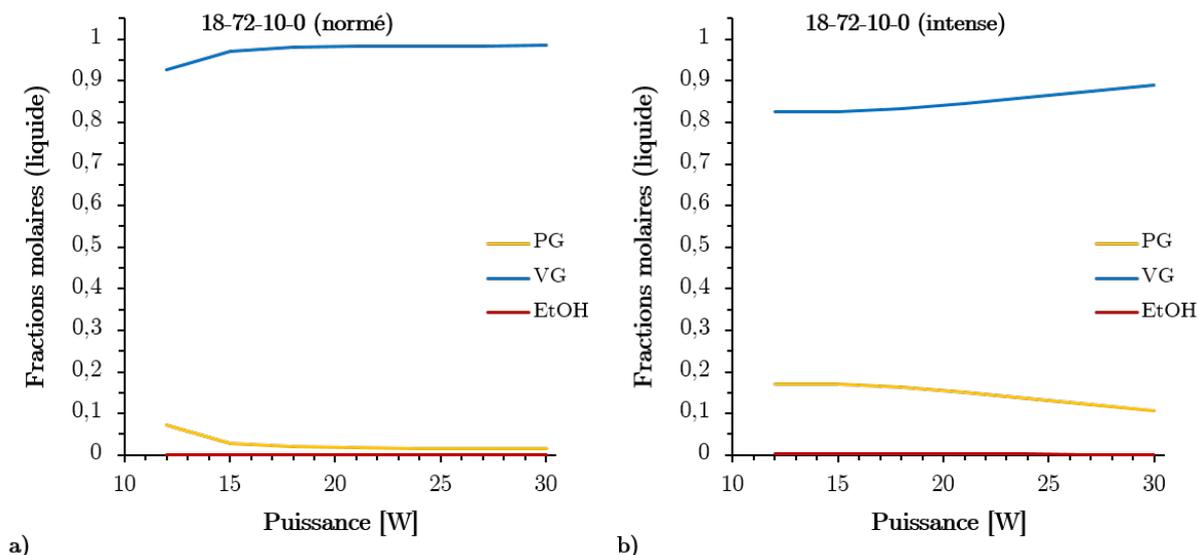


FIGURE IV.23 – Modélisation de l'évolution de la composition des gouttelettes formées dans l'aérosol entrant pour l'e-liquide 18-72-10-0 avec les régimes de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W.

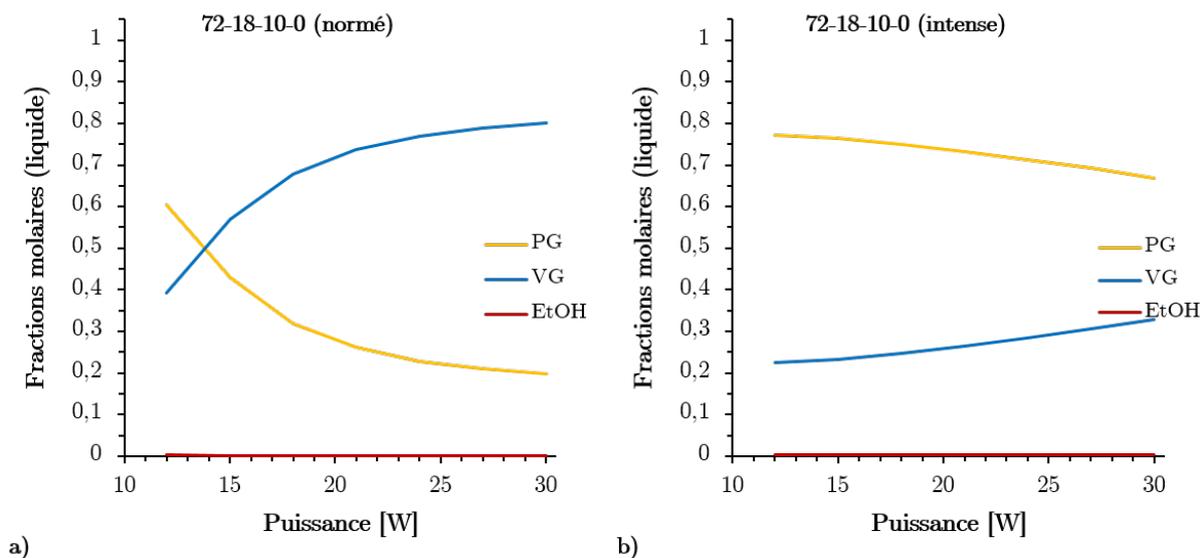


FIGURE IV.24 – Modélisation de l'évolution de la composition des gouttelettes formées dans l'aérosol entrant pour l'e-liquide 72-18-10-0 avec les régimes de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W.

Pour ces deux e-liquides avec les différents régimes de vapotage, les gouttelettes formées sont composées essentiellement de PG et VG et contiennent des traces d'EtOH non visibles sur les graphiques. Pour l'e-liquide 18-72-10-0, les gouttelettes formées sont majoritairement composées de VG. Cependant, avec l'utilisation du régime de vapotage normé, la concentration molaire de PG est inférieure à 0,1 % pour une puissance de 12 W puis en-dessous de 0,05 % pour le reste des puissances. Avec un régime de vapotage intense, la concentration de PG se situe entre 0,1 % et 0,2 %. Cette différence de composition provient donc de la température d'équilibre qui est encore élevée pour permettre la condensation du PG avec un régime de vapotage normé. Ces observations se retrouvent dans les courbes de concentration des gouttelettes formées par l'e-liquide 72-18-10-0. En effet, en utilisant le régime de vapotage normé, la concentration en PG des gouttelettes est moins importante que celle de la VG (sauf à 12 W) alors que ce e-liquide contient une forte concentration de PG. À l'inverse, l'application du régime de vapotage intense conduit les gouttelettes à avoir des compositions plus proches de celles du e-liquide initial.

La composition des gouttelettes formées est donc dépendante de la puissance délivrée mais aussi du débit d'air appliqué. Par extension, le diamètre des gouttelettes entrantes va donc être influencé par ces conditions expérimentales.

- **Diamètre des gouttelettes**

La figure IV.25 montre l'évolution du diamètre des particules en fonction de la puissance délivrée et en utilisant les régimes de vapotage normé et intense.

