



HAL
open science

Etude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contreplaqués en bois

Talal Fateh

► **To cite this version:**

Talal Fateh. Etude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contreplaqués en bois. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2011. Français. NNT: . tel-00667332

HAL Id: tel-00667332

<https://theses.hal.science/tel-00667332>

Submitted on 7 Feb 2012

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

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

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET
D'AÉROTECHNIQUE

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale :

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de recherche : Energétique, Thermique, Combustion

Présentée par :

Talal FATEH

Etude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contreplaqués en bois

Directeur de thèse : Patrick ROUSSEaux

Co-Directeur : Thomas ROGAUME

Soutenue le 01 décembre 2011

JURY

M. J.L. TORERO, Professeur, Université d'Édimbourg, Ecosse, Rapporteur
M. P. BOULET, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy, Rapporteur
M. J.M. LOPEZ CUESTA, Professeur, Ecole des Mines d'Alès, Examineur
M. E. GUILLAUME, Ingénieur de recherche, LNE de Trappes, Examineur
M. P. ROUSSEaux, Professeur, Pprime, Université de Poitiers, Examineur
M. F. RICHARD, Maître de Conférences, Pprime, Université de Poitiers, Examineur
M. T. ROGAUME, Maître de Conférences, Pprime, Université de Poitiers, Examineur

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier Monsieur Jean Paul Bonnet, Directeur de l'Institut Pprime (UPR 3346 CNRS) pour m'avoir accueilli au sein de l'entité de recherche qu'il dirige. J'exprime également ma reconnaissance à Jacques Borée, Directeur du Département Fluides Thermique Combustion ainsi qu'à Marc Bellenoue, responsable de la Branche Combustion.

Je souhaite également remercier les partenaires des programmes de recherche dont fait partie le présent travail, c'est-à-dire l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), Calyxis-Pôle d'expertise des risques ainsi que la Fondation MAIF. C'est grâce à leur soutien financier que cette étude a pu avoir lieu.

Il m'est également agréable de remercier le Conseil Régional Poitou-Charentes, financeur de ma bourse de Doctorat ainsi que Monsieur Francis Cottet, Directeur de l'ENSMA, gestionnaire de cette bourse.

Dans un second temps, je souhaite remercier Monsieur Lopez Cuesta, Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès, d'avoir accepté de présider ce jury de soutenance. Je remercie également très vivement les Professeurs Jose Luis Torero d'Université d'Edimbourg et Pascal Boulet du LEMTA d'avoir accepté de rapporter le présent travail et pour la qualité du travail d'expertise fourni.

Que les autres membres du jury, trouves ici également la marque de ma plus profonde gratitude pour leur travail.

Je voudrais également remercier le Professeur Patrick Rousseaux, directeur de ce doctorat ainsi que Thomas Rogaume, Maître de Conférences et co-directeur de cette thèse pour leur encadrement.

Il m'est nécessaire alors de remercier les autres membres de l'équipe de recherche, pour leur aide, leur soutien et leurs conseils tout au long de cette étude : Franck Richard et Florent Jabouille, tous deux Maître de Conférences de l'Université de Poitiers ainsi que Jocelyn Luche, Ingénieur de Recherches, pour son aide précieuse jour après jour, ses conseils, son accompagnement ainsi que pour le très gros travail fourni à la correction du présent mémoire.

Je souhaite remercier les personnes qui dans l'ombre font fonctionner le laboratoire et ont permis de rendre ses trois années des plus agréables : je pense notamment à Jacques Baillargeat, Jocelyne Bardeau, Françoise Astier, Marie Cannelle Cossin et Monique Dupuy.

Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, étudiants stagiaires, doctorants, post-doctorants, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant ces trois ans au sein du laboratoire : Nicolas, Etienne, Lucas, Quang, Justin, Benjamin, Ayoub, Valentin, Laurent, Madeline, Elias, Azzam.

Je tiens en dernier lieu à remercier ma famille et notamment mon père qui avait le rêve de voir ses enfants faire des études supérieures. Je lui demande pardon d'y être parvenu tardivement. Je n'oublie pas ma mère et ma femme qui m'ont soutenu pendant tout ce travail.

Table des matières

INTRODUCTION	11
Chapitre 1 : Etat de l’art sur la décomposition thermique du Bois	15
1. Présentation du matériau bois	16
1.1. Caractéristiques générales du bois :	16
1.1.1. Caractéristiques chimiques du bois :	16
1.1.2. Composition élémentaire :	18
1.1.3. Caractéristiques physiques du bois :	18
2. La décomposition thermique du bois	19
2.1. Influence de la température sur la décomposition :	20
2.2. La pyrolyse du bois :	21
2.2.1. Pyrolyse de la cellulose :	21
2.2.2. Pyrolyse de l’hémicellulose :	21
2.2.3. Pyrolyse de la lignine :	22
2.2.4. Le bois :	22
2.3. Bilan :	24
3. La combustion du bois	24
3.1. Séchage :	24
3.2. Décomposition et combustion :	25
3.3. Combustion lente du résidu charbonneux :	25
4. Les modèles de décomposition thermique du bois	25
4.1. Les modèles globaux :	25
4.2. Les modèles à une étape et plusieurs réactions :	26
4.3. Les modèles à deux étapes ou plus (semi-globaux) :	27
4.3.1. Décomposition de la cellulose :	27
4.3.2. Décomposition de la lignine :	31
4.3.3. Décomposition de l’hémicellulose :	32
4.3.4. Décomposition du bois :	32
4.4. Analyses Thermogravimétriques (ATG) et modèles cinétiques :	33
4.5. Synthèse	39
5. Description de l’inflammation	40
6. La cinétique de décomposition thermique des solides :	43

Chapitre 2 : Caractérisation de la décomposition thermique à l'échelle de la matière. Essais en analyseur thermogravimétrique..... 49

1. Présentation des matériaux.....	50
2. Présentation des dispositifs expérimentaux.....	51
3. Résultats concernant la décomposition thermique du bois M1.....	52
3.1. Caractérisation de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse :.....	52
3.1.1. Décomposition sous atmosphère inerte :.....	52
3.1.2. Décomposition thermique sous air :.....	54
3.1.3. Couplage des vitesses de perte de masse et des évolutions gazeuses :.....	58
3.2. Influence de l'atmosphère de décomposition :.....	69
4. Résultats concernant la dégradation thermique du bois M3.....	69
4.1. Etude de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse :.....	70
4.1.1. Décomposition sous atmosphère inerte :.....	70
4.1.2. Décomposition sous atmosphère oxydante :.....	73
4.1.3. Evolution corrélée de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses :.....	76
4.2. Influence de l'atmosphère de décomposition :.....	87
5. Conclusion.....	87

Chapitre 3 : Caractérisation de la décomposition thermique à la petite échelle en cône calorimètre..... 91

1. Présentation du dispositif et du protocole expérimental.....	92
1.1. Dispositif expérimental :.....	92
1.2. Chaîne analytique :.....	94
1.2.1. Analyseur de gaz HORIBA :.....	94
1.2.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :.....	96
1.3. Présentation des matériaux :.....	97
1.4. Caractérisation du comportement thermique des échantillons lors des essais en cône calorimètre :.....	97
2. Résultats concernant la décomposition thermique du bois M1.....	98
2.1. Evolution des paramètres d'inflammabilité :.....	98
2.2. Evolution des vitesses de perte de masse :.....	101
2.3. Evolution couplée de la vitesse de perte de masse et les émissions gazeuses :.....	103
2.4. Bilan de la décomposition thermique :.....	115
3. Résultats concernant la décomposition thermique du bois M3.....	117
3.1. Evolution des paramètres d'inflammabilité :.....	117

3.2. Evolution des vitesses de perte de masse :	119
3.3. Evolution couplée de la vitesse de perte de masse et les émissions gazeuses :	120
3.4. Bilan de la décomposition thermique :	129
4. Discussion	130
Chapitre 4 : Modélisation numérique de la décomposition thermique	135
1. Détermination des paramètres cinétiques par la méthode des Algorithmes génétiques.. ..	136
1.1. Principe de la méthode des algorithmes génétiques :	136
1.1.1. Etape d'Initialisation :	137
1.1.2. Etape de Sélection et de croisement :	137
1.1.3. Etape de Mutation :	138
1.2. Comportement de la loi d'Arrhenius :	138
2. Détermination numérique des paramètres cinétiques :	140
3. Pour le bois contre plaqué M1	140
3.1. Rappel du mécanisme réactionnel et mise en équation :	140
3.2. Résultats numériques :	142
3.2.1. Résultats sous azote :	143
3.2.2. Résultats sous air :	144
4. Pour le bois contre plaqué M3	146
4.1. Rappel du mécanisme réactionnel et mise en équation :	146
4.2. Résultats numériques :	148
4.2.1. Résultat sous azote :	148
4.2.2. Résultats sous air :	150
5. Remarques	151
6. Modélisation à l'échelle matière	152
6.1. Présentation du code GPYRO :	154
6.1.1. Masse volumique :	155
6.1.2. Porosité :	155
6.1.3. Conductivité thermique :	155
6.1.4. Capacité thermique :	156
6.1.5. Vitesse de réaction :	156
6.1.6. Stœchiométrie de la réaction hétérogène :	157
6.1.7. Cinétique de réaction hétérogène :	157
6.2. Modélisation des essais en cône calorimètre à l'aide de Gpyro :	157
6.2.1. Cas 1 : modélisation avec le mécanisme et les constantes cinétiques de Lautenberger & al. [93]	159

6.2.2. Cas 2 : modélisation avec le mécanisme de Lautenberger & al. [93] et calcul de nouvelles constantes cinétiques	161
6.2.3. Cas 3 : modélisation avec le mécanisme réactionnel et les constantes cinétiques de cette étude et ATG	163
6.2.4. Cas 4 : modélisation avec le mécanisme réactionnel de cette étude et calcul des paramètres cinétiques	165
7. Discussion	167
CONCLUSION	169
ANNEXES	175
Annexe 1 – Traitement des courbes de masse et de MLR expérimentales	176
Annexe 2 - Présentation des données thermiques et physiques utilisées dans Gpyro.....	178
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	181

RESUME

« Etude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contreplaqués en bois »

Du fait des forts coûts générés ou de l'impossibilité de la réalisation d'essais expérimentaux à échelle réelle, les investigations de sécurité incendie reposent sur l'utilisation de simulations numériques. Les codes de calcul alors utilisés sont composés de différents modèles dont un nommé « modèle de pyrolyse » qui a pour enjeu de décrire le terme source, soit la décomposition thermique des solides étudiés : vitesse de perte de masse et quantité de gaz volatils générés. Toutefois, les modèles de pyrolyse actuellement utilisés sont sommaires et sources de multiples erreurs. Il apparaît alors important de les renforcer et de les améliorer.

Dans ce contexte, le travail réalisé au cours de ce doctorat s'inscrit alors dans le cadre du projet « Compfeu » de l'Agence Nationale de la Recherche et du projet « Réduction des risques incendies dans l'habitat » soutenu par Calyxis et la Fondation MAIF et concerne deux types de bois contreplaqués : un certifié anti-feu M1 et l'autre M3.

La détermination de modèles de pyrolyse de ces matériaux repose sur une démarche multi-échelles afin de procéder étape par étape à la validation du modèle, et tient compte de l'évolution des propriétés thermiques, physiques et chimiques (formation des espèces gazeuses) au cours de la décomposition du matériau.

La première partie de l'étude a été consacrée à une veille bibliographique ayant pour enjeu de réaliser un état de l'art de la décomposition thermique du bois et des modèles cinétiques de décomposition thermique.

Suite à cela, nous avons caractérisé expérimentalement la décomposition thermique des deux bois contreplaqués de notre étude à la plus petite échelle, celle dite de la matière. Les investigations expérimentales ont été conduites en analyseur thermogravimétrique (ATG) couplé à un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) afin de déterminer les évolutions de la masse, de la vitesse de perte de masse et des composés gazeux émis au cours du temps et de la température. Les essais ont été conduits sous atmosphère inerte et sous air, pour 7 vitesses de chauffages comprises entre 5 et 50°C.min⁻¹. Le suivi couplé des vitesses de perte de masse et des émissions gazeuses permet l'identification des principales étapes de la décomposition, chaque étape correspondant à une réaction. Ainsi, nous avons proposé des mécanismes réactionnels composés de :

- 3 réactions de pyrolyse et 2 réactions de thermo-oxydation pour le bois traité M1.
- 3 réactions de pyrolyse et 3 réactions de thermo-oxydation pour le bois traité M3.

Chaque réaction de ces mécanismes a une vitesse qui peut être décrite sous la forme d'une loi d'Arrhenius, faisant alors apparaître 4 paramètres inconnus qu'il n'est pas possible de déterminer expérimentalement : l'énergie d'activation E_a , le facteur pré-exponentiel A , l'ordre de la réaction n ainsi que le coefficient stoechiométrique ν . Ceux-ci sont alors calculés à l'aide de la méthode numérique inverse des algorithmes génétiques. La comparaison des résultats numériques ainsi obtenus à ceux expérimentaux, montrant un très bon accord, le modèle de pyrolyse développé est validé à cette échelle. Il convient toutefois, d'en vérifier la validité à plus grande échelle.

Pour cela nous avons réalisé des essais de décomposition thermique et de combustion des échantillons des 2 bois contreplaqués à la petite échelle, à l'aide du dispositif normalisé (ISO 5660) du cône calorimètre couplé à divers analyseurs de gaz. Ont été déterminés pour chaque bois, les paramètres d'inflammabilité et de combustibilité ainsi que les vitesses de perte de masse et les émissions gazeuses au cours du temps, pour différents flux de chaleur radiatifs, compris entre 10 et 80 kW.m⁻². Les précédents travaux de Bustamante & al. ayant montré

l'inadéquation du code FDS pour simuler numériquement les essais cône calorimètre, nous avons fait le choix d'utiliser des modules du code Gpyro développé par Lautenberger et Fernandez Pello. Un des problèmes majeur alors rencontré est la non connaissance des propriétés thermiques des phases condensées formées après chaque réaction de décomposition. Ces propriétés ont alors été déterminées également par la méthode des algorithmes génétiques, au sein du code Gpyro. La comparaison des résultats numériques des simulations avec des modules de Gpyro a été réalisée pour différentes hypothèses et cas concernant les données initiales. Il a alors été possible d'obtenir un accord satisfaisant entre les résultats numériques et ceux expérimentaux en cône calorimètre.

Mots clés : pyrolyse, combustion, algorithmes génétiques, analyse qualitative (chimie), GPyro, FDS, contreplaqué, modèles mathématiques.

INTRODUCTION

La lutte contre les incendies est un enjeu primordial, notamment de par leur fort impact environnemental, économique, sanitaire et psychologique. Parmi les sinistres, les feux d'habitations sont parmi les plus dramatiques, engendrant en 2010 en France plus de 84 000 interventions des sapeurs pompiers et 13 000 victimes (soit 30% des interventions sur feux et 93% des victimes d'incendies).

Dans ce contexte, le renforcement de la sécurité incendie en général et dans l'habitat domestique en particulier est primordial. Elle repose sur deux approches possibles et complémentaires :

- La plus ancienne et courante est l'approche prescriptive qui repose sur le respect de la réglementation, des normes, des règles (APSAD)... Elles-mêmes fondées sur des consensus empiriques et le retour d'expérience. Cette approche qui généralise les cas ne permet pas l'innovation, ne tient pas compte des changements des modes de construction (forme des bâtiments et matériaux) et peut même conduire à des contre sens en terme de sécurité.
- Face à ces contraintes, s'est fortement développée ces dernières années, l'approche dite « performantielle » basée sur l'ingénierie de la sécurité incendie. Elle permet une étude détaillée de sécurité incendie au cas par cas. De par les coûts ou l'impossibilité des essais expérimentaux dans de multiples cas, l'ingénierie de la sécurité incendie repose principalement sur l'utilisation de modèles numériques de modélisation des sinistres. Ceux-ci doivent permettre de simuler l'inflammation et la propagation du sinistre, la dispersion des fumées, l'évacuation des personnes, la résistance des structures...

Les codes de simulation numérique des incendies, constamment enrichis par la communauté scientifique, se composent de différents sous-modules appelés modèles. Parmi ceux-ci le modèle de pyrolyse a pour enjeu de décrire la décomposition thermique des combustibles étudiés, en décrivant notamment le débit de matière volatile et la perte de masse. En ce sens, il détermine le terme source et influence l'ensemble des calculs qui vont suivre : l'inflammation, les champs de température, les hauteurs de flamme, la vitesse de propagation, la toxicité des fumées et leur quantité... Qui sont des facteurs dépendant du modèle de pyrolyse.

Toutefois, les modèles de pyrolyse actuellement utilisés au sein des différents codes de simulation des incendies sont sommaires et imprécis : ils sont empiriques, semi-empiriques, ou lorsque la vitesse de perte de masse est décrite par une loi cinétique (et non directement calculée à partir du flux d'énergie libérée considérant une chaleur de combustion constante), ils utilisent une cinétique simplifiée à 1 ou 2 étapes globales. Pourtant, de nombreux combustibles se décomposent thermiquement en de multiples réactions en série ou concurrentielles, rendant ces différents modèles inappropriés et source d'erreurs.

C'est dans ce contexte que s'est déroulée la présente étude, au sein des programmes de recherche « *COMPFEU : Comportement au Feu des matériaux solides – Formation des polluants gazeux* » de l'Agence Nationale de la Recherche et « *Réduction du risque incendie dans l'habitat domestique* » soutenu par Calyxis et la Fondation MAIF. L'enjeu de ces programmes est de développer des modèles de pyrolyse performants et robustes des principaux matériaux de l'habitat, comme la mousse polyuréthane, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le bois résineux ou le contreplaqué en bois, combustible retenu au cours de mon travail.

Dernièrement, des progrès conséquents ont été réalisés par différentes équipes de recherche, conduisant à la proposition de modèles de pyrolyse à cinétique détaillée. Toutefois, ces modèles sont développés et validés à partir d'essais à très petite échelle (échelle matière), principalement en analyse thermogravimétrique (ATG) et leur utilisation à plus grande échelle montre leur inefficacité. Celle-ci est due aux conditions très spécifiques de décomposition thermique en ATG (faibles vitesses de chauffage, pas de gradient et de diffusion de température et des espèces...), conditions non représentatives des scénarios réels de feu. De plus, ces modèles sont développés à partir de la seule caractérisation de l'évolution de la vitesse de perte de masse, sans prise en compte des propriétés thermiques des matériaux et de l'évolution chimique de la décomposition (gaz émis). Cela conduit à une vision parcellaire de la décomposition et à l'élaboration de modèles erronés.

Ainsi, l'étude de la décomposition thermique de contre-plaqué en bois menée ici, repose sur une démarche multi-échelles, ayant pour enjeu de valider le modèle développé, étape par étape : de l'échelle matière (analyses thermogravimétriques) en passant par l'échelle matériau (cône calorimètre) puis à l'échelle produit (non traité au cours de ce doctorat). Au cours des essais aux échelles matière et matériau, sont caractérisés les processus physiques et chimiques de la décomposition thermique.

La démarche de travail qui a été retenue au cours de mes travaux est la suivante :

- Dans un premier chapitre, une revue bibliographique a été réalisée. Celle-ci concerne la définition des propriétés thermiques, physiques et chimiques du matériau bois, ainsi que les caractéristiques de sa décomposition thermique. Elle concerne également un état des lieux des différents mécanismes réactionnels de décomposition thermique proposés dans la littérature.
- Le deuxième chapitre concerne l'étude de la décomposition thermique des deux contreplaqués en bois retenus (un certifié M1 et un certifié M3) au moyen d'analyses thermogravimétriques, pour différentes vitesses de chauffage et atmosphères (sous air et sous azote), couplées à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. L'analyse des résultats de vitesse de perte de masse et d'émissions gazeuses permet la proposition d'un mécanisme réactionnel de décomposition thermique pour chacun de ces bois.
- Les contreplaqués sont alors dégradés à plus grande échelle à l'aide du dispositif normalisé (ISO 5660) du cône calorimètre couplé à divers analyseurs de gaz tels que l'Horiba PG250 et un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Outre les paramètres d'inflammabilité et de combustibilité, sont caractérisés les vitesses de perte de masse et les émissions polluantes. Ces résultats permettent alors de vérifier l'adéquation des mécanismes réactionnels précédemment développés à cette échelle de travail. Les résultats obtenus font l'objet du chapitre 3.
- Les mécanismes réactionnels de décomposition étant validés à ces deux précédentes échelles, le calcul des constantes cinétiques de chaque réaction (de ces mécanismes réactionnels) est réalisé à l'aide de la méthode inverse des algorithmes génétiques. La comparaison des courbes expérimentales et numériques de vitesse de perte de masse, pour les différentes vitesses de chauffage et atmosphère de décomposition, permet alors la validation du modèle à l'échelle matière. Un enjeu fort est alors de vérifier la validité du modèle (mécanisme réactionnel et constantes cinétiques) à plus grande échelle, par modélisation des essais cône calorimètre. De précédents travaux ayant montré l'inadéquation du code Fire Dynamics Simulator (FDS) pour cela, nous avons utilisé le code Gpyro, dans différentes configurations. L'ensemble des résultats numériques fait l'objet du quatrième chapitre de ce mémoire.
- En dernier lieu sont dressés les conclusions et les perspectives de cette étude.

Notations

A	s^{-1}	Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius
Bi		Nombre de Biot
Cp	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	Capacité thermique massique à pression constante
E	$J \cdot mol^{-1}$	Energie d'activation
h	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Coefficient de convection
Δh_c	$J \cdot kg^{-1}$	Enthalpie de combustion
k	$W \cdot m^{-1} \cdot k^{-1}$	Conductivité thermique
L	m	Epaisseur
m	kg	Masse
\dot{m}	$kg \cdot s^{-1}$	Débit massique
n	kg	Ordre de la réaction
P	Pa	Pression
\dot{Q}	$W \cdot m^{-2}$	Flux de chaleur
q_r	$W \cdot m^{-2}$	Flux radiatif
S	m^2	Surface
t	s	Temps
T	$^{\circ}C$	Température
u	$m \cdot s^{-1}$	Vitesse
V	m^3	Volume
x	m	Vecteur position
X		Fraction volumique
Y		Fraction massique
σ		Coefficient de diffusion
α	$m \cdot s^{-2}$	Diffusivité thermique
β	$^{\circ}C \cdot min^{-1}$	Vitesse de chauffage
ε		Emissivité
ρ	$kg \cdot m^3$	Masse volumique
ν		Coefficient stœchiométrique
ω	s^{-1}	Taux de réaction
ATG		Analyse thermogravimétrique
IRTF		Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HRR	kW	Débit calorifique
ISI		Ingénierie de la sécurité incendie
LIFT		Lateral ignition and flame spread test
SBI		Single burning item
TRP	$W \cdot s^{0.5} \cdot m^{-2}$	Paramètre de réponse thermique
$\sigma = 5.6704 \cdot 10^{-8}$	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$	Constante de Stephan Boltzmann
R=8.314	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	Constante universelle des gaz parfaits

Chapitre 1 : Etat de l'art sur la décomposition thermique du Bois

INRODUCTION

L'enjeu de notre étude est de proposer un modèle de décomposition thermique du bois, souvent nommé « modèle de pyrolyse ». Ce travail passe par :

- Le développement d'un mécanisme de décomposition et l'identification des voies réactionnelles mises en jeu lors de ce processus,
- Le calcul des constantes cinétiques associées à la vitesse de chaque étape (loi d'Arrhenius) de ce mécanisme.

Le bois est un matériau complexe, constitué principalement de cellulose, de lignine et d'hémicellulose. L'étude et la compréhension de la décomposition thermique du bois, qui est un phénomène déterminant dans la propagation de feux ou d'incendies, nécessitent la caractérisation de la décomposition thermique de chacun de ces trois principaux composés constituant ce matériau. De plus, la modélisation de cette décomposition implique de prendre en compte l'ensemble des couplages forts qui peuvent exister, notamment, entre les phénomènes cinétiques et diffusifs : la cinétique chimique, les transferts de chaleur et de masse, la pyrolyse, l'oxydation du solide ou des résidus carbonneux, la diffusion de l'oxygène... Ainsi, dans un premier temps, il est important de caractériser les propriétés physiques, thermiques et chimiques du matériau « bois ». Dans un deuxième temps, nous présentons, au sein du présent chapitre, une synthèse des études concernant la décomposition thermique et la combustion du bois et de chacun de ces trois principaux constituants. En dernier lieu, sont présentés les différents mécanismes de décomposition thermique du bois proposés dans la littérature par diverses équipes de recherche.

1. Présentation du matériau bois

Le bois est un matériau principalement formé de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et en faible quantité d'azote. Il a une structure anisotrope. Il est majoritairement composé de trois types de molécules, elles même contenant des chaînes pouvant inclure des structures aromatiques : la cellulose représente 40 à 50% de la masse du bois, l'hémicellulose 30 à 50% et la lignine 25 à 30%.

1.1. Caractéristiques générales du bois :

1.1.1. Caractéristiques chimiques du bois :

Le bois est essentiellement constitué de trois polymères (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine) ainsi que de matières organiques et de potasse [1-4]. La répartition en ces différents constituants varie en fonction de la lignée végétale, l'espèce, l'organe, le tissu de la plante ainsi que des essences des bois [1-2, 5]. Il contient également une faible part (de 0,3 à 1% de sa masse) de substances minérales (composés inorganiques comme K, Ca, Mn et Mg [1-2]) qui se retrouvent après combustion dans les cendres. Le bois se distingue par son hétérogénéité et sa complexité. Il a également la particularité d'avoir une haute teneur en matières volatiles, de l'ordre de 73 à 87%, et contient de 13 à 26% de carbone fixe [6-7].

- La cellulose représente 40 à 50 % de la composition du bois. C'est un polymère linéaire composé majoritairement de D-glucose ($C_6H_{12}O_6$). La forme type de la cellulose est la suivante :

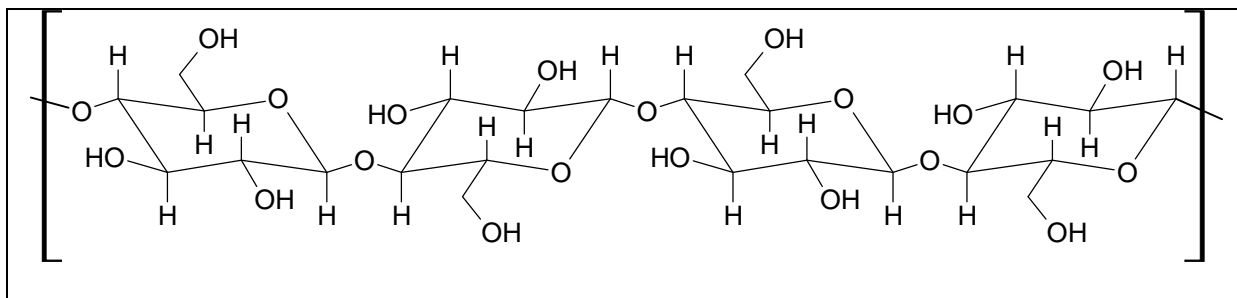


Figure 1 : schéma de la cellulose.

- L'hémicellulose (30 à 50 %) complète cette composition. Elle se compose de polymères branchés avec du D-xylose ($C_5H_{10}O_5$) et d'un stéréo-isomère du glucose, le D-mannose ($C_6H_{12}O_6$). L'unité xylose de l'hémicellulose se présente de la façon suivante :

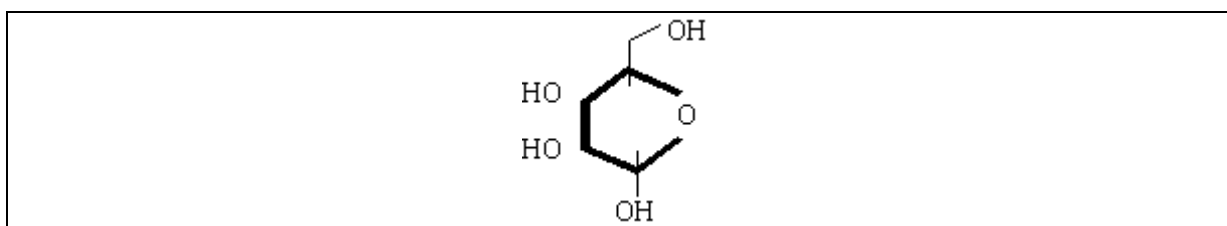


Figure 2 : schéma de l'unité xylose.

- La lignine à hauteur de 25 à 30 % parachève la composition du bois. Bien que la lignine soit un réseau tridimensionnel complexe de polymères de monolignols (les plus courants étant l'alcool paracoumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool synapilique...) dont la variabilité même au sein d'une même espèce peut être grande, l'unité de base se résume essentiellement à une unité de phénylpropane. Une structure possible d'une lignine est représentée sur la figure 3 :

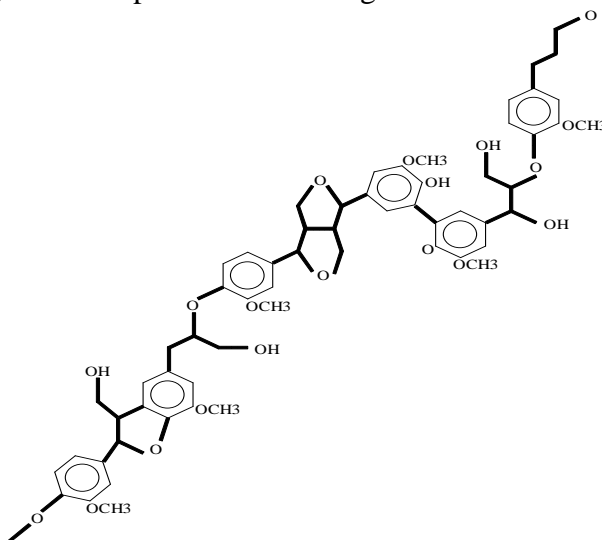


Figure 3 : schéma d'une lignine possible.

1.1.2. Composition élémentaire :

Pour le bois sec, une formule chimique globale est proposée. Cette formule, en tenant compte de l'azote, est de la forme globale : $C_6H_{8,4}O_{3,5}N_{0,1}$. Elle est souvent présentée sous une forme simplifiée ne prenant pas en compte l'azote, correspondant à : $C_6H_{8,6}O_4$ [8].

La composition pondérale du bois sec évolue en fonction de l'essence (tableau 1) mais est relativement constante en fonction des différentes parties de l'arbre, l'écorce mise à part. Cette dernière ne sera pas prise en considération ici.

Eléments (% pondéral)	Moyenne de 11 types de bois de feuillus [9]	Moyenne de 9 types de bois de résineux ou de conifères [9]	Pin [10]	Chêne [10]
Carbone (C)	50,2	52,7	54,9	52,6
Hydrogène (H)	6,2	6,3	5,8	5,7
Oxygène (O)	43,5	40,8	39,0	41,5
Azote (N)	0,1	0,2	0,2	0,1
Soufre (S)	/	0,0	0,1	0,1

Tableau 1 : composition élémentaire moyenne de différents bois [9-10].

La présence d'azote est constatée. De plus, une étude biologique [11] sur l'organisation cellulaire, permet de montrer que le bois renferme au sein de sa structure des composés azotés de différentes natures : ammonium, nitrites et nitrates, acide cyanhydrique et les groupes fonctionnels NH et NH_2 qui se retrouvent à un instant donné dans l'ensemble du squelette cellulaire.

1.1.3. Caractéristiques physiques du bois :

a) Masse volumique :

La masse volumique de la matière « bois » (masse volumique apparente) peut être différenciée de la masse volumique du matériau « bois » utilisé. En effet, ce dernier ne remplit jamais tout l'espace qu'il occupe. Ainsi, malgré une masse volumique brute d'environ 1450 kg.m^{-3} , la masse volumique du bois déchiqueté lors de son utilisation est de l'ordre de 200 à 250 kg.m^{-3} [12].

b) Taux d'humidité :

Le bois est très hygroscopique, c'est-à-dire que la quantité d'eau qu'il retient varie très facilement et rapidement. Elle dépend fortement de l'environnement : température, humidité, pression. Cependant, après une période de séchage assez longue, le taux moyen d'humidité sur brut passe de 50 à 15 %, correspondant à l'humidité qui prend part à sa structure [3].

Le taux d'humidité peut être défini, soit par rapport à la masse brute, soit par rapport à la masse sèche. Par la suite, on parlera toujours de l'humidité sur brut définie par :

$$H(\%) = \frac{M - M_0}{M} \cdot 100 \quad \text{Eq (1)}$$

Le taux d'humidité a une influence très importante sur la combustion : plus il est élevé et plus la combustion est difficile.

c) Pouvoir calorifique :

Le pouvoir calorifique inférieur (P.C.I) du bois varie selon les essences, mais reste relativement faible, de l'ordre de 15 à 20 MJ.kg⁻¹.

Le bois anhydre s'enflamme vers 275°C mais le temps et la température d'inflammation dépendent, pour un même bois, de son taux d'humidité, de la taille des particules du bois et de sa densité [4]. En outre, l'inflammation est également dépendante de la géométrie des échantillons et de l'environnement.

2. La décomposition thermique du bois

Les résultats des analyses thermogravimétriques du bois indiquent que l'hémicellulose est le composant le moins stable thermiquement, puisque sa température de décomposition est comprise entre 200 et 325°C (selon les auteurs) tandis qu'elle est pour la cellulose comprise entre 240 et 375°C et entre 250 et 500°C pour la lignine [13-16].

De manière similaire, Ramiah [17] montre que par rapport à la plage de décomposition de l'hémicellulose, celle de la lignine puis de la cellulose sont de 117°C et de 170°C plus élevées, respectivement.

Pour des températures supérieures à 300°C, ces mêmes auteurs montrent que la cellulose et l'hémicellulose se décomposent en produits volatils, tandis que la lignine conduit à la production de char.

La dégradation thermique du bois entraîne la formation de 3 composés majeurs que sont [18] :

- Le Char (charbon) qui se compose de carbone et de produits non volatils résiduels.
- Les Gaz qui incluent les molécules hydrocarbonées les plus légères ainsi que CO, CO₂ et l'eau qui sont les produits principaux.
- Le Goudron qui est formé de certains composés hydrocarbonés complexes très lourds. Le goudron est riche en 1,6-anhydro-D-glucose qui se dévolatilise mais recondense à plus faible température.

La proportion en chacun de ces composés est dépendante des conditions de la pyrolyse mise en jeu et notamment de la vitesse de chauffage. Ainsi, plus la vitesse de chauffage est importante et plus la proportion de produits volatils (gaz, notamment dans la gamme de température allant de 400 à 600°C) est grande, tandis qu'une baisse du temps de séjour est propice à la formation de goudron [19].

La vitesse de pyrolyse est dépendante également de la pression, de la température et de l'atmosphère de décomposition (pourcentage d'oxygène) [20-21].

Dans la littérature, les études concernant la décomposition du bois et de ses composants montrent une cinétique en différentes étapes selon les auteurs. L'équipe de Di Blasi a ces dernières années énormément travaillé sur la décomposition thermique et le « charring » (formation de char) du bois, que cela soit en atmosphère oxydante ou en pyrolyse. La figure suivante en présente les processus [22].

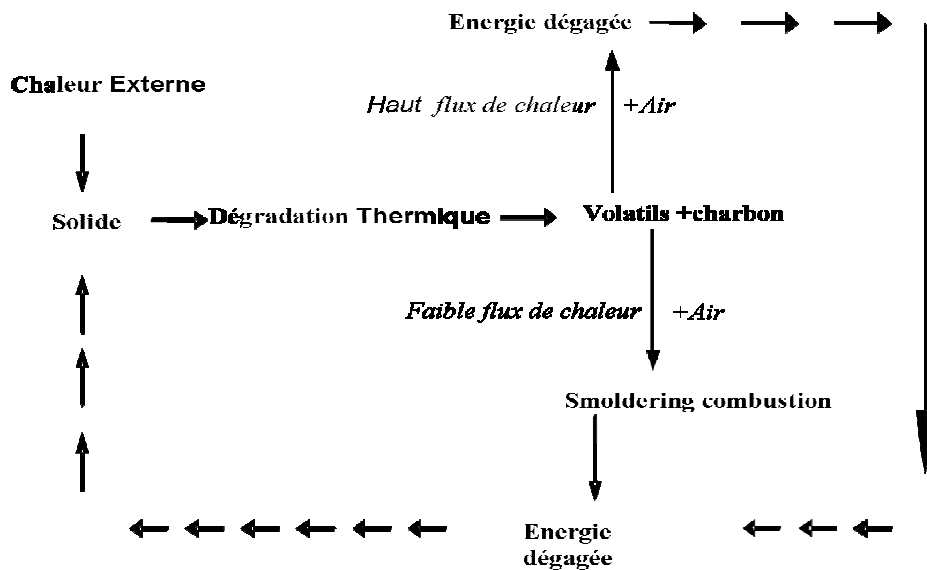


Figure 4 : décomposition thermique du bois selon Di Blasi [22].

Trois approches simplifiées sont généralement proposées pour décrire les phénomènes se déroulant lors de la pyrolyse des matériaux complexes, tels que le bois :

- la première considère le matériau homogène et composé d'un seul élément. Cette approche dite approche paramétrique intégrée (LPA - *Lumped Parameter Approach*) procède à un classement en produits non condensables (goudrons), condensables (gaz) et solides (charbon) [23]. Elle a été établie à l'origine pour le bois.
- la seconde consiste à étudier le comportement global du produit étudié en prenant en compte la contribution de chacun des composés séparément identifiés [24]. C'est à dire cellulose, hémicellulose et lignine dans le cas du bois. Cette approche néglige alors les liens et entrelacements entre ces molécules.
- La troisième approche selon laquelle la décomposition du solide est décrite en termes de groupements fonctionnels.

2.1. Influence de la température sur la décomposition :

Dans le cas du bois, Di Blasi [22] montre que l'air peut entrer et diffuser au sein de la matrice solide. Ce processus est source de réactions d'oxydation (réactions hétérogènes) dont la vitesse est lente.

Dans le cas de faible flux de chaleur libérée et d'absence de pertes radiatives, la convection et la conduction fournissent l'énergie nécessaire à l'étape de formation de charbon et de propagation lente de la combustion, sous forme de « smoldering » (feu couvant).

La quantité de charbon produit est dépendante de la teneur locale en oxygène ainsi que du flux de chaleur reçu. De manière générale, plus ces paramètres sont faibles et plus la production de charbon est importante [25].

Toutefois, lorsque le flux de chaleur devient assez important, donc dans la majorité des cas, l'apport d'énergie permet une pyrolyse rapide de la matrice solide conduisant à la formation de produits volatils et de char. Les réactions d'oxydation de surface sont alors inexistantes, puisque la vitesse de dévolatilisation est supérieure à celle de diffusion de l'air. La décomposition thermique a alors lieu en atmosphère inerte (absence d'oxygène) et s'apparente ainsi à une pyrolyse. Dans ces conditions, différents auteurs notent que la décomposition même, qu'elle soit sous air ou sous atmosphère inerte, ne présente pas de différence [26]. Les

travaux de Kanury [27] montrent alors qu'en présence d'une flamme, ces conditions sont atteintes, car le flux de chaleur reçu par la matrice condensée est important.

Pour des températures intermédiaires, le débit de dévolatilisation est suffisamment faible pour que l'air puisse diffuser jusqu'à la matrice solide. Toutefois dans ces conditions, la vitesse de diffusion de l'air n'est pas assez importante pour générer une flamme [28]. Prend place alors un processus de combustion hétérogène, nommé smoldering. Il est intéressant de remarquer, qu'en cas d'apport d'air ou de chaleur, il peut y avoir transition vers l'inflammation.

2.2. La pyrolyse du bois :

La pyrolyse est la décomposition thermique de matières organiques en atmosphère pauvre ou en l'absence d'oxygène. La pyrolyse est la réaction initiale lors de la combustion du bois. Une bonne connaissance de ce phénomène est donc nécessaire pour appréhender le processus de combustion. Toutefois, pour cela, il convient de connaître la pyrolyse de chacun des constituants du bois.

2.2.1. Pyrolyse de la cellulose :

La réaction de pyrolyse de la cellulose est relativement bien connue et a été étudiée par Shafizadeh [29]. Il propose un déroulement en deux étapes :

- La première, à des températures inférieures à 300°C, provoque une fragilisation du matériau et formation de charbon. Les produits gazeux obtenus sont alors formés d'oxydes de carbone (surtout CO) et d'eau.
- La deuxième, à des températures supérieures à 300°C, consiste en une production de charbon, de goudrons et de produits gazeux. Le constituant principal des goudrons est le lévoglucosane (38 à 50%).

Par une élévation de la température, le lévoglucosane se vaporise et se décompose pour donner de l'eau, de l'acide formique, de l'acide acétique et du phénol. La pyrolyse de la cellulose peut donc être résumée schématiquement par :

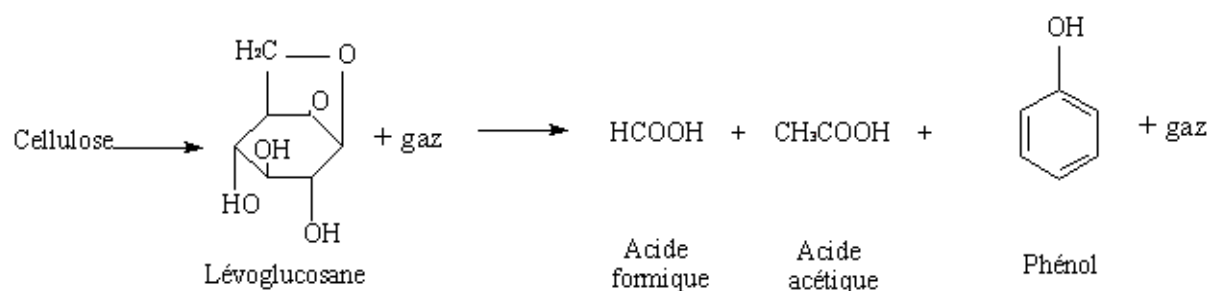


Figure 5 : la pyrolyse de la cellulose.

Les gaz sont majoritairement constitués d'oxydes de carbone CO et CO₂, d'eau H₂O et de dihydrogène H₂ [30].

2.2.2. Pyrolyse de l'hémicellulose :

Des trois principaux composés du bois, les hémicelluloses sont les plus sensibles à la chaleur et se décomposent dans un domaine de température compris entre 200 et 260°C [30]. Cette décomposition a lieu en deux étapes :

- décomposition du polymère en fragments,

- conversion en unités monomères qui se décomposent ensuite en produits volatils.

En comparaison avec la cellulose, les hémicelluloses produisent plus de gaz, au détriment des goudrons et du charbon. Les groupements xylose donnent une plus forte quantité d'acide acétique que de dérivés furfural et se décomposent dans les conditions de pyrolyse selon la réaction schématique suivante :

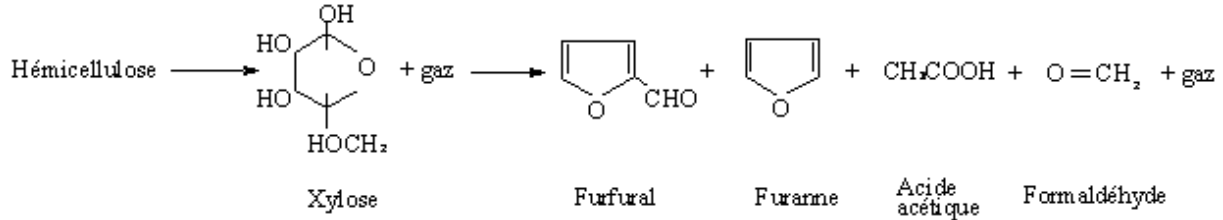


Figure 6 : étapes possibles de la décomposition d'une hémicellulose [30].

Les gaz se composent en grande partie de CO₂, d'H₂O et d'hydrocarbures saturés ou insaturés C_xH_y [30].

2.2.3. Pyrolyse de la lignine :

D'une manière générale, la pyrolyse de la lignine produit des composés aromatiques et des quantités importantes de charbon. Cependant lors de cette pyrolyse, on ne trouve pas de produits prédominants. Ceci reflète la complexité des macromolécules de lignine où un grand nombre de cycles aromatiques sont liés entre eux par des cycles furannes ou des liaisons éthers.

La première étape de la décomposition des lignines a lieu par rupture des liaisons éthers fragiles (C – O) en fragments aromatiques suivant la réaction schématique :

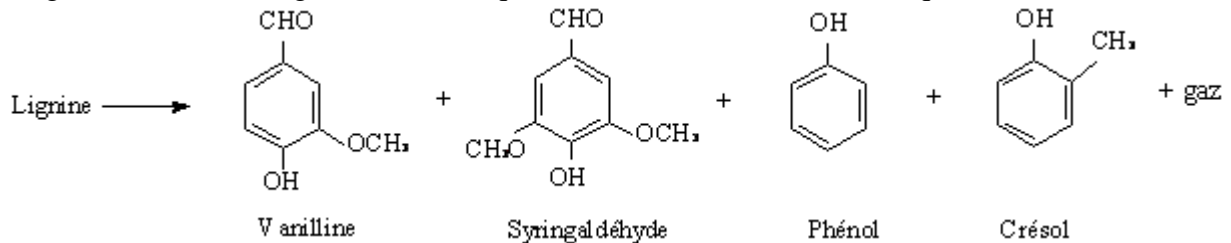


Figure 7 : étapes possibles de la pyrolyse d'une lignine.