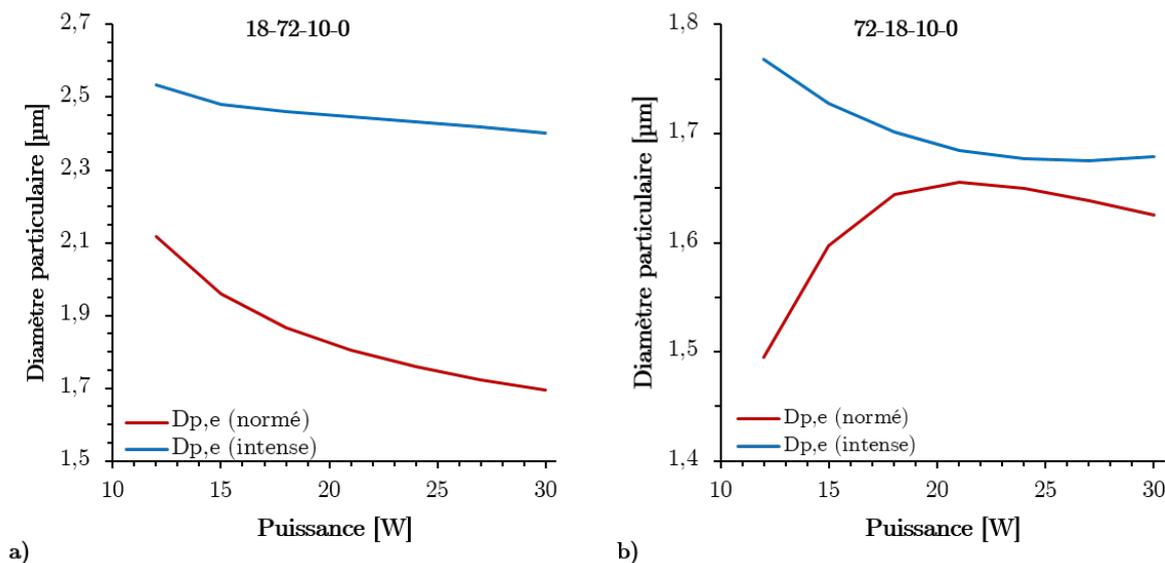


FIGURE IV.25 – Modélisation de l'évolution du diamètre des gouttelettes issues des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W et avec les régimes de vapotage normé et intense.

Pour l'e-liquide 18-72-10-0, le diamètre des gouttelettes décroît en fonction de la puissance délivrée. De plus, l'utilisation d'un régime de vapotage intense conduit à avoir des diamètres plus larges qu'avec un régime de vapotage normé. Les gouttelettes formées par l'e-liquide 72-18-10-0 suivent une évolution différente du e-liquide 18-72-10-0. Avec un régime de vapotage normé, leur diamètre croît jusqu'à une puissance de 21 W puis décroît. Avec un régime de vapotage intense, leur diamètre décroît jusqu'à 21 W et croît légèrement ensuite. Pour les deux régimes de vapotage, les gouttelettes formées par l'e-liquide 18-72-10-0 sont plus grosses que celles formées avec l'autre e-liquide.

La formation de l'aérosol et des gouttelettes qu'il contient est donc un phénomène dépendant du e-liquide utilisé ainsi que des conditions opératoires qui sont appliquées. Ce diamètre de gouttelettes correspond donc à une grandeur qui est fonction à la fois du débit d'air et du débit de vapeur qui sont injectés. Néanmoins, les prédictions suggèrent que l'utilisation d'un fort débit conduit à abaisser fortement la température de la vapeur, à figer la composition des gouttelettes à une composition proche de celle du e-liquide ainsi qu'à former des gouttelettes plus grosses qu'avec un faible régime de vapotage.

Ces observations s'appliquent à l'entrée du modèle de transport de l'aérosol. Il convient maintenant de transporter cet aérosol dans le conduit afin de vérifier si ces observations sont valables en sortie d'une cigarette électronique.

IV.3.3.2 Évolution de la température du gaz durant son transport

La température du gaz évolue durant son transport et peut être estimée pour en comprendre ses changements. La figure IV.26 présente l'évolution de la température en fonction de sa position dans le conduit (figure IV.1) de la phase gazeuse de l'aérosol issu du e-liquide 18-72-10-0 en fonction de son transport dans le conduit et pour une puissance délivrée allant de 12 W à 30 W et un régime de vapotage normé puis un intense. La figure IV.27 illustre le même type d'expériences intégré dans le modèle pour l'e-liquide 72-18-10-0.

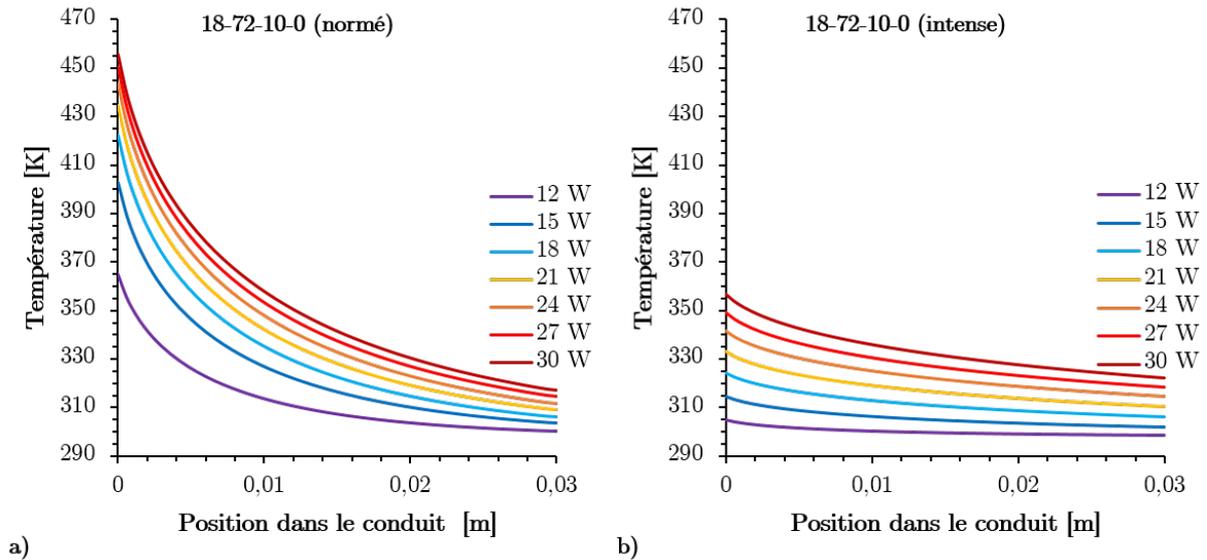


FIGURE IV.26 – Modélisation de l'évolution de la température en fonction de sa position dans le conduit de la phase gazeuse issue du e-liquide 18-72-10-0 avec un régime de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W.