Les gaz alors formés sont principalement le CO, le CO₂, l'H₂O, le H₂ et le méthanol (CH₃OH) [30].

Dans un second temps, les composés aromatiques se décomposent au fur et à mesure de l'élévation de la température en méthanol (CH₃OH) qui provient des groupements méthoxy – (OCH₃) de la lignine et de ses dérivés aromatiques.

A plus haute température (> 500°C), la lignine est en grande partie responsable de la formation de char (représentant 55 % de celle-ci).

2.2.4. Le bois :

Le bois, dans les conditions de pyrolyse, se comporte comme le mélange de ses trois constituants : cellulose, hémicellulose et lignine, dont la pyrolyse se répartit de la façon suivante [2, 31] :

- décomposition des hémicelluloses, entre 200 et 260°C,

- décomposition de la cellulose, entre 240 et 300°C,
- décomposition de la lignine, entre 280 et 500°C.

Toutefois, ces trois molécules étant liées entre elles, il apparaît dans la réalité que la décomposition est plus complexe. Un exemple d'analyse thermo-gravimétrique pour le bois de cotonnier (Cottonwood) sous atmosphère inerte est présenté ci-dessous (figure 8) [31] :

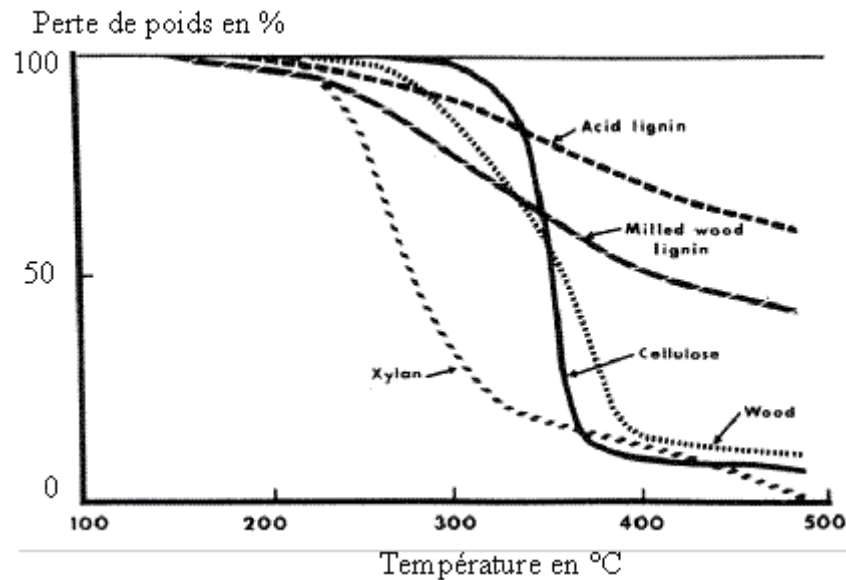


Figure 8 : exemple d'analyse thermo-gravimétrique sous azote d'un bois et de ses constituants.

Les études d'analyses thermo-gravimétriques décrivent la vitesse de perte de masse du bois et des composés le constituant en fonction de l'élévation de la température. On retrouve les trois zones de décomposition précédemment décrites. La pyrolyse des trois constituants est discontinue et peut être séparée en quatre étapes selon la température [32].

Températures en °C	T < 200	200 < T < 280	280 < T < 500	T > 500
Produits formés	H ₂ O	H ₂ O HCOOH CH ₃ COOH CO ₂	CH ₃ COOH HCOOH CH ₂ O CO CH ₄ H ₂ Goudrons	Charbon
Type de réaction	Endothermique	Endothermique	Exothermique	Exothermique

Tableau 2 : étapes de la décomposition du bois.

Les gaz provenant de la pyrolyse du bois sont donc majoritairement du CO, CO₂, CH₄ et H₂. Selon [33], à ces espèces intermédiaires, on peut ajouter les radicaux OH, C₂H₅, CH₃, HOO... Qui vont très rapidement réagir en zone gazeuse pour former des espèces stables. A partir du tableau 2, on constate qu'après que l'eau ait été éliminée, quatre classes de produits sont récupérées : les gaz (permanents), les produits condensables, les goudrons et le charbon. Les rendements en produits gazeux sont fonction des conditions de pyrolyse : température, vitesse de chauffage, temps de séjour des gaz et des particules, pression notamment. Lors de la

pyrolyse de biomasse à faibles températures, les produits gazeux émis sont majoritairement le CO et le CO₂ [34]. La faible présence d'hydrocarbures s'explique alors par l'absence des réactions secondaires sous une température de 500°C. Le rendement des produits volatils augmente avec la vitesse de chauffage. Ainsi, pour des flux thermiques plus élevés, le temps de séjour des goudrons à des températures intermédiaires est faible, ce qui exclut la repolymérisation et favorise le craquage à haute température.

Les résultats fournis par différents auteurs [35] sur les produits de pyrolyse du bois à haute température sont très proches les uns des autres. Ainsi, la pyrolyse flash de copeaux de sapin entraîne la formation des gaz suivants, en fonction de la température. Les résultats sont exprimés en pourcentage volumique dans le tableau 3.

Température en °C	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂
700	18,7	43,2	17,1	16,2	3,5	0,9	0,1
800	21,1	43,1	15,6	14,8	4,3	0,7	0,3
850	21,5	42,8	13,3	16,7	4,8	0,4	0,4
900	24,8	41,8	13,2	15,3	4,3	0,2	0,2
1000	37,0	42,8	7,6	11,7	0,7	/	/

Tableau 3 : composition des gaz exprimée en % du volume des fumées [35].

Lors de leurs travaux, Williams & Besler [30] détectent également à l'état de traces la présence de propane, de propène, de butane et de butène dans des conditions expérimentales similaires. Rudiger & al [36] détectent eux la présence de benzène. A des températures élevées, ces produits de pyrolyse réagissent et se décomposent pour former des hydrocarbures légers [37].

2.3. Bilan :

La décomposition du bois, sous atmosphère inerte, débute à partir de 200°C et semble totale pour une température supérieure à 500°C. Celle-ci s'accompagne de la production de gaz tels que les oxydes de carbone, majoritairement du CO, des hydrocarbures légers, principalement du CH₄, mais aussi des composés aromatiques, par l'intermédiaire de la cellulose et de la lignine. La dégradation de ces composés lourds étant lente, l'énergie à apporter au système devra alors être importante. Il est important de remarquer le caractère endothermique des réactions de pyrolyse du bois pour une température inférieure à 280°C, puis exothermique au delà de cette température.

3. La combustion du bois

La combustion du bois se déroule en plusieurs étapes que sont : le séchage, la décomposition thermique, la combustion puis l'oxydation du résidu carbonneux.

3.1. Séchage :

L'eau se présente sous deux formes au sein du bois : l'eau liée et l'eau libre [5]. Lorsque le bois est placé dans un four, l'énergie calorifique apportée provoque, à partir de 100°C, l'évaporation de l'eau contenue dans le combustible.

3.2. Décomposition et combustion :

Aux environs de 200°C et principalement à partir de 250°C, la phase de pyrolyse commence [38]. Elle provoque la décomposition de la matière organique et le dégagement de gaz. Au delà d'une température de 300 à 350°C lorsque le bois est anhydre, les gaz provenant de la décomposition s'enflamment et la combustion se poursuit jusqu'à la consommation de l'ensemble des matières volatiles. Le débit de dévolatilisation étant alors supérieur à la vitesse de diffusion de l'oxygène, celui-ci ne peut accéder à la surface du solide. La dévolatilisation représente 90% de la perte de masse du combustible et occupe 50% du temps total de combustion. Cette phase est contrôlée par la température. La flamme est alimentée par les produits de pyrolyse, mais la chaleur libérée par la combustion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène [39]. De manière parallèle, du char est formé, liée à la présence de composés hydrocarbonés incluant des composés cycliques, polycycliques et aromatiques.

3.3. Combustion lente du résidu charbonneux :

Le résidu charbonneux restant après la pyrolyse s'oxyde par des réactions hétérogènes. Cette phase est contrôlée par la vitesse de transport de l'oxygène vers la particule. Elle représente 10% de la perte de masse du combustible tandis qu'elle occupe 50% du temps de combustion [39]. Les cendres sont peu abondantes et forment peu de mâchefers. Le taux de production est alors dépendant de la fusibilité des cendres.

4. Les modèles de décomposition thermique du bois

Dans la littérature, il existe différentes typologies de modèles de décomposition thermique du bois :

- Les modèles à une étape et une réaction (modèles globaux) [4, 17, 40-43].
- Les modèles à une étape et plusieurs réactions tenant compte de la répartition des divers composés formés [44-45].
- Les modèles à deux étapes ou plus, ou modèles semi-globaux incluant les réactions primaires et secondaires de décomposition [46].

4.1. Les modèles globaux :

Ces modèles proposent une cinétique de décomposition thermique du bois ou de la cellulose très simple. La réaction globale couramment utilisée se présente sous la forme de l'équation 2 [4].



Où la vitesse de réaction (w) est régie par une loi d'Arrhenius du type $w \sim A \exp(-E/RT)$ avec A le facteur pré-exponentiel, E l'énergie d'activation de la réaction, T la température et R la constante universelle des gaz parfaits. Cette équation englobe les réactions primaires de décomposition et les réactions secondaires des produits générés (à partir des produits primaires) par :

- La pyrolyse primaire.
- Les composés volatils et le char provenant des réactions des produits primaires.

Une autre approche utilisée est la suivante, dans laquelle apparaît la formation de goudron [43].



Les paramètres cinétiques utilisés pour décrire la vitesse des réactions selon la loi d'Arrhenius varient selon les auteurs, comme présenté au sein du tableau 4 ci-dessous.

Références	Type de combustible	T (°C)	Energie d'activation E (kJ.mol ⁻¹)	Facteur pré-exponentiel A (s ⁻¹)
Kanury [27]	α-cellulose	277-727	79,4	1,7×10 ⁴
Raissi & al.[47]	cellulose	327-577	100,5	1,2×10 ⁶
Barooah & al.[48]	cellulose	177-427	71,0	6,79×10 ³
Barooah & al.[48]	cellulose	247-997	139,6	6,79×10 ⁹
Lewellen [49]	cellulose	247-997	166,4	3,9×10 ¹¹
Min [50]	lignine	247-997	141,3	1,2×10 ⁸
Min [50]	hémicellulose	247-997	123,7	1,45×10 ⁹
Nolan [51]	bois	50-450	125,4	1,0×10 ⁸

Tableau 4 : différentes constantes cinétiques utilisées au sein des modèles globaux selon les auteurs.

4.2. Les modèles à une étape et plusieurs réactions :

Les principaux travaux menés au sein de cette approche, que cela soit sur de petites particules de bois [44-45], de cellulose [19, 52-53] ou de lignine [45] ont eu pour but l'étude de l'influence de la température et de la vitesse de chauffage sur la cinétique de décomposition. Sont alors déterminées les proportions de gaz, de charbon et de produits volatils émises ainsi que la composition des composés volatils. Pour les vitesses de chauffage les plus élevées, ces divers auteurs montrent que la décomposition et la conversion du bois, de la cellulose et de la lignine s'observent à des températures différentes.

Ces modèles à une étape et plusieurs réactions reposent sur l'observation :

- Des réactions « primaires » qui conduisent à la formation de gaz, de goudron et de char.
- De réactions « secondaires », à partir du goudron et du char et qui conduisent à la formation de nouveaux produits volatils et de char.

Toutefois pour des raisons de simplicité, ces deux réactions sont regroupées dans une réaction globale à 1 étape, de la forme :



La cinétique de la réaction k_i s'écrit sous la forme :

$$\frac{dv_i}{dt} = A_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot (v_i^* - v_i) \quad \text{Eq (5)}$$

Avec : v_i = fraction du produit i et v_i^* = fraction du composant i , à haute température.

Les taux de gaz et de goudron produits par la réaction initiale évoluent de manière similaire en fonction de la vitesse de chauffage, mais la production de goudron est plus importante avec l'augmentation de la température. Inversement, à partir de 530°C environ, la production de goudron diminue jusqu'à atteindre une teneur constante. Cette diminution s'explique par la

mise en place des réactions secondaires, pour des températures comprises entre 530 et 580°C, notamment les réactions de crackage du goudron en espèces volatiles. Les gaz sont majoritairement composés de monoxyde et de dioxyde de carbone, de méthane, d'éthylène et d'aldéhydes [45, 52-53].

Un exemple de cette approche est présenté lors des travaux de Scott & al [19] et de Piskorz & al [54] modifiant les mécanismes de Bradbury & al [55] et de Shafizadeh [56-57].

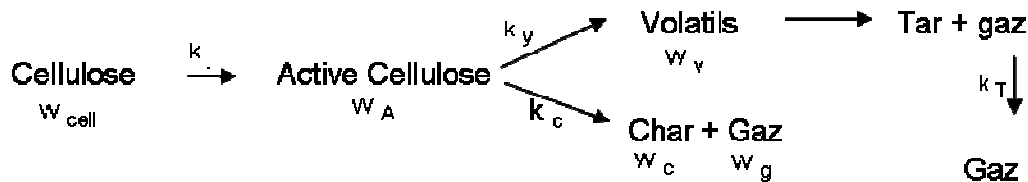


Figure 9 : modèle étudié par Scott [19] et Piskorz [54].

Les auteurs associent à ce modèle les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} \frac{-d(W_{cell})}{dt} &= k_j \cdot W_{cell} \\ \frac{d(W_A)}{dt} &= k_j \cdot W_{cell} - (k_v + k_c) \cdot W_A \\ \frac{d(W_c)}{dt} &= 0,35k_c \cdot W_A \\ k_j &= 1,7 \times 10^{21} \exp\left(\frac{58}{RT}\right) \text{ min}^{-1} \\ k_v &= 1,9 \times 10^{16} \exp\left(\frac{47,3}{RT}\right) \text{ min}^{-1} \\ k_c &= 7,9 \times 10^{16} \exp\left(\frac{36}{RT}\right) \text{ min}^{-1} \\ k_T &= 3,4 \times 10^8 \exp\left(\frac{25}{RT}\right) \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Figure 10 : paramètres cinétiques des modèles de Scott [19] et Piskorz [54].

4.3. Les modèles à deux étapes ou plus (semi-globaux) :

4.3.1. Décomposition de la cellulose :

Les travaux conduits ont pour enjeu de caractériser le mécanisme réactionnel de décomposition du bois, en tenant compte des étapes primaires et quelques fois secondaires et d'estimer les paramètres cinétiques de chacune des étapes [25, 46, 58-59]. Ainsi, pour Shafizadeh [25], le bois se décompose en 2 principales étapes : une caractéristique des réactions de décomposition du solide vierge et une avec les réactions secondaires des produits alors formés.

Pour d'autres auteurs comme Di Blasi et Branca [58] et Branca & al. [59], le mécanisme de décomposition contient trois étapes, avec la prise en compte de la compétitivité qui existe

entre la formation des composés dans la phase gazeuse et dans la phase solide. Toutefois, au sein de ces approches, les paramètres cinétiques sont estimés pour chaque réaction :

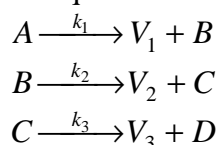


Figure 11 : modèle étudié par Di Blasi et Branca & al. [85-59].

Un exemple de mécanisme est donné par Kilzer [46]. La décomposition thermique de la cellulose débute vers 220°C, de manière endothermique pour conduire à la formation d'anhydre-cellulose et de lévoglucosane qui est le composant majeur du goudron. L'anhydre-cellulose se consume alors de manière exothermique pour former du char et du gaz.

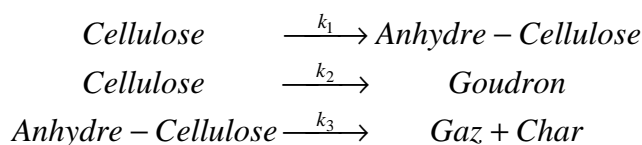


Figure 12 : modèle étudié par Kilzer [46].

Antal [60] a révisé le mécanisme proposé par Shafizadeh [56], en ajoutant une réaction supplémentaire :

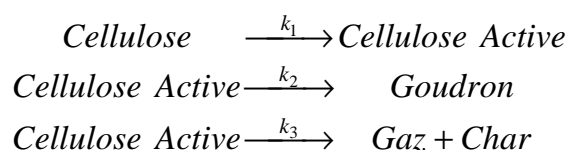


Figure 13 : modèle étudié par Antal pour la cellulose [60].

La première réaction est caractéristique de la dépolymérisation ($E_1 = 242,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $A_1 = 2,8.10^{19} \text{ s}^{-1}$), la deuxième et la troisième quant à elles sont caractéristiques de la décomposition de la cellulose active ($E_2 = 196,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $A_2 = 3,8.10^{10} \text{ s}^{-1}$, $E_3 = 150,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $A_3 = 1,3.10^{10} \text{ s}^{-1}$) pour donner du goudron, du gaz et du char.

Un autre mécanisme est également proposé par Agrawal [18] à partir des résultats des mesures de perte de masse de Lipska & Parker [61] :

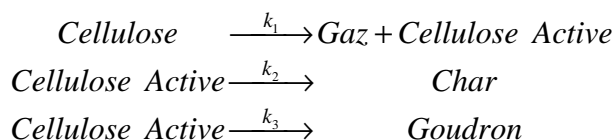


Figure 14 : modèle étudié par Agrawal [18].

L'énergie d'activation de chacune des réactions de ce modèle a pour valeur $E_1 = 191 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_2 = 211 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_3 = 171 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivement.

A partir de ce mécanisme, les auteurs [17] ont déterminé les constantes cinétiques de chaque réaction et ont comparé les résultats du modèle aux résultats expérimentaux. Toutefois les résultats obtenus n'étant pas présentés, nous ne pouvons conclure sur la pertinence de leurs travaux. Ils ont également effectué des comparaisons entre deux cas reposant sur les hypothèses suivantes :

Cas 1, la formation de char et de gaz est liée :

$$\frac{Y_{C_{\infty}}}{Y_{C_{\infty}} + Y_{G_{\infty}}} = 0,35 \quad \text{Eq (6)}$$

Cas 2, la formation de char et de gaz n'est pas liée :

$$\frac{Y_{C_{\infty}}}{Y_{C_{\infty}} + Y_{G_{\infty}}} = f(T) \quad \text{Eq (7)}$$

Avec $f(T)$ se déterminant par observation expérimentale et Y la fraction massique de chaque composant.

Une approche différente de la précédente (troisième approche) est celle développée par Piskorz & al. [62] concernant le développement d'un mécanisme de pyrolyse de la cellulose confirmé et complété par plusieurs études récentes, citées dans [63] et qui contribuent au calcul des paramètres cinétiques de chaque réaction. Le mécanisme de Piskorz & al. [62] est présenté sur la figure 19 ci-dessous :

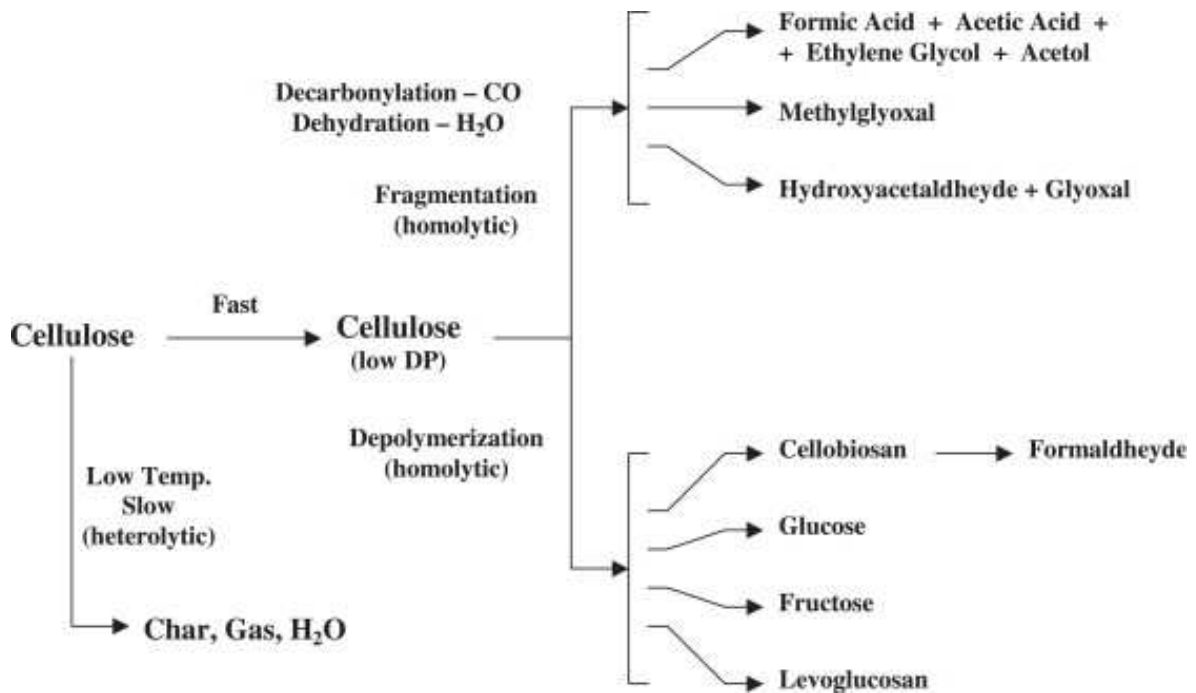
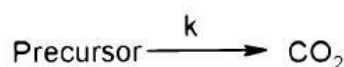


Figure 15 : mécanisme réactionnel proposé par Piskorz & al. [62].

Banyasz & al. [63-64] déterminent les courbes d'émission du formaldéhyde, de l'hydroxyacétaldéhyde, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone pendant la pyrolyse rapide de la cellulose, pour une température comprise entre 400 et 800°C. Ils déterminent l'évolution de ces gaz par une analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ainsi que l'évolution de la masse de solide (cellulose). Les réactions alors considérées sont les suivantes :



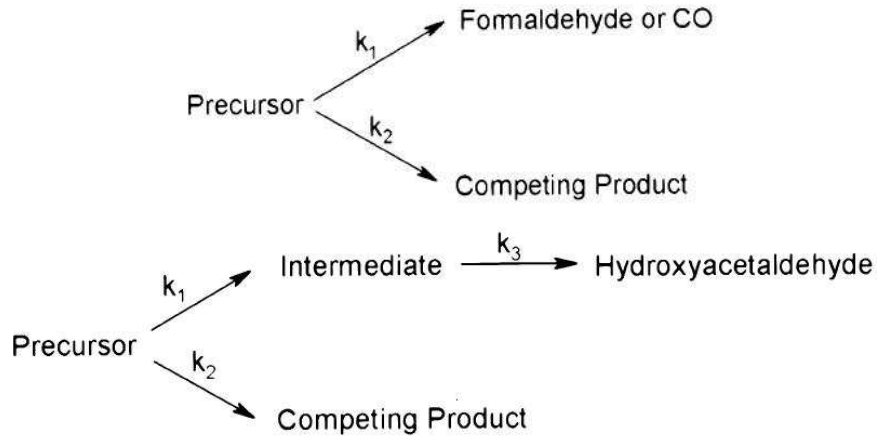


Figure 16 : réactions de décomposition de la cellulose proposées par Banyasz & al. [63-64].

A partir de ce résultat, Banyasz & al. proposent un mécanisme différent mais proche de celui défini par Bradbury & al. [55] :

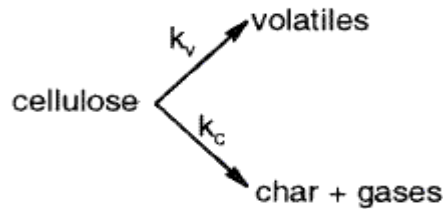


Figure 17a : modèle proposé par Bradbury & al. pour la cellulose [55]

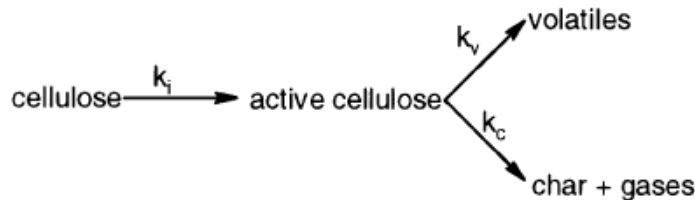


Figure 17b : modèle proposé par Banyasz & al. pour la cellulose [63-64].

Pour Bradbury & al. [55], il n'y a pas de perte de masse liée au changement de la cellulose en cellulose active (par dépolymérisation). La perte de masse commence lors des deux réactions suivantes. Lorsque la température est très élevée, le produit formé est du Goudron (goudron) volatil qui contient du levoglucosane. Par contre, pour les basses températures, les produits formés sont du char et des gaz tels que H₂O et CO₂. Banyasz & al. [63] considèrent que l'étape d'activation est négligeable en cas de température > 300°C et ils supposent que 65% de la masse de char produite est ensuite perdue par transformation en gaz.

Banyasz et al. [63] calculent les constantes cinétiques de chaque réaction par mesure de la perte de masse en conditions isothermes :

$$k_v = 3,2 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{47300}{RT}\right) s^{-1}, k_c = 1,3 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{36600}{RT}\right) s^{-1} \quad \text{Eq(8)}$$

Avec les énergies d'activation exprimées en cal.mol⁻¹.

A partir des suppositions de Bradbury & al. [55] et du mécanisme de Shafizadeh et Chin [65], la loi de perte de masse en condition non-isotherme est présentée par l'équation suivante.

$$\text{Weight} = 100[\exp(-\int (k_v(t) + k_c(t))dt) + 0,35 \int k_c(t) \exp(-\int (k_v(t) + k_c(t))dt)] \quad \text{Eq (9)}$$

Banyasz & al. [64] proposent dans un nouveau travail une évolution de ce précédent mécanisme de pyrolyse de la cellulose. Ils trouvent des constantes cinétiques avec les mêmes valeurs que celles de Bradbury & al. [55], mais pour un autre mécanisme. La figure suivante présente le nouveau mécanisme proposé par Banyasz & al. [64] :

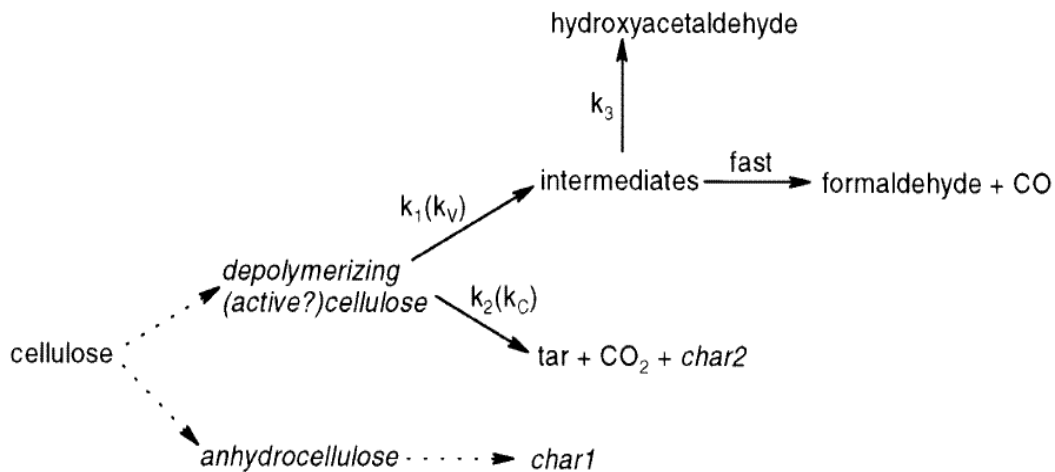


Figure 18 : nouveau mécanisme de dégradation de la cellulose proposé par Banyasz & al. [64].

$$k_v = 3,2 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{47300}{RT}\right) s^{-1}, k_c = 1,3 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{36600}{RT}\right) s^{-1} \quad \text{Eq (10)}$$

$$k_a = 8,8 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{39000}{RT}\right) s^{-1}$$

Avec $k_v = k_1$ et $k_c = k_2$

4.3.2. Décomposition de la lignine :

Dans le cas de la lignine, Antal [60] propose un mécanisme à trois étapes :

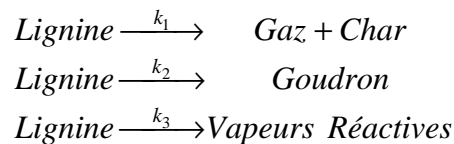


Figure 19 : modèle étudié par Antal pour la lignine [60].

A basse température, la première réaction représente essentiellement la déshydratation. À température plus élevée ($T > 500^\circ\text{C}$), la lignine se dégrade en monomères principalement par la deuxième réaction. Lorsque la vitesse de chauffage est très élevée, la réaction de fragmentation (troisième réaction) est favorisée. Cette réaction ne conduit pas à la formation de char, lequel est formé dans un second temps par la condensation de vapeurs réactives.

4.3.3. Décomposition de l'hémicellulose :

La décomposition thermique de l'hémicellulose n'a que très peu été étudiée dans la littérature. De manière générale, le mécanisme est similaire à celui de la cellulose mais le principal produit formé est le furane qui remplace le lévoglucosane [66]. Toutefois, peu d'études expérimentales confirment jusqu'à présent cette hypothèse.

4.3.4. Décomposition du bois :

Deux principales approches sont proposées pour modéliser la décomposition thermique de combustibles solides multi-matériaux tels que le bois :

- La première approche considère le combustible comme un matériau homogène qui subit la décomposition thermique selon des schémas cinétiques semi-globaux.
- La seconde considère que le bois se compose de trois composés (cellulose, hémicellulose, lignine) et chacun est présent en quantité différente.

Shafizadeh & Chin [65] présentent le modèle suivant selon la première approche, considérant le bois comme un composé homogène :

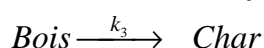
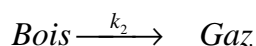
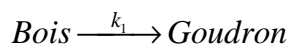


Figure 20 : modèle étudié par Shafizadeh & Chin [65].

Avec $E_1 = 88,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $A_1 = 1,43 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $E_2 = 112,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $A_2 = 4,1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $E_3 = 106,56 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $A_3 = 7,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

La vérification expérimentale et la détermination des paramètres cinétiques de ce modèle demandent une mesure simultanée du goudron, du char, des gaz et de la vitesse de perte de masse en fonction du temps. Thurner & al. [67] mesurent les teneurs en goudron, en gaz ainsi que le poids du résidu pour des températures comprises entre 300 et 400°C. L'estimation des paramètres cinétiques prend alors en compte les réactions secondaires.

Suite à l'interaction entre les produits des premières étapes du schéma précédent, Koufopoulos & al. [68] ont proposé d'ajouter deux réactions au modèle de Shafizadeh & Chin [65] :

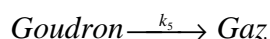
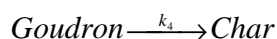


Figure 20 : réactions supplémentaires ajoutées par Koufopoulos & al. [68].

Borison & al. [69] observent que la conversion du goudron dépend de la température. Par exemple, pour un temps de séjour d'une seconde, ils trouvent que le taux de conversion est de 30% à 600°C et de 88% à 750°C. Les gaz qui sont produits par le crackage du goudron se composent majoritairement de monoxyde de carbone et en plus faible quantité, de dioxyde de carbone, d'éthylène, d'acétylène, d'éthane et d'hydrogène.

De manière similaire, Antal [70] modélise l'influence de la température et du temps de séjour sur les gaz formés à partir de la cellulose et des produits de dégradation de la lignine. Il intègre les réactions supplémentaires suivantes aux mécanismes des figures 16 et 17 :

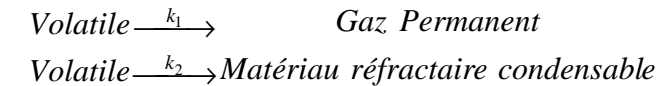


Figure 21 : réactions supplémentaires d'Antal [70].

La première réaction produit des gaz permanents à partir des espèces volatiles les plus légères. Les produits de la seconde réaction peuvent être du Goudron ou des composés organiques solubles dans l'eau.

4.4. Analyses Thermogravimétriques (ATG) et modèles cinétiques :

Branca & al. [58-59] effectuent une synthèse de plusieurs études relatives à la pyrolyse du bois en conditions isothermes. Celle-ci est récapitulée dans le tableau 5 :

Auteurs	Type de bois (taille μm) Masse mg	Système expérimental	T ($^{\circ}\text{C}$)	Mécanisme réactionnel	Valeurs des constantes E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), A (s^{-1})
Thumer & Mann (1981)	Chêne 650 μm	Four tubulaire	300-400	$\frac{dy}{dt} = -kY$	$K = 2,47 \cdot 10^6 \exp(-106,5/RT)$
Wagenaar & al. (1994)	Pin 100-125 μm	TGA	280-400	$\frac{dy}{dt} = -kY$	$K = 1,4 \cdot 10^{10} \exp(-150/RT)$
Reina & al (1998)	Déchet de forêt <1000 μm 25 mg	TGA	225-325	$\frac{dy}{dt} = -k_v(Y - Y_{c\infty})$ $Y_{c\infty} = 0.25$	$K_v = 7,68 \cdot 10^7 \exp(-124,87/RT)$
Reina & al (1998)	Déchet de forêt <1000 μm 25 mg	TGA	700-900	$\frac{dy}{dt} = -k_v(Y - Y_{c\infty})$ $Y_{c\infty} \leq 0.15$	$K_v = 6,33 \cdot 10^2 \exp(-91,53/RT)$

Tableau 5 : synthèse des études sur la pyrolyse du bois, Branca & al. [58-59].

Dans ces approches, la courbe de perte de masse du bois (obtenue par DTG et présentée figure 22) est divisée en 3 étapes principales pour [71] :

1. Décomposition de l'hémicellulose entre 225–325 $^{\circ}\text{C}$.
2. Décomposition de la cellulose entre 325–375 $^{\circ}\text{C}$.
3. Décomposition de la lignine entre 250–500 $^{\circ}\text{C}$.

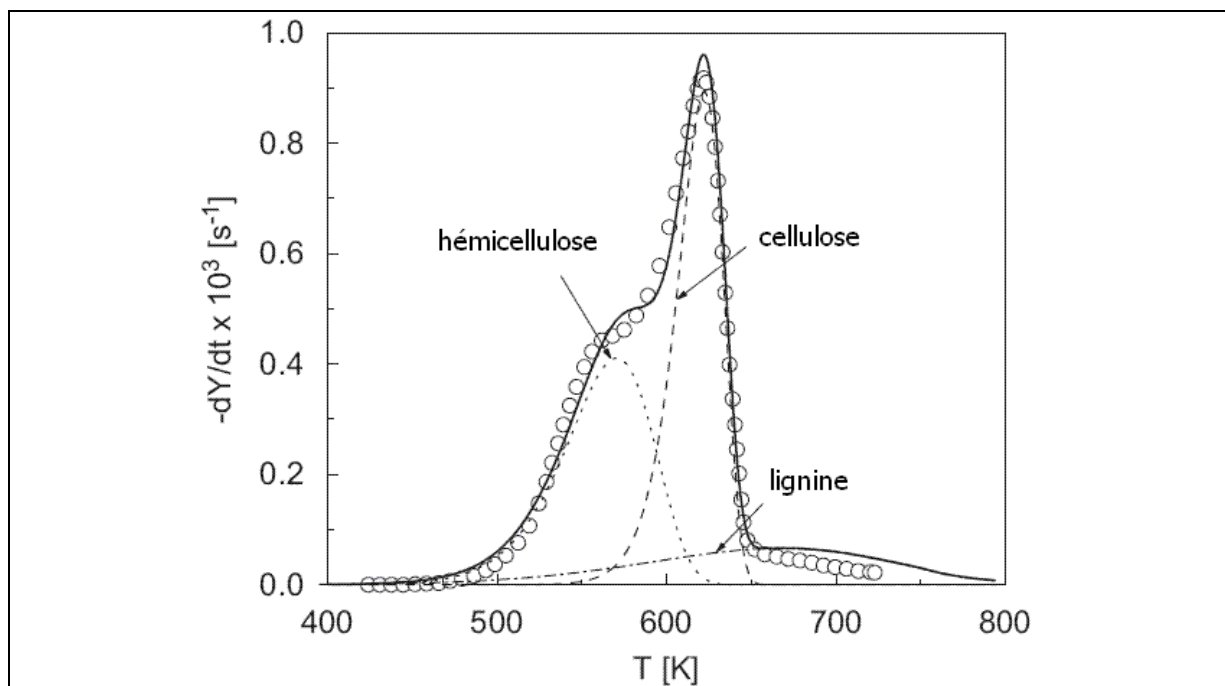


Figure 22 : analyse DTG du bois, identification de la décomposition des différents constituants, Gronli & al. [71].

Branca & al. [72] effectuent alors la comparaison entre plusieurs mécanismes réactionnels de la littérature, à une, deux et trois étapes, qui sont présentés ci dessous. Les courbes thermogravimétriques sont utilisées dans l'étude de Branca & al. [72] selon deux aspects :

1. L'évaluation de l'effet de la vitesse de chauffage sur la dévolatilisation.
2. L'analyse cinétique de plusieurs mécanismes réactionnels.

Les auteurs [72] indiquent que la dépendance qualitative entre les courbes de perte de masse lors de la pyrolyse du bois et celle de la température de réaction a déjà été longuement discutée dans la littérature [71, 73-74]. Afin de quantifier les effets de la vitesse de chauffage sur le processus de décomposition, les paramètres introduits par Gronli & al. [71] ont été évalués et présentés dans les tableaux 6 (a et b). Ces paramètres sont liés à des températures caractéristiques correspondant à des zones différentes sur les courbes de perte de masse. Ces températures correspondent à la fraction de la masse et au taux de volatilisation.

Vitesse chauffage H (°C. min ⁻¹)	Type de traitement	Températures en °C						
		T _i	T _o	T _s	T _p	T _{off}	T _s - T _p	T _{off} - T _p
5	aucun	250	239	299	346	373	64	27
20	aucun	265	261	316	366	393	55	27
80	aucun	275	273	328	395	415	54	20
3	Lavage par l'eau	249	238	288	350	369	48	19
41	Lavage par l'eau	266	292	333	397	397	41	24
108	Lavage par l'eau	289	301	355	416	416	54	24

(a) (température)

H (°C. min ⁻¹)	Type de traitement	Y _s	Y _p	Y _{off}	Y _∞	Y _{off} -Y _∞	-(dt/dt) _i × 10 ³ s ⁻¹	-(dt/dt) _p × 10 ³ s ⁻¹
5	aucun	0,83	0,48	0,32	0,24	0,08	0,37	0,91
20	aucun	0,84	0,50	0,29	0,22	0,07	1,21	3,48
80	aucun	0,86	0,42	0,28	0,23	0,05	5,00	12,7
3	Lavage par l'eau	0,86	0,48	0,28	0,23	0,05	0,19	0,62
41	Lavage par l'eau	0,81	0,42	0,27	0,24	0,03	2,94	7,00
108	Lavage par l'eau	0,75	0,39	0,22	0,19	0,03	8,00	17,1

(b)(fraction)

Tableau 6 (a, b) : évolution des paramètres de décomposition du bois en fonction de la vitesse de chauffage.

Avec :

T_i : température de décomposition initiale, correspondant à une fraction de solide = 0,975. (L'auteur ne considère que l'hémicellulose à partir de cette température).

T_o : température de début de décomposition de l'hémicellulose. Cette température est définie par la pente de la courbe du taux de dévolatilisation correspondant au maximum local de d^2Y/d^2t .

T_s : température correspondant à la température du pic de perte de masse de l'hémicellulose et Y_s fraction massique correspondante.

T_p : température correspondant à la température quand la valeur maximum du taux de la dévolatilisation est atteinte et Y_p fraction massique correspondante.

T_{off} : température correspondant à la fin de décomposition de la lignine et Y_{off} fraction massique correspondante.

$Y_{c\infty}$: fraction massique de char à une température égale à 477°C.

La figure 23 présente l'évolution des courbes DTG d'un bois non traité pour des vitesses de chauffage de 5°C.min⁻¹ et de 80°C.min⁻¹ [75]. Lorsque la vitesse de chauffage augmente, les températures caractéristiques deviennent plus élevées (en particulier T_p [72]). Le déplacement de la courbe de DTG à des températures plus élevées est ainsi clairement démontré. Par exemple, pour le bois non traité et pour des vitesses de chauffe de 5 et de 80°C.min⁻¹ (rapportées sur la Fig. 23.), le déplacement maximum observé pour T_p est de 49°C et le déplacement minimum pour T_s est de 20°C. Par conséquent, la zone de réaction est élargie ($T_{off}-T_o$ varie de 134 à 142°C). En outre, la séparation entre la décomposition de l'hémicellulose et de la lignine devient difficile à identifier, de sorte que leur chevauchement est renforcé.

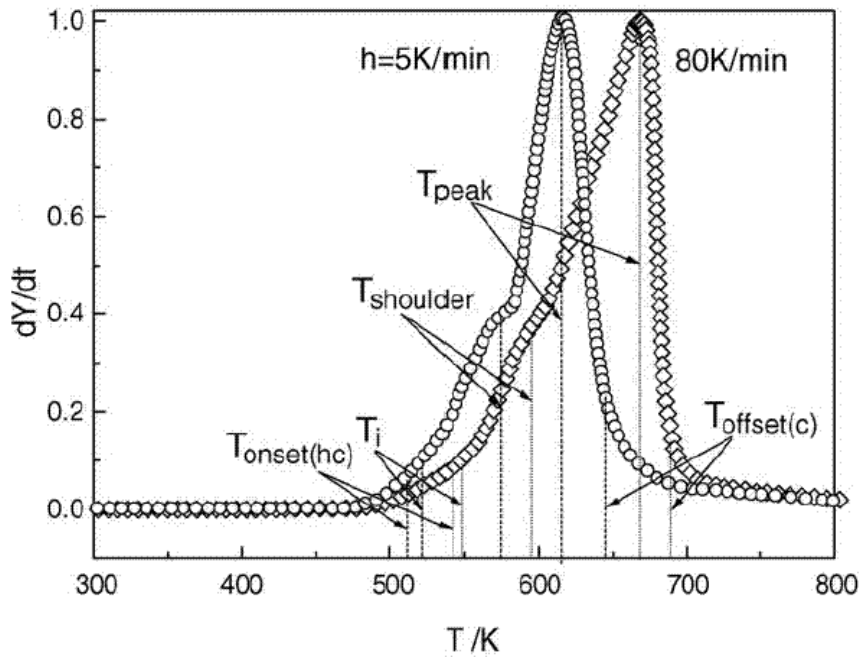


Figure 23 : analyses DTG du bois pour des vitesses de chauffe de 5 et de 80°C.min⁻¹, Koufopoulos & al [75].

Branca & al [72] étudient un mécanisme à trois étapes (décomposition de chaque composant du bois que sont l'hémicellulose, la cellulose et la lignine) pour deux types d'échantillon de bois : un non traité et un deuxième lavé à l'eau. Ils vérifient les valeurs de paramètres définies dans le tableau 6 par Gronli & al. [71] et ils modifient les valeurs pour améliorer les résultats (Figure 24). Ces paramètres sont répertoriés dans le tableau suivant :

Vitesse de Chauffage (°C.min ⁻¹)	Coefficients stoechiométriques de chaque réaction			Ecart entre les MLR exp. et num. (%)
	v ₁	v ₂	v ₃	
Untreated wood				
5	0,18	0,46	0,12	3,20
20	0,18	0,48	0,12	4,31
80	0,20	0,49	0,08	6,61
Water-washed wood				
3	0,20	0,48	0,09	8,74
41	0,20	0,47	0,08	5,83
108	0,24	0,47	0,10	7,41
$E_1 = 147 \text{kJ.mol}^{-1} - A_1 = 2,53 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ $E_2 = 193 \text{kJ.mol}^{-1} - A_2 = 1,38 \times 10^{11} \text{s}^{-1} (5,50 \times 10^{13} \text{s}^{-1} \text{ pour water - washed})$ $E_3 = 181 \text{kJ.mol}^{-1} - A_3 = 2,02 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$				

Tableau 7 : paramètres utilisés au sein du modèle A par Branca & al. [72].