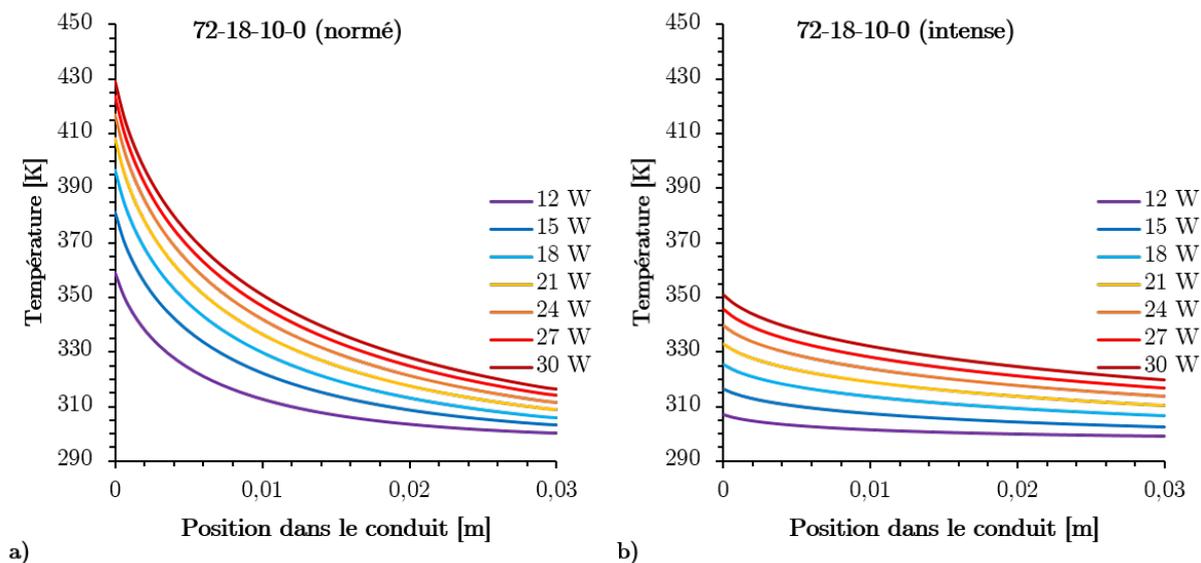


FIGURE IV.27 – Modélisation de l'évolution de la température en fonction de sa position dans le conduit de la phase gazeuse issue du e-liquide 72-18-10-0 avec un régime de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W.

Pour ces quatre graphiques, la température de la phase gazeuse décroît au fil de son avancement dans le conduit, et ce quelque soit la puissance appliquée. Les deux e-liquides, avec un régime de vapotage normé, ont des températures d'aérosol à la sortie considérablement réduites par rapport aux températures à l'entrée du conduit. Ainsi, à 30 W, les échanges thermiques conduisent à un fort refroidissement de la phase gazeuse. Pour l'e-liquide 18-72-10-0, la phase gazeuse est refroidie de 167 K et celle du e-liquide 72-18-10-0 de 135 K. Avec un régime de vapotage intense, les aérosols des deux e-liquides, qui sont beaucoup plus froids à l'entrée, présentent une chute de température de 39 K. En appliquant un régime de vapotage normé, l'aérosol n'est pas assez refroidi lors du mélange avec l'air (induit par un faible débit d'air) et va donc fortement échanger avec les parois du dispositif.

La phase gazeuse étant refroidie dans tous les cas, ce phénomène va induire un nouvel équilibre thermodynamique de l'aérosol. Les molécules les moins volatiles de la phase gazeuse se condensent avec les gouttelettes.

IV.3.3.3 Description des gouttelettes sortant d'une cigarette électronique

La modélisation des gouttelettes permet de comparer l'aérosol sortant d'une cigarette électronique avec celui initialement formé.

- **Température de l'aérosol**

La figure IV.28 présente les évolutions des température des aérosols en fonction de la puissance délivrée pour les deux e-liquides avec un régime de vapotage normé puis in-

tense afin de comparer la température d'entrée et de sortie de l'aérosol.