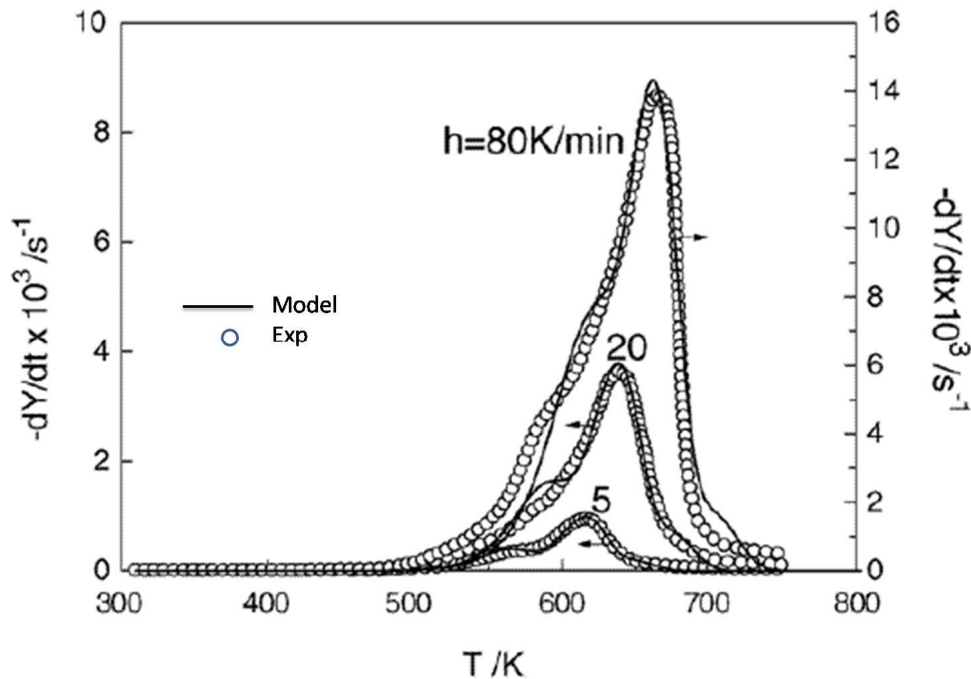


Figure 24 : comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales pour le bois, modèle à trois étapes, Branca & al. [58-59, 72].

Antal & al. [76] montrent dans leurs analyses de la pyrolyse de la cellulose que la valeur du facteur pré-exponentiel A augmente d'un facteur 2 à 4 avec la vitesse de chauffage et donc ne peut pas être considérée comme une propriété intrinsèque et constante, indépendante des conditions de décomposition. Ils expliquent ce fait par les erreurs de mesure de la température de l'échantillon en conditions dynamiques. 2 modèles sont alors proposés par ces auteurs :

- Un premier modèle avec un facteur pré-exponentiel A qui évolue en fonction de la vitesse de chauffage, mais une énergie d'activation constante. Ce modèle est validé par comparaison avec les travaux expérimentaux de Koufopoulos & al. [75] pour le bois non traité et ceux de Volker [77] pour le bois humide.
- Un second modèle qui tient compte de l'évolution de la valeur du facteur pré-exponentiel en fonction de l'augmentation de la vitesse de chauffage. La valeur de l'énergie d'activation évolue également en fonction des conditions opératoires, notamment de la vitesse de chauffage.

La comparaison entre ces deux modèles à deux vitesses de chauffage différentes montre que ceux-ci présentent des évolutions similaires de la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose mais différent pour la lignine. Les conclusions que l'on peut tirer de ce travail sont :

- Que l'on peut utiliser le même mécanisme de dévolatilisation du bois, par contre les paramètres cinétiques et la composition chimique des gaz volatils sont différents en fonction des conditions de chauffage de la cellulose.
- Que la prédiction quantitative du second modèle peut être séparée en 2 cas selon que la vitesse de chauffage est rapide ou lente.
- Que le premier modèle n'est acceptable qu'en cas de faible vitesse de chauffage.

Un autre cas étudié par Branca & al. [58-59, 72] est celui d'un mécanisme à deux étapes, dont les résultats sont présentés ci-après sur la figure 25 et les paramètres obtenus résumés dans le tableau 8.

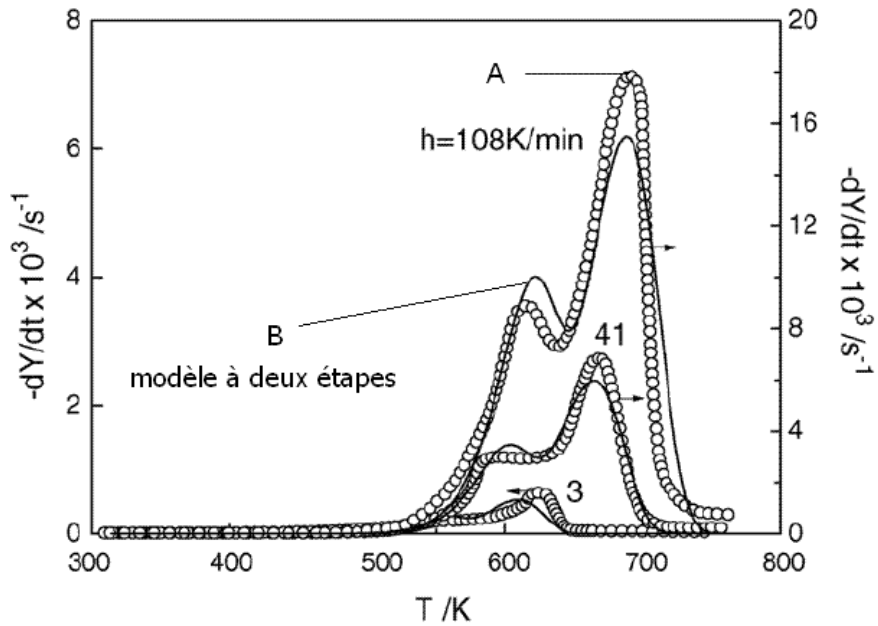


Figure 25 : comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales pour le bois, modèle à deux étapes, Branca & al. [58-59, 72].

Avec sur la figure 25, A : résultats expérimentaux provenant de [77]

B : résultats des simulations

Les paramètres cinétiques retenus lors de cette étude sont les suivants avec, ν le coefficient stœchiométrique.

Vitesse de chauffage en $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	3	41	108
ν_1	0,20	0,20	0,24
E_1 ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	146,7		
A_1 (s^{-1})	$2,57 \times 10^{11}$		
ν_2	0,57	0,55	0,57
E_2 ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	148,6		
A_2 (s^{-1})	$2,24 \times 10^{10}$		

Tableau 8 : paramètres obtenus par Branca & al. [58-59, 72].

En dernier lieu, nous présentons les résultats obtenus par ces mêmes auteurs, mais cette fois pour un mécanisme à une étape et deux modèles numériques différents (a et b) pour des vitesses de chauffage de 5, 20 et $80^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. L'enjeu de ce travail est l'incorporation des effets de la vitesse de chauffage sur la cinétique globale de dévolatilisation du bois.

La figure 26 présente les résultats de ce travail [72] en comparaison avec les résultats expérimentaux (c). Les courbes de pertes de la masse obtenues sont présentées sur la Fig. 26.

On constate que les 2 modèles représentent mal les courbes expérimentales, avec de forts écarts, qui augmentent avec la vitesse de chauffage, et sur l'intensité de perte de masse et sur les températures caractéristiques.

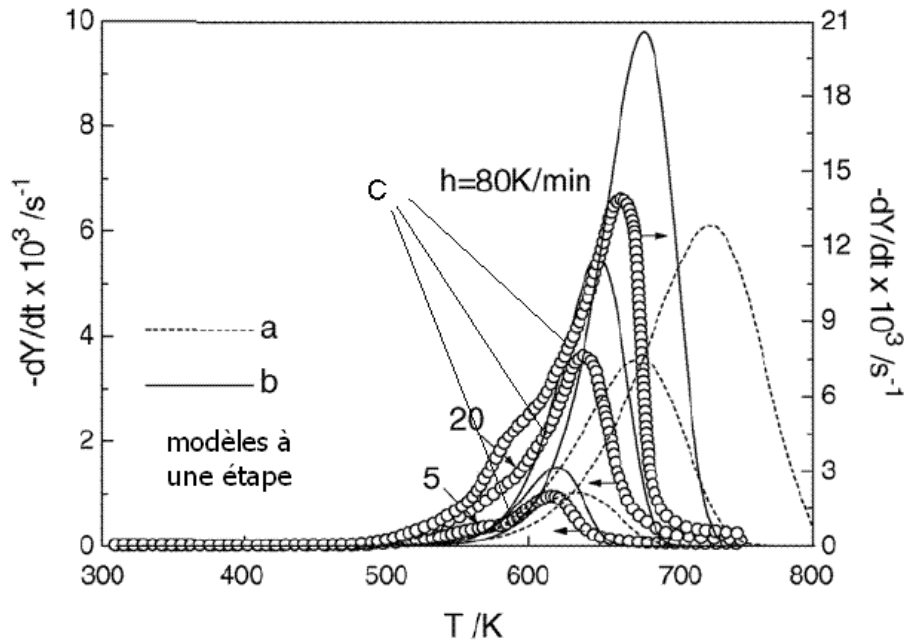


Figure 26 : comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales pour le bois, deux modèles à une étape, Branca & al. [72]

Avec

a : modèle de simulation à une étape avec $E = 102,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 7,71 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$

b : modèle de simulation à une étape avec $E = 148,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 1,45 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ [72]

c : résultats expérimentaux provenant de [75].

v : coefficient stœchiométrique, paramètres définis au sein du tableau 7.

Les paramètres cinétiques (coefficients stœchiométriques) utilisés sont présentés dans le tableau 9 ci-dessous, ainsi que le pourcentage de déviation entre les résultats numériques et expérimentaux. Avec *v* : coefficient stœchiométrique et $E_1 = 146,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $A_1 = 2,57 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$; $E_2 = 148,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $A_2 = 1,45 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Vitesse de chauffage en $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	v_1	v_2	Ecart entre les MLR exp. et num. (%)
5	0,18	0,58	11,40
20	0,18	0,58	6,39
80	0,20	0,58	19,32

Tableau 9 : paramètres obtenus par Branca & al [72] pour les 2 modèles à deux étapes.

Dans le cas d'un mécanisme à 2 étapes (deux réactions parallèles), les erreurs générées par la simulation sont plus importantes que dans le cas d'un mécanisme à 3 étapes, malgré une assez bonne précision observée.

4.5. Synthèse :

L'étude bibliographique montre que plusieurs approches différentes sont utilisées selon les auteurs pour décrire la décomposition thermique du bois, notamment à partir d'essais en analyseurs thermogravimétriques. En effet, pour certains auteurs, la décomposition thermique

du bois est la somme de la décomposition de chacun de ses composants, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. D'autres reproduisent la courbe de perte de masse ou de vitesse de perte de masse à partir de mécanismes réactionnels globaux à 1, 2 ou 3 étapes selon les auteurs.

Les paramètres cinétiques associés à chaque étape donc à chaque réaction dépendent fortement des auteurs. Ils sont associés aux vitesses de chauffage des particules selon deux approches :

- La première considère que l'énergie d'activation de chaque réaction est constante quelle que soit la vitesse de chauffage, mais pas le facteur pré-exponentiel.
- La seconde consiste à déterminer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de chaque réaction en fonction de l'évolution de la vitesse de chauffage.

En dernier lieu, la comparaison des résultats numériques et expérimentaux d'un modèle à 2 étapes et d'un modèle à 3 étapes, montre que ce dernier est plus approprié.

5. Description de l'inflammation

Lorsqu'un solide, initialement à température ambiante, est exposé à une source de chaleur, sa température augmente. La valeur maximale de la température se trouve à la surface, puis elle varie en fonction du temps au sein de l'épaisseur du solide.

L'évolution de la température se décrit par résolution de l'équation de l'énergie entre les deux faces du solide (cas monodimensionnel) où $x = 0$ est la surface exposée et $x = L$ l'épaisseur. La figure 27 ci-dessous illustre cette problématique [78].

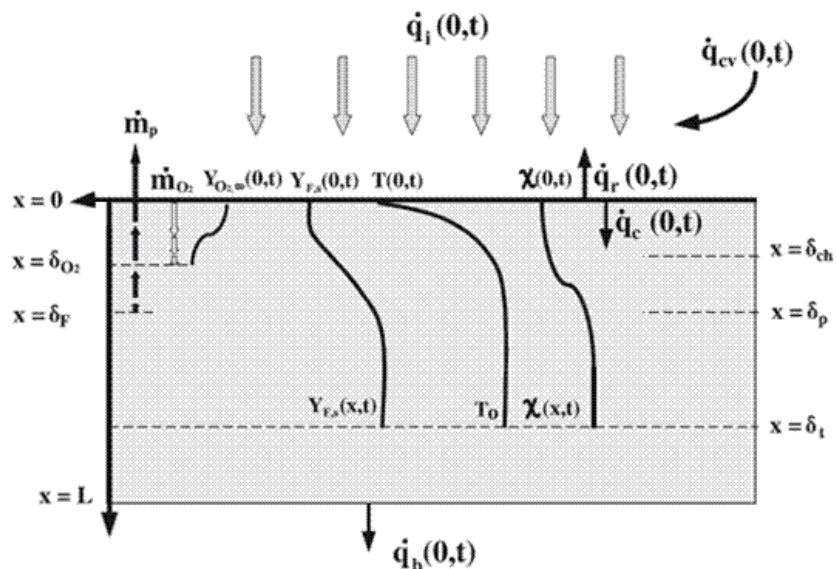


Figure 27 : Représentation schématique 1D de la dégradation d'un solide, Torero [78].

Torero [78] montre que le temps nécessaire pour l'inflammation est décrit par l'expression suivante :

$$t_{ig} = t_p + t_m + t_i \quad \text{Eq (11)}$$

Avec t_{ig} délai d'inflammation, t_i temps d'induction, t_m temps pour que la quantité de gaz dévolatilisée du solide atteigne la concentration nécessaire pour l'inflammation, t_p temps lié au chauffage et à la pyrolyse du solide.

En condition de cinétique chimique rapide, on peut considérer que t_m est petit, donc que $t_{ig} = t_p$, et les températures correspondantes $T_{ig} = T_p$. Cette hypothèse est illustrée par la figure 28 ci-dessous [78].

Fernandez Pello [79] a présenté deux types de mécanismes d'inflammation : l'auto-inflammation et l'inflammation pilotée.

Dans le cas de l'inflammation pilotée, il montre que le temps de début des réactions chimiques en phase gazeuse, c'est à dire le délai pour que le mélange atteigne la condition (concentration et température de mélange) à laquelle l'inflammation aura lieu, est très petit. Ce résultat est en accord avec les travaux de Torero [78] et l'hypothèse $t_{ig} = t_p$.

Dans le cas de l'auto-inflammation, il est nécessaire que la quantité de gaz dégagée atteigne une concentration minimale correspondant à la Limite Inférieure d'Inflammabilité.

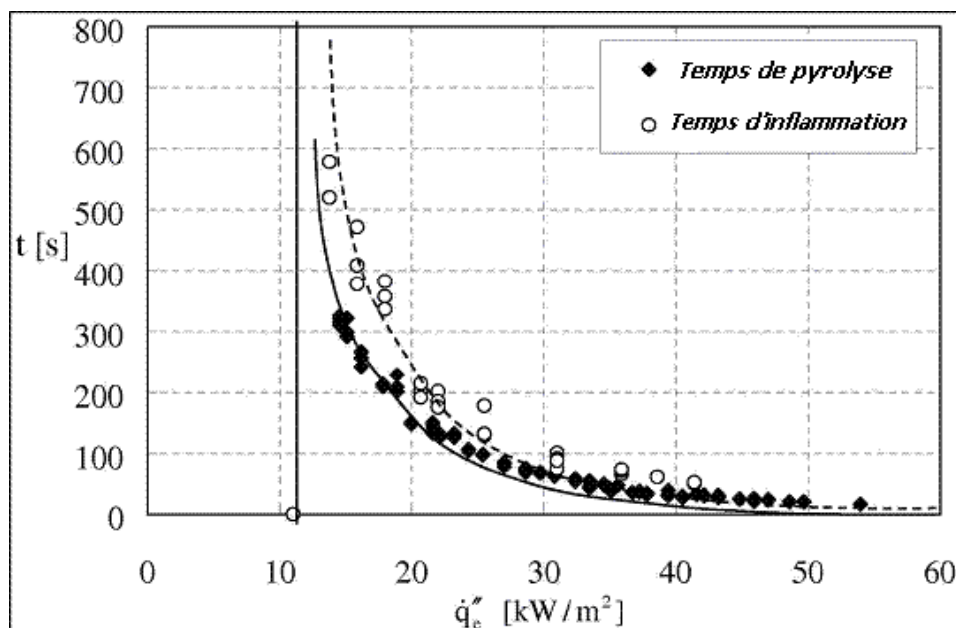


Figure 28 : présentation des délais d'ignition (t_{ig}) et de pyrolyse (t_p) en fonction du flux de chaleur en LIFT (ASTM -1321) [78].

Comme précisé sur la Figure 29 représentant les temps d'inflammation, d'induction et de pyrolyse en fonction de la vitesse de dévolatilisation [79], le temps de pyrolyse correspond alors au temps nécessaire pour atteindre le mélange inflammable, tandis que le temps d'induction correspond au temps nécessaire pour atteindre la température pour à laquelle l'inflammation aura lieu [78-80].

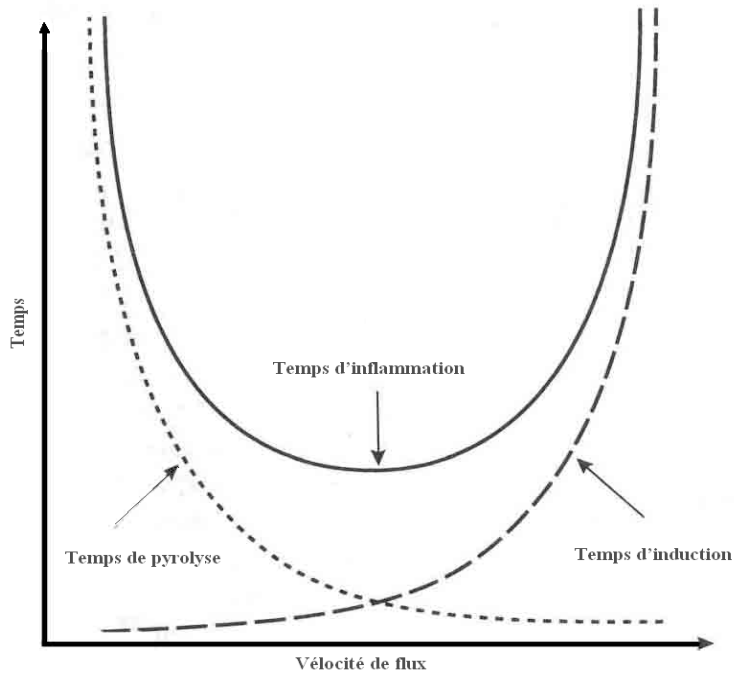


Figure 29 : relation entre les temps d'inflammation, d'induction et de pyrolyse en fonction de la vélocité de flux [79].

Dans le cas où le mélange a besoin d'absorber l'énergie nécessaire pour atteindre le point d'inflammation, cette énergie est associée au nombre de Damkohler, correspondant au ratio entre le temps durant lequel les réactifs restent ensemble à l'emplacement local et le temps associé à la cinétique chimique.

Quintière & al [81-82] ont développé un modèle pour décrire les flux de chaleur dans le cône calorimètre schématisé sur la figure 31. La mise en équation est la suivante :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad \text{Eq (12)}$$

Considérant que la température initiale est constante :

$$T = T_0 \text{ à } t = 0 \quad \text{Eq (13)}$$

Ils proposent que la convection et la perte de chaleur par rerayonnement de la surface $y = 0$ s'écrivent :

$$-k \frac{\partial T}{\partial y} = \dot{q}'' = \varepsilon \cdot \dot{q}''_{ext} - h_c (T - T_0) - \varepsilon \sigma T^4 \quad \text{Eq (14)}$$

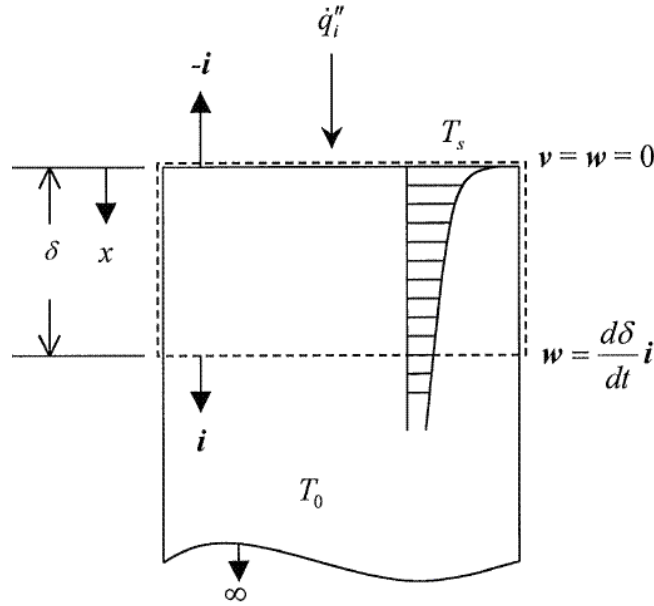


Figure 30 : évolution de la chaleur reçue par le solide lors des essais en cône calorimètre.

Le bilan d'énergie à la surface est décrit par l'expression suivante, avec \dot{q}_{cr}'' : flux de chaleur critique d'inflammation [81-82].

$$\dot{q}_{cr}'' = \bar{h} \cdot (T_{ig} - T_0) + \sigma(T_{ig}^4 - T_0^4) \quad \text{Eq (15)}$$

Le temps d'inflammation est alors donné par les deux équations suivantes :

$$t_{ig} = \frac{2}{3} (k\rho c) \frac{(T_{ig} - T_0)^2}{(\dot{q}'')^2} \quad \text{Eq (16)}$$

Dans le cas où le flux de chaleur est constant, on peut récrire l'équation précédente sous la forme :

$$t_{ig} = \frac{\pi}{4} (k\rho c) \frac{(T_{ig} - T_0)^2}{(\dot{q}'')^2} \quad \text{Eq (17)}$$

Avec, k : conductivité thermique $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, c : capacité thermique, σ : constante de Stefan Boltzmann $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$, α : taux de conversion, t_{ig} : délai d'inflammation, T_{ig} : température d'inflammation.

6. La cinétique de décomposition thermique des solides

Les modèles de pyrolyse ont pour enjeu de décrire la vitesse de perte de masse des combustibles solides et la quantité de gaz volatils générés en fonction des conditions aux limites, notamment du bilan thermique [83]. Ils peuvent être indépendants ou intégrés au sein de codes de simulation des incendies pour la description de ce que l'on nomme le terme source, c'est-à-dire l'émission de gaz volatils. Lorsqu'un solide, initialement à température ambiante, est soumis à un flux de chaleur \dot{q}_i'' , sa température en surface augmente, mettant en jeu un certain nombre de processus physiques et chimiques, présentés sur la figure 27. Le processus est considéré ici comme monodimensionnel selon l'axe x et l'échantillon possède une épaisseur L [83]. La surface supérieure du combustible qui reçoit la chaleur se situe à $x = 0$ et l'ensemble des paramètres évolue au cours du temps t . Il est important de noter que la position de cette surface (qui reçoit le flux de chaleur) va évoluer (régresser) en fonction de la vitesse de perte de masse. La chaleur (ainsi que la température T) va se répartir au sein du

combustible par conduction \dot{q}_c'' , tandis qu'une autre partie de la chaleur est rerayonnée à partir de la surface du combustible, \dot{q}_r'' . La phase solide va produire une quantité de gaz à la vitesse \dot{m}_p . En fonction de cette vitesse, l'oxygène peut diffuser en surface et à l'intérieur du combustible en fonction de la perméabilité χ , suivant un gradient de fraction massique Y_{O_2} . La dégradation thermique va générer une fraction massique de combustible gazeux Y_s et de combustible solide résiduel $Y_{F,s}$. L'ensemble des paramètres évoluent en fonction de l'épaisseur x et du temps t : (x,t) .

La description de la dégradation thermique nécessite la résolution de l'ensemble des équations de conservation : masse, énergie, espèces et parfois quantité de mouvement. Toutefois, face à la complexité de cette résolution, aux temps de calculs générés et aux dimensions des domaines à modéliser, de nombreuses hypothèses et simplifications sont réalisées [83]. Celles-ci sont faites, lorsque :

- La nature du combustible étudié permet de ne pas décrire certains phénomènes.
- Certains processus ne sont pas mis en jeu au sein des scénarios étudiés.
- La précision de la simulation n'est pas affectée par celles-ci (simplifications).

La littérature est riche d'une grande diversité de modèles de pyrolyse, partant des plus simples basés sur des lois empiriques, aux plus complexes visant à la description des évolutions physiques et chimiques à la micro-échelle. L'enjeu de ce paragraphe n'est pas de dresser une liste exhaustive de tous les modèles de pyrolyse. Le lecteur est invité pour plus de détail à consulter diverses publications faisant la synthèse de l'ensemble de ces modèles [84-85].

D'une manière générale, les différents modèles de pyrolyse se classent au sein de deux grandes catégories :

- Les modèles dits « semi-empiriques » qui corréleront directement l'évolution de la vitesse de combustion à des essais expérimentaux. Cette approche très macroscopique, permet une description large de la dégradation thermique sans tenir compte des aspects physiques et chimiques mis en jeu lors de la dégradation. Ces modèles reposent alors sur des formules empiriques, corrélant une vitesse de perte de masse, le plus souvent, à un flux de chaleur ou à une température, par extrapolation de résultats expérimentaux.
- Les modèles dits « mathématiques » qui décrivent la dégradation d'un combustible à partir de l'étude des phénomènes physiques mis en jeu, notamment la description des phénomènes de transport. Ces modèles sont plus ou moins détaillés. Très souvent, les modèles dits mathématiques, nommés « Comprehensive models » en Anglais, sont classés en fonction qu'ils considèrent ou non les matériaux produisant du char : charring and non-charring models. Parfois une 3^{ème} catégorie est ajoutée, pour les polymères qui ne génèrent ni char, ni résidus.

La première typologie de modèles concerne ceux dits d'ablation [86-87] : le profil de température au sein de la matrice solide est présumé à priori, par une méthode intégrale ou aux différences finies, en 1D. La vitesse de pyrolyse est considérée nulle jusqu'à ce que la température en surface du solide ait atteint une valeur limite. Ainsi, la dégradation est pilotée par la diffusion de chaleur, les phénomènes cinétiques étant considérés très rapides. La vitesse de perte de masse est alors déterminée à partir du bilan thermique monodimensionnel de l'échantillon et est donc corrélée à la température de pyrolyse : la dégradation prend ainsi place à la surface du combustible. Cette méthode est simple, toutefois, elle demande la connaissance des propriétés thermiques des matériaux (k , ρ , C_p ...). Elle ne permet pas de tenir compte de l'évolution temporelle de la température en surface du combustible (elle reste

à la température de pyrolyse), de l'influence de l'environnement sur la température de pyrolyse, de l'évolution géométrique du solide ou encore d'une dégradation d'un volume de combustible (dégradation surfacique ici). En dernier lieu, la vitesse de perte de masse est considérée stationnaire au cours du temps.

Les modèles cinétiques (cinétique finie) reposent sur la description d'une dégradation thermique en différentes étapes, chacune de celles-ci étant décrite par une loi d'Arrhenius. La vitesse de réaction s'écrit sous la forme suivante, i étant la réaction considérée :

$$\dot{\omega}_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) m_i^{n_i} y_{O_2}^\delta \quad \text{Eq (18)}$$

Avec m_i la masse normalisée du réactif de la réaction i , Y_{O_2} la fraction massique d'oxygène. Pour une réaction sous atmosphère inerte, l'exposant ζ est nul et il vaut 1 pour une réaction sous air.

Ils représentent à l'heure actuelle les modèles les plus performants. Il convient pour chaque réaction considérée au sein du modèle de définir 3 paramètres : l'énergie d'activation (E_i), le facteur pré-exponentiel (A_i) ainsi que l'ordre de la réaction (n_i), qui est souvent pris égal à 1. La vitesse de perte de masse va ainsi être calculée à partir de ces données.

Dans le cas des modèles surfaciques, l'élément clé est la température à la surface de la matrice [88]. Dans le cas de modèles volumétriques, la vitesse de perte de masse est fonction de la température ainsi que d'une fonction de conversion α_i qui caractérise le degré d'avancement de la réaction d'une espèce solide i qui se définit en fonction du temps par :

$$\alpha_i(t) = \frac{m_0 - m_i(t)}{m_0 - m_\infty} \quad \text{Eq (19)}$$

Avec m_0 la masse initiale de combustible, $m_i(t)$ la masse d'une espèce solide i à un instant t et m_∞ la masse finale après dégradation.

Le taux de réaction (taux de pyrolyse) est alors décrit par le produit d'une fonction de température (loi d'Arrhenius) $k(T)$ et du « modèle cinétique » $f(\alpha)$ de sorte que pour chaque réaction i :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Eq (20)}$$

A_i , E_i et n_i sont alors calculés en utilisant les données expérimentales provenant des analyses ATG ou DTG.

Le calcul de la vitesse de perte de masse totale (somme des réactions i) est alors déterminé :

- Soit d'un point de vue local, par l'expression:

$$\dot{m}_p''(x, t) = Y_{F,s}(x, t) \sum_{i=1}^N \left[A_i Y_{O_2}^{m_i}(x, t) Y_s^{n_i}(x, t) e^{-E_i/RT(x,t)} \right] \quad \text{Eq (21)}$$

- Soit par unité de surface [83], en tenant compte de l'épaisseur se dégradant donc de la perméabilité :

$$\dot{m}_p''(x, t) = \int_0^L \chi(x, t) \left[Y_{F,s}(x, t) \sum_{i=1}^N \left(A_i Y_{O_2}^{m_i}(x, t) Y_s^{n_i}(x, t) e^{-E_i/RT(x,t)} \right) \right] dx \quad \text{Eq (22)}$$

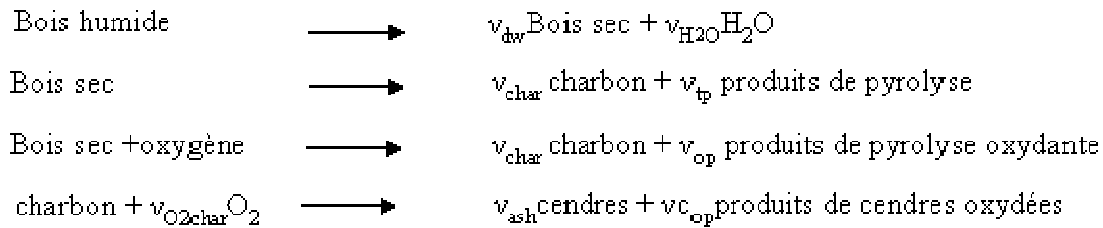
La dégradation thermique va ainsi dépendre [83] de :

- la température, $T(x,t)$.
- la fraction massique locale de combustible, $Y_s(x,t)$.
- la fraction massique locale d'oxygène, $Y_{O_2}(x,t)$.
- la fraction massique de combustible solide résiduel, $Y_{F,s}(x,t)$.
- la perméabilité, $\chi(x,t)$.
- l'épaisseur de pénétration de l'oxygène, $\delta_{O_2}(t)$.
- l'épaisseur de la zone réactive, $\delta_F(t)$.
- la valeur des constantes cinétiques, A_i, n_i, m_i, E_i .

Les plus simples de ces modèles considèrent que la pyrolyse est surfacique (ce qui peut être le cas pour certains polymères plastiques) tandis que les plus détaillés considèrent qu'il s'agit d'un volume qui se dégrade, tenant compte de la répartition de la chaleur au sein de la matrice solide. C'est notamment le cas lorsque l'on étudie des matériaux qui génèrent du char, où les phénomènes diffusifs sont importants. Il convient alors de caractériser les transferts thermiques, la diffusion d'oxygène ainsi que la cinétique de dégradation et de formation de char, qui sont autant de paramètres très influents [84-87, 89]. Différents modèles sont alors proposés dans la littérature, en prenant ou pas en compte la formation de char.

D'une manière globale, ce qui change entre les différents modèles est le fait que la cinétique de décomposition thermique est considérée comme infiniment rapide. De plus, pour des raisons de gain de temps de calcul et de simplification, une grande majorité de ces modèles repose sur une description cinétique de la dégradation, n'utilisant qu'une seule réaction globale, voire un mécanisme à deux réactions, mais ne tenant pas compte de l'ensemble des étapes de la dégradation. Les grandes nuances entre les différents mécanismes sont ainsi le nombre de réactions proposés, l'ordre de réaction, le nombre d'espèces au sein de la phase condensée, la description des phénomènes diffusifs et de transport ainsi que la prise en compte ou non des propriétés thermiques effectives des matériaux. Une autre limite de ces modèles est la non prise en compte de l'influence de la concentration en oxygène, paramètre pourtant très influent de la dégradation [90-91].

Dernièrement une forte avancée concernant les modèles de pyrolyse a été réalisée lors des travaux de Rein et de Lautenberger et al., notamment à travers le modèle global de pyrolyse GPYRO [83-84, 92-93]. Ces auteurs tiennent compte d'un mécanisme réactionnel multi-étapes basé sur une chimie finie. La détermination des paramètres cinétiques de chaque réaction (A, E_a et n) est réalisée par la méthode des algorithmes génétiques mais elle peut se faire différentes méthodes de calcul à partir d'analyses thermogravimétriques (ATG). La comparaison des évolutions numériques aux résultats ATG permet la validation du modèle. Le code GPYRO a alors été appliqué à l'étude de la décomposition thermique du bois a été par Lautenberger & Fernandez-Pello [93]. Dans ce modèle, on considère que le bois peut se trouver sous 4 phases : 1-bois humide, 2-bois sec, 3-char, 4-cendres. La masse volumique de chaque phase est considérée constante, quelle que soit la température, tandis que la valeur des autres paramètres (comme la conductivité, la capacité thermique et l'émissivité) dépend de la température. Le modèle proposé par ces auteurs ainsi que les paramètres retenus sont présentés ci dessous :



Réaction	De	à	X(-)	ΔH_{sol} ($J.kg^{-1}$)	ΔH_{vol} ($J.kg^{-1}$)	A (s^{-1})	E ($kJ.mol^{-1}$)	n(-)	n_{O_2} (-)
1	Bois humide	Bois sec	1	0	$2,41 \times 10^6$	$4,29 \times 10^3$	43,80	0,99	0
2	Bois sec	Charbon	1	0	$5,33 \times 10^5$	$3,29 \times 10^9$	135,00	4,78	0
3	Bois sec	Charbon	1	0	$-9,94 \times 10^5$	$6,00 \times 10^9$	124,20	4,99	1,16
4	Charbon	Cendres	1	0	$-3,77 \times 10^7$	$9,79 \times 10^{13}$	192,40	1,86	1,04

Tableau 10 : mécanisme réactionnel et résultats de Lautenberger & Fernandez-Pello [93].

Avec

X : nombre de réactions hétérogènes E : énergie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
ou perméabilité

Sol : solide

Vol : volatiles

A : pré-exponentiel (s^{-1})

ΔH : enthalpie ($J.kg^{-1}$)

n : exposant (ordre de la réaction, sensibilité à l' O_2)

Le programme GPYRO [93] résout les équations suivantes :

- Equation de conservation de la masse pour le solide et le gaz.
- Equation de conservation de l'énergie.
- Equation de conservation des espèces.

Le gradient de température dans le solide au cours de la décomposition et les fractions massiques des composés sont calculés par la résolution de la loi de Darcy. Le code d'optimisation des algorithmes génétiques (inclue dans GPYRO) est utilisé pour la détermination des propriétés inconnues des différentes phases condensées considérées, notamment les propriétés thermiques ainsi que pour le calcul des constantes cinétiques de chaque réaction mise en jeu dans le mécanisme réactionnel de décomposition. Le code GPYRO tient compte du gradient de température au sein du solide et de l'évolution de la concentration d'oxygène au sein de la matrice solide. Cette description est réalisée par l'intermédiaire d'un modèle spécifique, de type Couette [93].

Ce code sera utilisé dans la suite de notre étude afin de modéliser la décomposition thermique des échantillons de contreplaqués en cône calorimètre. Une présentation plus détaillée de ces avantages et inconvénients est ainsi réalisée au sein du chapitre 4 de ce mémoire.

Chapitre 2 : Caractérisation de la décomposition thermique à l'échelle de la matière. Essais en analyseur thermogravimétrique

Ce chapitre présente les résultats obtenus à l'échelle de la matière à l'aide des analyses thermogravimétriques (ATG). Les essais ont été réalisés par le Service Central d'Analyses du CNRS pour les deux types de bois, M1 et M3.

L'analyse thermogravimétrique dynamique consiste à appliquer à une particule de très petite taille et faible masse, une rampe de température, à vitesse de chauffage constante, entre la température atmosphérique et une température élevée (1000°C dans le cas de notre étude).

Les conditions de décomposition thermique au sein de ce dispositif sont particulières :

- Faibles vitesses de chauffage, c'est-à-dire inférieures ou égales à $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Pas de gradient de température au sein de la particule, donc une température homogène en tout point de la particule. En ce sens, le matériau est considéré comme thermiquement fin.
- Pas de diffusion des espèces gazeuses au sein de la particule.
- La température et la concentration du gaz vecteur sont homogènes dans le dispositif expérimental utilisé et la température de la particule est égale à celle du four.
- La phase solide et la phase gazeuse sont en équilibre thermodynamique.

Lors de nos travaux, la décomposition a été caractérisée pour chaque type de bois pour sept vitesses de chauffage différentes : 5, 10, 15, 20, 30, 40 et $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à une température maximale de 1000°C sous atmosphère inerte (N_2) et sous air.

Lors des essais, l'analyseur thermogravimétrique a été couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) afin d'identifier les produits gazeux émis au cours de la décomposition. Ainsi, le couplage de ces deux techniques nous permet de suivre de manière conjointe la perte de masse, la vitesse de perte de masse et les émissions gazeuses au cours du temps et en fonction de la température.

L'avantage de ce type d'investigation est de pouvoir séparer dans le temps, donc en fonction de la température, les différentes réactions qui prennent successivement place au cours de la décomposition du matériau solide. Ainsi, l'analyse des résultats de ces études, permet la définition d'un mécanisme de décomposition thermique à partir duquel peuvent être calculés les paramètres cinétiques de chaque réaction mise en jeu.

Suite à la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés, ce chapitre permet d'exposer pour chacun des deux bois de notre étude les résultats obtenus en ce qui concerne les pertes de masse, les vitesses de perte de masse ainsi que les principaux composés gazeux détectés.

1. Présentation des matériaux

Le bois contreplaqué est un matériau constitué de feuilles de placage de bois déroulées, séchées, collées et pressées entre elles. En général, ces feuilles de placages, appelées « plis », sont collées à fil croisé perpendiculairement les unes aux autres en nombre impair afin d'obtenir une très bonne résistance mécanique. Dans cette étude, deux types de bois contreplaqué ont été caractérisés : un certifié M1 (non inflammable) et un M3 (moyennement inflammable), d'après le classement français de la réaction au feu d'un matériau selon l'arrêté du 21 novembre 2002 relatif à la réaction au feu des produits de construction et d'aménagement [94].

Les caractéristiques des deux différents types de contreplaqués utilisés au cours de cette étude sont résumées au sein du tableau 11 ci-dessous. Sont également données les analyses élémentaires réalisées par le Service central d'Analyses du CNRS.

	Bois M1	Bois M3
Constitution	Okoumé à faces déroulées ignifugé M1 non-inflammable	Okoumé à faces rainurées ignifugé M3 moyennement inflammable
Utilisation	Milieu intérieur sec (selon EN 636-1) : agencement de locaux recevant du public (expositions, stands, magasins), menuiseries d'intérieures, ébénisterie, meubles, plafonds	Milieu extérieur et/ou en milieu humide (selon EN 636-3) : agencements et revêtements décoratifs extérieurs (frises décoratives par exemple), bardages, habillages de pignon et de façade, avancées de sous-toiture, plafonds d'auvent, portes de garage et d'habitation
Masse volumique	580 kg.m ⁻³	500 kg.m ⁻³
C	42,63%	45,54%
H	5,56%	5,92%
O	43,90%	45,28%
N	1,93%	1,81%
Cl	2,31%	589 ppm
Résidu	3,81%	0,28%
S	288 ppm	123 ppm
Eau (Karl fisher)	11,61%	7,83%

Tableau 11 : caractéristiques des deux types de contreplaqués étudiés.

2. Présentation des dispositifs expérimentaux

L'équipe et l'Institut Pprime n'étant pas encore équipée d'un analyseur thermogravimétrique, les essais ont été réalisés par le Service Central d'Analyses (SCA) du CNRS. L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique Q50 de TA Instrument. Il est balayé par un débit d'azote (N₂) de 10 ml.min⁻¹ au sein de la balance et d'un débit de gaz vecteur (N₂ ou air en fonction des études) de 75 ml.min⁻¹ dans le four. Il est couplé à un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier NICOLET NEXUS (cellule de gaz de KBr/Ge, longueur de trajet optique = 10 m et muni d'un détecteur MCT) par l'intermédiaire d'une ligne de transfert chauffée à 230°C.

Les résolutions du spectromètre sont de 4 cm⁻¹ avec 16 scans par spectre. La cellule de gaz du spectromètre est elle aussi chauffée à 230°C afin de prévenir toute condensation des produits de décomposition. L'azote, qui n'absorbe pas en infrarouge, est utilisé comme gaz de purge. Les échantillons sont soumis à une rampe de température allant de la température ambiante jusqu'à 1000°C, sous différentes vitesses de chauffage comprises entre 5 et 50°C.min⁻¹ et dans des conditions oxydante (air) et inerte (azote). Le principe du couplage ATG – IRTF a été décrit en détail dans la thèse de Bustamante Valencia [95].

Les évolutions de la masse et de la vitesse de perte de masse en fonction du temps et de la température du four (égale à celle de la particule) sont enregistrées en continu, tout comme les intensités des principaux composés gazeux détectés par le spectromètre infra rouge à Transformée de Fourier.

3. Résultats concernant la décomposition thermique du bois M1

3.1. Caractérisation de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse :

3.1.1. Décomposition sous atmosphère inerte :

Les évolutions de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse (MLR ou Mass Loss Rate en anglais) lors de la décomposition thermique du bois contre plaqué de type M1 sous azote sont présentées sur les figures 31 et 32, respectivement.

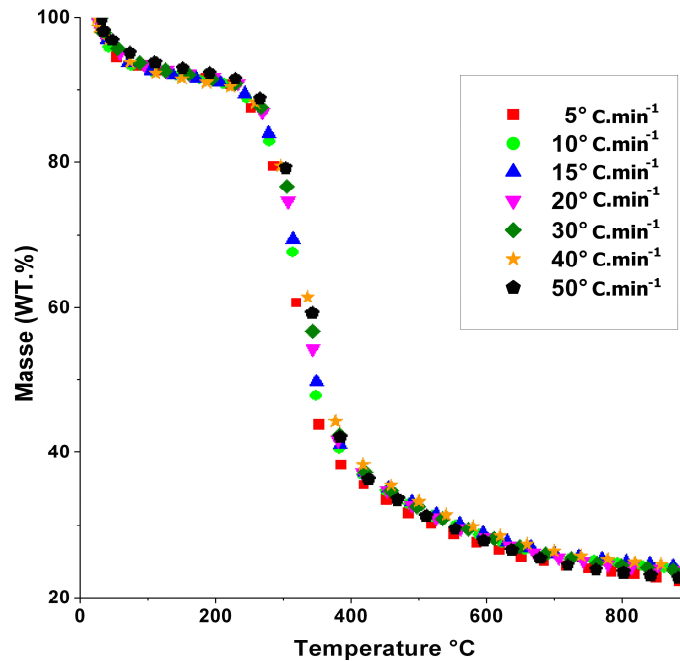


Figure 31 : évolutions de la masse en fonction de la température pour le bois M1 en ATG sous azote.

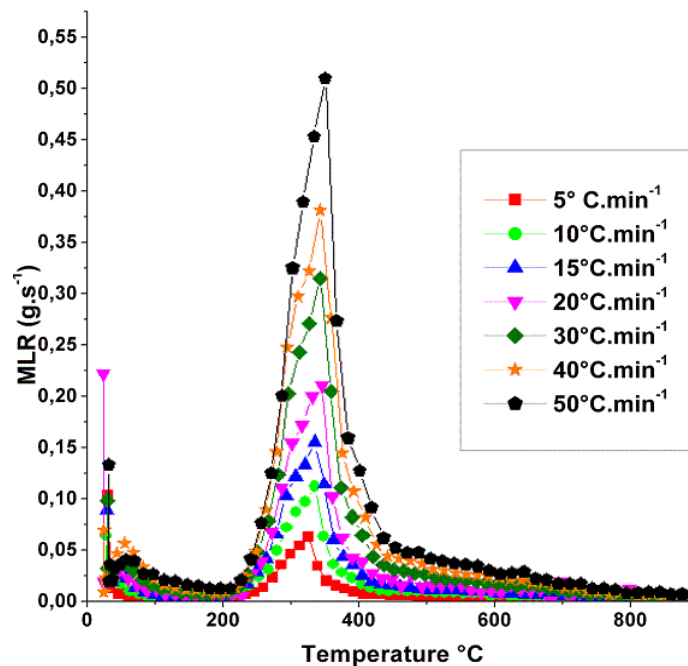


Figure 32 : évolutions de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour le bois M1 en ATG sous azote.

De manière globale, les évolutions de perte de masse ont des allures qui ne sont pas affectées par la vitesse de chauffage. Ainsi, nous constatons une première perte de masse de faible intensité en début de chauffage ($T < 100^{\circ}\text{C}$), une perte de masse principale avec une forte intensité (pour $200^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$) puis pour les plus fortes températures une faible perte de masse ($T > 400^{\circ}\text{C}$). Il semble ainsi de prime abord que la décomposition du bois sous atmosphère inerte se fasse en 3 principales étapes ayant lieu dans les mêmes gammes de température, quelles que soient les vitesses de chauffage étudiées. Toutefois, sous azote, la dérivée de la perte de masse en fonction du temps (donc la vitesse de perte de masse) montre une forte influence de la vitesse de chauffage sur les intensités des vitesses de perte de masse. Ainsi, plus la vitesse de chauffage est forte et plus le maximum de la vitesse de perte de masse est important. Dans un second temps, nous notons que la température correspondant au maximum de la vitesse de perte de masse augmente avec la vitesse de chauffage.

L'étude des vitesses de perte de masse nous permet également d'identifier une décomposition plus complexe avec la présence de ruptures de pente en début et en fin du pic principal de vitesse de perte de masse. Une rupture est également présente lors de la phase de croissance forte de la vitesse de perte de masse. Ces ruptures de pente sont liées à la présence de réactions supplémentaires. Le suivi de ces évolutions, nous permet de constater que la décomposition du bois M1 sous atmosphère inerte semble se dérouler en 6 principales étapes (en mettant à part la déshydratation). Ainsi, prenons l'exemple d'une vitesse de chauffage de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (mais représentative de toutes les autres vitesses de chauffage) en figure 33 :

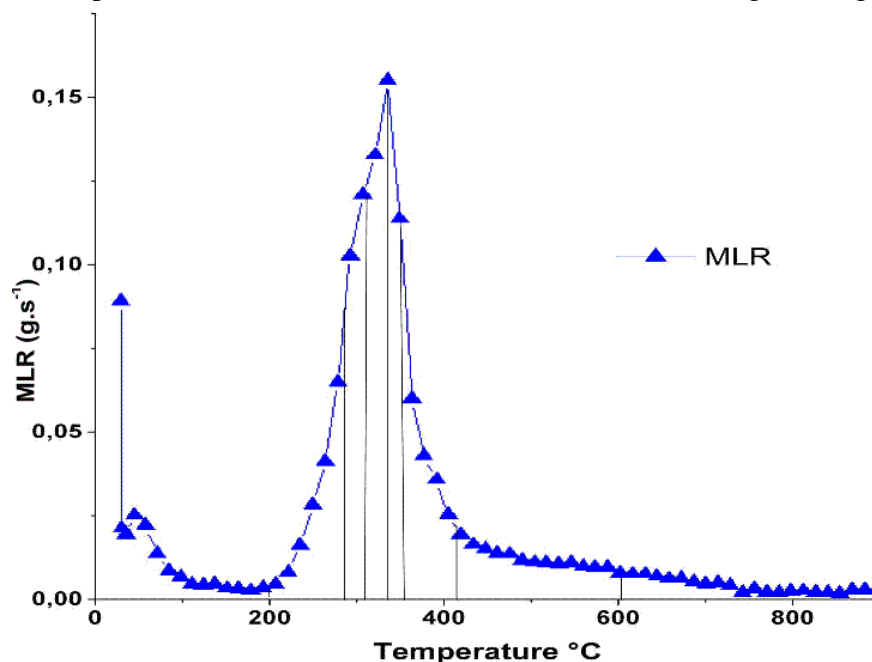


Figure 33 : vitesse de perte de masse du bois M1 en fonction de la température sous atmosphère inerte pour une vitesse de chauffage de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les étapes de décomposition alors observées pour cette condition (mais également pour l'ensemble des autres vitesses de chauffage avec toutefois des évolutions dans les intensités et les températures caractéristiques) sont les suivantes :

- Entre la température ambiante et 200°C : nous observons la dévolatilisation de l'eau.
- Entre 200°C et 280°C : cette étape correspond à la transformation du bois vierge en bois actif, ainsi qu'à la rupture des liaisons entre l'eau (constitutive) et le bois. La perte de masse observée est liée à la dégradation des liaisons chimiques les plus faibles [31].

Certains auteurs [38, 96-97] montrent que cette étape correspond à la dévolatilisation de l'hémicellulose.

- Entre 280°C et 310°C : nous observons une forte croissance de la vitesse de perte de masse. Cette étape semble, d'après la littérature, correspondre à une phase de dévolatilisation de la cellulose. Elle est également liée à la décomposition de la lignine qui débute vers 280°C [73].
- Entre 310°C et 340°C : la vitesse de perte de masse continue d'augmenter mais moins fortement, montrant une rupture de pente. Cette étape semble être liée à une décroissance de la dévolatilisation de la cellulose (finissant aux alentours de 300°C) tandis que la lignine continue de se dévolatiliser [71].
- Entre 340°C et 360°C : il y a une forte chute de la vitesse de perte de masse qui correspond à la fin de la décomposition thermique de la cellulose.
- Entre 360°C et 400°C : la vitesse de perte de masse diminue assez fortement pour se stabiliser. Cette phase correspond à la fin de la dévolatilisation de la lignine.
- Entre 400°C et 600°C : la perte de masse est faible. Durant l'ensemble des précédentes étapes, du char a été formé.

3.1.2. Décomposition thermique sous air :

Dans un second temps, nous avons étudié la décomposition thermique du bois M1 sous atmosphère oxydante, c'est-à-dire sous air. Ainsi, de manière similaire, sont présentés ci-dessous sur les figures 34 et 35, les thermogrammes de perte de masse et de vitesses de perte de masse pour chacune des vitesses de chauffage étudiées.

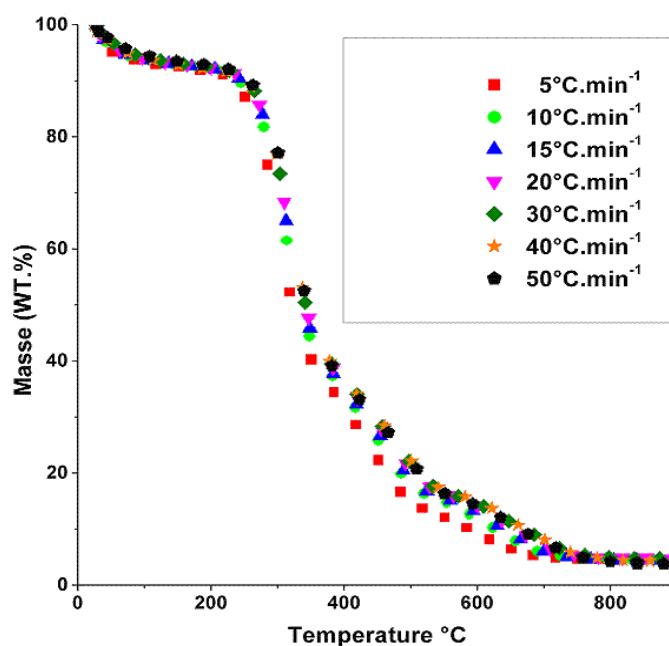


Figure 34 : évolution de la masse en fonction de la température pour le bois M1 en ATG sous air.

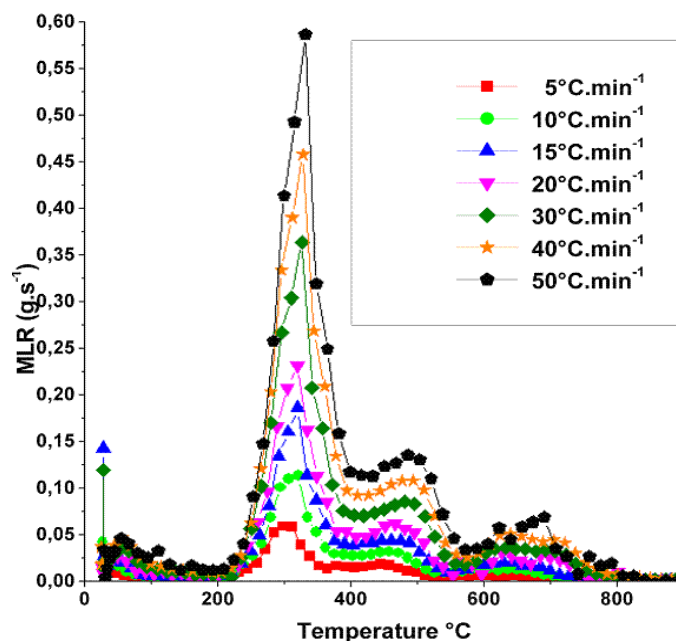


Figure 35 : évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour le bois MI en ATG sous air.

L'étude des courbes de perte de masse en fonction de la température montre que la vitesse de chauffage semble n'avoir que peu d'impact sur la décomposition thermique pour des températures inférieures à 400°C : les courbes sont alors très proches les unes des autres.

Par contre, nous notons des écarts non négligeables entre les courbes entre 400°C et 700°C avant que celles-ci ne convergent vers une valeur seuil (aux alentours de 700°C) correspondant à la masse du résidu.

Les courbes de vitesse de perte de masse ont des allures globales qui ne sont pas affectées par la valeur de la vitesse de chauffage. Toutefois, plus la vitesse de chauffage est importante et plus la vitesse maximale de perte de masse est grande. Ce résultat est en accord avec les résultats de Branca & al. [58-59].

Ainsi, il semble que cette décomposition sous air soit plus complexe que sous azote, avec environ 7 étapes différentes (sans tenir compte de la perte d'eau), représentées sur la figure 36 ci-dessous pour une vitesse de chauffage de 15°C.min⁻¹ qui se veut représentative de l'ensemble des autres conditions étudiées.

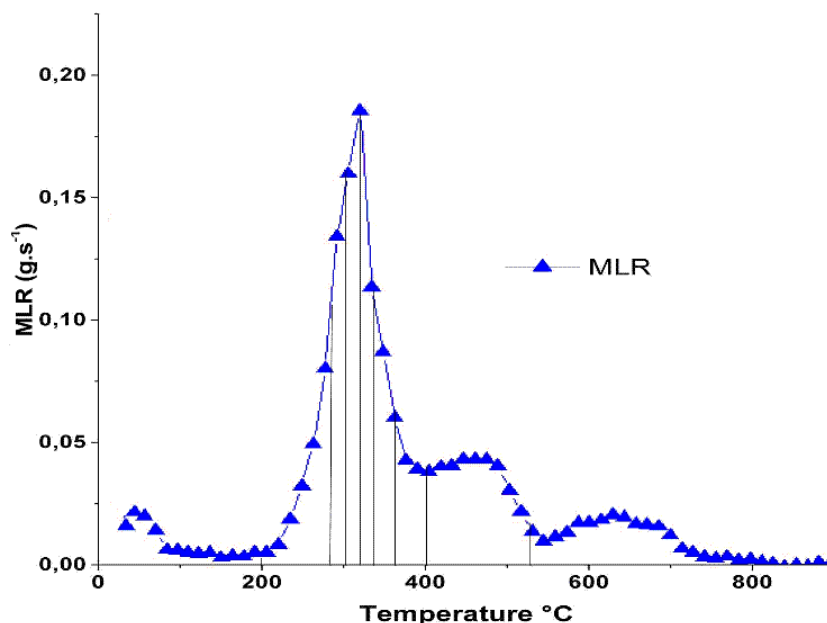


Figure 36 : exemple d'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour le bois M1 en ATG sous air à $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les évolutions ci-après commentées sont similaires quelles que soient la vitesse de chauffage, ce paramètre n'ayant alors une influence que sur les intensités et les températures de référence des différentes étapes :

- Entre la température ambiante et 200°C , nous observons la dévolatilisation de l'eau.
- Entre 200°C et 280°C , l'augmentation de la vitesse de perte de masse correspond à la transformation du bois vierge en bois actif. Ainsi, la perte de masse observée est liée à la rupture des liaisons chimiques les plus faibles entre les molécules contenues dans le bois solide. Durant cette étape, l'hémicellulose se dévolatilise [71-72].
- Entre 280°C et 300°C , nous observons une nouvelle croissance plus forte que précédemment de la vitesse de perte de masse (rupture de pente). La littérature montre que dans cette gamme de température, en plus de la dévolatilisation de l'hémicellulose, la cellulose se décompose.
- Entre 300°C et 310°C la vitesse continue d'augmenter mais moins intensément que lors de l'étape précédente, s'expliquant par la fin de la décomposition de l'hémicellulose. La vitesse de perte de masse atteint sa valeur maximale, liée à la décomposition simultanée de la cellulose et de la lignine.
- Entre 310°C et 370°C , la diminution de la MLR correspond à la décroissance de la dévolatilisation de la cellulose. La vitesse de perte de masse se stabilise ainsi à une valeur faible correspondant à la dévolatilisation de la lignine.
- Entre 370°C et 400°C , nous observons une vitesse de perte de masse relativement stable, légèrement croissante. Tandis que la lignine continue de se décomposer, la faible vitesse de dévolatilisation permet à l'oxygène de diffuser à la surface du combustible. Se met ainsi en place un mécanisme hétérogène d'oxydation du char précédemment formé.
- Entre 400°C et 530°C , la fin de la dévolatilisation de la lignine conduit à une diminution de la vitesse de perte de masse.
- Entre 530°C et 600°C , le processus d'oxydation du char engendre une légère hausse de la vitesse de perte de masse jusqu'à la consommation totale du char. Ainsi, au-delà de 600°C , la fin du processus d'oxydation conduit à une nouvelle baisse de la vitesse de perte de masse jusqu'à une masse résiduelle correspondant à celle du résidu.

Afin de comparer l'influence de l'atmosphère sur le processus de décomposition thermique, nous avons tracé sur la figure 37 les évolutions des vitesses de perte de masse sous air et sous azote pour une même vitesse de chauffage, de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

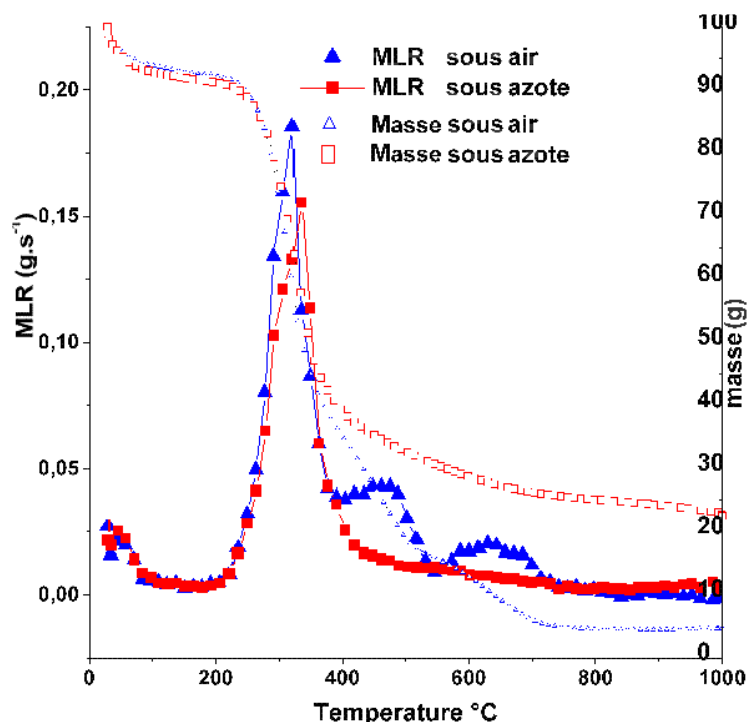


Figure 37 : comparaison de l'évolution de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse du bois M1 pour une vitesse de chauffage $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en ATG sous air et sous azote.

Si nous comparons les courbes de vitesse de perte de masse obtenues sous atmosphère inerte et sous air, nous notons un fort impact de la concentration d'oxygène sur le mécanisme de décomposition thermique du bois de type M1 (figure 37). Le mécanisme est ainsi plus complexe sous air que sous azote avec la mise en place de plus de réactions et de processus hétérogènes. Ainsi :

- La teneur en oxygène n'a pas d'impact sur le début de la décomposition qui intervient quelle que soit l'atmosphère à 200°C .
- Entre 200°C et 280°C : les courbes ont des évolutions similaires et sont confondues.
- Vers 280°C et jusqu'à 350°C : les courbes ont le même comportement mais avec une pente de la MLR plus importante sous air. La présence d'oxygène accélère la décomposition thermique du bois, notamment de la cellulose [98].
- Entre 350°C et 400°C les deux courbes sont également proches. L'oxygène n'a ainsi pas d'impact sur la décomposition dans cette gamme de température.
- A 400°C et sous azote, c'est la fin de la décomposition thermique et de la formation de charbon. Sous air, une étape supplémentaire est observée entre 400°C et 550°C , correspondant à l'oxydation du charbon. Ainsi, la masse résiduelle en fin d'essais sous atmosphère inerte est supérieure à la masse obtenue sous air. Ce résultat confirme la formation d'un char qui est oxydé sous air.
- Entre 550°C et la fin d'essai, sous air, il y a répétition de l'étape précédente, avec une deuxième étape d'oxydation du charbon qui prend place.

Le tableau 12 ci-dessous présente l'évolution du pourcentage de masse résiduelle obtenue à la fin de chaque expérience sous atmosphère inerte et sous air pour les différentes vitesses de chauffage.

Vitesse de chauffage en °C.min ⁻¹	Pourcentage de masse résiduelle (%)	
	<i>Sous azote</i>	<i>Sous air</i>
5	18,5	4,8
10	21,7	4,9
15	22,6	4,8
20	22,1	5,1
30	22,1	5
40	23,1	4,5
50	21,2	3,7

Tableau 12 : évolution du pourcentage de masse résiduelle en fonction de la vitesse de chauffage et de l'atmosphère lors de la décomposition du bois M1 en ATG.

Sous atmosphère inerte, il est intéressant de remarquer que la masse résiduelle ne change pas trop avec la vitesse de chauffage par rapport à la masse initiale. Ce résultat est dans un premier temps surprenant mais peut s'expliquer par une forte présence de réactions conduisant à la formation de char, réactions indépendantes de la vitesse de chauffage. Sous air, la masse résiduelle est constante, les vitesses de chauffage sont alors suffisantes pour que l'ensemble des réactions d'oxydation du char prennent place.

Quelle que soit l'atmosphère de décomposition, plus la vitesse de chauffage est importante et plus la vitesse de perte de masse est forte. Ce résultat est logique puisque l'apport de chaleur et d'énergie est plus important ce qui favorise la décomposition. Toutefois, les allures des courbes ne sont pas modifiées par l'évolution des vitesses de chauffage. Cela montre que le mécanisme réactionnel de décomposition thermique n'est pas affecté par la variation des vitesses de chauffage : non mise en place de chemins réactionnels préférentiels en fonction de ce paramètre. Ce résultat est en accord avec les précédents travaux de Branca & al [58]. Plus la vitesse de chauffage est importante, plus les pics des vitesses de perte de masse sont décalés vers les hautes températures. Une vitesse de chauffage plus forte engendre l'obtention de températures plus importantes plus rapidement dans le temps. Toutefois, la décomposition thermique commence dans une même gamme de température, malgré les changements des vitesses de chauffage.

3.1.3. Couplage des vitesses de perte de masse et des évolutions gazeuses :

Au sein des paragraphes précédents, nous avons étudié l'évolution des pertes de masse et des vitesses de perte de masse du contre plaqué de type M1 en ATG pour différentes vitesses de chauffage et atmosphères de décomposition. Ces courbes sont importantes pour identifier les différentes réactions mises en jeu au cours du processus de décomposition. Toutefois, afin d'avoir une vision la plus complète possible du mécanisme de décomposition, il est primordial, au-delà de ces simples évolutions, de s'intéresser également aux aspects chimiques et de tenir compte de l'évolution des espèces gazeuses émises au cours de la décomposition.

En ce sens, nous avons suivi de manière corrélée les évolutions de la vitesse de perte de masse ainsi que les émissions gazeuses en fonction de la température, pour l'ensemble des conditions opératoires.

a) Décomposition thermique sous azote :

La figure 38 ci-dessous présente l'évolution de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses (en intensité) lors de la décomposition thermique du bois M1 sous atmosphère inerte à $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

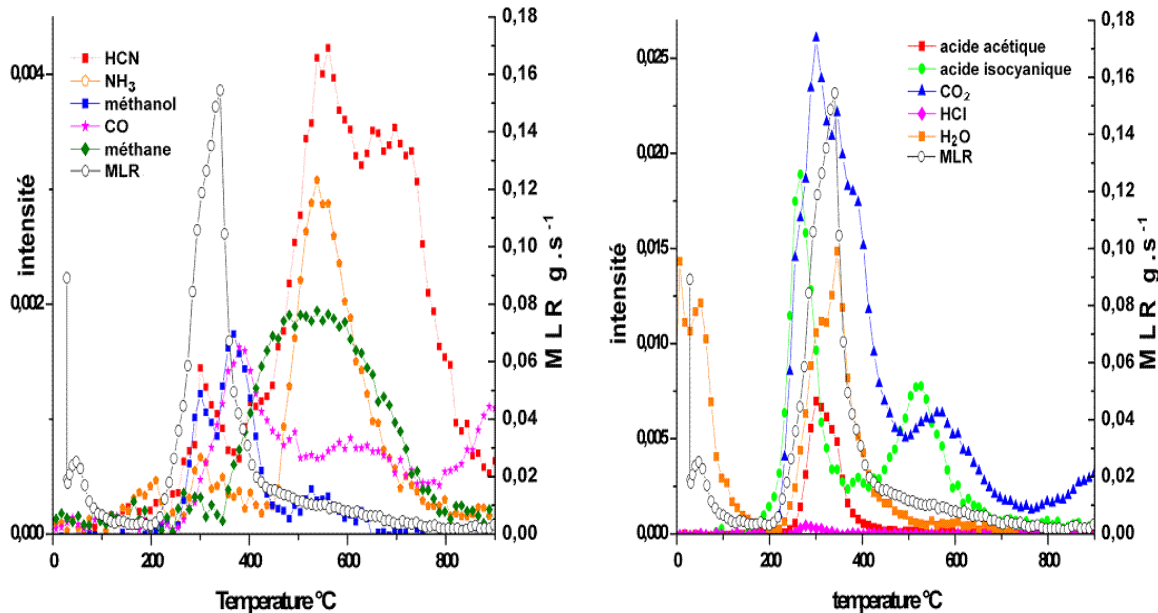


Figure 38 : évolution de la vitesse de perte de masse et des composés gazeux lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 à une vitesse de chauffage de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote.

L'allure des courbes pour cette condition particulière est représentative des autres vitesses de chauffage (avec toutefois des évolutions dans les températures caractéristiques) montre que :

- L'eau se dégage intensément dès la température ambiante et jusqu'à 160°C , puis de nouveau entre 235°C et 495°C avec un maximum d'intensité de dégagement vers 350°C .
- Le dioxyde de carbone est observé à l'état de trace à partir de 200°C puis de façon intense jusqu'à 480°C avec un maximum vers 300°C et 350°C , puis plus ou moins intensément jusqu'à la fin du cycle de chauffage.
- On détecte les bandes de l'acide isocyanique à partir de 165°C et jusqu'à 340°C avec un maximum vers 270°C . Puis de nouveau entre 420°C et 690°C avec un maximum à 525°C .
- L'acide acétique est détecté entre 250°C et 410°C avec un maximum d'intensité de dégagement vers 310°C .
- Le monoxyde de carbone est détecté à partir de 280°C et jusqu'à la fin du cycle de chauffage.
- La présence d'autres produits carbonylés est détectée. La forte superposition des bandes rend l'interprétation très délicate. Après soustraction de spectres et recherche dans la bibliothèque de spectres étalons du spectromètre infra rouge à transformée de Fourier, on peut supposer la présence de formaldéhyde entre 280°C et 420°C , de méthanol entre 260°C et 440°C , ainsi que du HCl entre 245°C et 345°C .
- Sont également détectés du méthane entre 360°C et 765°C , de l'ammoniac entre 465°C et 765°C et du HCN entre 415°C et 855°C .

Les figures 39 à 44 ci-dessous présentent l'évolution de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses (en intensité) lors de la décomposition thermique du bois M1 sous atmosphère inerte respectivement à des vitesses de chauffage de 5, 10, 20, 30, 40 et 50°C.min⁻¹.

Nous remarquons qu'à 5°C.min⁻¹, certains gaz sont émis en très faible quantités et ne sont pas présentés sur la figure 39.

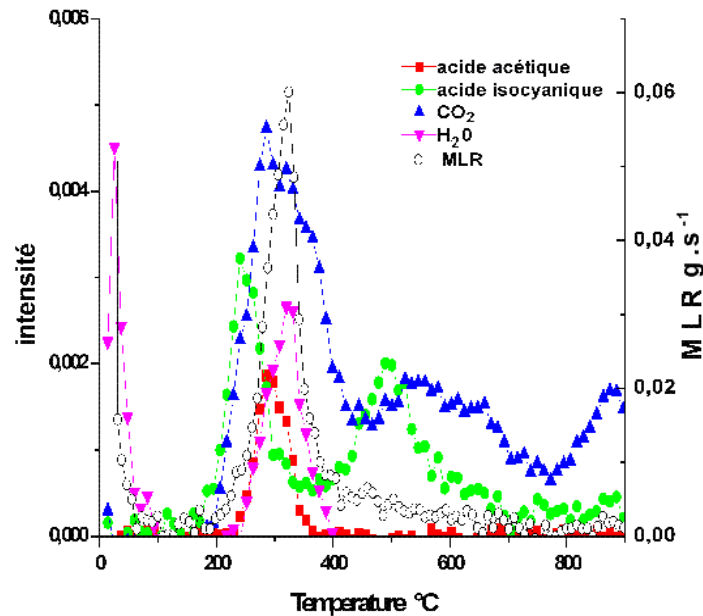


Figure 39: évolution de la vitesse de perte de masse et des composés gazeux émis lors de la décomposition sous azote en ATG/IRTF du bois M1 à une vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹.

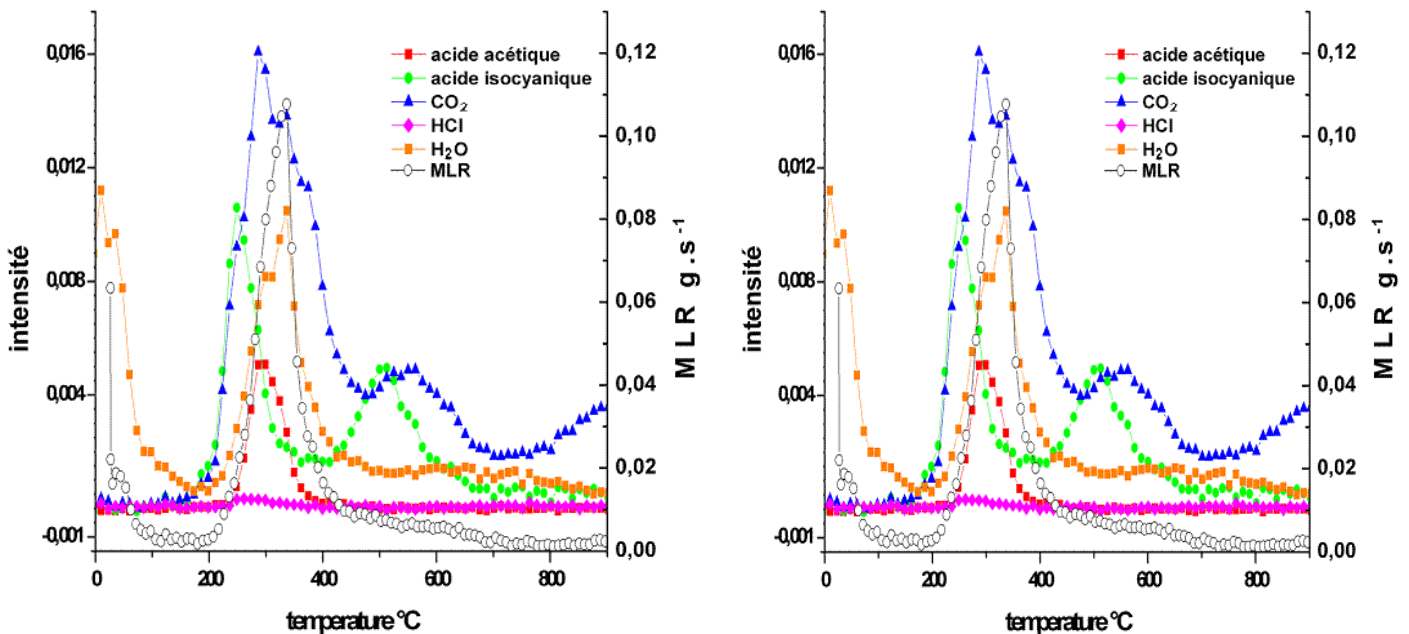


Figure 40 : évolution de la vitesse de perte de masse et des composés gazeux lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 à une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ sous azote.

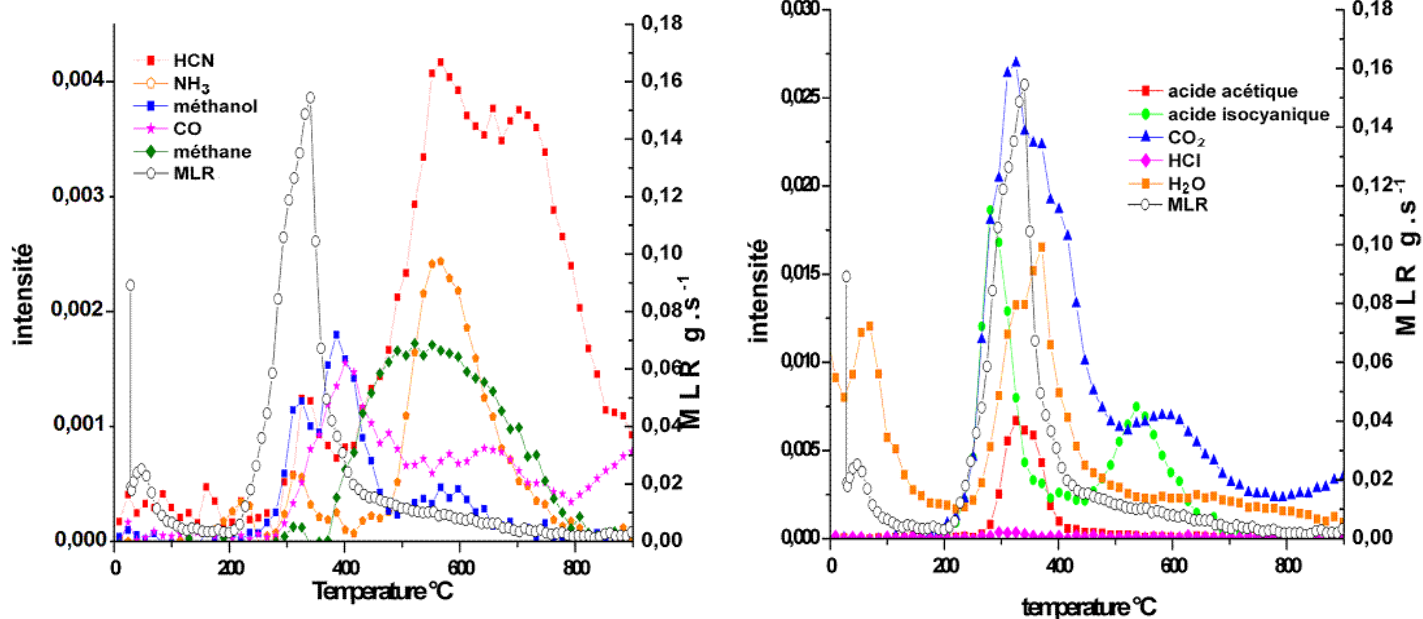


Figure 41 : évolution de la vitesse de perte de masse et des composés gazeux lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 à une vitesse de chauffage de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote.

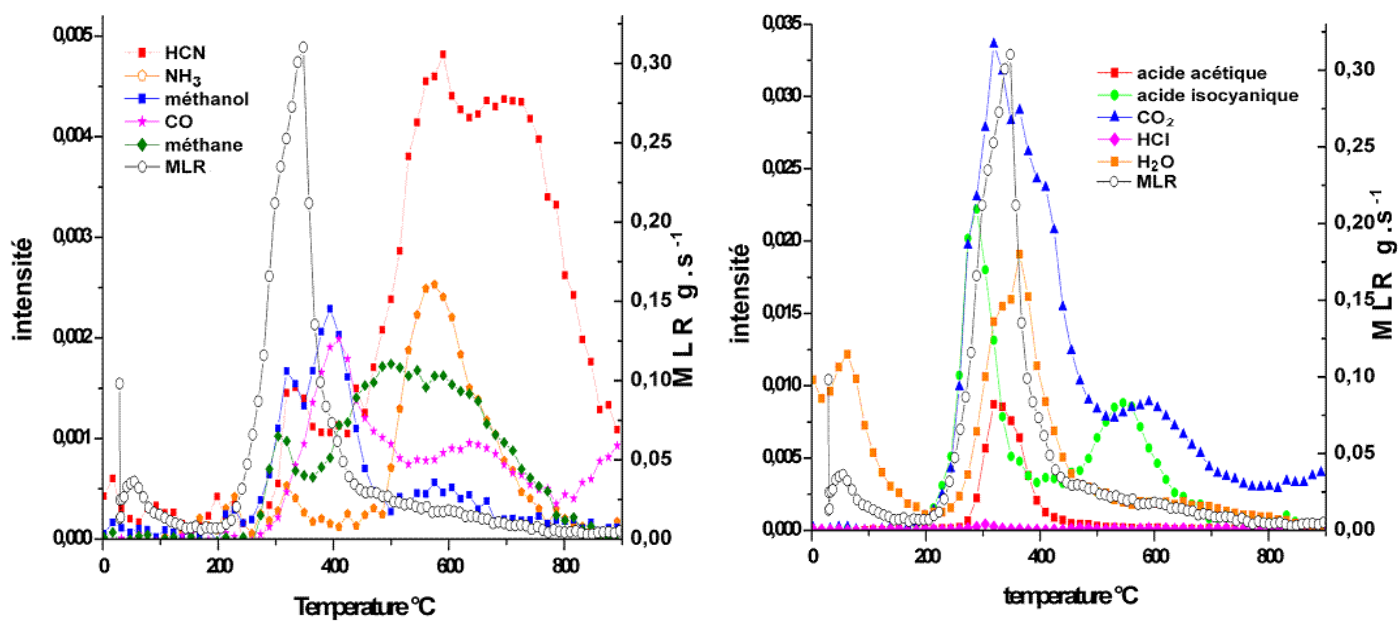


Figure 42 : évolution de la vitesse de perte de masse et des composés gazeux lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 à une vitesse de chauffage de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote.

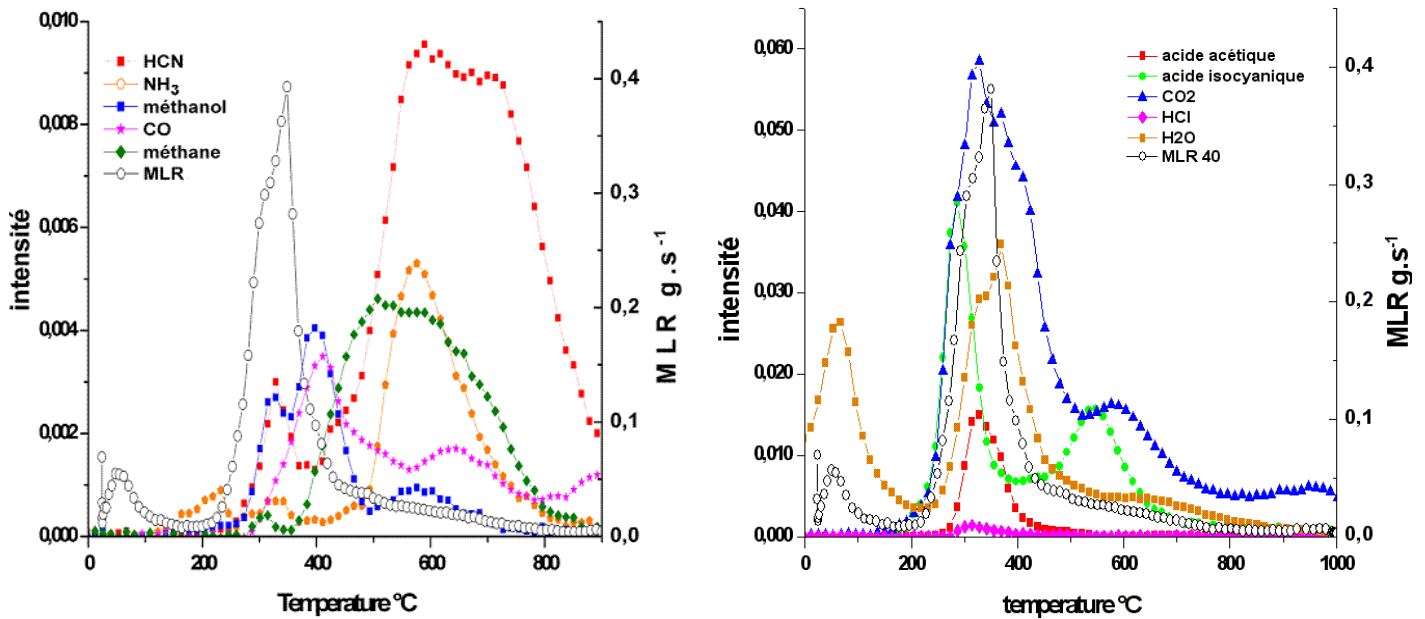


Figure 43 : évolution de la vitesse de perte de masse et des composés gazeux lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 à une vitesse de chauffage de $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote.

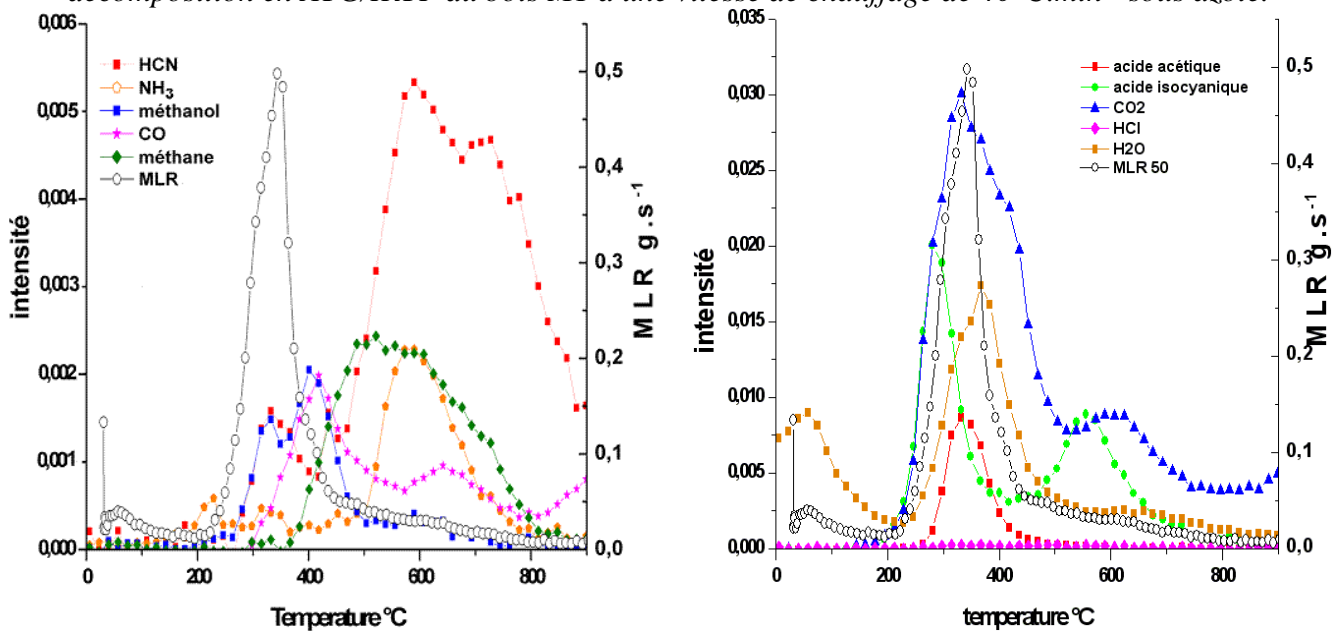


Figure 44 : évolution de la vitesse de perte de masse et des composés gazeux lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 à une vitesse de chauffage de $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote.

Les composés gazeux que nous avons détectés au cours de ces essais sont : l'eau, le dioxyde de carbone, l'acide isocyanique, l'acide acétique, le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, le méthanol, l'acide chlorhydrique, le méthane et l'acide cyanhydrique. En corrélant les émissions gazeuses aux étapes de perte de masse, on peut noter que :

- Le premier pic de vitesse de perte de masse, pour les plus faibles températures, s'accompagne de l'évaporation de l'eau, dans une gamme moyenne de température allant de l'ambiante à 190°C . L'augmentation de la vitesse de chauffage engendre un pic d'émission qui prend place pour des températures plus élevées.
- Dans un second temps, la forte croissance de la vitesse de perte de masse s'accompagne de la dévolatilisation du CO_2 et de l'acide isocyanique, dans une gamme moyenne de température allant de 190°C à 350°C .

- Pour des températures légèrement plus élevées, de 350°C à 380°C, l'acide acétique, le méthane, le méthanol, HCN, NH₃ puis de nouveau de l'eau sont produits. Le pic d'émission de chacun de ces composés correspond alors au pic de MLR.
- Lors de la forte décroissance de la MLR, de 380°C à 450°C, nous observons un pic de CO et un nouveau pic de méthanol.
- La MLR se stabilisant, nous observons toujours une émission de CO, un pic de méthane, de CO₂, de HCN, de NH₃ et d'acide isocyanique, à partir de 450°C et jusque la fin de l'essai.

Le tableau suivant résume les résultats de gaz, avec : Td, la température de début de détection du composé gazeux ; Tf, la température de fin d'émission du gaz et Tp, la température correspondant à la valeur maximale d'émission du composé gazeux. Plus la vitesse de chauffage est forte et plus les pics de chacun des composés gazeux prennent place à des températures importantes.

Vitesse de chauffage	Eau			CO		CO ₂			NH ₃		CH ₄			
	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Td	Tf		
5	< 107°C, > 250°C			400	320	285	Fin	200	Fin	290	-	-	-	-
10	< 154°C, > 225°C			460	345	240	Fin	140	Fin	300	445	765	375	715
15	< 160°C, > 235°C			495	350	280	Fin	200	Fin	305	465	765	360	765
20	< 200°C, > 240°C			525	370	300	Fin	140	Fin	325	485	765	390	790
30	< 210°C, > 235°C			525	370	295	Fin	160	Fin	320	485	775	375	805
40	< 205°C, > 250°C			575	370	285	Fin	140	Fin	325	445	905	385	870
50	< 210°C, > 250°C			540	375	295	Fin	155	Fin	330	510	795	385	825

(a)

Vitesse de chauffage	Acide acétique			CH ₂ O		CH ₃ OH		Acide isocyanique			HCl		HCN	
	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Td	Tf	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Td	Tf
5	240	360	295	-	-	-	-	170	320	250	-	-	-	-
10	236	400	520	260	415	265	435	400	615	500	245	325	405	805
15	250	415	310	280	420	260	445	155	337	250	245	345	415	855
20	265	450	330	280	445	265	495	410	705	520	275	345	400	905
30	250	450	325	285	450	265	505	165	340	270	260	335	405	930
40	250	490	325	285	475	265	510	420	690	525	275	365	425	fin
50	260	510	335	285	470	265	540	190	365	290	280	375	430	Fin
								440	735	550	280	375	430	Fin
								170	345	280	260	335	405	930
								440	725	545	260	335	405	930
								185	365	285	275	365	425	fin
								435	750	555	275	365	425	fin
								185	370	285	280	375	430	Fin
								435	770	565	280	375	430	Fin

(b)

Tableau 13 : zones d'émission des principales espèces gazeuses détectées pour toutes les vitesses de chauffage en ATG-IRTF sous azote.

b) Décomposition thermique sous atmosphère oxydante :

La figure 45 ci-dessous présente l'évolution des émissions gazeuses lors de la décomposition thermique du bois M1 sous air en ATG-IRTF. Cette courbe est utilisée pour commenter les émissions, car représentative des autres conditions de chauffage.