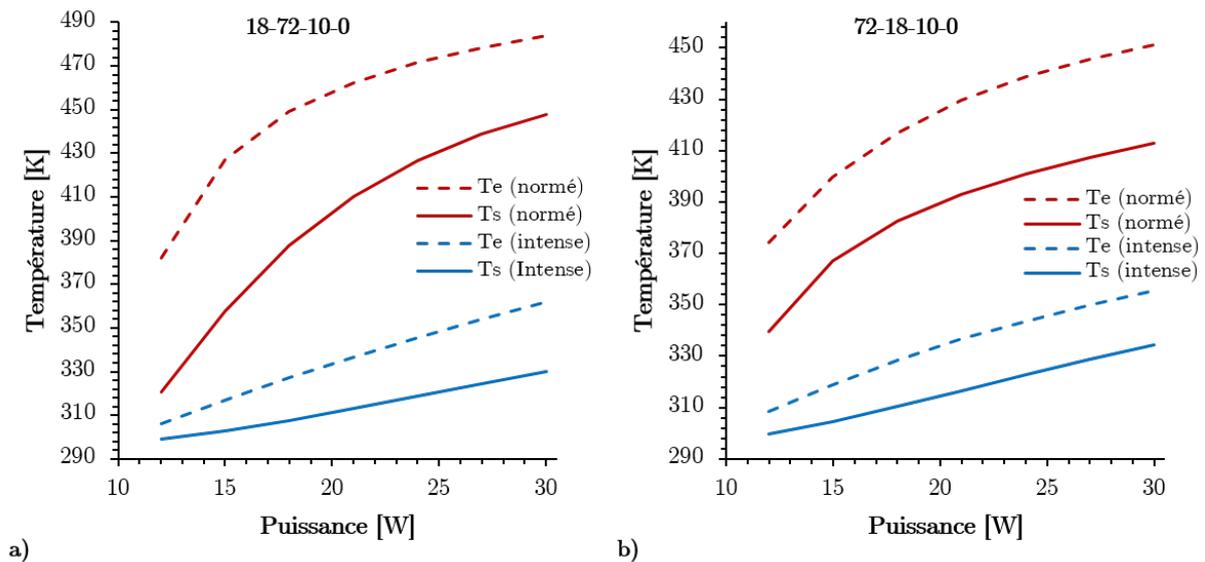


FIGURE IV.28 – Modélisation de l'évolution de la température des aérosols entrants et sortants issus des e-liquides a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 en fonction de la puissance appliquée allant de 12 W à 30 W avec un régime de vapotage normé et intense.

Les prédictions montrent que l'aérosol sortant est refroidi quelque soit les conditions appliquées. Ce refroidissement est important lorsque le régime de vapotage normé est appliqué. À 30 W, l'aérosol issu du e-liquide 18-72-10-0 est refroidi de 36 K avec un régime de vapotage normé et 32 K avec un intense. Avec l'autre e-liquide, ce refroidissement passe de 38 K à 20 K en changeant de régime de vapotage.

Ce refroidissement de l'aérosol induit à priori une modification de la composition de gouttelettes.

- **Composition des gouttelettes**

Les figures IV.29 et IV.30 présentent les évolutions des concentrations des espèces chimiques dans les gouttelettes issues des deux e-liquides pour des puissances appliquées allant de 12 W à 30 W et un régime de vapotage normé puis intense.

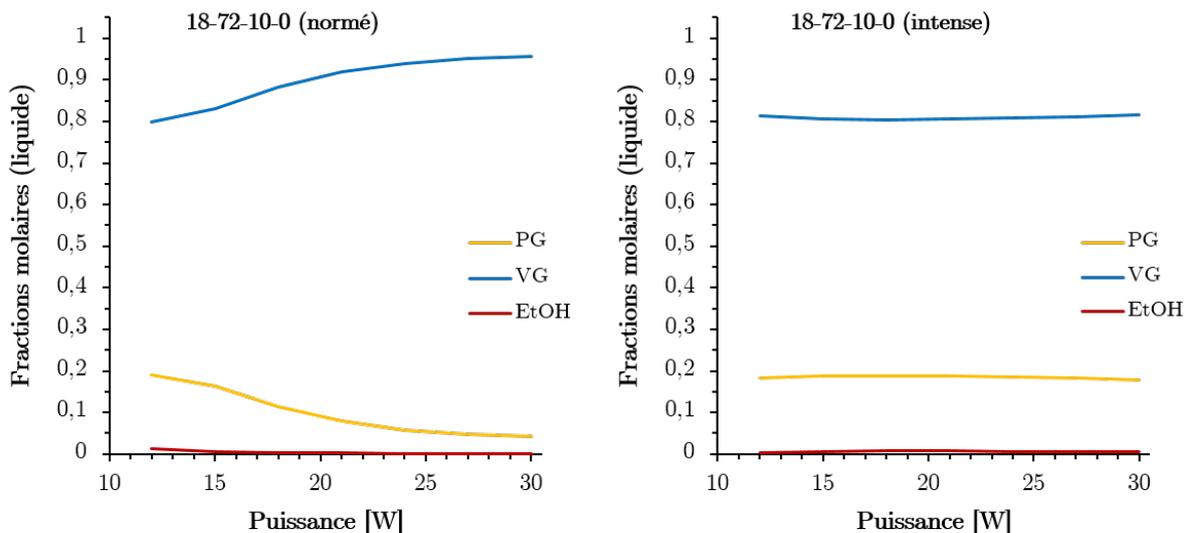


FIGURE IV.29 – Modélisation de l'évolution de la composition des gouttelettes formées dans l'aérosol sortant pour l'e-liquide 18-72-10-0 avec un régime de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W.

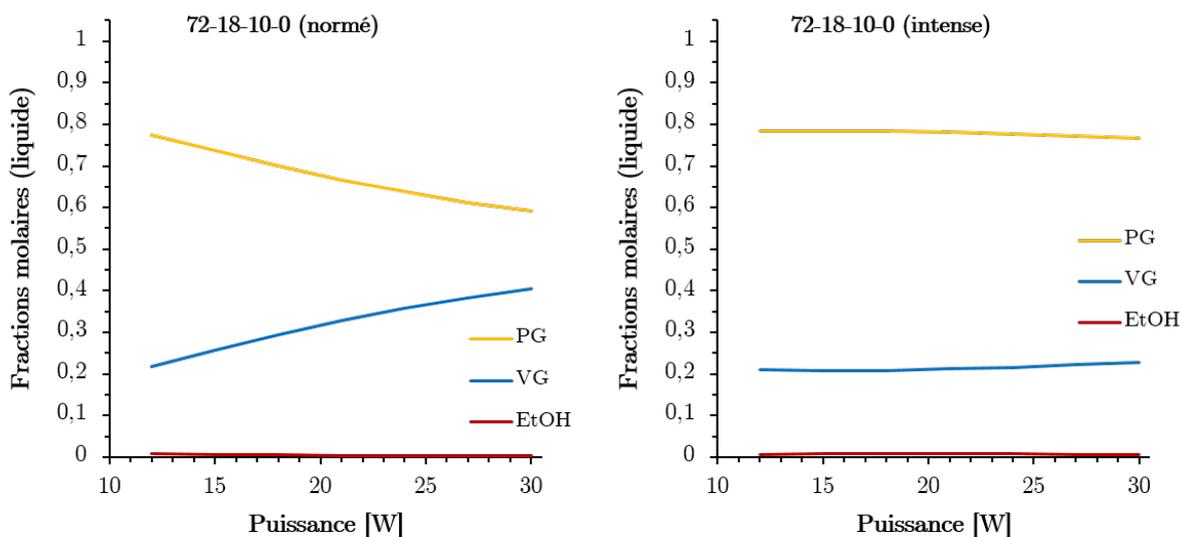


FIGURE IV.30 – Modélisation de l'évolution de la composition des gouttelettes formées dans l'aérosol sortant pour l'e-liquide 72-18-10-0 avec un régime de vapotage a) normé et b) intense pour une puissance appliquée allant de 12 W à 30 W.

Avec un régime de vapotage intense, les compositions des gouttelettes ne varient quasiment pas avec l'évolution de la puissance délivrée et sont proches des compositions initiales de chaque e-liquide. Cependant, l'EtOH est toujours présent à l'état de traces dans les gouttelettes. Cette observation suggère que l'aérosol est relativement figé et que le fort flux d'air a permis de refroidir suffisamment l'aérosol pour récupérer l'essentiel du PG et

de la VG sous forme de gouttelettes. Avec un régime de vapotage normé, la concentration de chaque composé évolue plus significativement en fonction de la puissance délivrée. À la puissance de 12 W, le rapport des concentrations PG et VG est proche de celui initial du e-liquide. Avec l'augmentation de la puissance délivrée, la concentration de VG, le composé le moins volatil, croît. Cette croissance couplée à l'observation de température encore importante (figure IV.28), indique que plus la puissance délivrée augmente moins le PG est condensé.

Cette modification de la composition des gouttelettes, induite par le refroidissement de l'aérosol lors de son passage dans le conduit, suggère que le diamètre des gouttelettes est également affecté par ce phénomène.

• **Diamètre des gouttelettes**

La figure IV.31 illustre la modification du diamètre des particules entre l'aérosol entrant et sortant induite par les échanges thermiques entre la phase gazeuse et les parois du conduit.

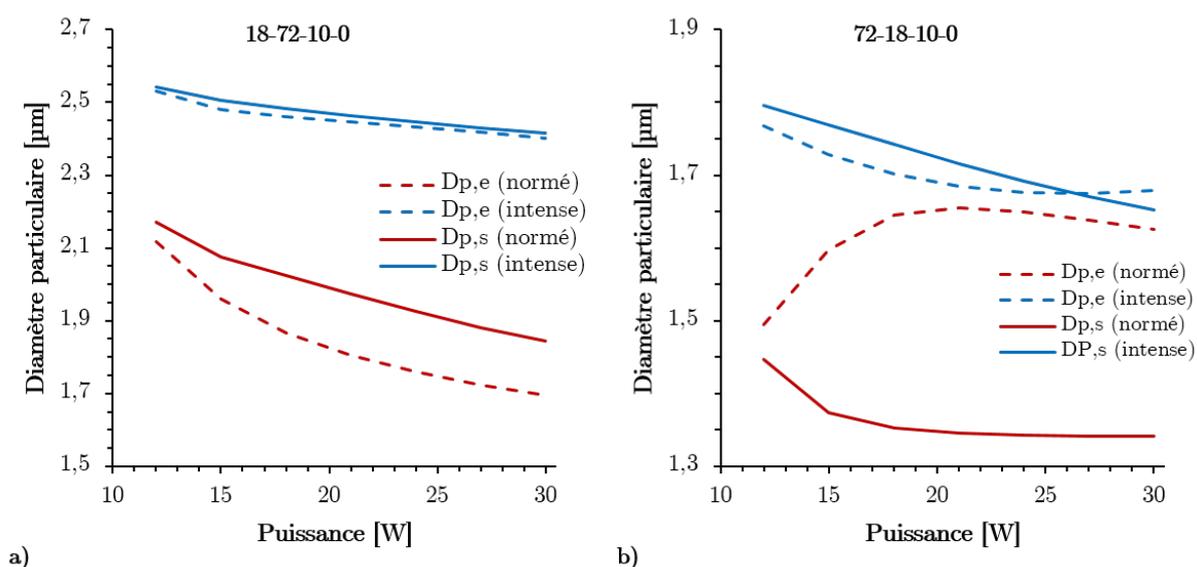


FIGURE IV.31 – Modélisation de l'évolution du diamètre des gouttelettes de l'aérosol issu de e-liquide a) 18-72-10-0 et b) 72-18-10-0 pour une puissance délivrée allant de 12 W à 30 W et un régime de vapotage normé puis intense.

En utilisant les deux e-liquides et les deux régimes de vapotage, le diamètre des gouttelettes sortantes d'une cigarette électronique est décroissant avec l'augmentation de la puissance délivrée. L'utilisation d'un régime de vapotage intense montre une légère augmentation du diamètre des gouttelettes en comparaison avec l'aérosol formé. Le régime de vapotage normé quant à lui, conduit à avoir des gouttelettes significativement plus grosses au regard des diamètres simulés pour l'aérosol formé. Le fort refroidissement du gaz dans le conduit favorise donc le développement de gouttelettes plus grosses. L'aérosol sortant d'une cigarette électro-

nique possède des gouttelettes avec un diamètre plus large lorsque l'e-liquide est majoritairement composé de VG. Au regard de ces deux e-liquides, le diamètre des particules sortant d'une cigarette électronique semblent donc se situer entre $1,5 \mu m$ et $2,5 \mu m$.

IV.4 Synthèse

Dans la première partie de ce chapitre IV, un modèle a été décrit. Bien que l'ébullition soit un phénomène associé à une évolution temporelle et spatiale, la modélisation de la vaporisation d'un e-liquide par une distillation montre des estimations plutôt en accord avec les résultats expérimentaux. Ce choix permet d'apporter des éléments de compréhension par un modélisation qui évolue uniquement dans le temps et d'avoir des simulations plus rapides. Cependant, l'analogie avec l'ébullition est plus difficile à établir et soulève une question fondamentale : pendant l'ébullition, les bulles ont-elles une composition évoluant avec leur croissance ?