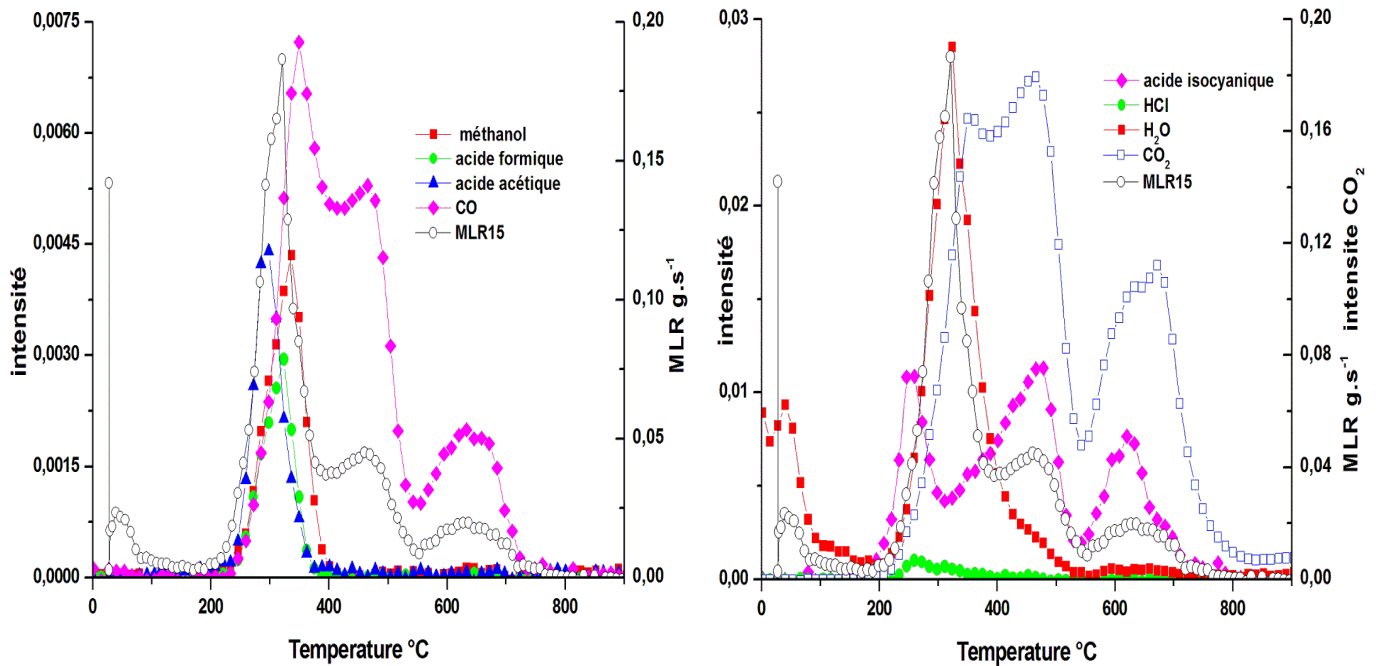


Figure 45: évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 sous air à une vitesse de chauffage de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'étude des courbes montre que :

- L'eau se dégage intensément dès la température ambiante et jusqu'à 105°C puis de nouveau entre $225\text{-}530^{\circ}\text{C}$ avec un maximum d'intensité de dégagement centré à 330°C .
- Le dioxyde de carbone est observé à partir de 170°C et plus ou moins intensément jusqu'à 845°C . Il semble se dégager en deux fois entre $285\text{-}530^{\circ}\text{C}$ avec des maxima à 360°C et 470°C puis de nouveau à partir de 590°C avec un maximum d'intensité vers 660°C .
- On note un dégagement d'acide isocyanique entre 170 et 320°C avec une intensité maximale à 260°C . Il est possible que de l'acide isocyanique se dégage de nouveau à partir de $385\text{-}695^{\circ}\text{C}$ avec des maxima à 480°C et 635°C .
- Les bandes correspondant au fort dégagement du dioxyde de carbone semblent recouvrir les bandes caractéristiques de l'acide isocyanique.
- A partir de 245°C et jusqu'à 760°C , on observe les bandes du monoxyde de carbone avec des maxima d'intensité de dégagement à 360°C , 480°C et 655°C .
- On observe de l'acide acétique entre $240\text{-}375^{\circ}\text{C}$ avec un maximum d'intensité de dégagement vers 305°C .
- On observe la présence de méthanol entre $250\text{-}410^{\circ}\text{C}$ avec un maximum d'intensité de dégagement à 345°C , ainsi que HCl entre $240\text{-}355^{\circ}\text{C}$ et un maximum d'intensité à 265°C .
- On détecte une bande typique à 1105 cm^{-1} certainement caractéristique de l'acide formique entre $250\text{-}380^{\circ}\text{C}$ avec son maximum d'intensité à 330°C .

Les figures 46 à 51 présentent les évolutions des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse sous air pour une vitesse de chauffage variant respectivement de 5, 10, 20, 30, 40 à $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

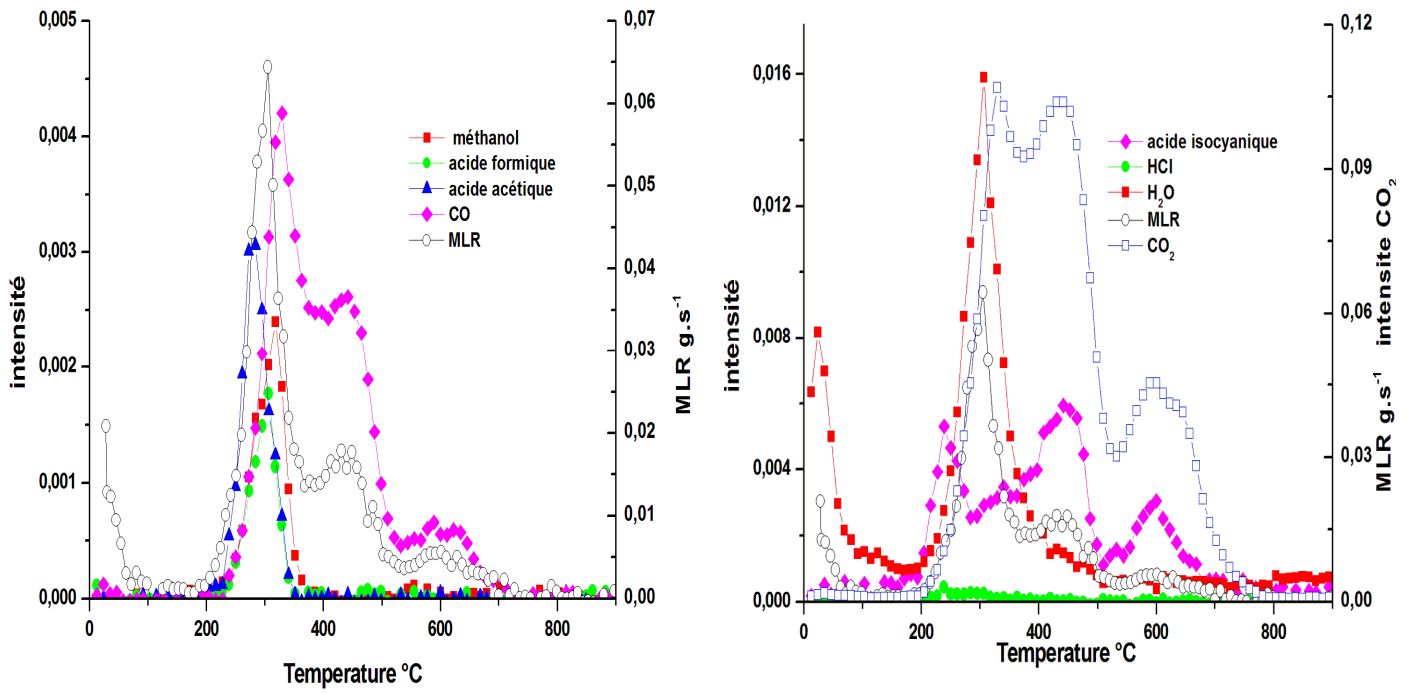


Figure 46 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 sous air à une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

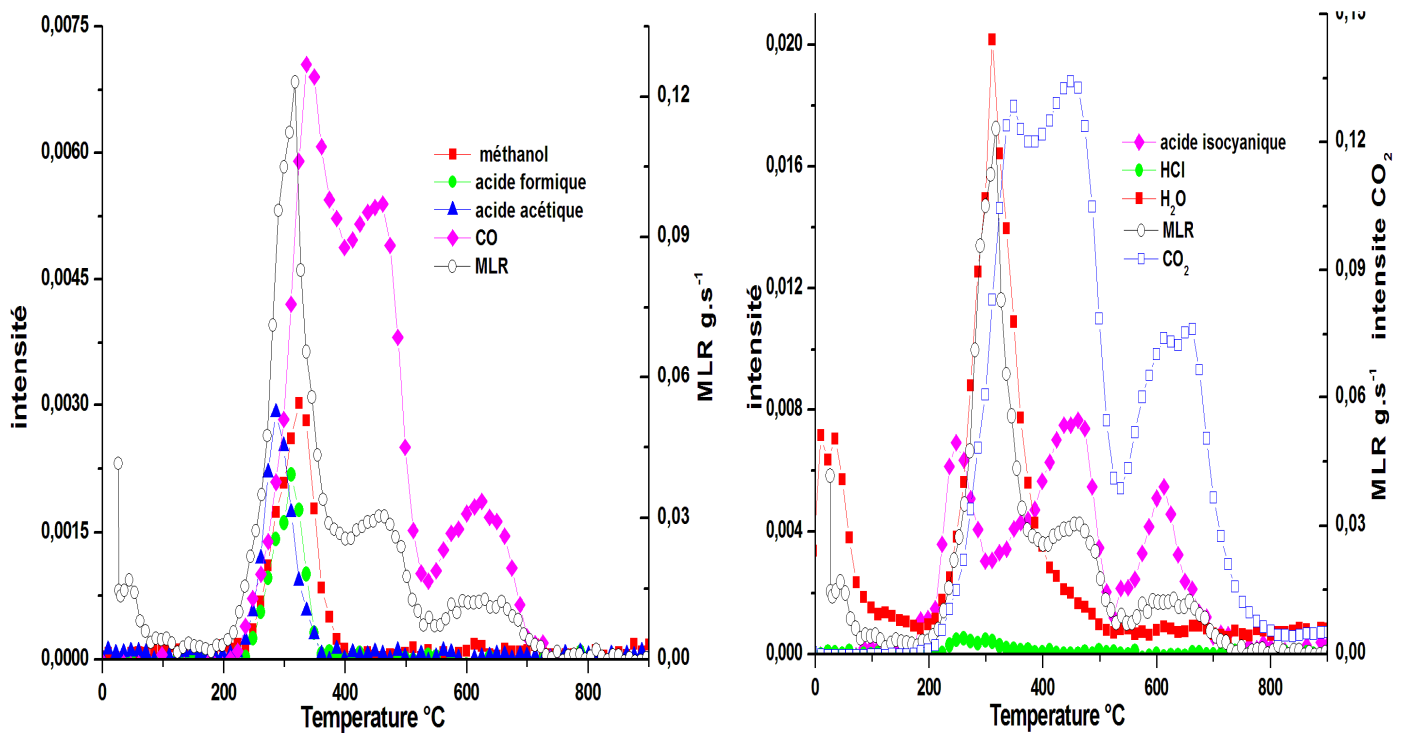


Figure 47 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 sous air à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

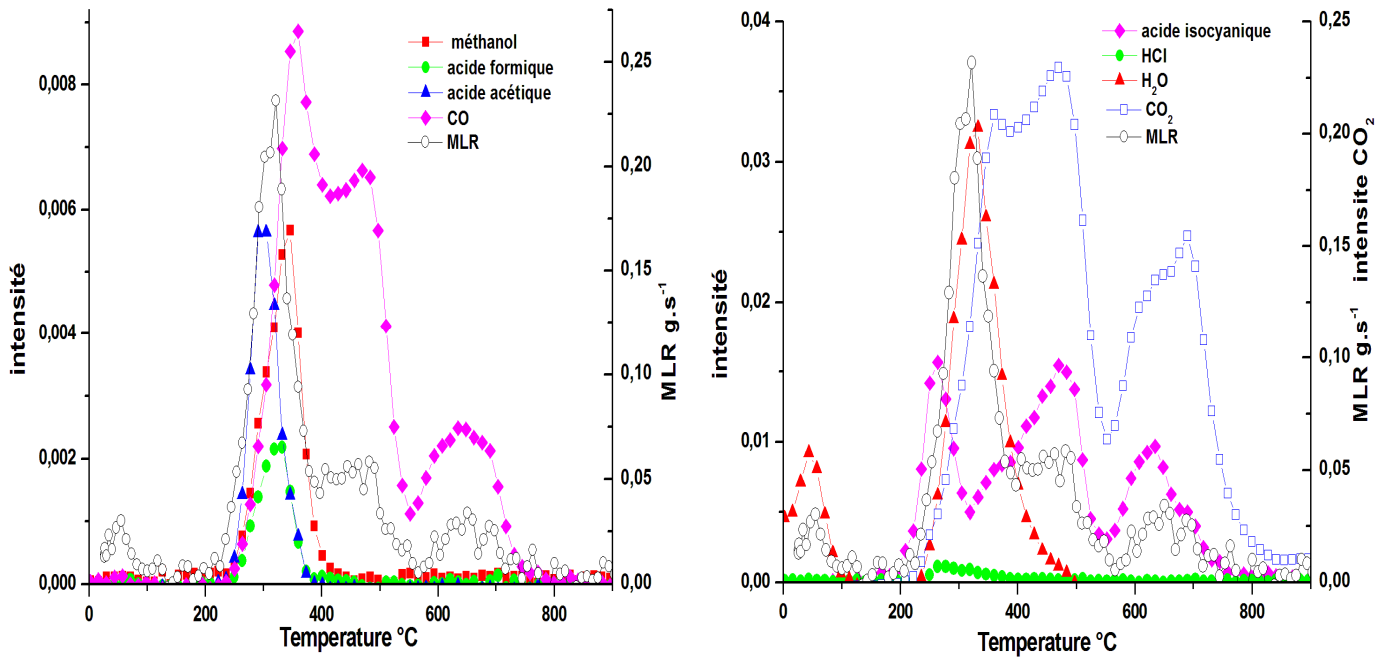


Figure 48 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 sous air à une vitesse de chauffage de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

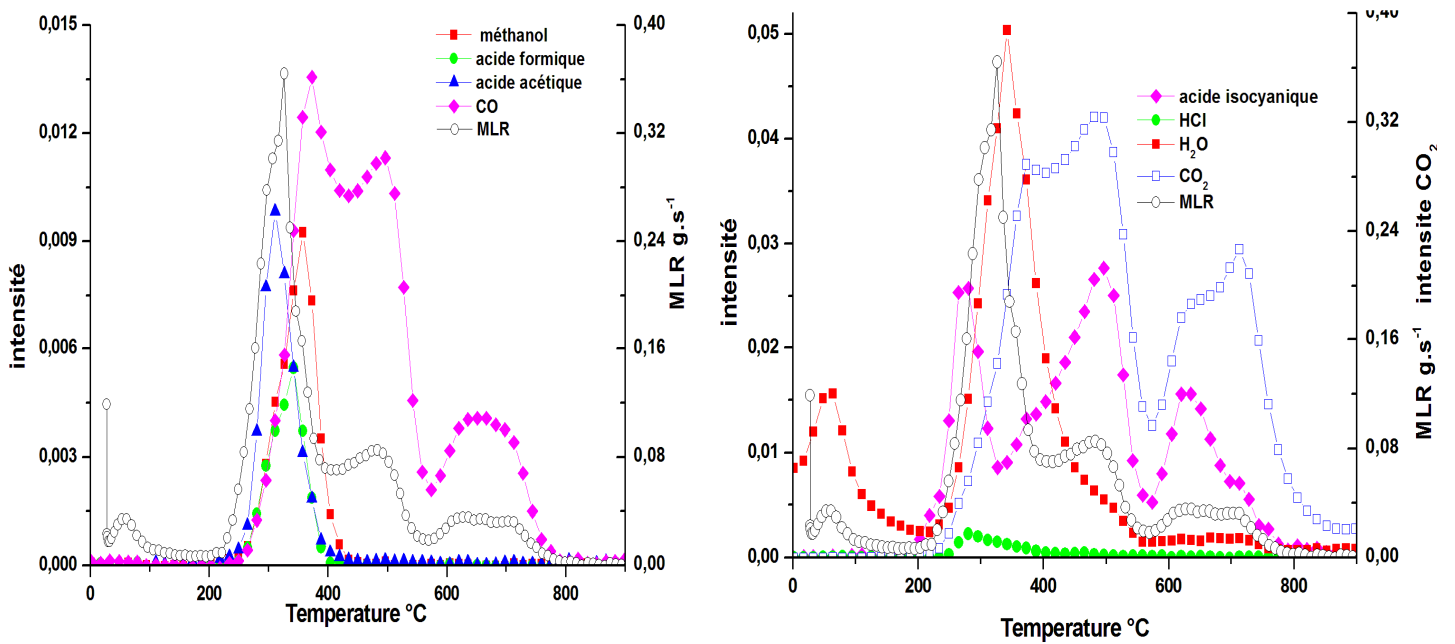


Figure 49 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 sous air à une vitesse de chauffage de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

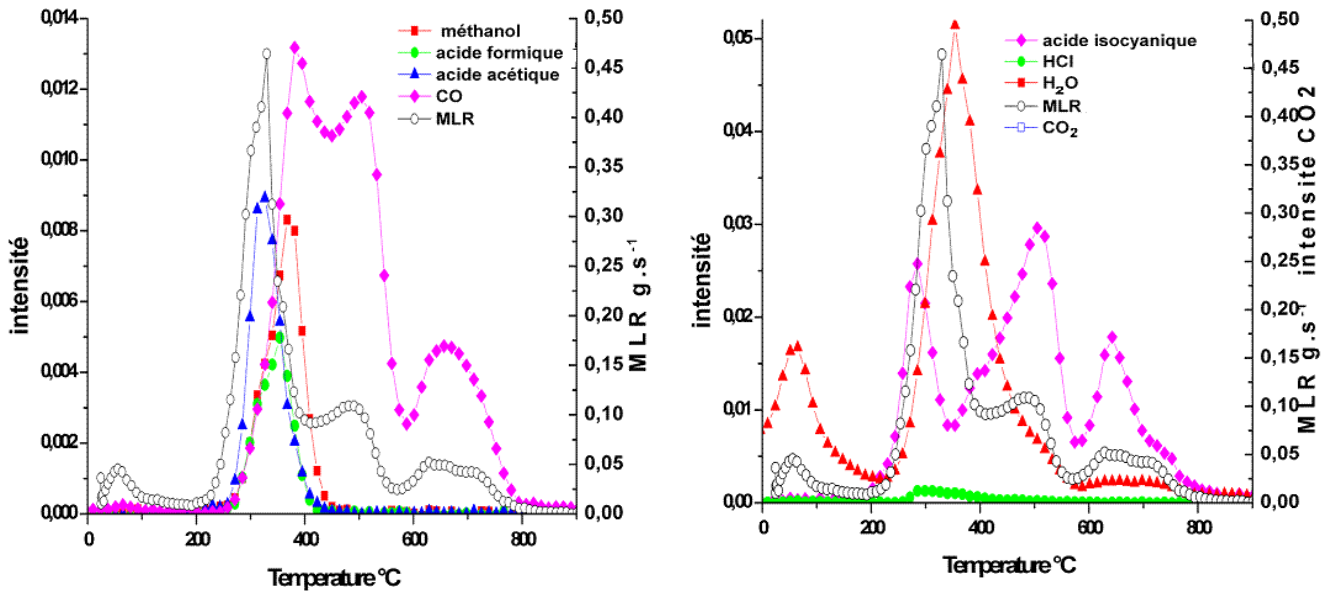


Figure 50 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 sous air à une vitesse de chauffage de $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

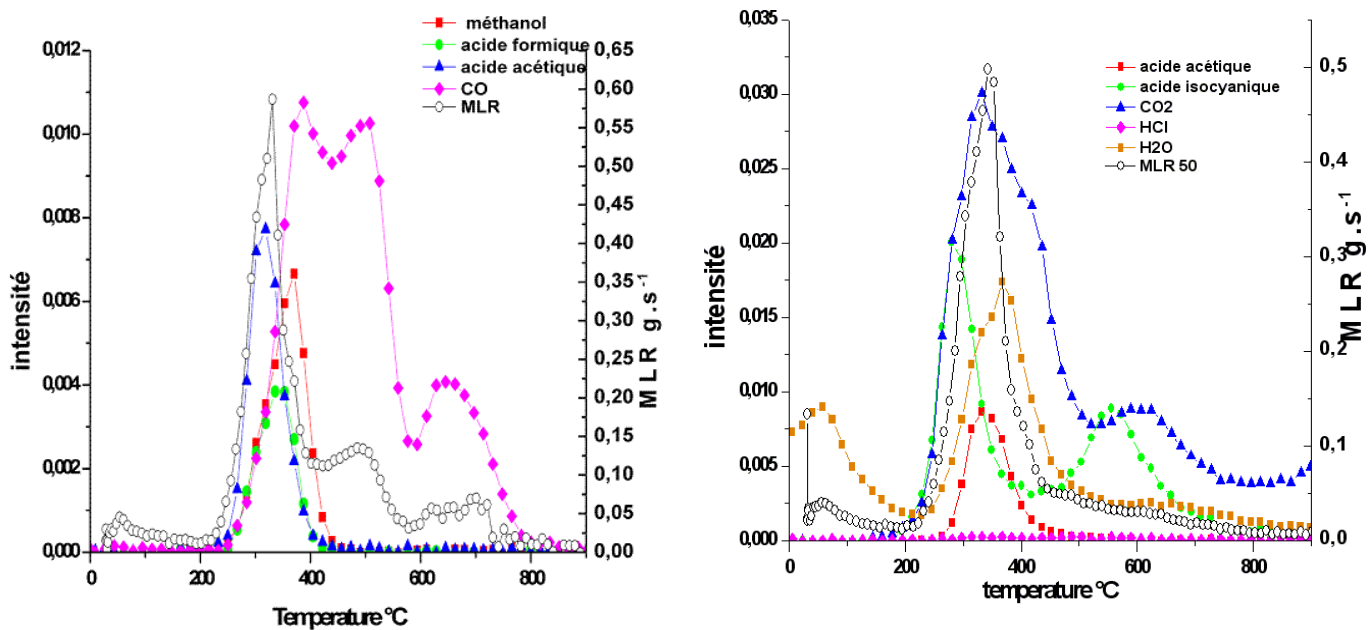


Figure 51 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 sous air à une vitesse de chauffage de $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les composés gazeux détectés au cours de cette étude sous air sont quelle que soit la vitesse de chauffage : H_2O , CO , CO_2 , le méthanol, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide isocyanique et HCl . Nous remarquons que les allures des courbes des émissions gazeuses et leurs corrélations avec la MLR ne sont pas affectées par la vitesse de chauffage. Celle-ci n'influence ainsi que les gammes des températures d'émissions qui augmentent avec ce paramètre ainsi que les intensités d'émission. Ainsi, de manière globale :

- Le premier pic de MLR, pour les plus faibles températures (inférieures à 200°C) s'accompagne de l'émission d'eau (évaporation d' H_2O).
- Lors de la forte croissance de la MLR (pic principal), les composés gazeux émis sont l'acide acétique, l'acide isocyanique et de nouveau l'eau. Cette étape, confirmée par les travaux de White & Dietengerger [98], prend place entre 200°C et 280°C .

- Dans un second temps, pour des températures plus élevées (de 280°C à 330°C), l'acide formique, le CO, le méthanol, HCl et CO₂ sont produits. Bryden [99] explique dans ces travaux que les réactions alors mises en jeu conduisent à la production de goudron et de CO.
- Entre 330°C et 370°C, lors de la forte décroissance de la MLR, les maxima d'émission du CO et du méthanol sont atteints.
- Une forte d'intensité d'émission de vapeur d'eau détectée malgré la forte décroissance de la MLR entre 370°C et 400°C
- Le troisième pic de perte de masse s'accompagne d'émissions de CO (2^{ième} pic) d'acide isocyanique et du maximum d'émission de CO₂ entre 400°C et 580°C.
- Ces trois composés sont également émis lors du quatrième pic de perte de masse, à partir de 580°C et jusque la fin de l'essai.

Le comportement observé est en accord avec les travaux de Miller [96] : entre 300°C et 350°C, prend place la dépolymérisation de la cellulose qui dure jusque 450°C. Au-delà de cette température, CO et CO₂ sont produits par l'oxydation du char.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus sous air pour toutes les vitesses de chauffage. Avec : T_d , la température de début de détection du gaz ; T_f , la température de fin d'émission du gaz et T_p , la température correspondant à la valeur maximale d'émission du composé gazeux.

Vitesse de chauffage	Eau			CO		CO ₂			HCl		
	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Td	Tf	Tp	Td	Tf	
5	< 97°C ; > 205°C		530	310	245	705	205	795	335 445	220	320
10	< 105°C ; > 220°C		510	320	235	730	185	815	350 470	230	330
15	< 105°C ; > 225°C		530	330	245	760	170	845	360 470	240	335
20	< 110°C ; > 225°C		500	335	240	790	185	890	485 700 380	245	340
30	< 165°C ; > 235°C		540	345	250	800	170	870	500 720 383	250	430
40	< 185°C ; > 240°C		565	350	260	805	145	910	510 735 395	255	530
50	< 190°C ; > 245°C		580	355	265	840	190	945	515 725	265	530

(a)

Vitesse de chauffage	Acide acétique			Acide formique		Méthanol		Acide isocyanique		
	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Td	Tf	Td	Tf	Tp
5	230	345	285	245	345	240	370	165	300	245
								360	665	455
10	230	355	295	250	370	250	400	175	310	255
								390	675	475
15	240	375	305	250	380	250	410	170	320	260
								385	695	480
20	225	380	305	255	390	250	425	185	325	265
								370	745	490
30	205	405	310	250	395	250	435	170	335	275
								390	780	500
40	240	420	320	255	415	240	465	175	340	280
								425	755	515
50	265	430	325	265	425	255	465	190	345	285
								405	710	515
								405	710	655

(b)

Tableau 14 : zones d'émission des principaux composés gazeux émis lors de la dégradation thermique du bois M1 en ATG sous air, pour différentes vitesses de chauffage.

Comme sous azote, nous remarquons qu'une augmentation de la vitesse de chauffage génère un décalage des émissions gazeuses vers des températures plus élevées.

3.2. Influence de l'atmosphère de décomposition :

Si l'on compare l'évolution des émissions gazeuses sous atmosphère inerte et oxydante, nous remarquons que la présence d'oxygène dans le milieu réactif engendre :

- Un décalage vers des températures plus faibles du dégagement d'eau, de CO et de méthanol.
- Et inversement un décalage vers des températures plus élevées du dégagement de CO₂.

Les composés gazeux émis sous atmosphère inerte et qui ne le sont pas sous air sont : le formaldéhyde, le méthane, HCN et NH₃. Ces produits apparaissent ainsi comme des composés émis directement par la décomposition thermique, et qui sont ensuite oxydés en présence d'oxygène. Inversement, la décomposition thermique sous air conduit à la formation d'acide formique qui n'est pas détecté sous atmosphère inerte.

4. Résultats concernant la dégradation thermique du bois M3

De la même manière que pour le bois de type M1, nous avons mené une étude sur la décomposition thermique du bois M3 à l'échelle de la particule. Dans un premier temps, nous avons caractérisé l'évolution de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage et atmosphères de

dégradation. Dans un second temps, nous présentons les résultats obtenus lors du couplage du dispositif thermogravimétrique avec le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, notamment en ce qui concerne la corrélation des émissions gazeuses avec la vitesse de perte de masse. Les essais ont été conduits sous atmosphère inerte (balayage à l'azote) puis sous air.

4.1. Étude de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse :

4.1.1. Décomposition sous atmosphère inerte :

Les figures 52 et 53 ci-dessous présentent respectivement les évolutions de la masse et de la vitesse de perte de masse en fonction de la température lors de l'étude de la décomposition thermique du bois M3 sous atmosphère inerte en ATG. Les résultats sont présentés pour différentes vitesses de chauffage, comprises entre 5 et 50°C.min⁻¹.

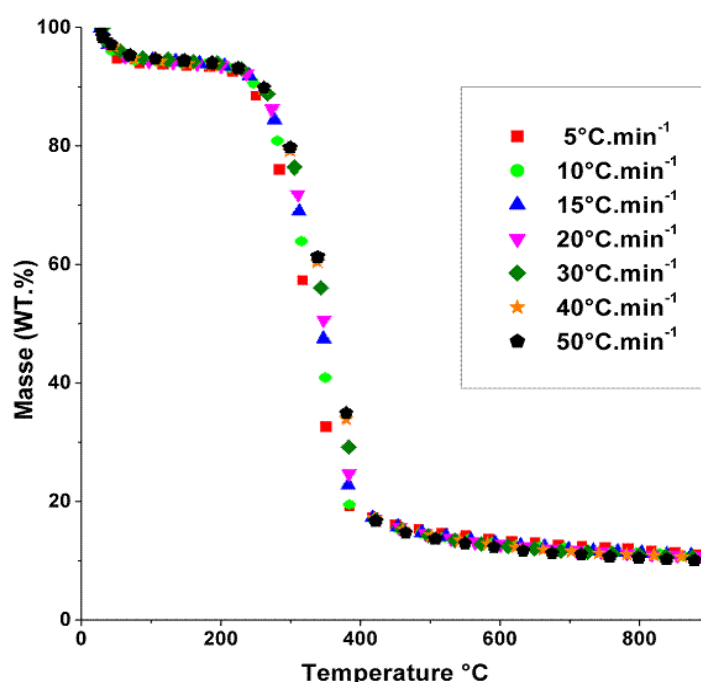


Figure 52 : évolution de la masse en fonction de la température lors de la décomposition thermique du bois M3 en ATG sous azote.

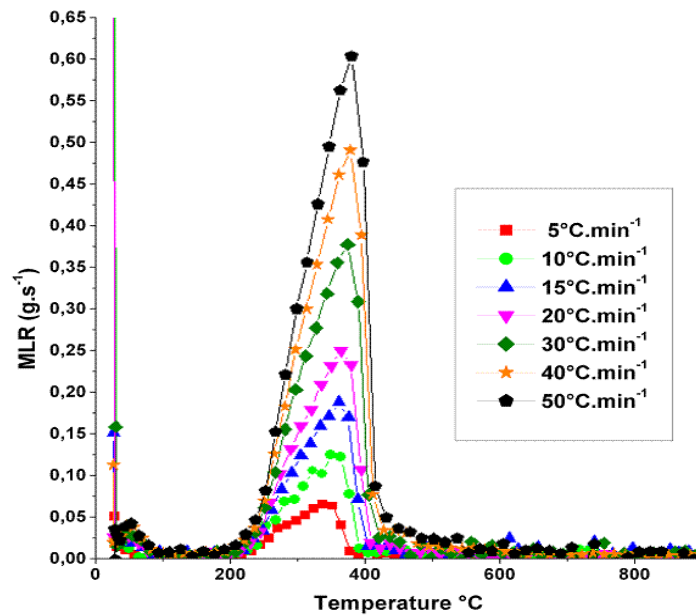


Figure 53 : évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température lors de la décomposition thermique du bois M3 en ATG sous azote.

Les évolutions des courbes de perte de masse sont très similaires et proches les unes des autres, quelle que soit la vitesse de chauffage. Nous observons une première perte de masse d'environ 5 à 10% entre la température ambiante et 100°C, avant que la masse ne se stabilise. Cette étape est liée à l'évaporation de l'humidité contenue dans le bois (ou eau libre). Aux alentours de 230°C, nous observons une forte perte de masse, jusqu'à environ 400°C, température pour laquelle 80 à 85 % de la masse est perdue.

Suite à cela, entre 400°C et 1000°C, la perte de masse est très lente et semble se stabiliser. Un résidu d'une masse équivalente à 10% de la masse initiale est obtenu pour chaque condition expérimentale en fin d'expérience.

Le suivi de la vitesse de perte de masse permet d'avoir une vision plus claire des différentes étapes de la décomposition thermique. Les résultats obtenus pour une vitesse de chauffage de 15°C.min⁻¹ à titre d'exemple sont présentés pour faciliter l'observation, figure 54.

La décomposition thermique se fait selon les étapes suivantes, quelles que soient la vitesse de chauffage, avec toutefois une influence de ce paramètre sur les intensités des diverses étapes et leurs températures caractéristiques :

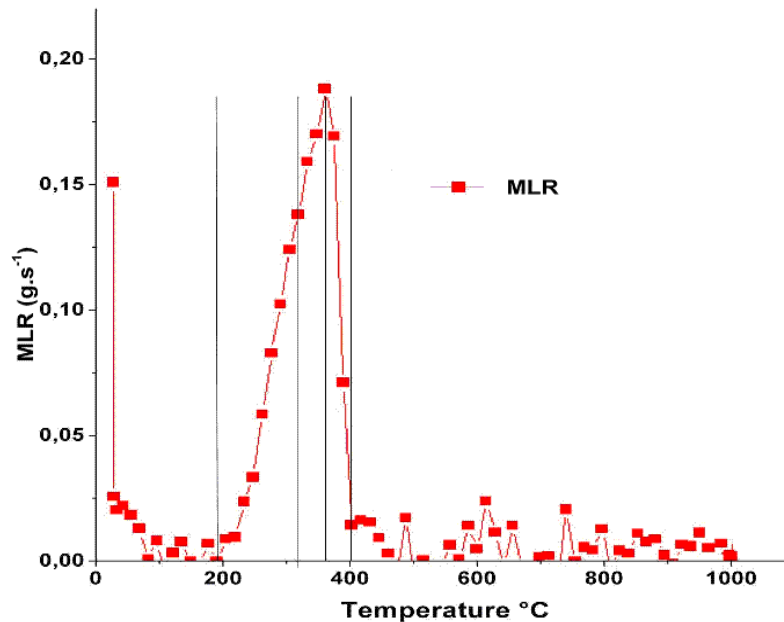


Figure 54 : évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température lors de la décomposition thermique du bois M3 en ATG sous azote $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les allures obtenues sont les suivantes :

- Entre la température ambiante et 100°C , nous observons un premier pic de vitesse de perte de masse de faible amplitude, généré par la perte de l'eau contenue dans l'échantillon.
- Entre 180°C et 220°C , selon les vitesses de chauffage, la décomposition thermique débute. Elle correspond, dans un premier temps, à la dévolatilisation de l'hémicellulose suivie, dans un second temps, de celle de la cellulose.
- Entre 360°C et 400°C , selon les vitesses de chauffage, la vitesse de perte de masse augmente alors fortement jusqu'à atteindre son maximum. Plus la vitesse de chauffage est importante et :
 - o Plus la vitesse de perte de masse augmente fortement.
 - o Plus le pic de vitesse de perte de masse a une intensité importante.
 - o La température correspondant à ce pic est déplacée vers les hautes températures. Ces tendances sont en accord avec la littérature [58-59].
- Suite à ce pic, la vitesse de perte de masse décroît très rapidement entre 400°C et 420°C selon les vitesses de chauffage. L'hémicellulose ainsi que la cellulose semblent alors être complètement dévolatilisées et seule la décomposition de la lignine se poursuit.
- Elle se stabilise alors. Plus la vitesse de chauffage est élevée et plus une vitesse de perte de masse nulle est atteinte rapidement.

Cette étape correspond à la fin de la dévolatilisation de la lignine et au final seul un résidu charbonneux est observé. Ainsi au-delà de 600°C , il semble que plus rien ne se passe.

Ainsi, en mettant à part l'étape de déshydratation, il apparaît que la décomposition thermique du bois M3 sous atmosphère inerte se fait en 4 étapes principales.

4.1.2. Décomposition sous atmosphère oxydante :

La figure 55 présente l'évolution de la perte de la masse en fonction de la température sous air pour différentes vitesses de chauffage, comprises entre 5 et 50°C.min⁻¹. La figure 56 quant à elle présente dans les mêmes conditions, l'évolution de la vitesse de perte de masse.

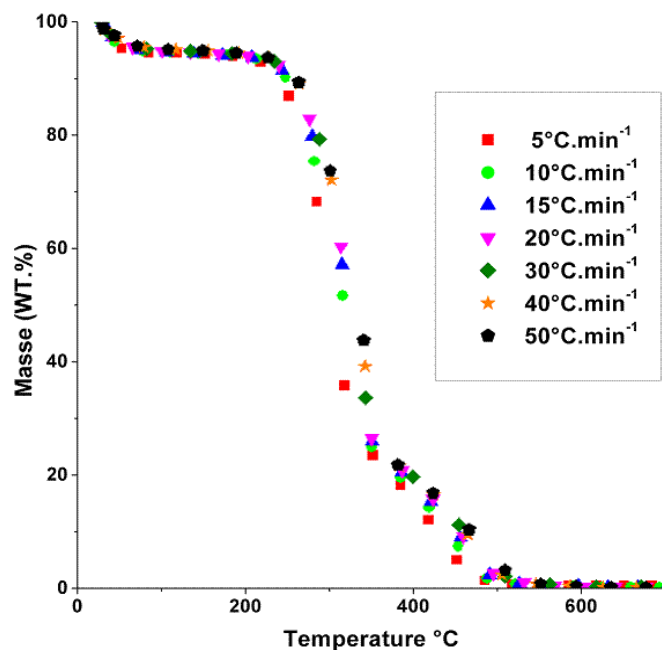


Figure 55 : évolution de la masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage lors de la décomposition du bois M3 en ATG sous air.

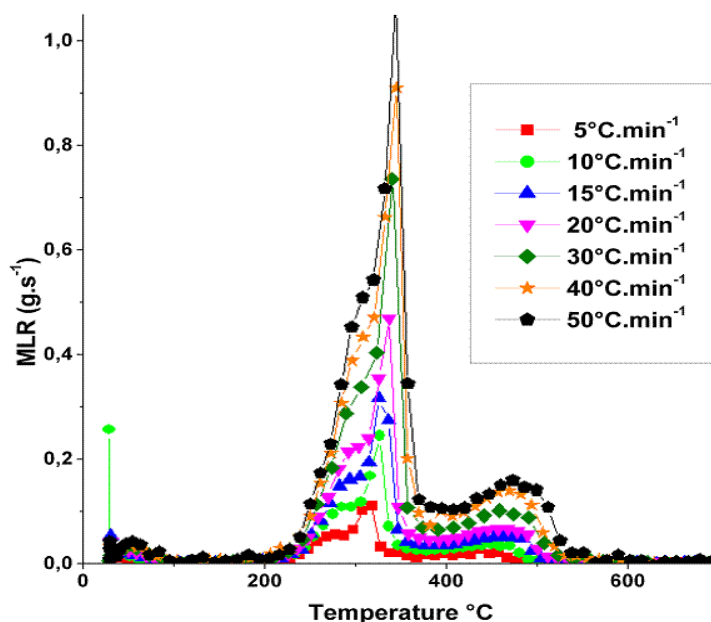


Figure 56 : évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage lors de la décomposition du bois M3 en ATG sous air.

Les courbes de perte de masse sont similaires, quelles que soient les vitesses de chauffage considérées. De plus, la température correspondant au début et la fin de la décomposition

thermique sont quasiment identiques quelle que soit la vitesse de chauffage. Par ailleurs, la température correspondant aux pics de MLR augmente aussi avec la vitesse de chauffage ($\sim 300^{\circ}\text{C}$ et $\sim 500^{\circ}\text{C}$ pour le premier et le second pic, respectivement). Nous observons entre la température ambiante et 100°C , une première perte de masse comprise entre 5 et 10% due à l'évaporation de l'eau. Vers 320°C , nous observons alors une forte décroissance de la perte de masse, jusqu'à environ 350°C , température à partir de laquelle une rupture de pente liée à un ralentissement de la perte de masse apparaît. La masse continue alors de décroître de manière linéaire jusqu'à $500\text{-}520^{\circ}\text{C}$ selon les conditions expérimentales. En fin de décomposition (au-delà de ces températures), la masse résiduelle est quasi nulle.

Afin de clairement identifier les principales étapes de la décomposition thermique du bois M3 sous atmosphère oxydante, la figure 57 présente l'évolution de la vitesse de perte de masse à une vitesse de chauffage de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, celle-ci étant représentative des autres conditions de chauffage.

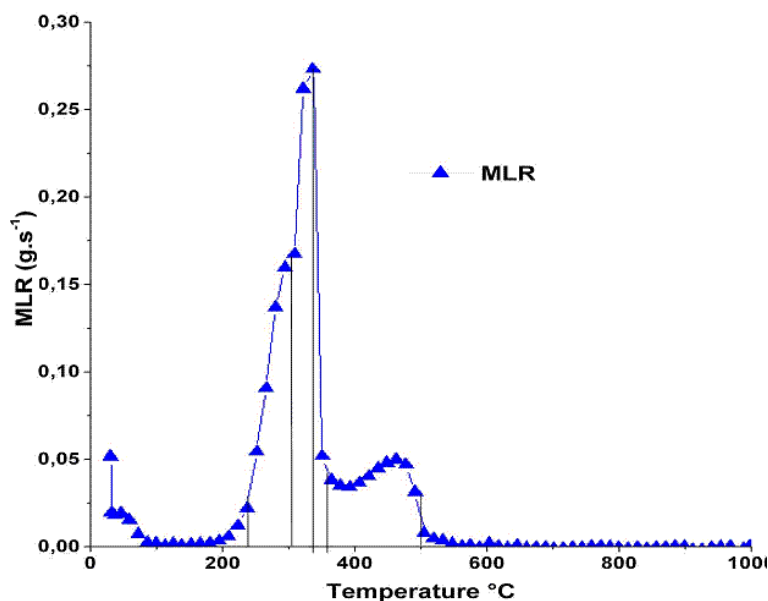


Figure 57 : évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour vitesse de chauffage de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ lors de la décomposition du bois M3 en ATG sous air.

Le suivi des courbes de vitesse de perte de masse en fonction de la température permet de confirmer cette évolution en 5 étapes principales (en mettant à part la perte d'eau) de la décomposition thermique sous air du bois de type M3 :

- Dans un premier temps, entre la température ambiante et 100°C , nous observons un premier pic de la vitesse de perte de masse, de faible amplitude. Celui-ci correspond à l'évaporation de l'humidité. Suite à cela et jusque 200°C , la vitesse reste nulle.
- A partir de 200°C à 220°C selon les vitesses de chauffage, nous observons une forte croissance de la vitesse de perte de masse jusqu'à environ 280°C à 300°C . Durant cette phase, l'hémicellulose et la cellulose se décomposent.
- Suite à cela, nous observons une rupture de la pente de croissance de la MLR, avant que celle-ci n'atteigne son maximum pour des températures qui se situent selon les conditions entre 320°C et 350°C . La rupture de pente s'explique alors par la fin de la décomposition de l'hémicellulose, seule la cellulose continuant à se dégrader alors.
- Au-delà de ce maximum nous observons une très forte décroissance de la vitesse de perte de masse. Pour ces températures, la cellulose est elle aussi entièrement décomposée et seule la lignine continue de se dévolatiliser.

- Cela se matérialise par un troisième pic de la vitesse de perte de masse entre 400°C et 500°C selon les conditions des essais. Durant cette étape, une phase d'oxydation du résidu carbonneux préalablement formé a également lieu.
- Au-delà de 550°C, la vitesse de perte de masse est nulle et plus aucune évolution semble ne prendre place.

Plus la vitesse de chauffage est importante et plus les étapes de la décomposition thermique sont décalées vers des hautes températures et plus l'intensité du pic de la vitesse de perte de masse est importante.

Si nous comparons les évolutions de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse obtenues sous azote et sous air pour la condition particulière de 15°C.min⁻¹ (mais représentative des autres vitesses de chauffage) nous observons une forte influence de la concentration locale d'oxygène sur le mécanisme de décomposition, figure 58 :

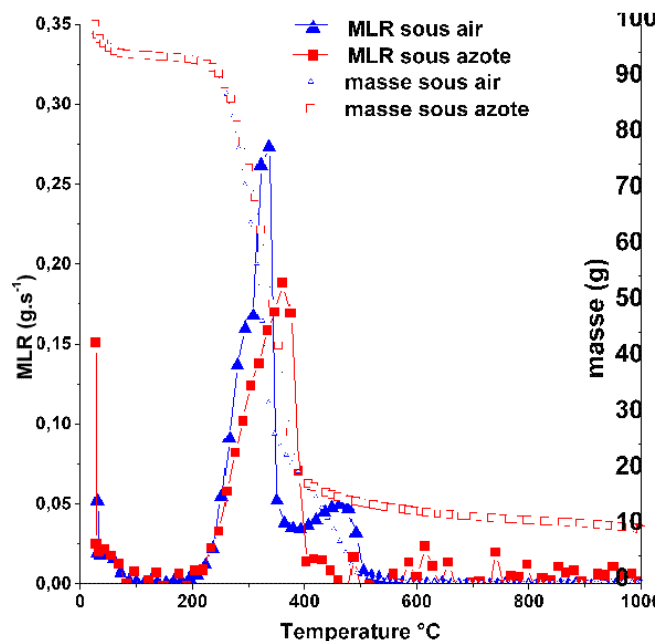


Figure 58: évolutions de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour une vitesse de chauffage de 15°C.min⁻¹ lors de la décomposition du bois M3 en ATG sous azote et air.

L'influence de l'oxygène engendre :

- Une décomposition qui prend place dans une plage de température plus élevée
- La mise en place d'étapes supplémentaires de décomposition, liées notamment à l'oxydation du char préalablement formé.
- Une masse de solide résiduel beaucoup plus faible voire quasi-nulle, tandis qu'elle est proche de 10% sous atmosphère inerte.