Ensuite, les cas de modélisations proposées ont permis de comprendre la formation puis l'évolution d'un aérosol. L'aérosol d'une cigarette électronique est formé lorsque la vapeur chaude rencontre l'air frais induit par l'inhalation. L'air et la vapeur vont s'équilibrer à une température et ainsi conduire à la condensation de la vapeur et à la formation de gouttelettes. Ce mélange correspond au premier mode de refroidissement de l'aérosol. Si le flux d'air est trop faible ou le flux de vapeur trop important, l'aérosol formé restera trop chaud pour être inhalé. Son transport dans le conduit va agir comme un deuxième refroidissement. Si l'aérosol formé est resté chaud, il va fortement échanger avec les parois. Dans ce cas, c'est la cigarette électronique qui va chauffer. Le danger premier est alors que par accumulation d'énergie le vapoteur se brûle au toucher. Le second est que si même avec son transport, l'aérosol n'a pas assez refroidi, l'utilisateur se brûle en l'inhalant. Pour des quantités d'e-liquides vaporisées importantes et donc des puissances délivrées élevées, les forts débits d'air sont donc à privilégier. Cette observation explique pourquoi les atomiseurs qui s'utilisent avec des puissances supérieures à 30 W, ont une faible résistance à l'air et permettent à l'utilisateur de pratiquer l'inhalation directe.

La granulométrie des gouttelettes est une analyse très sensible aux conditions de formation et de transport de l'aérosol dans une cigarette électronique. Néanmoins, les modélisations suggèrent qu'un aérosol fortement refroidi va avoir des gouttelettes dont la composition chimique est proche du e-liquide initial. Seules les molécules les plus volatiles restent alors en phase gazeuse. La VG et la nicotine sont donc les premières molécules condensées puis le PG et enfin l' H_2O et l'EtOH.

La figure IV.32 synthétise l'approche numérique développée dans ce chapitre 4.

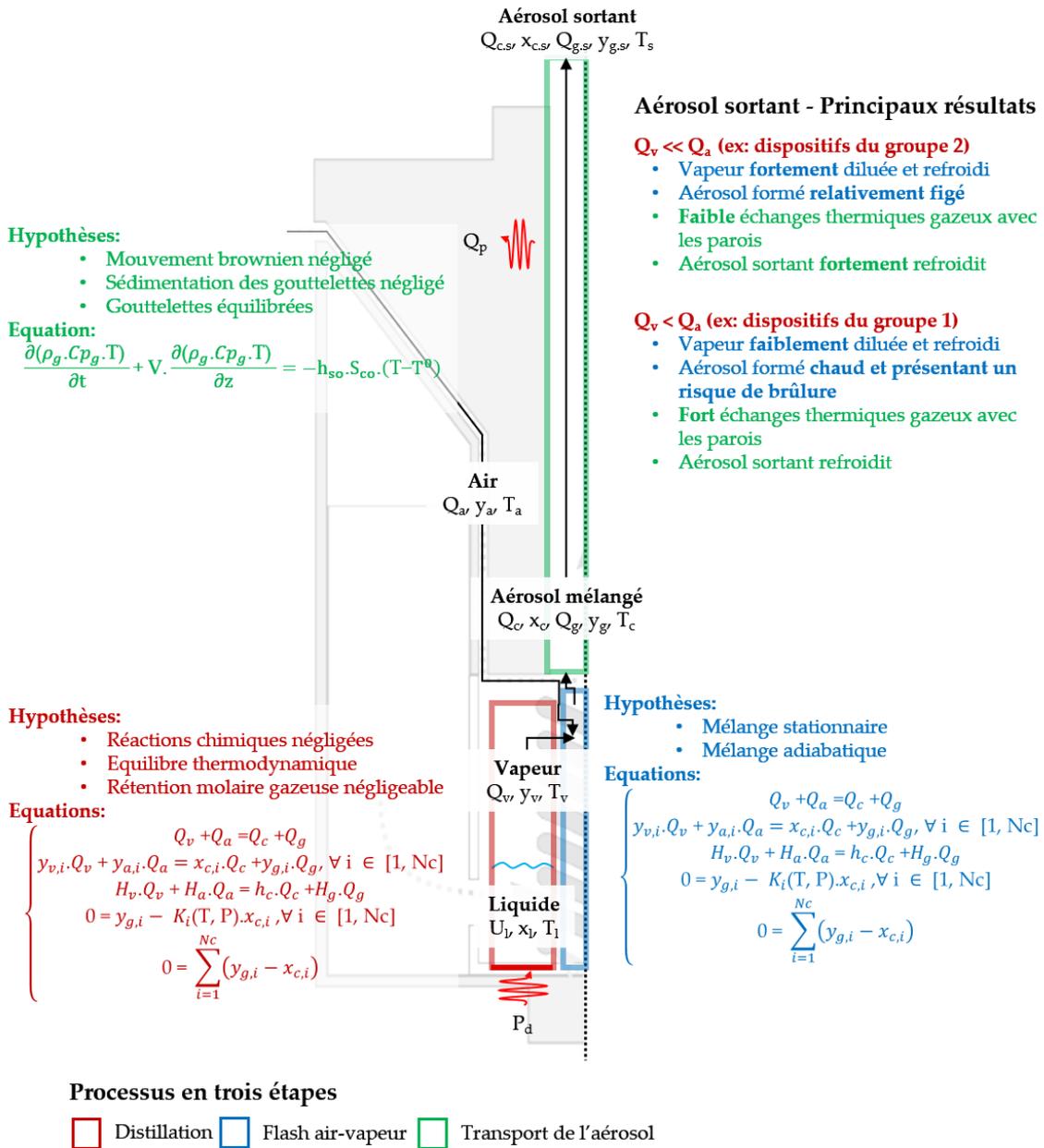


FIGURE IV.32 – Shématisation des modèles déployés pour modéliser le fonctionnement d'une cigarette électronique.