En étudiant la figure 58, nous observons que :

- La teneur en oxygène n'a pas d'impact sur le début de la décomposition qui intervient quelle que soit l'atmosphère à 200°C.
- Entre 200°C et 280°C : les courbes identiques et très proches l'une de l'autre.

- Vers 280 °C et jusqu'à 320°C : les courbes ont le même comportement mais, sous air on note que la pente de la MLR est plus importante. La présence d'oxygène accélère la décomposition thermique du bois, notamment de la cellulose [98].
- Entre 320°C et 400°C les deux courbes ont des allures proches avec une forte décroissance de la vitesse de perte de masse, toutefois pour des températures caractéristiques différentes selon l'atmosphère de décomposition.
- Au-delà de 450°C, sous azote, c'est la fin de la décomposition thermique. Nous observons alors une masse résiduelle qui est majoritairement composé de charbon. Sous air, une étape supplémentaire est observée entre 450°C et 530°C, correspondant à l'oxydation de ce charbon. Ainsi, la masse résiduelle en fin d'essais sous atmosphère inerte est supérieure à la masse obtenue sous air.

Le tableau 15 ci-dessous présente en fonction de la vitesse de chauffage et de l'atmosphère, la masse résiduelle restant à la fin de chaque essai.

Vitesse de chauffage °C.min ⁻¹	% de masse résiduelle en fin d'essai	
	Sous azote	Sous air
5	8,6	0,8
10	8,8	0,5
15	9,7	0,4
20	9,8	0,4
30	9,6	0,4
40	9,9	0,3
50	9,2	0,3

Tableau 15 : évolution de la masse résiduelle à la fin des essais lors de l'étude de la décomposition thermique du bois M3 en ATG sous air et sous azote.

Nous remarquons alors la forte influence du type d'atmosphère de décomposition sur la masse résiduelle et inversement l'influence négligeable de la vitesse de chauffage sur cette même masse résiduelle.

4.1.3. Evolution corrélée de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses :

De manière similaire aux essais réalisés sur le bois de type M1, l'analyseur thermogravimétrique a été couplé à un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier afin de suivre de manière corrélée les évolutions de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses, pour les différentes vitesses de chauffage. Les résultats sont présentés dans un premier temps sous atmosphère inerte puis dans un second temps sous air.

a) Etude sous atmosphère inerte :

La figure 59 ci-dessous présente l'évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de l'étude sous azote de la décomposition thermique du bois M3 pour la vitesse de chauffage de 15°C.min⁻¹. Cette figure permet de montrer l'évolution des principales émissions gazeuses en fonction de la température. Il est à noter que les allures obtenues sont représentatives de celles obtenues pour les autres vitesses de chauffage, avec toutefois de légères évolutions sur les intensités des pics et les températures caractéristiques.

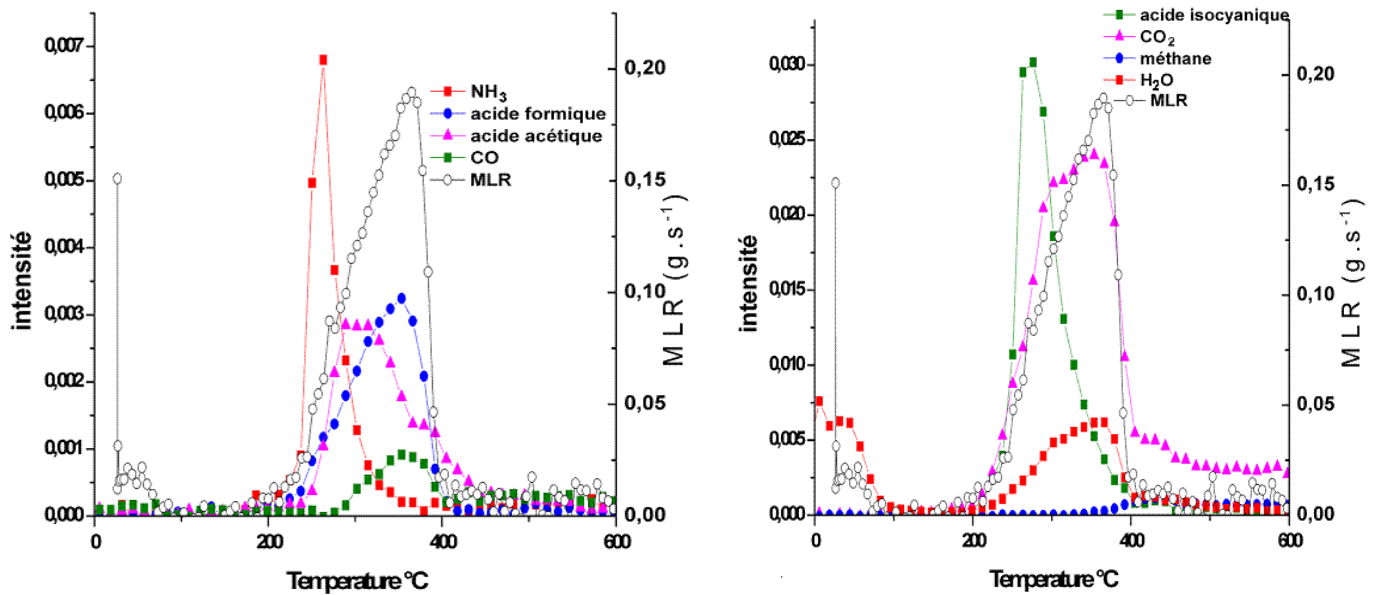


Figure 59 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous azote à une vitesse de chauffage de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'étude de la figure 59 montre les allures suivantes :

- L'eau se dégage intensément entre la température ambiante et 120°C puis de nouveau entre 200°C et 630°C avec un maximum d'intensité de dégagement vers 370°C .
- Le dioxyde de carbone est observé à l'état de trace à partir de 160°C puis de façon intense entre 235°C et 410°C avec des maxima entre 290°C et 380°C puis plus ou moins intensément jusqu'à la fin du cycle de chauffage.
- On détecte les bandes d'acide isocyanique à partir de 180°C et jusqu'à 380°C avec un maximum d'intensité de dégagement à 275°C .
- Un carbonyle est détecté à partir de 125°C , ainsi que de l'acide acétique et de l'acide formique. Toutefois, ces 2 produits étant détectés pour une même fréquence, il est difficile de conclure quant à l'origine du carbonyle. La présence de formaldéhyde, voire d'autres produits carbonylés non identifiés est également fort probable.
- L'acide acétique est détecté entre 260°C et 380°C avec un maximum d'intensité de dégagement vers 305°C .
- L'acide formique est détecté entre 275°C et 430°C et atteint son émission maximale à 355°C .
- Le monoxyde de carbone est détecté à partir de 290°C , puis jusqu'à la fin du cycle de chauffage.
- On détecte des traces de méthanol principalement entre 295°C et 490°C . Le tracé du chemigramme n'a pas pu être réalisé du fait d'une trop forte superposition de bandes.
- L'ammoniac est émis entre 210°C et 340°C avec un maximum d'intensité de dégagement à 260°C et du méthane entre 355°C et 675°C .

Les figures 60 à 65 présentent l'évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors des essais sous azote en ATG-IRTF, pour des vitesses de chauffage respectivement de 5, 10, 20, 30, 40 et $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les gaz sont exprimés en intensité d'émissions.

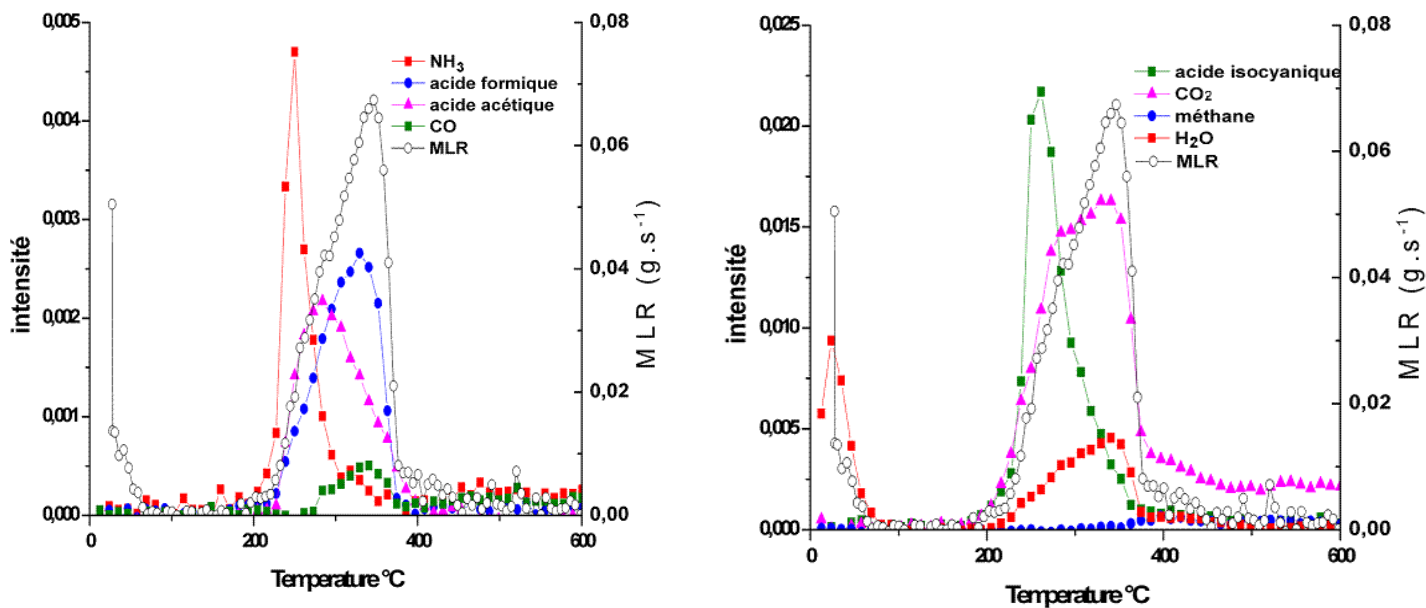


Figure 60 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous azote à une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

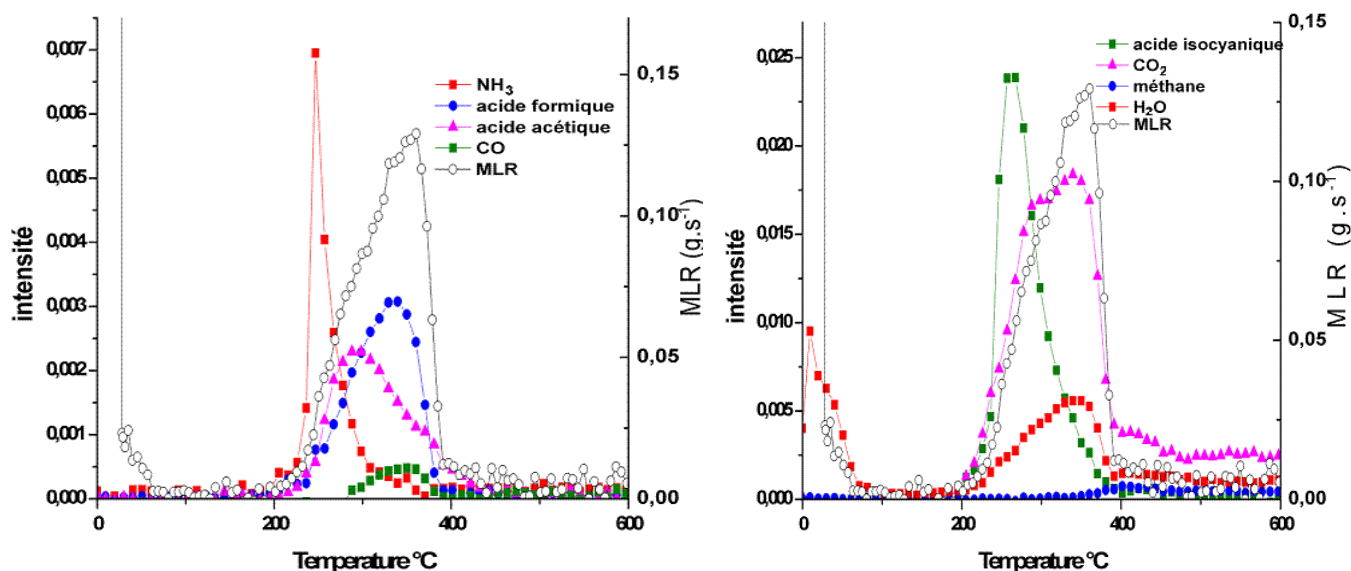


Figure 61 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous azote à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

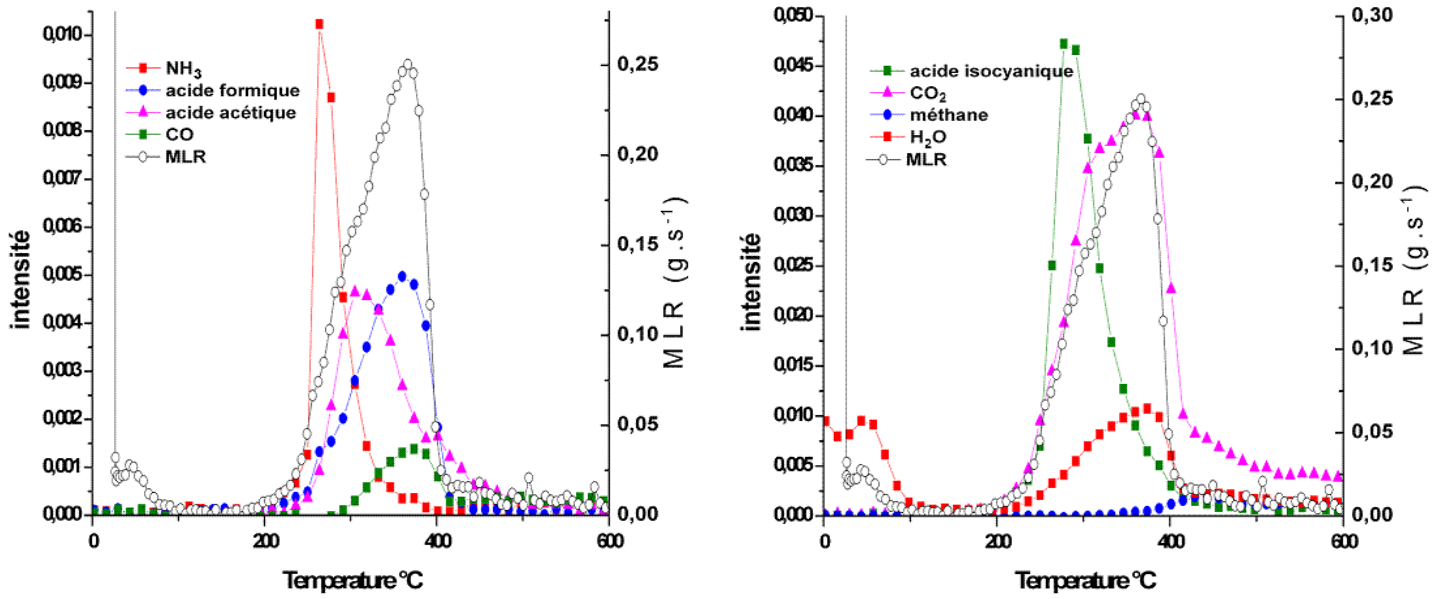


Figure 62 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous azote à une vitesse de chauffage de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

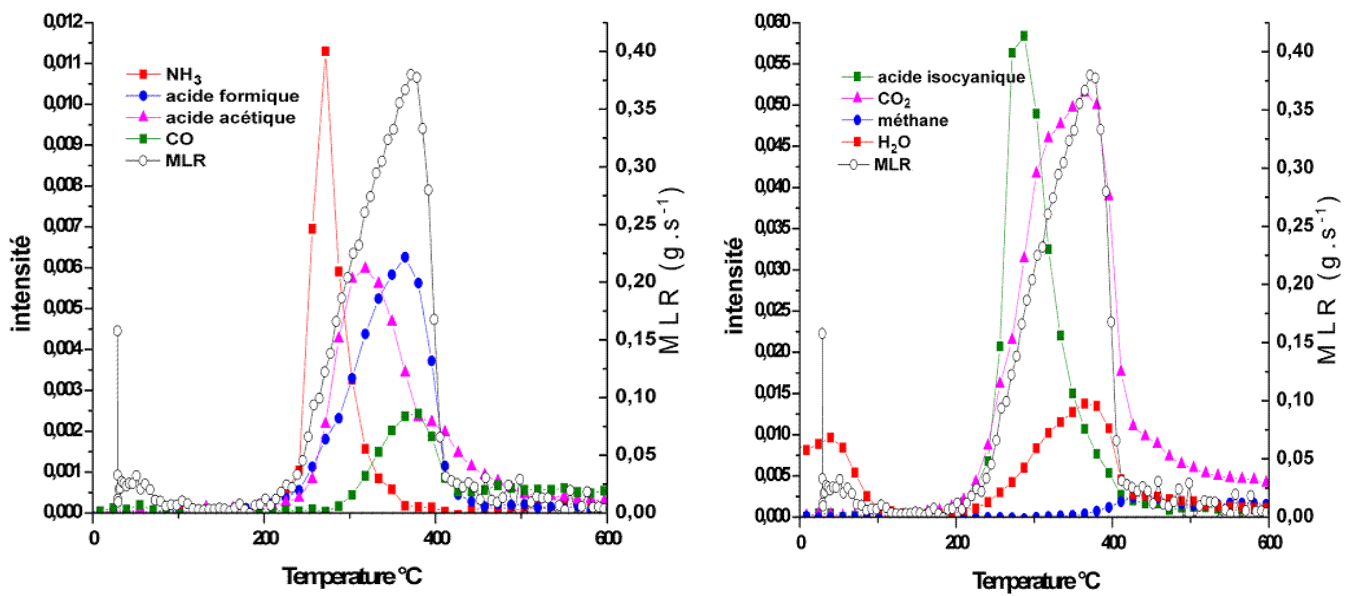


Figure 63 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous azote à une vitesse de chauffage de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

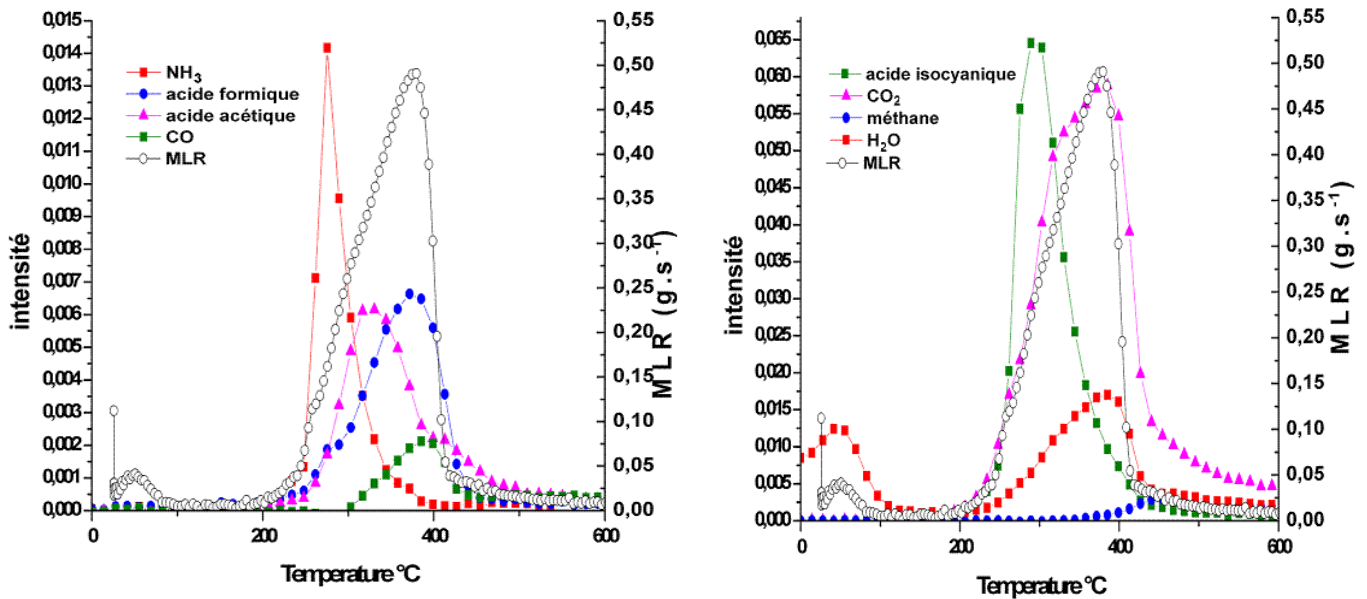


Figure 64 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous azote à une vitesse de chauffage de $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

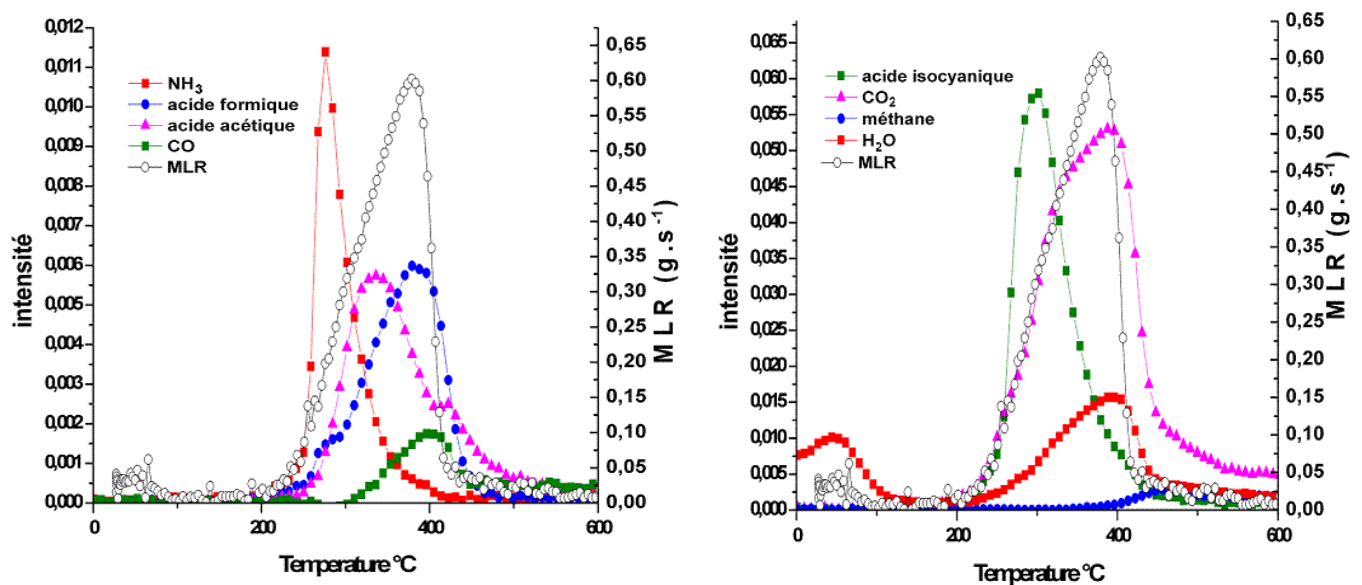


Figure 65 : évolution des émissions gazeuses de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous azote à une vitesse de chauffage de $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Quelles que soient les vitesses de chauffage étudiées, les composés gazeux émis lors de la décomposition thermique du bois de type M3 sous atmosphère inerte sont : H_2O , CO , CO_2 , NH_3 , le méthane, ainsi que les acides formique, acétique et isocyanique. Les allures des courbes d'émissions gazeuses et leurs corrélations avec la vitesse de perte de masse sont similaires quelles que soient les vitesses de chauffage, soit :

- Entre la température ambiante et 120°C , le premier pic de vitesse de perte de masse s'accompagne de l'émission d'eau. Cette évolution confirme ainsi que cette première étape est liée à l'évaporation de l'humidité du bois.
- Suite à cela, la forte croissance de la vitesse de perte de masse vers de 220°C s'accompagne de l'émission de CO_2 , de NH_3 et d'acide isocyanique, les pics de ces deux composés étant atteints avant celui de la MLR.

- De manière légèrement décalée vers de plus fortes températures sont émis le CO, l'acide acétique, l'acide formique.
- Vers 400°C, nous observons également un second pic d'émission d'eau et CO₂.
- La phase de décroissance de la MLR s'accompagne d'un pic de CO et de méthane. Au cours de la stabilisation de la vitesse de perte de masse au-delà de 500°C, nous remarquons que CO et CO₂ continuent d'être formés.

Le tableau 16 résume les émissions gazeuses détectées pour toutes les vitesses de chauffage sous air, en précisant les températures caractéristiques. Avec VC : vitesse de chauffage, T_d : température de début de détection du composé gazeux, T_f : température de fin de détection du gaz, T_p : température correspondant à la valeur maximale d'émission du composé gazeux.

VC	H ₂ O			CO		CO ₂			NH ₃			CH ₄		
	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Tp	T	Tf	Tp
5	< 88°C, > 205°C	385	352	255	fin	< 165°C (trace), > 215°C	380	345	220	290	250	345	660	420
10	< 105°C, > 195°C	400	355	275	fin	< 165°C (trace), > 230°C	400	355	210	315	255	370	675	425
15	< 120°C, > 200°C	630	370	290	Fin	< 160°C (trace), > 235°C	410	380	210	340	260	355	675	
20	< 125°C, > 205°C	525	375	280	fin	< 145°C (trace), > 230°C	420	390	200	350	265	380	755	465
30	< 135°C, > 215°C	545	385	295	fin	< 145°C (trace), > 245°C	430	385	210	375	270	390	775	475
40	< 145°C, > 220°C	605	385	295	fin	< 145°C (trace), > 250°C	440	420	215	370	275	370	800	480
50	< 140°C, > 220°C	570	400	285	fin	< 140°C (trace), > 245°C	455	410	220	370	280	395	840	475

(a)

VC	Acide formique			Acide acétique			Méthanol			Acide isocyanique		
	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Tp
5	260	380	335	245	390	285	265	415	trace	165	390	265
10	260	395	345	255	430	300	280	435	trace	165	400	270
15	275	430	355	260	380	305	295	490	trace	180	380	275
20	285	430	365	240	380	310	285	465	trace	190	430	280
30	295	455	375	245	400	320	285	465	trace	180	420	290
40	295	510	375	255	405	330	310	515	trace	190	400	295
50	300	460	385	280	390	335	315	510	trace	190	405	300

(b)

Tableau 16 : zones d'émission des principaux composés gazeux détectés lors de la dégradation thermique du bois M3 pour toutes les vitesses de chauffage sous azote.

Tout comme pour le bois M1, nous constatons que plus la vitesse de chauffage augmente et plus les composés gazeux sont émis pour de plus fortes températures.

b) Etude sous air :

Nous avons également étudié la corrélation entre les émissions gazeuses et les courbes de vitesse de perte de masse lors de la décomposition thermique du bois M3 sous air, à l'aide du dispositif d'ATG-IRTF. Ce travail a été conduit pour les différentes vitesses de chauffage (de 5 à 50°C.min⁻¹). Afin de comprendre les émissions des principaux composés gazeux au cours de la décomposition thermique, la figure 66 ci-dessous présente l'évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse sous air pour une vitesse de chauffage spécifique de 15°C.min⁻¹ mais représentative des autres conditions de chauffage.

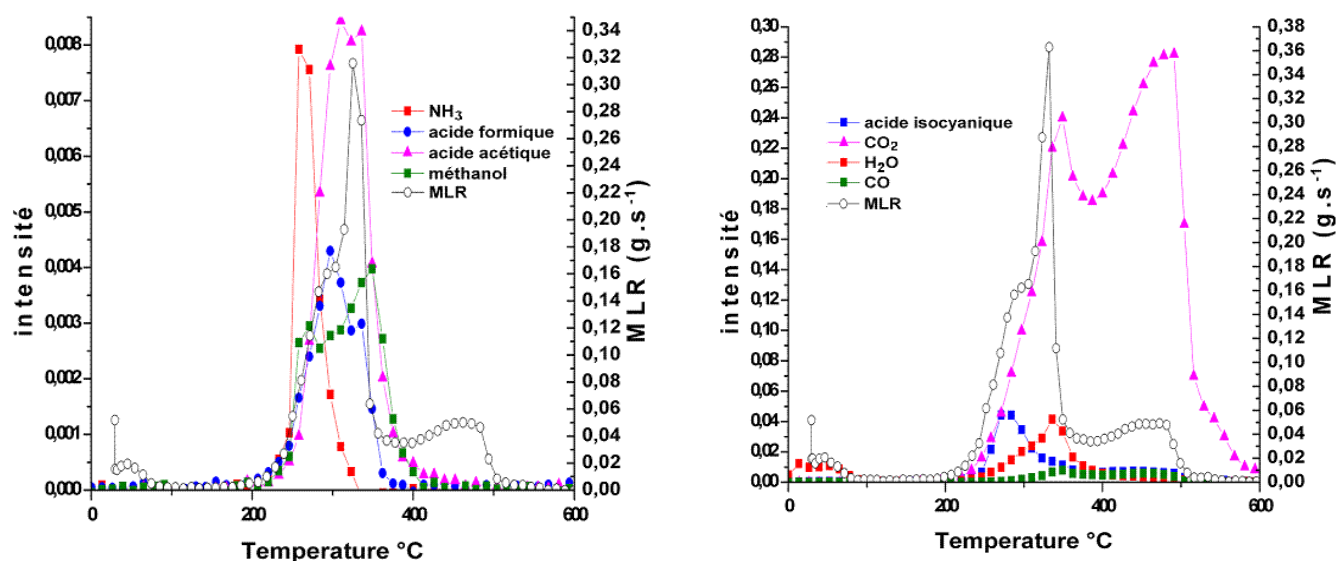


Figure 66 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous air à une vitesse de chauffage de 15°C.min⁻¹.

L'étude de la figure 66 montre que :

- L'eau se dégage intensément entre la température ambiante et 115°C puis de nouveau entre 195°C et 515°C avec un maximum d'intensité de dégagement vers 340°C.
- Le CO₂ est observé à partir de 175°C et jusque 630°C, de façon intense entre 265 et 530°C avec des maxima entre 345°C et 490°C.
- On détecte des bandes d'acide isocyanique à partir de 175°C et jusqu'à 450°C avec un maximum d'intensité de dégagement à 275°C. Il est toutefois difficile de délimiter les bornes de dégagement de l'acide isocyanique du fait de la superposition de ces bandes d'émission avec celles du dioxyde de carbone qui se dégage en très grosse quantité.
- Le CO est détecté entre 270°C et 515°C avec des maxima à 345°C et vers 460°C.
- Un carbonyle est détecté à partir de 135°C. L'acide acétique est détecté entre 155°C et 400°C avec un maximum d'intensité de dégagement vers 315°C.
- On détecte des traces de méthanol principalement entre 225 et 410°C.
- La bande à 1105cm⁻¹ caractéristique de l'acide formique est détectée entre 205°C et 365°C avec un maximum d'intensité de dégagement à 300°C.
- On détecte de NH₃ entre 215°C et 315°C avec un maximum d'intensité d'émission à 260°C.
- La présence d'autres produits est détectée mais ils restent non identifiés.

Les figures 67 à 72 ci-dessous présentent l'évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition sous air en ATG-IRTF, respectivement pour des vitesses de chauffage de 5, 10, 20, 30, 40 et 50°C.min⁻¹.

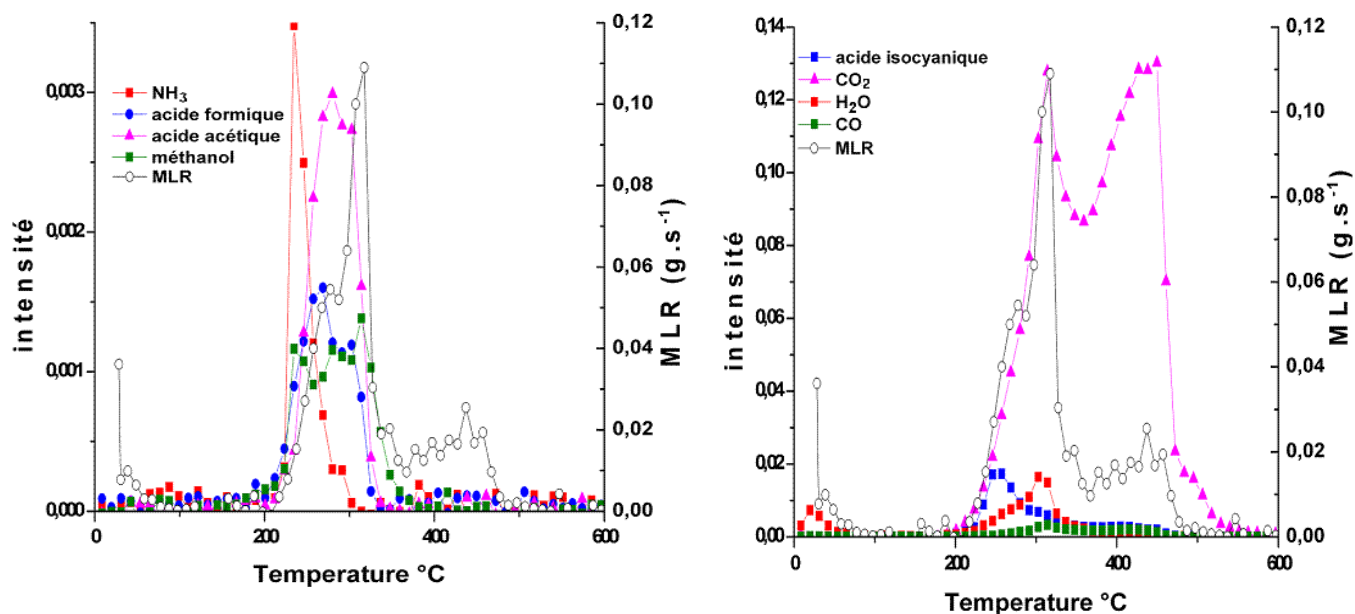


Figure 67 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous air à une vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹.

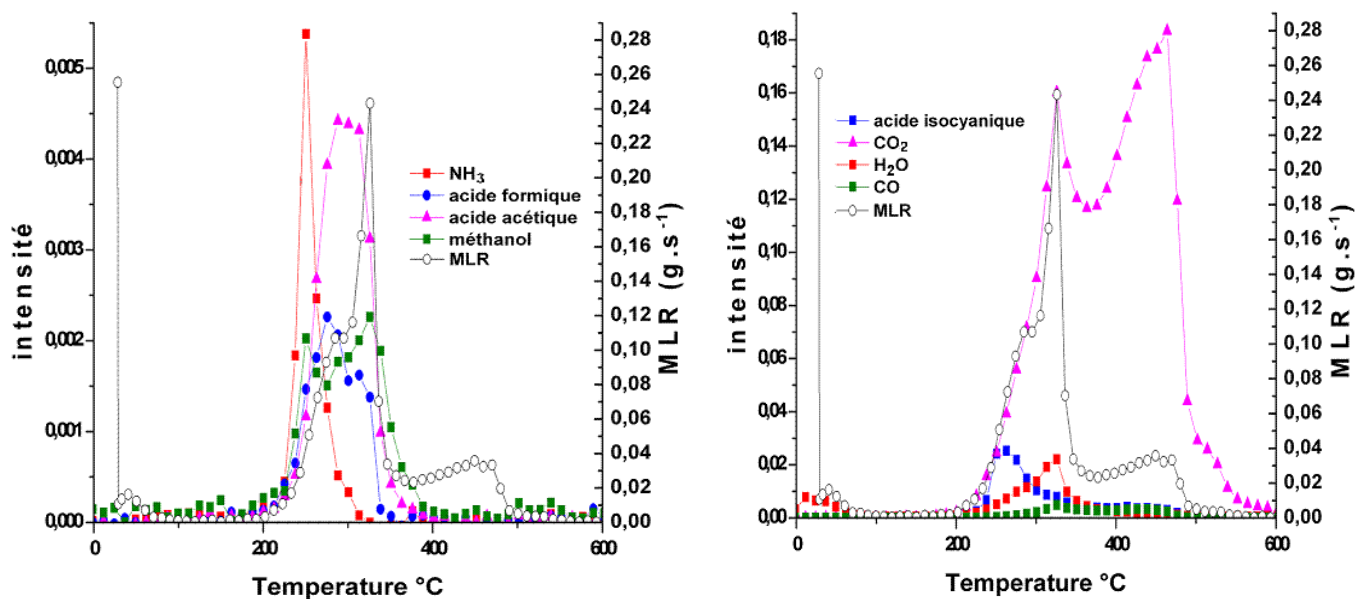


Figure 68 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous air à une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹.

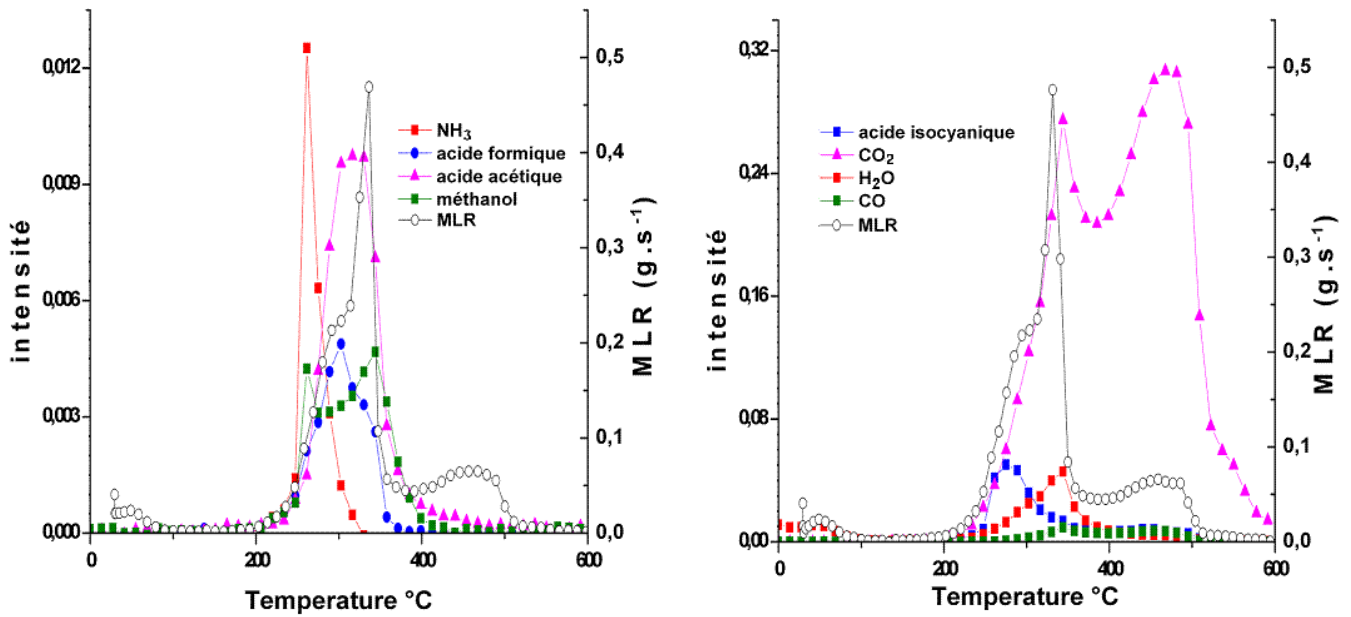


Figure 69 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous air à une vitesse de chauffage de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

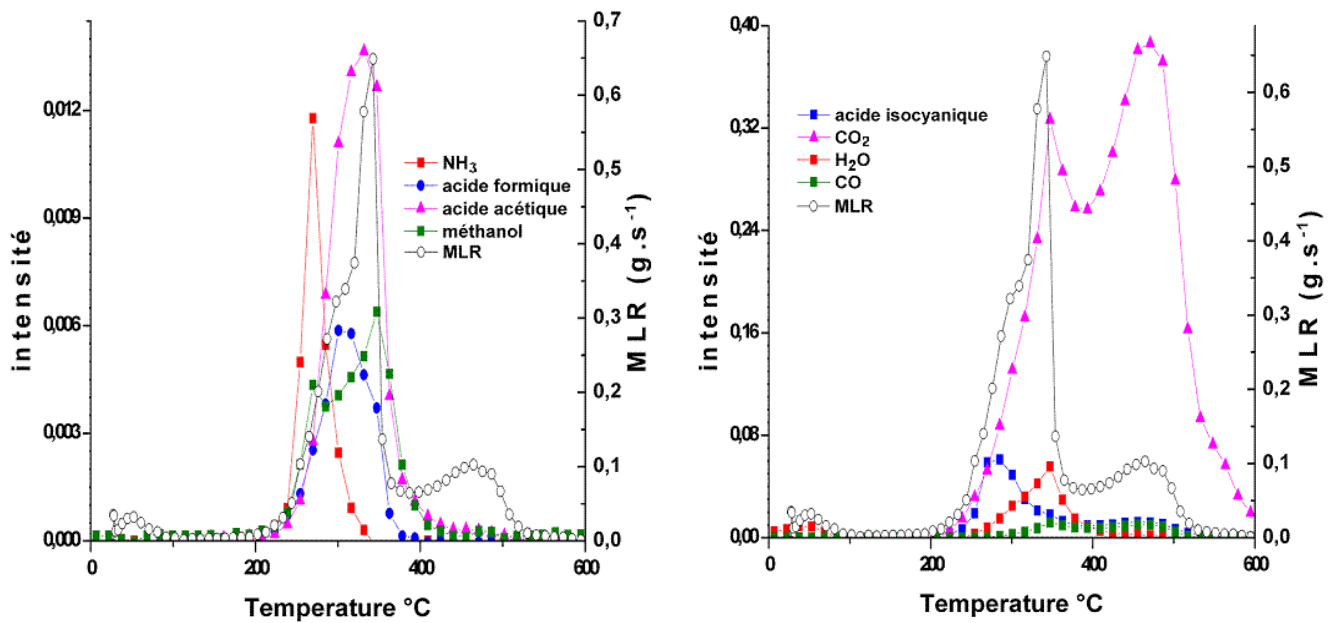


Figure 70 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous air à une vitesse de chauffage de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

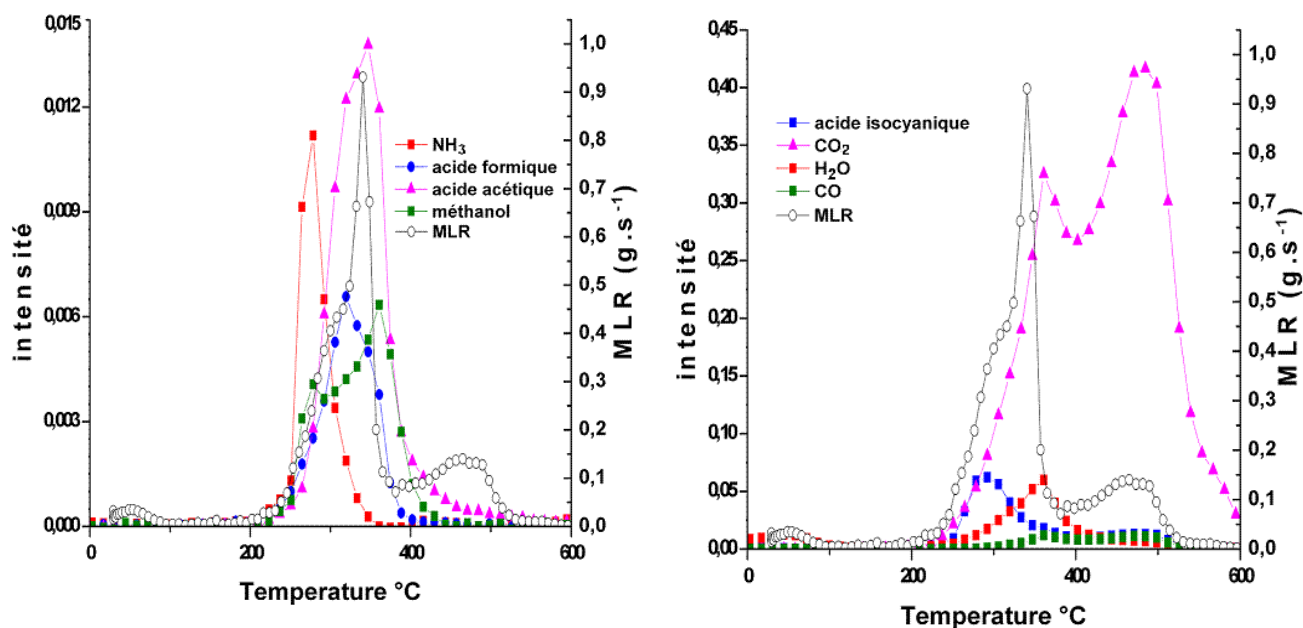


Figure 71 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous air à une vitesse de chauffage de $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

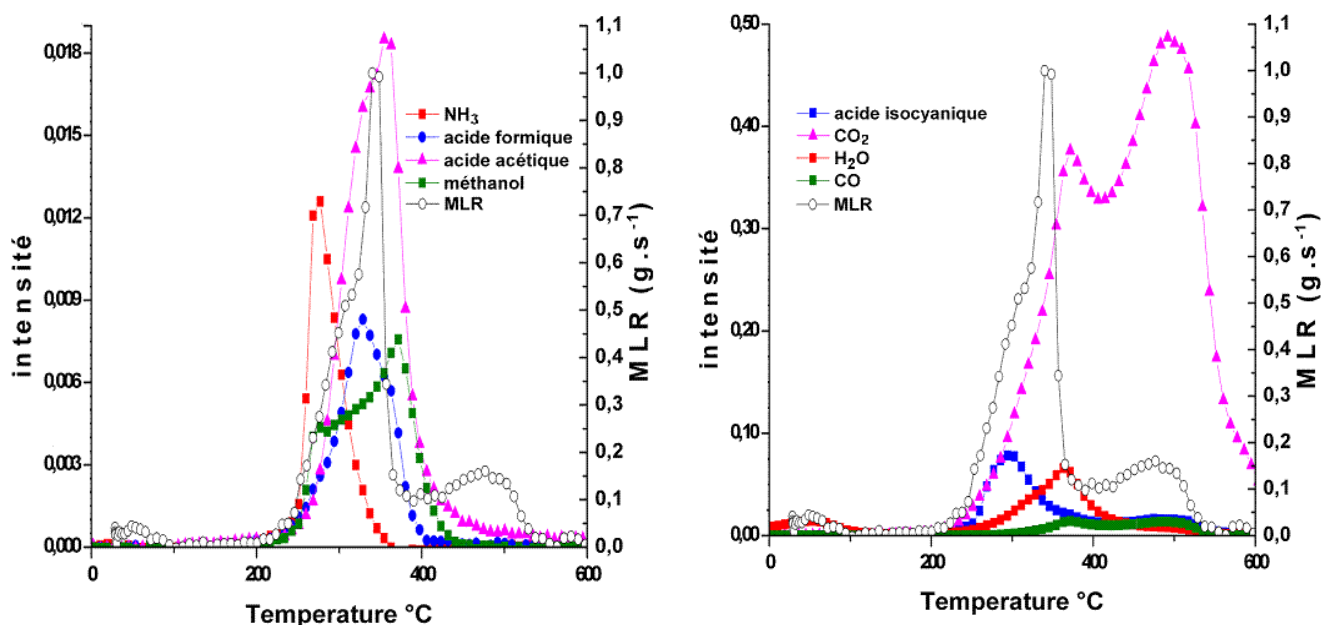


Figure 72 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous air à une vitesse de chauffage de $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Sous air, les produits gazeux détectés lors de la décomposition thermique du bois de type M3 sont : H_2O , CO , CO_2 , le méthanol, NH_3 ainsi que les acides formique, acétique et isocyanique. Les évolutions des émissions gazeuses, couplées à celles de la vitesse de perte de masse sont similaires, quelles que soient les vitesses de chauffage étudiées. Ainsi, nous avons fait le choix de détailler leurs évolutions d'un point de vue global :

- Dans un premier temps, le pic de MLR observé, de faible intensité entre la température ambiante et environ 100°C selon les vitesses de chauffage est liée à la dévolatilisation de l'eau : pic d'émission d' H_2O .
- Suite à cela, les évolutions sont négligeables jusque la forte croissance de la MLR à compter de 200°C . Celle-ci s'accompagne du début de dégagement du CO_2 , du méthanol,

de l'acide formique, de l'acide acétique, ainsi que du NH₃. Il est alors intéressant de noter que les pics d'émission du NH₃ et de l'acide isocyanique sont atteints avant celui de la MLR.

- Lors de la première rupture de pente lors de la croissance de MLR, il semble que la formation de composés azotés soient associés à la dévolatilisation de l'hémicellulose. L'acide isocyanique est émis pour des températures légèrement plus élevées, comprises entre 200°C et 220°C selon les conditions expérimentales, toutefois son pic d'émission maximale tout comme celui de l'acide formique est atteint pour une même température que le pic de MLR vers 320°C.
- Entre 320°C et 350°C une valeur maximale de MLR qui est associée avec la production de la majorité des produits de dégradation thermique détectés
- Inversement les pics d'acide formique, de méthanol, de CO, de CO₂ et le second pic d'H₂O sont atteints simultanément pour des valeurs de températures légèrement supérieures que celles du pic de MLR vers 370°C.
- Suite à la décroissance de la MLR, les concentrations des principaux composés gazeux détectés diminuent, jusqu'au troisième pic de MLR à des températures comprises selon les vitesses de chauffage entre 370°C et 500°C. Ce pic s'accompagne de l'émission de CO et de CO₂ et est ainsi représentatif de la phase d'oxydation du char.

Le tableau 17 suivant présente les températures caractéristiques des zones et des pics d'émission des composés gazeux détectés.

Avec VC : vitesse de chauffage. T_d : température de début de détection du composé gazeux. T_f : température de fin de détection du gaz. T_p : température correspondant à la valeur maximale d'émission du composé gazeux.

VC	Eau			CO			CO ₂			NH ₃		
	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Tp
5	< 85°C, > 210°C	465	320	260	485	320 430	180	485	320 455	220	295	250
10	< 110°C, > 210°C	495	330	270	500	330 450	140	505	335 470	230	310	255
15	< 115°C, > 195°C	515	340	270	515	345 460	175	630	345 490	215	315	260
20	< 115°C, > 210°C	525	345	280	530	350 465	160	615	350 480	220	315	265
30	< 120°C, > 215°C	535	335	260	555	355 475	165	625	335 485	225	325	270
40	< 135°C, > 225°C	550	360	260	570	370 490	170	655	370 495	225	325	275
50	< 150°C, > 220°C	575	365	260	585	370 495	145	665	370 500	225	355	280

(a)

VC	Acide formique			Acide acétique			Méthanol			Acide isocyanique		
	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Tp	Td	Tf	Tp
5	225	370	270	225	335	290	235	370	trace	175	375	260
10	220	350	310	225	360	305	230	395	trace	180	360	270
15	205	365	300	155	400	315	225	410	trace	175	450	275
20	205	370	305	160	460	320	225	420	trace	175	410	280
30	215	395	360	195	450	350	235	420	trace	185	420	285
40	295	405	325	160	475	360	230	445	trace	180	390	290
50	225	410	330	165	495	360	245	445	trace	190	395	305

(b)

Tableau 17 : Zones et pics d'émission des principaux composés gazeux selon la vitesse de chauffage lors de la décomposition thermique du bois M3 sous air.

Tout comme pour le bois M1, nous constatons que plus la vitesse de chauffage augmente et plus les composés gazeux sont émis pour de plus fortes températures.

4.2. Influence de l'atmosphère de décomposition :

Si l'on compare l'évolution des émissions gazeuses sous atmosphère inerte et oxydante, nous remarquons que la présence d'oxygène a une influence sur la décomposition thermique du bois M3, notamment pour des températures comprises entre 280°C et 300°C, puis entre 400°C et 500°C.

En effet, en début de chauffage et pour des températures inférieures à 280°C, l'évolution des vitesses de perte de masse et des émissions gazeuses est identique quelle que soit l'atmosphère. Il en est de même pour des températures comprises entre 300°C et 400°C en ce qui concerne la vitesse de perte de masse.

Toutefois dans cette gamme, la présence d'oxygène modifie le comportement des émissions gazeuses.

Ainsi, pour des températures supérieures à 280°C, l'influence de l'oxygène engendre :

- La mise en place d'une perte de masse pour des températures plus faibles.
- Un décalage vers des températures plus faibles du dégagement d'eau.
- Inversement, un décalage vers des températures plus élevées du dégagement d'acide acétique et de CO₂.
- Une augmentation de l'intensité du dégagement de CO.

Les composés gazeux émis sous atmosphère inerte et qui ne le sont pas sous air sont : le formaldéhyde, le méthane, HCN et NH₃. Ces produits apparaissent ainsi comme des composés émis directement par la décomposition thermique, et qui sont ensuite oxydés en présence d'oxygène. Inversement, la décomposition thermique sous air conduit à la formation de méthanol qui n'est pas détecté sous atmosphère inerte.

5. Conclusion

Au sein de ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus lors de l'étude à l'échelle de la matière de la décomposition thermique des deux bois : un contreplaqué M1 et un M3.

Les essais ont été conduits au sein du Service Central d'Analyses du CNRS, à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Les conditions retenues pour cette étude sont des vitesses de chauffage de 5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50°C.min⁻¹ et deux atmosphères de décomposition : sous atmosphère inerte et sous air. Le suivi de la perte de masse, de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses permet d'identifier les différentes étapes de la décomposition thermique.

Pour cela, toute variation de la pente de la MLR est considérée comme représentative de la mise en place d'une nouvelle réaction de décomposition. Cette analyse est complétée par la prise en compte de l'évolution des émissions gazeuses.

En effet, il peut arriver que deux réactions de décomposition conduisent à un même pic de MLR. Le suivi des émissions gazeuses permet alors d'identifier chacune de ces réactions, ou inversement entre les émissions gazeuses et la MLR.

L'étude doit également permettre d'identifier les réactions qui prennent place sous atmosphère inerte de celles qui prennent place sous air. Pour cela, les courbes d'évolution des MLR et des émissions gazeuses sous air et sous azote sont comparées.

Si les évolutions sont similaires, alors la réaction a lieu sous atmosphère inerte tandis que si elles sont différentes (décalage en température, intensité..), cela traduit une influence de la concentration en oxygène et ainsi une réaction oxydante. De plus, notons que des réactions non présentes sous atmosphère inerte peuvent avoir lieu sous air. C'est notamment le cas lors de l'oxydation du charbon.

Concernant le bois M1, cette analyse nous permet d'identifier :

- 3 réactions principales de décomposition sous atmosphère inerte.
- 2 réactions supplémentaires sous air.

Le mécanisme réactionnel que nous pouvons proposer est alors de la forme :



Figure 73 : mécanisme de décomposition thermique du contreplaqué M1.

Les réactions principales mises en jeu sont synthétisées dans le tableau 18 ci-dessous :

No	Type de Réaction	Température (°C)	Nom générique du réactif	Produits formés (liquide ou solide)	Produits gazeux émis
1	Pyrolyse	200-290	Plywood	α Plywood (Goudron+char)	acide isocyanique, H ₂ O, acide acétique, CO ₂
2	Pyrolyse	290-380	α Plywood	β Plywood (Goudron+char)	CO, acide isocyanique, formaldéhyde, CH ₃ OH, HCl, H ₂ O
3	Pyrolyse	380-450	β Plywood	σ Plywood (Char)	NH ₃ , HCN, CH ₄ , CO, acide isocyanique, H ₂ O, HCl

4	Oxydation	450-570	σ Plywood	θ Plywood	H ₂ O, CO ₂ , acide isocyanique, CO, HCl
5	Oxydation	T > 570	θ Plywood	Résidu	CO, CO ₂

Tableau 18 : réactions principales de décomposition du contreplaqué M1

Concernant le bois M3, le mécanisme réactionnel proposé comprend :

- 3 réactions sous atmosphère inerte
- 3 réactions supplémentaires sous air

Le mécanisme réactionnel que nous pouvons proposer est alors de la forme :

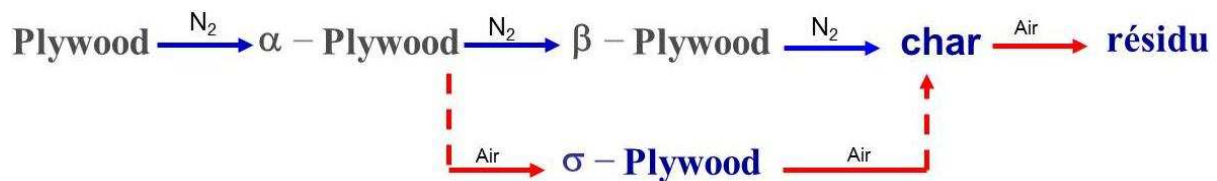


Figure 74 : mécanisme de décomposition thermique du contreplaqué M3.

Les réactions principales mises en jeu sont synthétisées dans le tableau 19 ci-dessous :

No	Type de Réaction	Température (°C)	Nom générique du réactif	Produits formés (liquide ou solide)	Produits gazeux émis
1	Pyrolyse	200-280	Plywood	α Plywood	NH ₃ , Acide isocyanique
2	Pyrolyse	280-320	α Plywood	β Plywood	H ₂ O, Acide isocyanique
3	Pyrolyse	320-400	β Plywood	char	H ₂ O,
4	Oxydation	320-350	α Plywood	σ Plywood	Acide acétique ; H ₂ O
5	Oxydation	350-400	σ Plywood	char	Acide formique, CO, CO ₂
6	Oxydation	T > 400°C	char	Résidu	CO ₂

Tableau 19 : réactions principales de décomposition du contreplaqué M3.

Chaque réaction des mécanismes réactionnels précédents a une vitesse qui peut être décrite par la loi d'Arrhenius, faisant apparaître 4 paramètres inconnus :

- le facteur pré-exponentiel A,
- l'énergie d'activation E_a,
- l'ordre de la réaction n,
- le coefficient stœchiométrique v.

Ces paramètres sont déterminés de manière numérique au sein du chapitre 4 du présent mémoire, à l'aide de la méthode inverse d'optimisation des algorithmes génétiques. Avant cela, il convient toutefois de vérifier l'adéquation des mécanismes réactionnels à une échelle plus importante. Pour cela nous avons caractérisé la décomposition thermique des deux bois étudiés à l'aide du dispositif du cône calorimètre. Les résultats obtenus font l'objet du chapitre 3 suivant.

**Chapitre 3 : Caractérisation de la décomposition thermique à la
petite échelle en cône calorimètre**

Dans le chapitre 2, les résultats obtenus à l'échelle de la matière à l'aide de l'ATG ont été présentés. Cette technique permet de connaître et de maîtriser de nombreux paramètres influençant la décomposition thermique du matériau.

Cependant, les conditions de décomposition mises en jeu à cette échelle matière sont peu représentatives des conditions réelles d'incendies, notamment en ce qui concerne les vitesses de chauffage, les gradients d'oxygène et de température. C'est pourquoi, il est nécessaire de conduire des investigations permettant de mieux reproduire les conditions des feux. Le dispositif alors utilisé est le cône calorimètre.

Sont présentés dans ce chapitre les résultats obtenus lors de l'étude en cône calorimètre (petite échelle) [86] de la décomposition thermique et de la combustion de deux types de bois contreplaqués traités, certifiés M1 et M3.

Ce dispositif expérimental normalisé (ISO 5660) [100] est couramment utilisé dans le domaine de la sécurité incendie pour étudier le comportement au feu de petits échantillons à différents flux de chaleur incidents. Au cours de notre étude, le cône calorimètre a été couplé à divers analyseurs de gaz.

Les paramètres étudiés sont ainsi : les paramètres d'inflammabilité (délai et température d'inflammation, paramètre de réponse thermique TRP, inertie thermique...), de combustibilité (perte de masse, vitesse de perte de masse MLR, flux d'énergie libéré HRR...) et les émissions gazeuses (concentrations des produits de combustion).

1. Présentation du dispositif et du protocole expérimental

1.1. Dispositif expérimental :

Le cône calorimètre est un dispositif normalisé ISO 5660 servant à étudier, à différents flux de chaleur radiant, la décomposition thermique et la combustion de combustibles solides. Dans le cadre de notre étude, le cône calorimètre a été couplé à divers analyseurs de gaz.

La figure 75 ci-dessous présente une vue schématique du dispositif du cône calorimètre utilisé, en respect de la norme ISO 5660 [100].

Un échantillon solide de bois contre-plaqué (10) de 90 g, d'environ 10 cm x 10 cm de côtés et d'une épaisseur maximale de 1,8 cm est recouvert d'une feuille d'aluminium sur sa face non exposée et ses côtés puis est placé sur une céramique réfractaire de faible conductivité thermique pour minimiser les pertes de chaleur sur la face arrière non exposée.

L'ensemble échantillon – feuille d'aluminium – céramique est placé dans un porte-échantillon en acier inoxydable qui est disposé sur une thermo-balance de précision (11).

La surface de l'échantillon est soumise à un flux de chaleur constant provenant de l'élément chauffant conique du cône calorimètre (6).

Ce rayonnement simule la chaleur à laquelle le matériau pourrait être exposé dans des situations réelles d'incendie.

En l'absence d'échantillon, une valeur constante de flux de chaleur incident comprise dans la gamme théorique 0 - 100 kW.m⁻² peut être fixée.

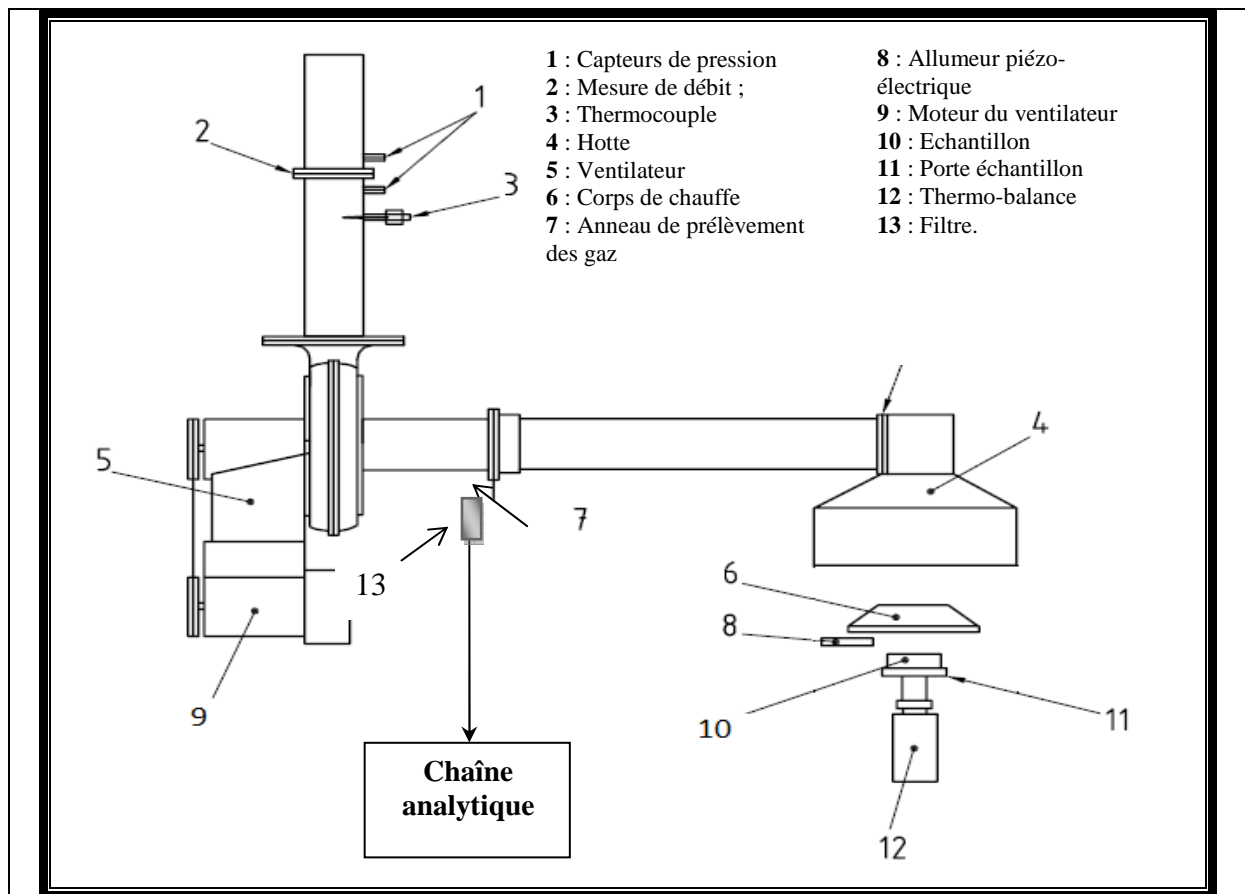


Figure 75 : Schéma du dispositif du cône calorimètre (ISO 5660) [100].

Cette puissance initiale est régulée électroniquement, en utilisant trois thermocouples de type K enroulés autour de la résistance chauffante, le point de soudure étant en contact avec cette résistance.

La valeur de la température appropriée pour l'obtention du flux de chaleur désiré est fixée à l'aide d'un fluxmètre thermique préalablement calibré par le LNE, positionné où se situera le centre de la surface exposée de l'échantillon, soit 25mm sous la spirale chauffante, tel que le préconise la norme ISO 5660.

Au cours de notre étude, des flux de chaleur compris entre 10 et 80 kW.m⁻² ont été étudiés, par pas de 5 kW.m⁻².

Dans cette étude, le dispositif expérimental (élément chauffant du cône calorimètre et porte-échantillon) est placé de façon horizontale mais il peut aussi, le cas échéant, être placé verticalement. Un allumeur piézo-électrique (8) est positionné à mi-hauteur (~ 13 mm selon la norme ISO 5660) entre la source radiante (6) et la surface de l'échantillon (10) afin de veiller à l'inflammation des gaz combustibles libérés au cours de la décomposition thermique, permettant ainsi de caractériser l'inflammation pilotée des matériaux étudiés par la détermination des délais d'inflammation à différents flux de chaleur. Il peut également être retiré afin de caractériser l'auto-inflammation.

L'enregistrement de la perte de masse (et par extension de la vitesse de perte de masse MLR) est réalisé par une balance (jauge de contrainte) d'une capacité maximale de 2 kg avec une précision de 0,1g. Les données sont enregistrées en continu via un boîtier de transfert par un logiciel informatique spécifique.

Le bois est un matériau très hygroscopique, c'est-à-dire que la quantité d'eau qu'il peut retenir varie très facilement et rapidement. Elle dépend fortement de l'environnement ambiant :

température, humidité, pression. Cependant, après une période de séchage assez longue, le taux moyen d'humidité sur le bois brut passe de 50 à 15 %, correspondant à l'humidité qui prend part à sa structure [3].

Le taux d'humidité a une influence très importante sur la combustion : plus il est élevé et plus la combustion est difficile [98].

Durant notre étude, tous les échantillons de bois contre-plaqué ont été préalablement aux expérimentations séchés au sein d'une étuve durant 24 heures à 105°C. Le taux d'humidité peut être défini soit par rapport à la masse brute, soit par rapport à la masse sèche. Par la suite, on parlera toujours de l'humidité sur brut, qui se définit par :

$$H(\%) = \frac{M - M_0}{M} \times 100 \quad \text{Eq (23)}$$

Avec M : masse de l'échantillon.

M_0 : masse de l'échantillon anhydre après séchage total à 105°C.

Au cours des essais, les fumées et les gaz de combustion issus de la décomposition de l'échantillon sont évacués par aspiration via la hotte (4) grâce au ventilateur (5), le débit d'extraction étant égal à 0,024 m³.s⁻¹ selon la norme ISO 5660. Ils sont alors prélevés à l'aide d'un anneau spécifique (7) au niveau de la conduite d'extraction.

Les concentrations de l'oxygène, des oxydes de carbone (CO et CO₂), des oxydes d'azote (NO et NO₂) et du dioxyde de soufre (SO₂) sont déterminées en continu au moyen d'un analyseur de gaz HORIBA type PG250. Simultanément, nous avons procédé à l'analyse d'un grand nombre d'espèces gazeuses (CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, NO, NO₂, N₂O, NH₃, HCN, SO₂, H₂O) au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

En outre, la quantification des concentrations en O₂, CO, CO₂ et H₂O permet l'évaluation d'un paramètre important dans le domaine de la sécurité incendie : le débit calorifique (Heat Release Rate ou HRR).

Le calcul repose sur l'hypothèse que 13,1 MJ d'énergie (chaleur) sont libérés en moyenne par kg d'oxygène consommé [86].

De plus, la quantification chimique des constituants des fumées de combustion et la corrélation de ces concentrations avec la MLR permet une meilleure compréhension des phénomènes survenant lors de la dégradation des échantillons de bois contre-plaqués. Une présentation plus approfondie des analyseurs de gaz utilisés est réalisée dans les paragraphes suivants.

1.2. Chaîne analytique :

1.2.1. Analyseur de gaz HORIBA :

Durant nos expériences, les gaz ont été analysés en continu à l'aide d'un analyseur de gaz HORIBA de type PG 250 (Figure 76). Il permet la quantification de cinq composés à l'aide des trois techniques suivantes :

- l'absorption infrarouge non dispersive pour quantifier les concentrations molaires de CO, CO₂ et SO₂,
- le paramagnétisme pour déterminer la teneur en oxygène,
- la chimiluminescence pour mesurer la concentration en NO et NO_x.



Figure 76 : photographie de l'analyseur de gaz HORIBA et de son échantillonneur.

L'analyseur PG250 est associé à un pré-conditionneur de gaz constitué de filtres, d'un piège à humidité, d'une pompe à recirculation, d'un refroidisseur de gaz, d'un convertisseur de NO_x, d'un générateur d'ozone et d'un filtre de sortie pour piéger l'ozone restant afin d'obtenir un gaz sec et propre pour les mesures. Ce dispositif permet de :

- Condenser toute l'eau présente dans la phase gazeuse recueillie et de la séparer avant l'analyse des gaz.
- Filtrer les gaz (particules solides et suies) afin d'éviter l'encrassement de l'analyseur.
- Garantir un débit d'injection dans l'analyseur constant.

Par ailleurs, afin d'éviter la condensation de l'eau et pour que les monoxydes de carbone et d'azote ne se transforment pas respectivement en dioxyde de carbone et d'azote, la ligne qui conduit les gaz entre la sonde de prélèvement et l'échantillonneur est chauffée à une température de 165°C.

L'étalonnage est effectué chaque jour avant le début des expériences à l'aide d'une bouteille de gaz contenant un mélange étalon dont la composition de chacun des constituants est parfaitement connue.

Une mesure du zéro de chacun des gaz (NO, CO, CO₂) est effectuée à l'air ambiant ainsi que la valeur maximale de dioxygène. Puis, à partir de la bouteille d'étalonnage, une mesure de chacun des gaz (NO, CO, CO₂) ainsi que du zéro de dioxygène est réalisée.

La même démarche est effectuée pour le seul gaz SO₂ afin d'éviter son interaction avec les autres composés gazeux. Le tableau 20 présente les différentes concentrations des gaz utilisées pour l'étalonnage de l'HORIBA.

Gaz	Valeur minimale	Valeur maximale	Précision
NO	0 ppm	500 ppm	1 ppm
SO ₂	0 ppm	300 ppm	1 ppm
CO	0 ppm	500 ppm	1 ppm
CO ₂	0 %	18 %	0.01%
O ₂	0 %	21 %	0.01%

Tableau 20 : gamme de concentrations des gaz pour l'étalonnage de l'HORIBA.

1.2.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque Thermo Scientific NICOLET 6700 utilisé dans cette étude est présenté sur la figure 77.

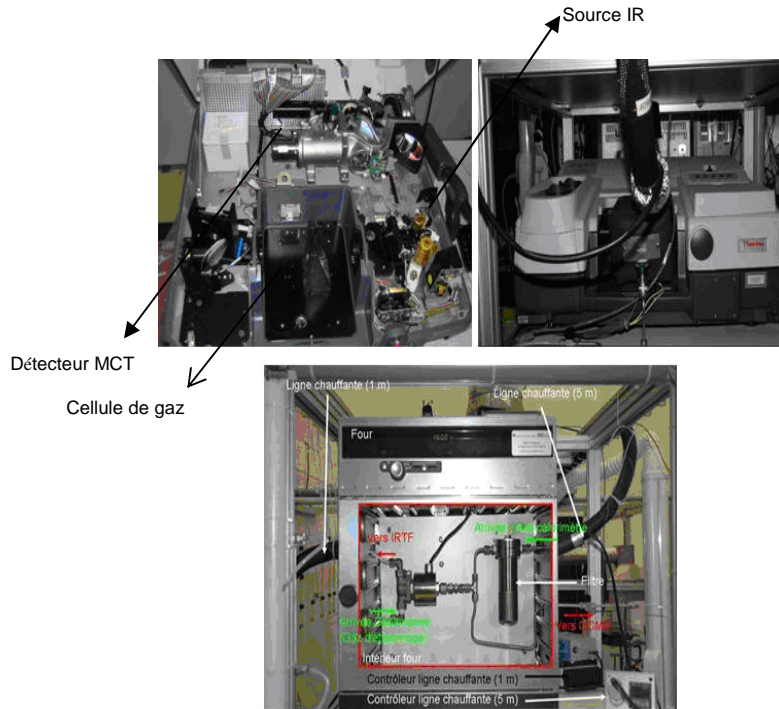


Figure 77: présentation de l'analyseur de gaz IRTF et de son échantillonneur.

Il correspond à un montage simple faisceau (mono faisceau) et comprend quatre parties :

a) Une source IR Everglo® ETC (Electronically Temperature Controlled) : composée d'un faisceau laser (onde monochromatique) et d'une source émettant dans le visible (lampe blanche) traversant l'interféromètre.

b) Un interféromètre de Michelson permettant de générer des interférences. Il est constitué de trois composants : une lame séparatrice KBr/Ge, un miroir fixe, un miroir mobile. Dans l'interféromètre de Michelson, les radiations de la source lumineuse infrarouge viennent frapper la lame séparatrice où environ 50% de la lumière est réfléchi vers le miroir fixe et l'autre partie (50%) est transmise en direction du miroir mobile qui oscille au cours du temps entre deux positions extrêmes. En fonction de la position du miroir mobile, il se crée, lorsque les faisceaux se recombinaient au niveau de la séparatrice, des interférences constructives ou destructives.

c) Une cellule d'analyse de gaz thermostatée de 200 cm^3 , de trajet optique fixe de 2 m. Les fenêtres de la cellule sont en BaF2. Le choix de la cellule à gaz a été réalisé sous deux contraintes :

- Le maintien des fumées à la température désirée de 165°C pour éviter toute condensation des gaz qui pourraient d'une part détériorer la cellule, et d'autre part de ne pas être quantifiés.
- Une longueur du trajet optique suffisante pour quantifier les gaz dont la concentration est faible.

d) Un détecteur photovoltaïque semi-conducteur constitué d'un alliage de mercure cadmium tellure (MCT). Le détecteur (MCT) a besoin d'un refroidissement par de l'azote

liquide. Le détecteur est refroidi au moins 20 minutes avant le début des analyses. On utilise des détecteurs quantiques sensibles directement aux photons avec une bande d'énergie ayant une limite inférieure de 750 cm^{-1} et une limite supérieure de 4000 cm^{-1} .

Dans le cadre de ce travail, le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier a été optimisé et calibré pour la quantification simultanée des 15 émissions gazeuses suivantes : les oxydes de carbone (CO et CO₂) et d'azote (NO et NO₂), le protoxyde d'azote (N₂O), l'ammoniac (NH₃), le dioxyde de soufre (SO₂), l'acide cyanhydrique (HCN), le méthane (CH₄), l'éthane (C₂H₆), l'éthylène (C₂H₄), l'acétylène (C₂H₂), le propane (C₃H₈), le propène (C₃H₆) et la vapeur d'eau (H₂O).

La mise en place de la méthode de quantification commence par l'accumulation de plusieurs spectres d'un même gaz étalon à des concentrations différentes dans l'azote moléculaire dans des conditions opératoires au niveau de la cellule de gaz de l'IRTF identiques à celles utilisées lors des expérimentations : pression = 650 Torr, de température = 165°C et débit de prélèvement des gaz = 2 NL.min⁻¹.

Le tableau 21 ci-dessous présente les différents gaz étalons utilisés ainsi que leurs teneurs.

Formule chimique	Teneur maximale et incertitude absolue (ppm)	Plage de dilution (ppm)
CO	4931 ± 99	[56 - 4931]
CO ₂	49560 ± 990	[552 - 49560]
CH ₄	3032 ± 61	[34 - 3032]
C ₂ H ₂	982 ± 29	[11 - 982]
C ₂ H ₄	979 ± 20	[11 - 979]
C ₂ H ₆	1040 ± 21	[12 - 1040]
C ₃ H ₆	998 ± 30	[11 - 998]
C ₃ H ₈	1017 ± 20	[11 - 1017]
HCN	1018 ± 31	[11 - 1018]
NH ₃	962 ± 48	[11 - 962]
N ₂ O	517 ± 10	[6 - 517]
NO	2007 ± 40	[23 - 2007]
NO ₂	517 ± 10	[6 - 517]
SO ₂	3000 ± 10	[34 - 3000]
H ₂ O	/	18062

Tableau 21 : références des gaz étalons pour l'étalonnage de l'IRTF.

1.3. Présentation des matériaux :

Lors des essais en cône calorimètres les caractéristiques de chaque échantillon sont les suivantes :

- Pour le bois M1 : $100 \times 100 \times 18,0\text{ mm}^3$ et masse de 90 g.
- Pour le bois M3 : $100 \times 100 \times 18,5\text{ mm}^3$ et masse de 95 g.

1.4. Caractérisation du comportement thermique des échantillons lors des essais en cône calorimètre :

Avant de débiter l'étude, il est nécessaire de caractériser les échantillons d'un point de vue thermique lors des essais en cône calorimètre. En effet, les solides peuvent être thermiquement fins ou épais, selon les flux de chaleur reçus, les géométries et les propriétés thermiques des échantillons.

Un solide thermiquement épais est un matériau qui a une épaisseur physique plus grande que la profondeur de pénétration thermique. Ainsi, lors de son chauffage, un gradient de température se forme au sein de l'échantillon.

Inversement, un solide est considéré comme thermiquement fin lorsque le gradient de température sur toute l'épaisseur du matériau est négligeable et ainsi que la température est quasi-constante sur toute l'épaisseur. La caractérisation des échantillons d'un point de vue thermique peut se faire du nombre adimensionné de Biot.

Le nombre de Biot (Bi) fait intervenir le coefficient d'échange de chaleur h ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), l'épaisseur de l'échantillon L (m) du système et sa conductivité thermique λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), de sorte que :

$$Bi = \frac{h \cdot L}{\lambda} \quad \text{Eq (24)}$$

Quand $Bi < 0,1$ la conduction de la chaleur à l'intérieur du solide est plus rapide que la convection de la chaleur à sa surface. Ainsi, les gradients de température sont négligeables à l'intérieur du solide et la température peut être supposée constante dans tout le volume du matériau qui est alors considéré comme un solide thermiquement fin.

Quand $Bi > 0,1$ un gradient de température se forme au sein de l'échantillon en fonction de l'épaisseur.

Une forme plus compliquée des équations de transfert de chaleur pour décrire la « conduction de chaleur transitoire » est alors nécessaire pour déterminer le gradient de température au cours du temps au sein du volume du matériau. Comme le montre les résultats au sein du tableau 22, pour nos conditions expérimentales, le bois est considéré comme un solide thermiquement épais :

Propriétés thermiques	Bois M1	Bois M3
h_c [93]	$10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	$10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
Densité [100]	$580 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Conductivité thermique	$0,16 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$0,13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Nombre de Biot	1,125	1,46

Tableau 22 : propriétés thermiques pour les deux types contreplaqués étudiés.

Quel que soit le flux de chaleur et le bois, le calcul du nombre de Biot montre que les échantillons se comportent lors des essais en cône calorimètre comme des combustibles épais. Toutefois, nous vérifierons également expérimentalement ce comportement par le tracé de l'inverse du délai d'inflammation et de l'inverse de la racine carrée du délai d'inflammation en fonction du flux de chaleur.

2. Résultats concernant la décomposition thermique du bois M1

Nous allons présenter dans le présent paragraphe les résultats obtenus lors de l'étude de la décomposition thermique du contre-plaqué traité M1, lors des essais en cône calorimètre.

2.1. Evolution des paramètres d'inflammabilité :

La figure 78 présente l'évolution du délai d'inflammation en fonction du flux de chaleur radiant.

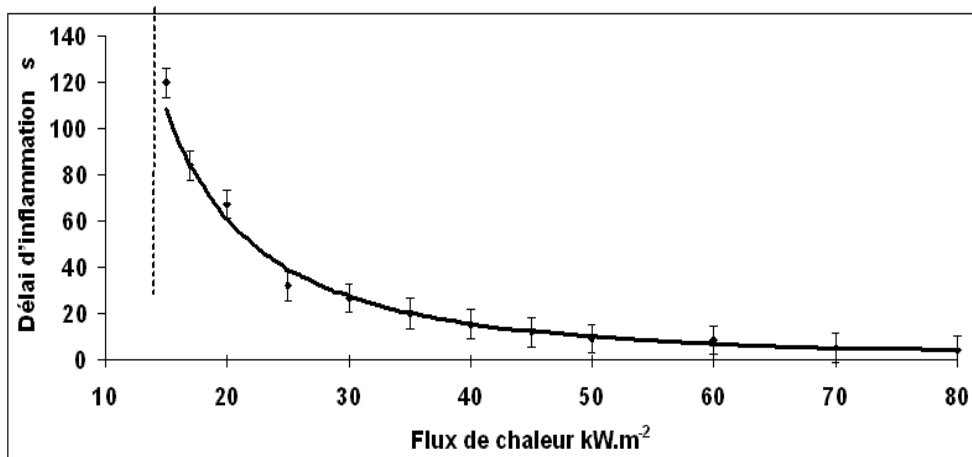


Figure 78 : évolution du délai d'inflammation en fonction du flux de chaleur lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône calorimètre.

Sur cette figure 78, il est possible d'observer que :

- Lorsque le flux de chaleur est inférieur à 50 kW.m^{-2} , plus celui-ci diminue et plus le délai d'inflammation augmente de manière exponentielle.

Le flux de chaleur le plus faible pour lequel l'inflammation se produit correspond au flux de chaleur critique d'inflammation.

Il est représenté par la ligne verticale en pointillée sur la figure 78 et est de 14 kW.m^{-2} .

- Pour les flux supérieurs à 50 kW.m^{-2} , une augmentation de ce dernier engendre une faible décroissance du délai d'inflammation qui atteint pour les plus forts flux de chaleur une valeur quasi constante.

La figure 79 présente l'évolution de l'inverse du délai d'inflammation en fonction du flux de chaleur :

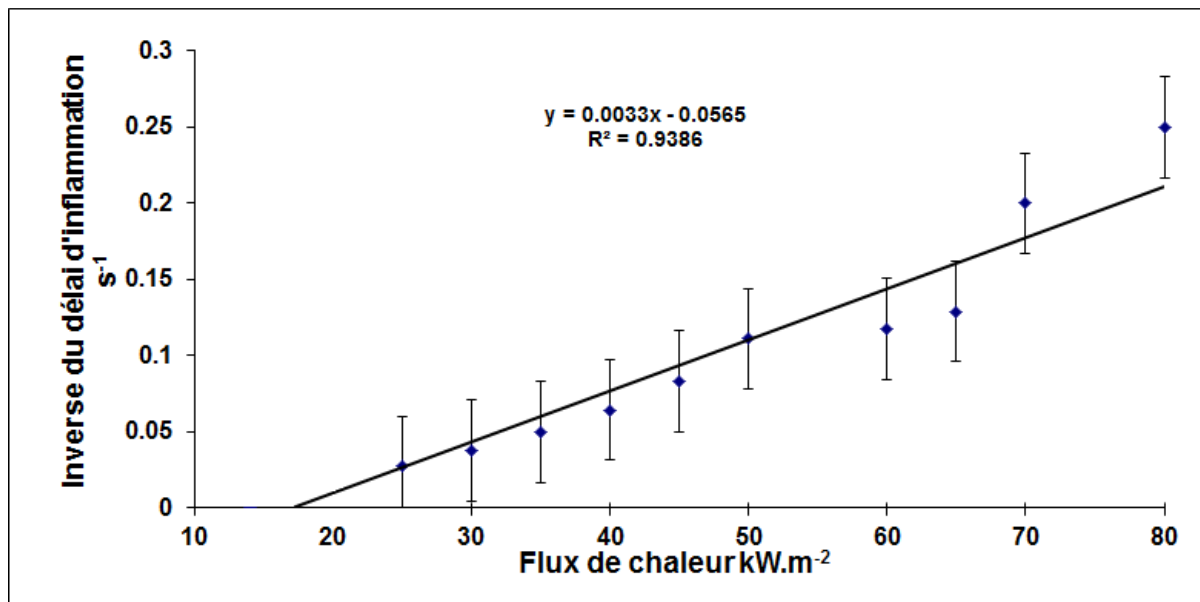


Figure 79 : évolution de l'inverse du délai d'inflammation en fonction du flux de chaleur lors des essais en cône calorimètre, bois M1.

De manière similaire, nous avons tracé sur la figure 80, l'évolution de l'inverse de la racine carrée du délai d'inflammation en fonction du flux de chaleur reçu :

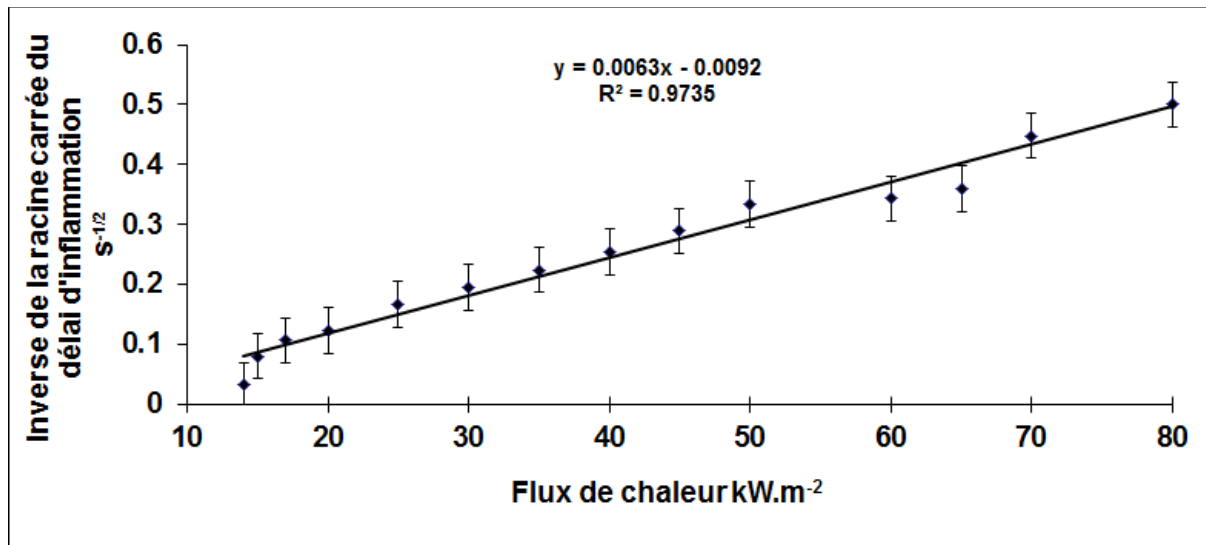


Figure 80 : relation entre l'inverse de la racine du délai d'inflammation et le flux de chaleur lors de la décomposition du contre-plaqué M1 en cône calorimètre.

L'étude de l'évolution de l'inverse du temps d'inflammation (Figure 79) ou de l'inverse de la racine carré du temps d'inflammation (Figure 80) en fonction du flux de chaleur permet de déterminer le comportement thermique des échantillons :

- Si l'inverse du délai d'inflammation est linéaire en fonction du flux de chaleur, alors les combustibles se comportent comme des solides thermiquement fins.
- Inversement, si c'est l'inverse de la racine carrée du délai d'inflammation qui est linéaire en fonction du flux de chaleur, alors les combustibles sont thermiquement épais.

La droite de régression linéaire a été tracée dans les deux cas et le coefficient de corrélation R^2 calculé [102-103].

Nous remarquons alors que le coefficient de corrélation obtenu pour la droite de l'inverse de la racine carrée du délai d'inflammation (0,9735) est plus élevé que celui pour l'inverse du délai d'inflammation (0,9386). Ce résultat montre que lors des essais en cône calorimètre, les échantillons de contre-plaqué de type M1 peuvent être considérés comme thermiquement épais, ce qui est en accord avec le calcul préalable du nombre de Biot. Ainsi, il se forme un gradient de température entre la surface exposée de l'échantillon et la face arrière. En ce sens, seule la figure 80 sera utilisée pour la suite du travail.

La figure 80 permet la détermination du flux de chaleur critique (CHF) d'inflammation qui peut être déterminé de 2 manières différentes : soit directement en déterminant cette valeur expérimentalement, soit indirectement en réalisant des calculs à partir des résultats expérimentaux. Ce flux de chaleur critique correspond au flux de chaleur minimum pour lequel l'inflammation a lieu.

Expérimentalement, le matériau est soumis à des flux de chaleur décroissants jusqu'à atteindre une valeur de flux pour lequel le matériau ne s'enflamme pas. Ainsi, le flux de chaleur critique (CHF) est identifié comme étant le plus petit flux pour lequel le combustible s'enflamme. Concernant le contre plaqué M1, la valeur du flux de chaleur critique déterminée expérimentalement est de 14 kW.m⁻².