Références bibliographiques

- [1] Fabien Monfreda. *Etude et Résolution d'équations Différentielles Algébriques Avec Applications En Génie Des Procédés*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2013.
- [2] J. Pourchez, S. Parisse, G. Sarry, S. Perinel-Ragey, J.-M. Vergnon, A. Clotagatide, and N. Prévôt. Impact of power level and refill liquid composition on the aerosol output and particle size distribution generated by a new-generation e-cigarette device. *Aerosol Science and Technology*, 0(0) :1–11, 2017.
- [3] C. W. Gear. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Prentice-Hall, 1971.
- [4] V. T. Morgan. Heat transfer by natural convection from a horizontal isothermal circular cylinder in air. *Heat Transfer Engineering*, 18(1) :25–33, 1997.
- [5] P. Devillier, E. Naline, and J. C. Dubus. Pourquoi et comment mesurer et optimiser le dépôt pulmonaire des traitements inhalés? *Revue des Maladies Respiratoires*, 26(10) :1127–1137, 2009.
- [6] S. L. Alderman, C. Song, S. C. Moldoveanu, and S. K. Cole. Particle size distribution of e-cigarette aerosols and the relationship to cambridge filter pad collection efficiency. *Beiträge zur Tabakforschung / Contributions to Tobacco Research*, 26(4) :183–190, 2015.
- [7] E. L. Floyd, L. Queimado, J. Wang, J. L. Regens, and D. L. Johnson. Electronic cigarette power affects count concentration and particle size distribution of vaping aerosol. *PLOS ONE*, 13(12) :e0210147, 2018.
- [8] B. J. Ingebrethsen, S. K. Cole, and S. L. Alderman. Electronic cigarette aerosol particle size distribution measurements. *Inhalation Toxicology*, 24(14) :976–984, 2012.
- [9] T. R. Sosnowski and M. Odziomek. Particle size dynamics : Toward a better understanding of electronic cigarette aerosol interactions with the respiratory system. *Frontiers in Physiology*, 9, 2018.

Conclusion

Les objectifs de cette thèse étaient d'apporter une compréhension plus approfondie du fonctionnement d'une cigarette électronique et de proposer un outil de modélisation basé sur la thermodynamique. Après avoir décrit l'évolution de la cigarette électronique comme un outil de sevrage tabagique dans le chapitre I, les principaux axes de recherche et les problématiques de société liés à ce nouveau mode de consommation de la nicotine sont synthétisés.

Dans le chapitre II, les outils expérimentaux et numériques ont été décrits. Dans un premier temps, le robot à vapoter, appelé U-SAV, est utilisé pour générer les émissions de cigarette électronique. Le protocole de génération d'émissions est élaboré en se basant sur une norme française en vigueur. Un plan d'expériences est proposé afin de mettre en œuvre une démarche expérimentale complète et en accord avec la consommation réelle de l'utilisateur. Dans un second temps, le développement du modèle prédictif UNIFAC utilisé pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur est décrit. Il permet de représenter fidèlement les systèmes binaires des constituants considéré et d'intégrer la nicotine. De plus, des constats sur les produits de dégradation formés par le PG et la VG ont montré que la réaction formant le formaldéhyde est naturellement privilégiée. Bien que les propriétés de la nicotine soient très peu documentées, il est établi qu'elles peuvent être intégrées dans le modèle en utilisant des modèles d'estimation de propriétés.

La démarche expérimentale du chapitre III était tout d'abord axée sur la caractérisation des atomiseurs. Les matériels sont classés en deux grandes catégories de dispositifs destinés à deux types de consommation liés aux inhalations indirecte ou directe. L'expérimentation est ensuite développée sur la génération d'émissions en mesurant la masse de liquide vaporisé par bouffée. La première étape consiste à décrire l'évolution de l'énergie utile, calculée à partir de la masse d'e-liquide vaporisé et de l'enthalpie nécessaire pour aller de la température ambiante jusqu'à la température de rosée du e-liquide, en fonction de l'énergie délivrée, déterminée par le produit de la puissance délivrée et la durée de la bouffée, en appliquant un protocole de référence. Trois régimes de chauffe se distinguent : un régime de préchauffe, un régime optimal de vaporisation caractérisé par une efficacité énergétique moyenne constante et un régime de surchauffe. Les transitions entre ces trois régimes font apparaître une puissance minimale et maximale. Les étapes expérimentales suivantes ont pour objectif de modifier la composi-

tion du e-liquide vaporisé ou le débit d'air en caractérisant ce changement sur la MEV à plusieurs puissances délivrées. À partir de ce protocole, les caractéristiques de l'ébullition libre ont permis d'identifier que la puissance minimale est liée au flux de déclenchement et que la puissance maximale est corrélée avec le flux critique. Par conséquent, la notion de flux critique est considérée comme une limite au bon fonctionnement des atomiseurs. Au-delà de ce point, les facteurs de conversion de la VG en produits de dégradation sont significativement accrus, alors qu'en-dessous ils restent relativement constants et faibles. La pyrolyse du coton apparaît également au flux critique et s'accroît à mesure que la puissance est augmentée durant l'expérimentation. Ce mode de consommation serait naturellement évité par l'utilisateur en raison de la gêne occasionnée. Le phénomène d'ébullition constitue donc un élément central dans la cigarette électronique et sa nature modifie l'évaluation du risque pour le consommateur. En appliquant des puissances inférieures à celle correspondante au flux critique, les risques pour le consommateur s'avèrent être réduits.

Dans le chapitre IV, la structure de la modélisation est présentée. Elle repose sur une distillation qui sert à vaporiser l'e-liquide. Puis, le mélange entre la vapeur et l'air s'opère dans un module flash adiabatique et conduit à un aérosol formé d'une phase gazeuse et d'une phase liquide assimilée aux gouttelettes. Enfin, cet aérosol est injecté dans un modèle de transport afin de prendre en compte le refroidissement de la phase gazeuse par les parois du conduit d'une cigarette électronique. La modélisation a d'abord été appliquée aux conditions opératoires conduites dans le chapitre III et les MEV estimées et mesurées ont été comparées. Les résultats sont prometteurs et montrent globalement un bon accord. Ensuite, les exemples de simulation ont pour objectif d'apporter une compréhension de la formation et de l'évolution des aérosols dans une cigarette électronique. Après la vaporisation d'un e-liquide, l'aérosol se forme au contact de la vapeur et de l'air froid. Ce mélange représente le premier type de refroidissement de l'aérosol et le deuxième s'opère par les parois du conduit. Si le flux d'air est faible, l'aérosol formé se caractérise par une haute température et le transport dans le conduit permet le refroidissement principal. À l'inverse, un fort débit d'air favorise le refroidissement de la vapeur au contact de l'air et la température de l'aérosol généré est basse. Dans ce cas, le refroidissement par les parois du conduit est moins important. La granulométrie de l'aérosol final est donc dépendante du mode de refroidissement de la vapeur. Pour une grande quantité d'e-liquide vaporisé, le refroidissement par l'air doit être privilégié afin d'éviter l'accumulation d'énergie dans le dispositif et réduire le risque de brûlure au toucher de l'atomiseur et à travers l'aérosol une fois inhalé. Par conséquent, la granulométrie de l'aérosol final est liée à son histoire dans une cigarette électronique. Un refroidissement important entraîne la condensation des molécules les moins volatiles comme la VG puis le PG. Cette composition entraîne un abaissement de la tension de surface et une diminution du diamètre des gouttelettes.

Cette thèse apporte des éléments de compréhension thermodynamique sur le fonctionne-

ment d'une cigarette électronique. Des paramètres sont identifiés et ouvrent des axes de recherche à poursuivre. Ceux-ci sont pluridisciplinaires tels que :

- l'analyse des flux de matière vaporisés par une cigarette électronique en utilisant un suivi en temps réel,
- l'étude des propriétés d'e-liquides multi-constituants,
- la description de la courbe d'ébullition en fonction d'un flux de matière vaporisé et pour des liquides multi-constituants,
- l'ébullition d'un liquide composé de plusieurs constituants dans un milieu confiné,
- la mouillabilité des fils résistifs selon leur nature et leur montage,
- la formation des produits de dégradation dans une ébullition nucléée puis en film,
- l'analyse d'un aérosol par des techniques d'imagerie.

De plus, cette thèse propose un modèle macroscopique décrivant le fonctionnement d'une cigarette électronique basé sur la thermodynamique. Pour aller plus loin, il peut être envisageable :

- d'affiner la modélisation à la taille d'une bulle de vapeur formée lors de la nucléation,
- d'intégrer une prédiction des principales réactions de dégradation des molécules,
- de tenir compte d'un reflux causé par l'adhérence de gouttelettes sur les parois du conduit,
- d'estimer l'évolution de la température d'une cigarette électronique induite par les échanges thermiques avec l'aérosol.

Ces pistes, non exhaustives, de recherches expérimentales et numériques illustrent que l'étude de la cigarette électronique n'en est qu'à ses débuts. Elle nécessite le développement de nouveaux outils capables d'aider à la compréhension des phénomènes physiques intervenant dans une cigarette électronique à une échelle plus fine et surtout apportant des mesures en temps réel.

Les connaissances issues de cette thèse pourront permettre de réduire les risques des cigarettes électroniques. En effet d'une part, la conception des cigarettes électroniques devrait prendre en compte les critères de dimensionnement liés à l'apparition d'un flux critique. Il pourrait être envisagé de concevoir un montage en adéquation avec les capacités de l'accumulateur avec lequel il est vendu. Ainsi, la limitation électrique deviendrait le critère de conception pour la surface d'un fil résistif. D'autre part, les risques de la cigarette électronique sont liés à la méthode d'évaluation qui est appliquée. La réduction des risques passerait alors par le développement de méthodologies expérimentales plus fiables et proches de la consommation de l'utilisateur. Ces méthodologies seraient basées sur des documents de références tels que les normes et participeraient à l'élaboration de documents plus rigoureux et centrés sur la connaissances scientifiques des dispositifs et de leur comportement.

Apport de la thermodynamique pour la compréhension du fonctionnement d'une cigarette électronique

Résumé : La cigarette électronique est un outil délivrant de la nicotine en vaporisant un e-liquide. Actuellement, la littérature se focalise sur l'étude des risques pour le consommateur et notamment sur l'analyse chimique de l'aérosol et non sur les processus conduisant à sa génération. Cette thèse a pour objectif principal d'apporter une compréhension de ces processus grâce à la thermodynamique puis d'en proposer une modélisation. L'étude expérimentale porte sur l'influence des paramètres du vapotage sur la quantité de liquide vaporisé par rapport à la puissance appliquée. Trois régimes de vaporisation sont observés : un régime de préchauffe ne générant pas d'aérosol, un régime optimal limité par une puissance minimale et une maximale et un régime de surchauffe qui sont reliées aux flux de déclenchement et critique de l'ébullition nucléée. La notion de flux critique s'avère être une limite de fonctionnement à partir de laquelle le risque pour le consommateur augmente significativement. Ensuite, le modèle développé est construit sur un schéma en trois étapes : 1) ébullition du e-liquide ; 2) mélange adiabatique de la vapeur générée avec de l'air frais ; 3) transport du mélange qui en résulte. Les résultats de simulation présentent un accord qualitatif avec les mesures expérimentales. Ils montrent également que la distribution en taille et en composition de l'aérosol généré est fortement dépendante de chacune de ces étapes.

Mots-clés : Thermodynamique, Ébullition, Cigarette électronique

Thermodynamics contribution to the understanding of an electronic cigarette functioning

Abstract: The e-cigarette is a nicotine delivery tool that vaporizes an e-liquid. At present, the literature focuses on the study of risks to the consumer and in particular on the chemical analysis of the aerosol and not on the processes leading to its generation. The main objective of this thesis is to provide an understanding of these processes through thermodynamics and then to propose a modeling of them. The experimental study examined the influence of vaping parameters on the amount of liquid vaporized relative to the power applied. Three vaporization regimes are observed: a pre-heating regime that does not generate aerosol, an optimal regime limited by a minimum and maximum power and a overheating regime that are related to the triggering and critical flows of nucleated boiling. The notion of critical flow proves to be a limit of operation from which the risk for the consumer increases significantly. Then, the developed model is built on a three-step diagram: 1) boiling of the e-liquid; 2) adiabatic mixture of the steam generated with fresh air; 3) transport of the resulting mixture. The simulation results have a qualitative agreement with the experimental measurements. They also show that the size and composition distribution of the aerosol generated is highly dependent on each of these steps.

Keywords: Thermodynamics, Boiling, Electronic cigarette