Numériquement, il est également possible d'obtenir la valeur du flux critique par extrapolation des données expérimentales, notamment à partir de la courbe d'évolution de

l'inverse de $1/\sqrt{t_{ig}}$ en fonction du flux de chaleur suivant l'équation proposée par Quintière [103] :

$$\sqrt{\frac{1}{t_{ig}}} = \frac{\sqrt{\frac{4}{\pi}(Q_e'' - CHF)}}{TRP} \quad \text{Eq (25)}$$

Avec t_{ig} (s) : délai d'inflammation, TRP ($\text{kW}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}$) : paramètre de réponse thermique, CHF : flux de chaleur critique, Q ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$) : flux de chaleur reçu.

Quintière propose alors de déterminer le paramètre de réponse thermique TRP par l'équation 26 :

$$TRP = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \cdot \frac{1}{\text{pente}} \quad \text{Eq (26)}$$

Le paramètre de réponse thermique (TRP , $\text{kW}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}$) permet d'évaluer la résistance d'un matériau à l'allumage et à la propagation d'un feu. Plus il est élevé et plus il est difficile de chauffer le matériau. Cependant, ce paramètre est valable uniquement pour des matériaux thermiquement épais. Pour le bois M1, le TRP est égal à : $TRP = 181 \text{ kW}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}$.

Connaissant le TRP , il est possible de déterminer alors le flux critique d'inflammation, par l'équation 27 :

$$CHF = -\frac{TRP \cdot y_{\text{intercept}}}{\sqrt{\frac{4}{\pi}}} \quad \text{Eq (27)}$$

Flux de chaleur critique expérimental	14 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$
Flux de chaleur critique calculé par l'équation 19	1,5 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$

Tableau 23 : flux chaleur critique d'inflammation expérimental et calculé.

On constate que la valeur calculée du CHF à partir du modèle proposé par Quintière est très faible, proche de 0, ce qui ne peut physiquement être réaliste. Cette valeur est également très éloignée de la valeur expérimentale, qui elle est proche de celle fréquemment rencontrée au sein de la littérature pour d'autres types de bois [101].

2.2. Evolution des vitesses de perte de masse :

Dans un second temps, nous avons, à partir de l'enregistrement de l'évolution de la masse en fonction du temps, calculé l'évolution temporelle de la vitesse de perte de masse (MLR) aux flux de chaleur incidents étudiés.

La figure 81 présente l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction du temps pour différents flux de chaleur.

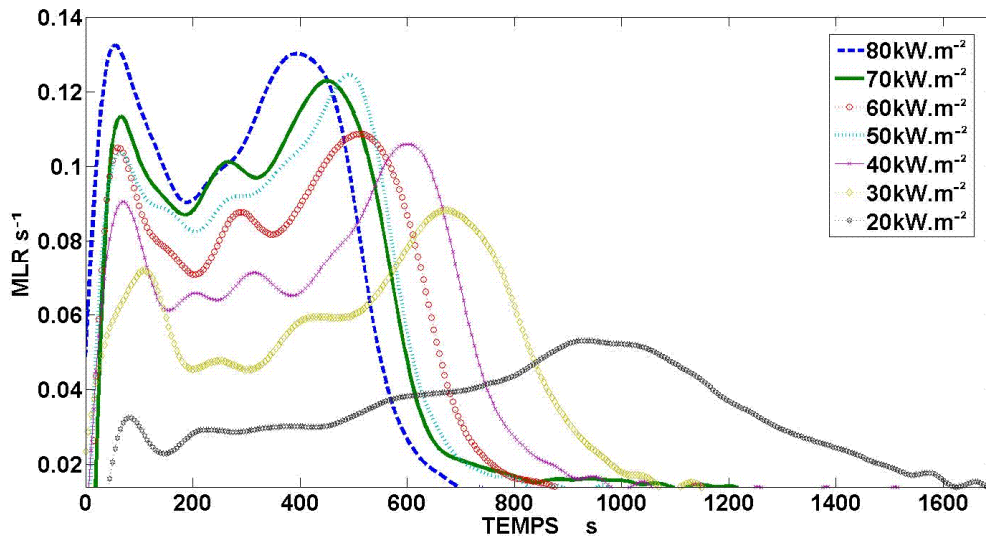


Figure 81 : évolution de la vitesse de perte de la masse en fonction du temps lors de la décomposition du bois M1 en cône calorimètre.

Des courbes de la figure 81, nous constatons que :

- Pour des flux de chaleur inférieurs à 50 kW.m^{-2} , la décomposition thermique du bois M1 fait apparaître 4 pics, correspondant à 4 étapes principales.
- Au-delà de 50 kW.m^{-2} , trois pics sont seulement visibles, voire même 2 pour un flux de 80 kW.m^{-2} .

Plus le flux de chaleur est élevé et plus la vitesse de perte de masse est intense mais s'étend sur un temps plus court. Le premier pic apparaît à un temps identique ($t \sim 100 \text{ s}$) quel que soit le flux de chaleur considéré, seule l'intensité de celui-ci augmente avec le flux de chaleur.

Par contre, dans la gamme de temps $t \sim 400 - 1000 \text{ s}$, le dernier pic se décale vers des temps plus faibles et voit son intensité augmenter lorsque le flux de chaleur augmente. Le calcul de la vitesse de perte de masse moyenne par unité de surface exposée de l'échantillon (SMLR) pour chaque condition opératoire, permet de tracer, figure 82, l'évolution de cette vitesse de perte de masse spécifique en fonction du flux de chaleur. Nous constatons que la vitesse de perte de masse spécifique est une fonction linéaire croissante du flux de chaleur, avec un coefficient R^2 de la droite assez bon.

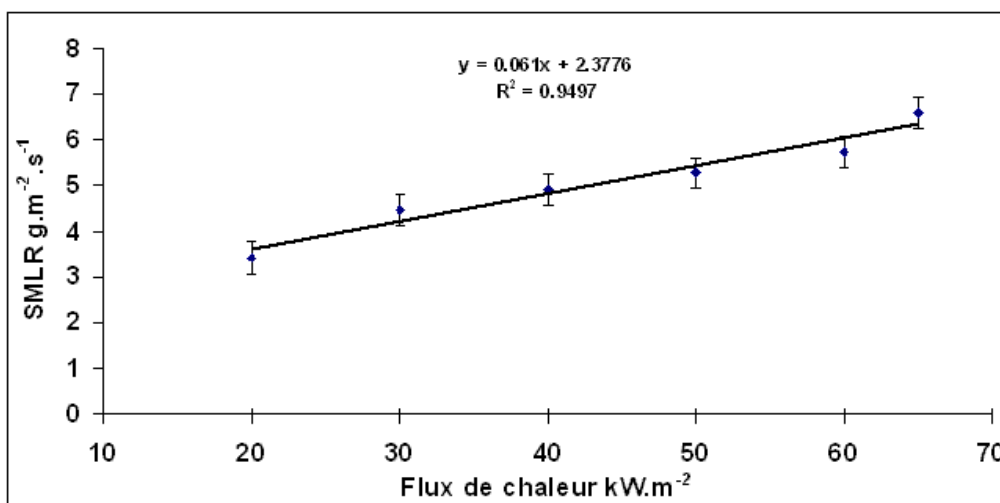


Figure 82 : évolution de la SMLR en fonction des flux de chaleur lors de la décomposition du bois M1 en cône calorimètre.

Ce résultat montre que plus le flux de chaleur augmente et plus la quantité de matière dévolatilisée par unité de temps et de surface est importante. Ainsi, tout comme le montrent les courbes de MLR, une augmentation du flux de chaleur génère une MLR plus intense sur un temps plus court.

A partir de l'évolution de la vitesse de perte de masse spécifique, il est possible de calculer la chaleur d'évaporation et le flux de chaleur rerayonné par l'échantillon, à partir des équations suivantes :

$$SMLR = \left(\frac{1}{\Delta H_v} \right) \cdot \dot{Q}_e'' - \left(\frac{\dot{q}_{rr}''}{\Delta H_v} \right) = a \cdot \dot{Q}_e'' + b \quad \text{Eq (28)}$$

Avec :

$$a = \frac{1}{\Delta H_v} ; b = -\frac{\dot{q}_{rr}''}{\Delta H_v}$$

$\dot{Q}_e'' = \text{flux de chaleur reçu}$

Ces deux paramètres peuvent être déterminés à partir des coefficients de la droite de régression de la figure 82. Les résultats alors obtenus pour le bois M1 sont les suivants :

Chaleur de vaporisation ΔH_v	16,4 kJ.kg ⁻¹
Chaleur rerayonnée \dot{q}_{rr}''	-39,0 kW.m ⁻²

Tableau 24: chaleurs de vaporisation et rerayonnée calculées à partir de la SMLR.

La valeur obtenue concernant la chaleur de vaporisation au cours de la présente étude est inférieure à celle classiquement rencontrée au sein de la littérature qui est de 25,5 kJ.kg⁻¹ [101]. Cette différence peut être due :

- A la nature différente du bois de notre étude.
- Au fait que notre bois n'est pas brut mais du contre plaqué.
- Au traitement effectué pendant la fabrication du contre-plaqué.
- Aux erreurs générées par l'utilisation du modèle de Quintière.
- Aux incertitudes sur les résultats expérimentaux.

Afin d'avoir une vision plus complète des caractéristiques de la décomposition thermique et de la combustion du contre-plaqué M1, nous avons mesuré, au cours de nos essais, parallèlement à la vitesse de perte de masse, les principales espèces gazeuses émises.

2.3. Evolution couplée de la vitesse de perte de masse et les émissions gazeuses :

Sont présentées au sein de ce paragraphe les émissions des principales espèces gazeuses détectées au cours du processus de décomposition thermique en fonction du flux de chaleur incident (20, 30, 40, 50, 60, 70 et 80 kW.m⁻²).

2.3.1. Résultats à 20 kW.m⁻²

La figure 83 ci-dessous présente de manière corrélée, la vitesse de perte de masse (MLR) avec l'évolution des teneurs en CO₂, H₂O, CO, O₂ (figure 83a) et en NO, NO₂, HCN, CH₄, NH₃ (figure 83b) pour un flux de chaleur de 20 kW.m⁻².

Les gaz détectés seulement sous forme de traces (c'est-à-dire pour des concentrations $< 1\mu\text{L.L}^{-1}$ correspondant à la limite de détection des analyseurs de gaz) tels que C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , N_2O et SO_2 ... ne sont pas présentés.

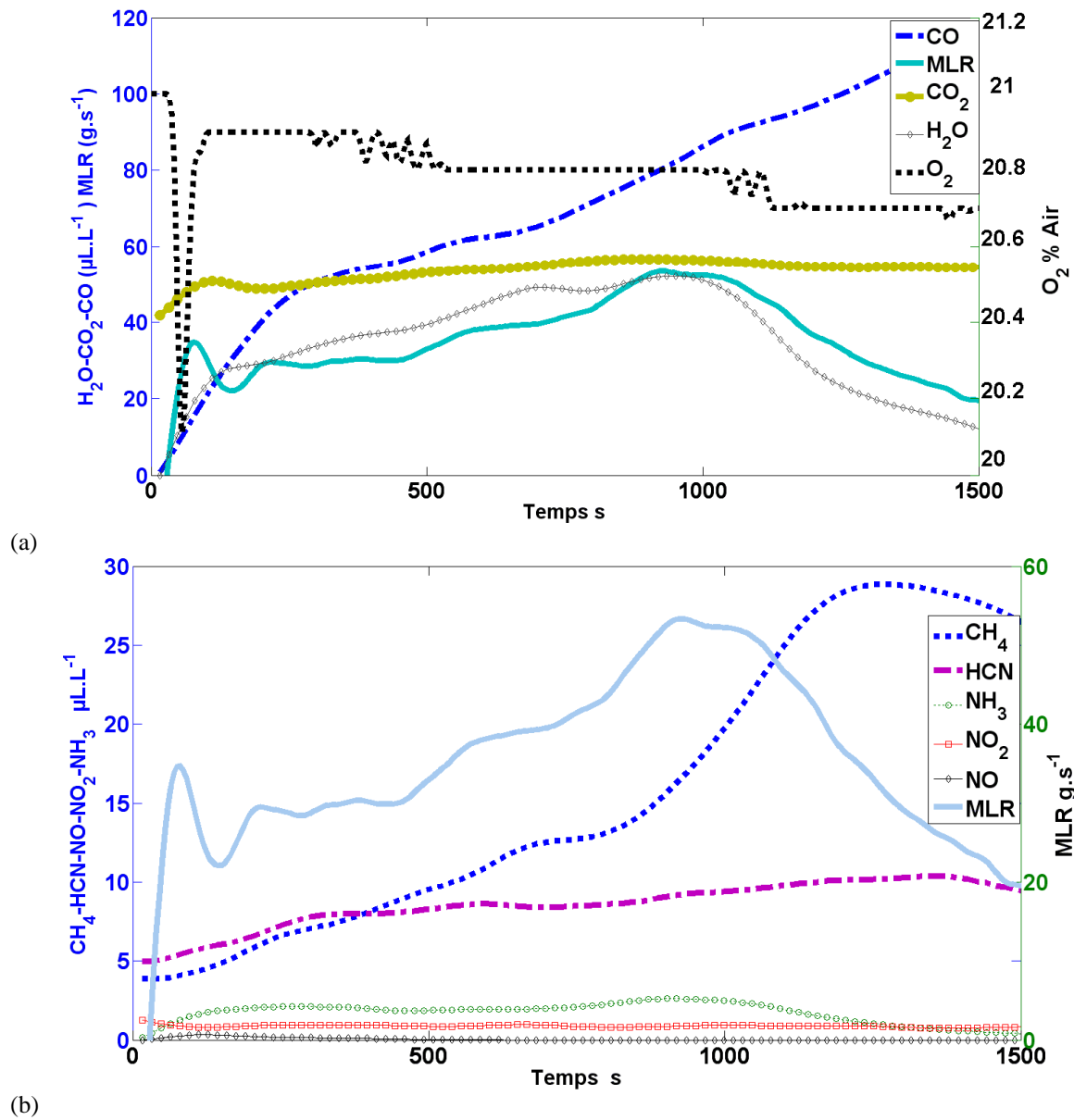


Figure 83 : corrélation des émissions gazeuses avec la MLR lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 20 kW.m^{-2}

A 20 kW.m^{-2} , la vitesse de perte de masse augmente dès l'apparition de l'inflammation du matériau, inflammation qui ne dure que quelques secondes (premier pic de MLR vers 100s sur la figure 83).

Ensuite, au cours de la décomposition sans flamme, la vitesse de perte de masse augmente lentement en fonction du temps, jusqu'à environ 1000 s.

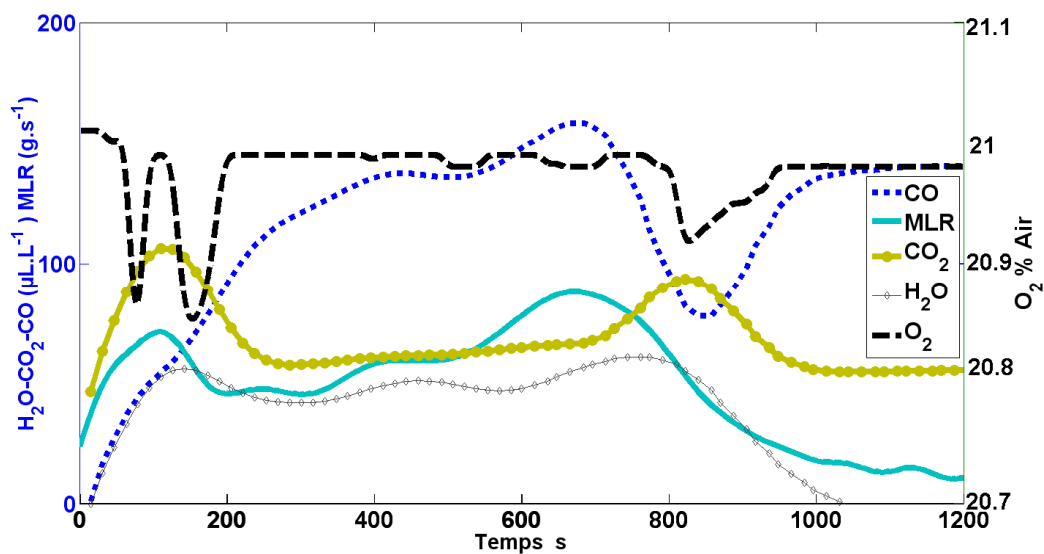
La perte de masse s'accompagne de la formation de diverses espèces gazeuses majoritaires, telles que NH_3 , CH_4 , HCN , CO , H_2O et CO_2 . On détecte également des traces de C_2H_2 , C_2H_4 et de C_3H_6 pendant toute la durée de l'essai.

Suivant les espèces considérées, les tendances suivantes peuvent être dégagées de la corrélation entre la MLR et les émissions gazeuses (figure 83) :

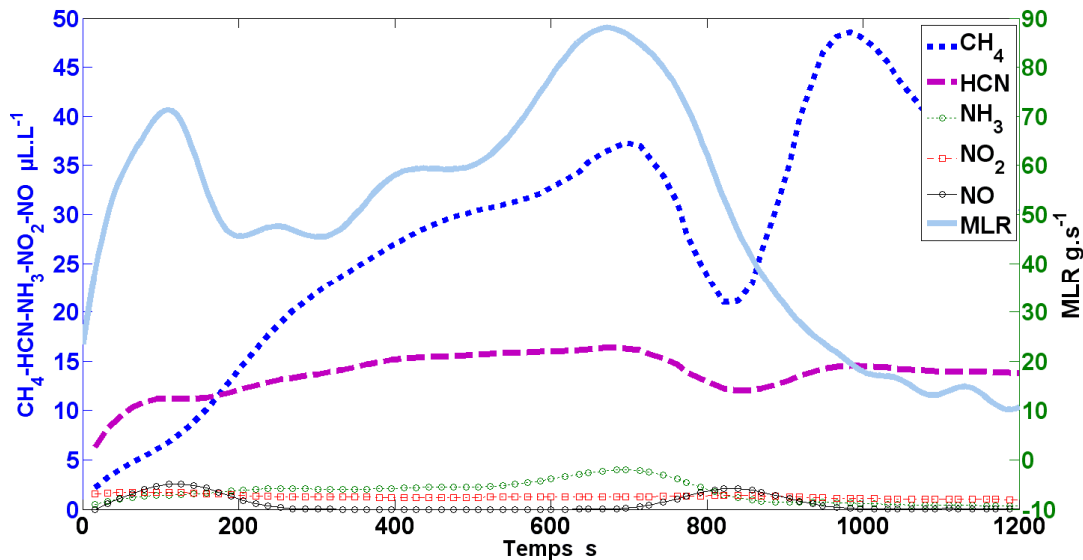
- Pour H_2O , on observe un premier pic entre 25 et 100s qui semble correspondre au dégagement de l'humidité initialement contenue dans les échantillons de bois contre-plaqué.
- Les concentrations en CO augmentent tout au long de l'essai, tandis que le pourcentage d'oxygène résiduel dans les fumées diminue et ce, quelle que soit l'évolution de la MLR au cours du temps.
- La concentration en H_2O et en NH_3 augmente tout comme la MLR, jusqu'à $t \sim 1000s$ puis diminue au delà.
- Une augmentation de la concentration de HCN et de CH_4 parallèlement à celle de la MLR jusque $t \sim 1000s$, suivie au-delà de ce délai et malgré la baisse de la MLR, d'une nouvelle augmentation, plus importante. Finalement, la concentration de CH_4 et HCN diminue à partir de $t \sim 1400s$.

2.3.2. Résultats à 30 kW.m^{-2}

La figure 84 ci-dessous présente de manière corrélée la vitesse de perte de masse (MLR) avec l'évolution des teneurs en CO_2 , H_2O , CO, O_2 (figure 84a) et en NO, NO_2 , HCN, CH_4 , NH_3 (figure 84b) pour un flux de chaleur de 30 kW.m^{-2} .



(a)



(b)

Figure 84 : émissions gazeuses et MLR lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 30 kW.m^{-2} .

Un premier pic de MLR est observé entre 100 et 200s, entraînant la formation de l'ensemble des composés gazeux et la consommation d'oxygène, toutefois avec des allures différentes selon les gaz analysés :

- Les courbes d' H_2O et de CO_2 ont des allures assez similaires à celles de la MLR : une hausse de la MLR engendre une augmentation des émissions gazeuses, tandis qu'une diminution de celle-ci se traduit par une décroissance des teneurs en ces composés. Toutefois, nous remarquons un décalage temporel entre le deuxième pic majeur de MLR et celui de CO_2 .
- Les courbes CO et le CH_4 ont des allures assez similaires entre elles, augmentant en fonction du temps jusqu'à environ 700s, correspondant au deuxième pic de MLR. La forte décroissance de MLR au-delà de ce délai s'accompagne alors dans un premier temps d'une forte diminution des émissions de ces deux composés jusque $t \sim 850\text{s}$. Durant cette étape, nous observons l'apparition d'une deuxième flamme à la surface de l'échantillon, siège de l'oxydation de ces deux composés en CO_2 dont les teneurs augmentent.
- Au-delà de 850s, la mise en place du processus de combustion hétérogène et d'oxydation du char s'accompagne d'une hausse des émissions de CH_4 et de CO . HCN suit une tendance similaire de celle de ces deux composés.
- NO , NO_2 et NH_3 , sont émis en très faibles quantités avec des teneurs inférieures à 4 ppm. Des traces de C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 et de C_2H_6 , C_3H_8 vers 360s et 600s sont également détectées.

2.3.3. Résultats à 40 kW.m^{-2}

La figure 85 ci-dessous présente de manière corrélée la vitesse de perte de masse (MLR) avec l'évolution des teneurs en CO_2 , H_2O , CO , O_2 (figure 85a) et en NO , NO_2 , HCN , CH_4 , NH_3 (figure 85b) pour un flux de chaleur de 40 kW.m^{-2} .

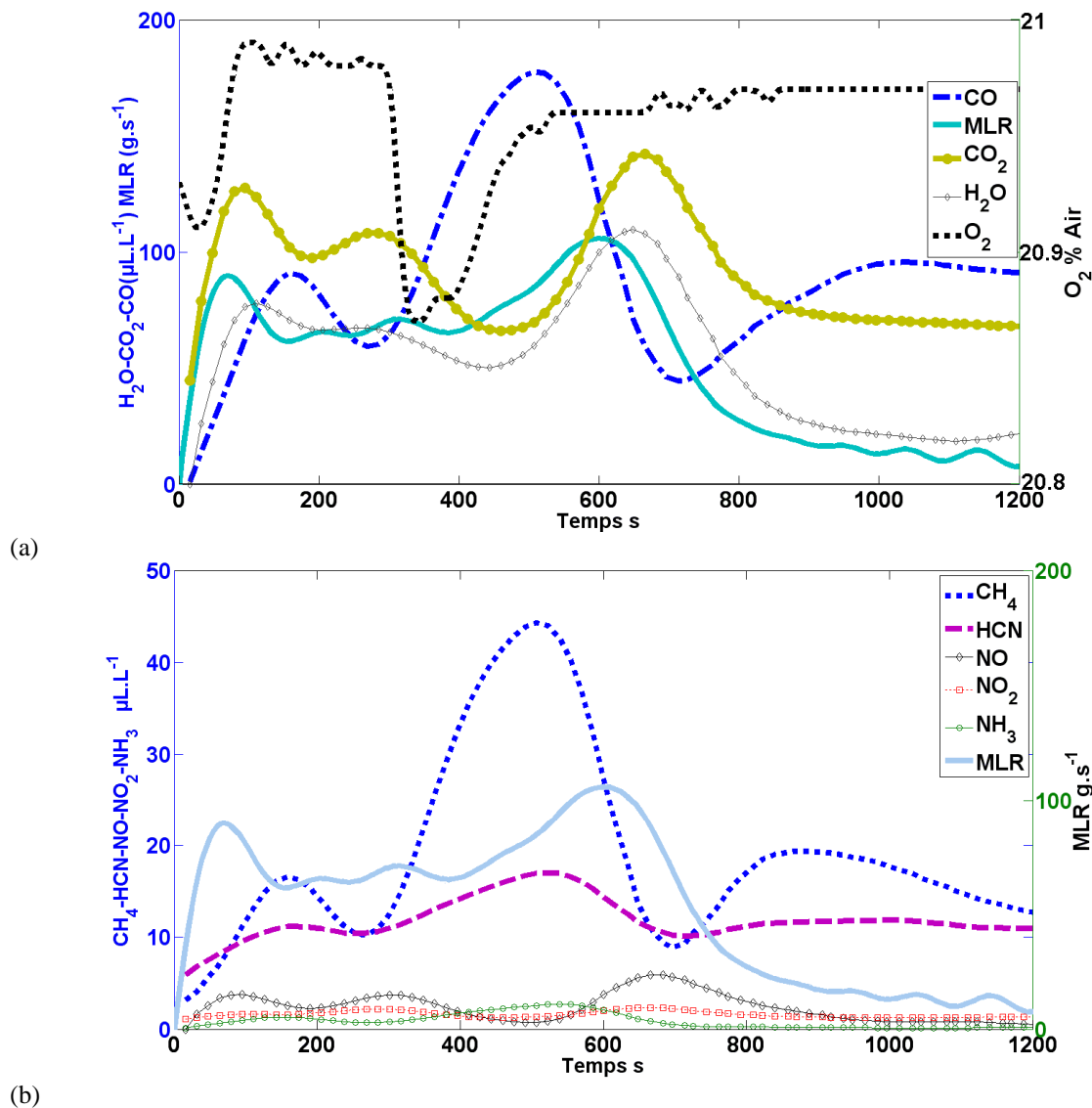


Figure 85: évolution des émissions gazeuses et de la MLR lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 40 kW.m^{-2} .

Le premier pic de MLR s'accompagne de la production d' H_2O , de CO_2 et de manière plus lente de CO , de CH_4 et d' HCN . Chaque composé gazeux atteint ainsi un premier pic. Les évolutions de CO_2 et d' H_2O sont comme pour les autres conditions opératoires, proches de celles de la vitesse de perte de masse, avec à chaque pic de MLR une croissance des émissions gazeuses et à chaque baisse de la MLR une décroissance de ces dernières :

- Les émissions de CO augmentent jusque 180s puis diminuent jusque 260s. Apparaît alors un second fort pic d'émission de CO , dont le maximum est atteint aux alentours de 500s. Durant cette étape on observe une baisse des émissions de CO_2 et d' H_2O traduisant l'absence de flamme et la mise en place de réactions en surface des échantillons de bois.
- Entre 500 et 700s, les émissions de CO diminuent de nouveau. Durant cet intervalle, nous observons une seconde oxydation des échantillons et ainsi la mise en place de façon plus intense de réactions d'oxydation en phase gazeuse, notamment du CH_4 et du CO en CO_2 et en H_2O dont les teneurs augmentent.
- Au-delà de 700s, la nouvelle extinction de la flamme se traduit par une baisse des émissions de CO_2 et d' H_2O et à une hausse de celles de CO et de CH_4 . Là encore, ceci

est représentatif de la mise en place d'un processus de combustion hétérogène et de réactions d'oxydation du char.

CH₄ suit une tendance assez similaire que celle du CO, les temps caractéristiques des étapes clés proches. Il en est de même pour HCN, toutefois avec des taux d'émission beaucoup plus faibles. Des traces de C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆, NO, NO₂ et NH₃ sont obtenues mais aucune en C₂H₆ et C₃H₈.

2.3.4. Résultats à 50 kW.m⁻²

La figure 86 ci-dessous présente de manière corrélée la vitesse de perte de masse (MLR) avec l'évolution des teneurs en CO₂, H₂O, CO, O₂ (figure 86a) et en NO, NO₂, HCN, CH₄, NH₃ (figure 86b) pour un flux de chaleur de 50 kW.m².

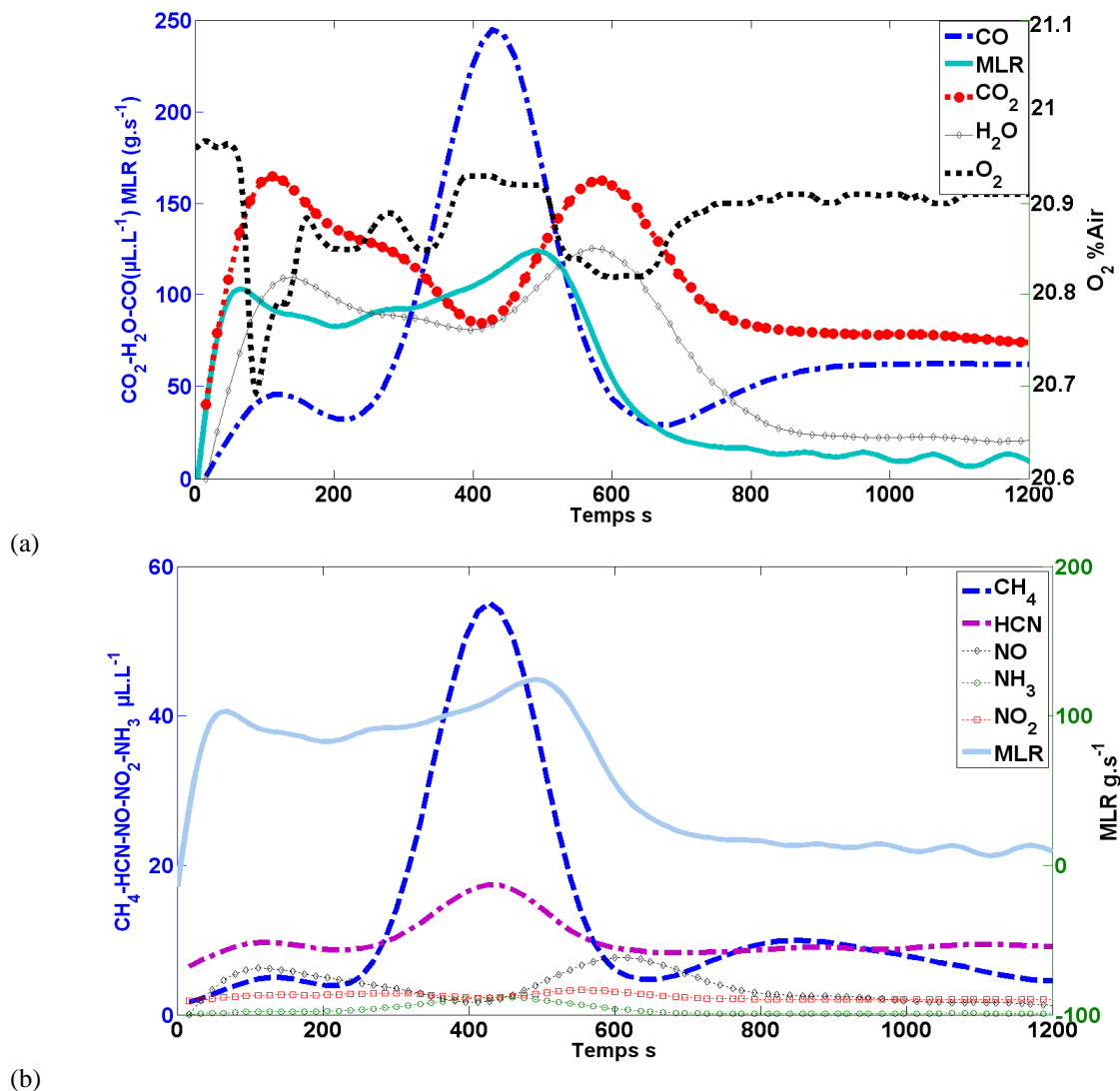


Figure 86 : évolution des émissions gazeuses et de la MLR lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 50 kW.m⁻².

Pour ce flux de chaleur de 50 kW.m⁻², si les deux principaux pics de MLR sont clairement visibles, les deux pics minoritaires ont tendance à être gommés. Cette tendance se renforce avec l'augmentation du flux de chaleur.

Les allures des différents composés gazeux au cours du temps en fonction de la vitesse de perte de masse sont toutefois assez similaires à celles précédemment décrite, pour le flux de chaleur de 50 kW.m^{-2} .

Ainsi le premier pic de vitesse de perte de masse s'accompagne de manière quasi-simultanée de la formation de CO_2 , de la consommation d'oxygène et de manière légèrement décalée de la formation d' H_2O .

En effet cette étape correspond à l'apparition de la première flamme au sein de laquelle prennent place les réactions d'oxydation des produits volatils provenant de la décomposition. Sont également émis l'ensemble des autres gaz majoritaires, tels que le CO qui atteint lui aussi un premier pic, ainsi que HCN et CH_4 . Des traces de C_2H_2 , C_2H_4 , NO, NH_3 et NO_2 sont également détectées au cours de la décomposition.

Les émissions de CO_2 et d' H_2O suivent alors des allures similaires de celle de la MLR, avec toutefois un décalage temporel au niveau du second pic : les pics de ces deux composés sont atteints au même moment mais après celui de la MLR.

Suite à une décroissance entre 100 et 200s, tout comme la MLR, les émissions de CO et de CH_4 augmentent très fortement pour atteindre un pic d'émission vers 430s, avant le pic de MLR. Ces fortes émissions prennent place au cours de la décomposition oxydante en absence de flamme, siège de réactions hétérogènes et d'oxydation du char. Lors de la seconde inflammation, à partir de 400s, les émissions de ces composés baissent car ceux-ci sont alors oxydés en CO_2 et en H_2O . Au-delà de 700s, suite à l'extinction de la flamme, les teneurs en CO et en CH_4 recommencent à croître jusque la fin de l'essai.

Ces étapes clés, correspondant à la première inflammation, à l'extinction, à la seconde inflammation, puis à une nouvelle extinction sont illustrées à l'aide du tracé des températures et le suivi photographique de la décomposition thermique.

La mesure de la température dans l'échantillon et/ou dans la flamme a été effectuée pendant certains essais à ce flux de chaleur spécifique de 50 kW.m^{-2} . Pour ce faire, des thermocouples de type K ont été insérés dans l'épaisseur de l'échantillon de contre-plaqué à différentes distances de la surface exposée : 0, 6 et 12 mm. Les résultats sont présentés ici, figure 88, à la condition particulière d'un flux de chaleur de 50 kW.m^{-2} , mais représentative des autres conditions. La figure 88 présente l'évolution des températures mesurées aux trois hauteurs différentes, avec (T1 : température à la surface de l'échantillon, T2 : température à 6 mm et T3 : température à 12 mm).

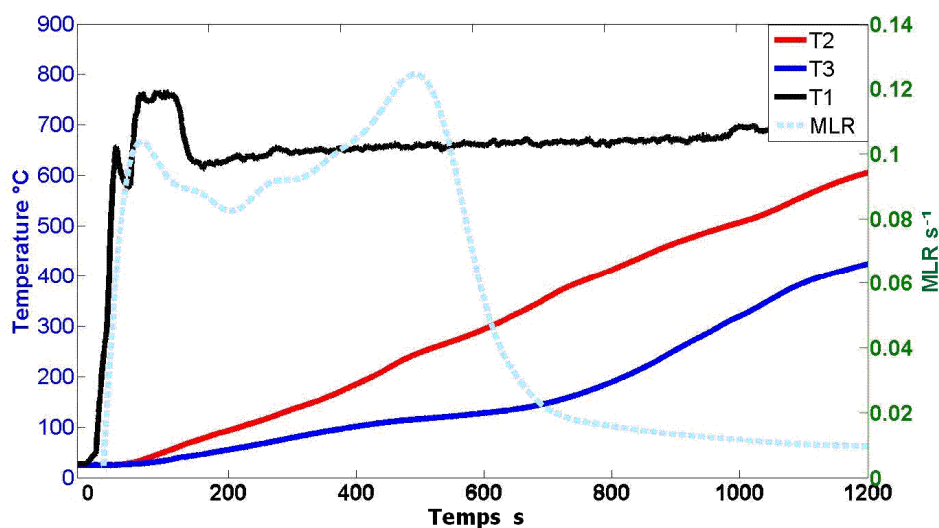


Figure 87 : évolution des températures lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône calorimètre à un flux de chaleur de 50 kW.m^{-2} .

La figure 87 présente la dégradation thermique du contre-plaqué M1 et notamment la relation entre l'évolution de la MLR et des températures :

- Au début de l'essai, nous observons l'augmentation de la température de surface (T1) de manière quasi-similaire à celle de la MLR, jusqu'au 1^{er} pic vers 80s. L'augmentation de la température est alors liée au flux de chaleur reçu de la spirale chauffante ainsi que de la flamme, l'inflammation ayant lieu pour cette condition très rapidement (12s).
- S'ensuit un pic de température liée à la flamme, puis la température diminue fortement vers 175s du fait de la perte d'inflammation.
- Au-delà de ce délai, la température augmente quasi-linéairement et faiblement. Il est à noter qu'au cours du temps, l'échantillon s'est décomposé et ainsi l'épaisseur de l'échantillon a diminué (régression de la surface) : le thermocouple alors en surface de l'échantillon, s'est au fur et à mesure retrouvé en zone gazeuse.

Les températures mesurées à l'aide des thermocouples positionnés initialement à 6 et à 12 mm de la surface exposée du solide augmentent de façon constante au cours du temps. Cette augmentation est liée à la conduction au sein de l'échantillon, mais également du fait de la perte d'épaisseur et donc du rapprochement de ces thermocouples de la surface exposée au cours de la décomposition. Les évolutions de pente, notamment pour le thermocouple T3 peuvent s'expliquer par la formation de charbon puis le craquage du charbon en surface de l'échantillon. En effet, le char joue alors le rôle de barrière thermique, étant peu conducteur et isolant le bois vierge du rayonnement de la flamme et de la spirale.

Différentes photographies de la surface de l'échantillon ont été prises durant le processus de décomposition thermique du bois M1 en cône calorimètre à un flux de chaleur de 50 kW.m^{-2} . Celles-ci permettent de mieux comprendre les différentes étapes de décomposition des échantillons au cours du temps. Les photographies ont été réalisées à des temps caractéristiques de 0, t_{ig} (= 12s), 80, 500, 700 et 900s.

1- Photographie de l'échantillon à son état initial, au début du test ($t = 0\text{s}$).



Figure 88 : photo de l'échantillon M1 initial à $t=0\text{s}$ en cône calorimètre à 50 kW.m^{-2}

2- Photographie de l'échantillon au moment du démarrage de l'inflammation ($t_{ig} = 12\text{s}$ = délai d'inflammation).

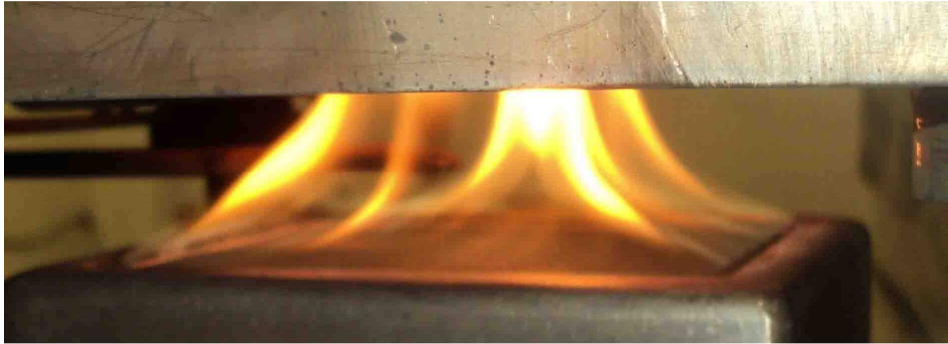


Figure 89 : photo de l'échantillon au moment de l'inflammation, $t = \text{délai d'inflammation en cône calorimètre à } 50 \text{ kW.m}^{-2}$.

- 3- Photographie de l'échantillon à $t = 80\text{s}$ où il est possible de noter une forte augmentation de l'intensité de la flamme correspondant à une forte perte de masse.

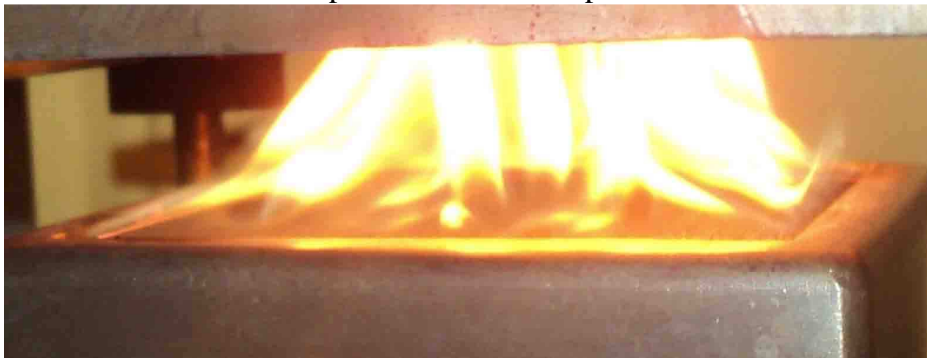


Figure 90 : photo de l'échantillon à $t = 80\text{s}$ en cône calorimètre à 50 kW.m^{-2} .

- 4- Photographie de l'échantillon montrant l'extinction de la flamme à $t = 500\text{ s}$, correspondant à une période de temps de quelques centaines de secondes (entre 175s et 700s) où se produit la décomposition sans flamme de l'échantillon solide.



Figure 91 : photo de l'échantillon à $t = 500\text{s}$, en cône calorimètre à 50 kW.m^{-2} .

- 5- Photographie de l'échantillon montrant la ré-inflammation de l'échantillon ($t = 700\text{s}$) après la période de décomposition sans flamme.



Figure 92 : photo de l'échantillon à $t = 700s$, en cône calorimètre à 50 kW.m^{-2} .

- 6- Photographie montrant la nouvelle extinction de la flamme après environ 900s d'activité qui se traduit par une nouvelle décomposition sans flamme et plus particulièrement par l'oxydation du char formé pendant la précédente période d'inflammation de l'échantillon.



Figure 93 : Photo de l'échantillon à $t = 900s$ en cône calorimètre à 50 kW.m^{-2}

- 7- Cette oxydation du char se poursuit jusqu'à la fin du test pour former le résidu final (~ 30% de la masse initiale de l'échantillon) présenté sur la photographie suivante.

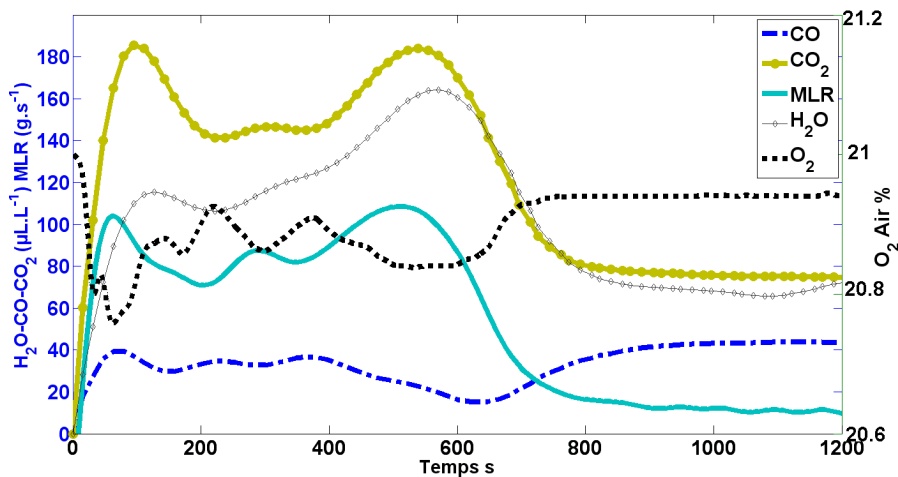


Figure 94 : photo du résidu final à la fin du test en cône calorimètre à 50 kW.m^{-2}

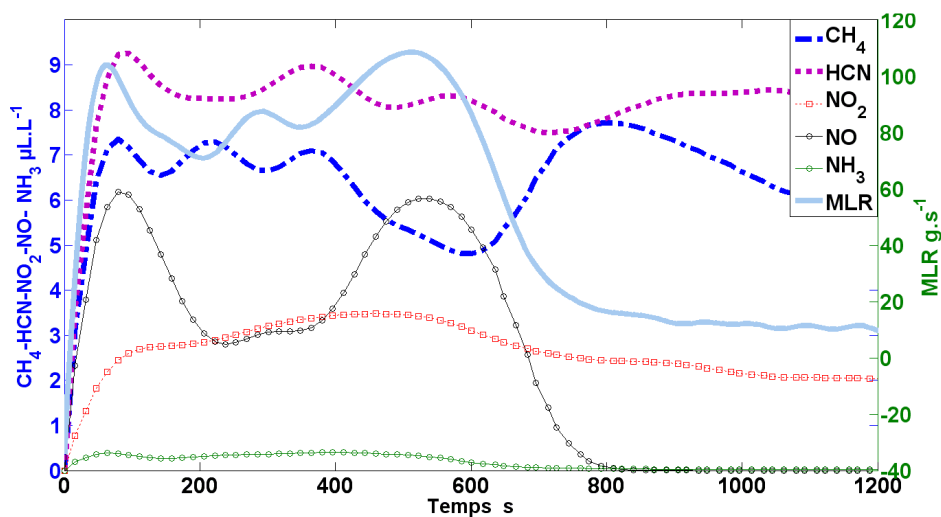
Il est à noter que la formation de char, pour le bois M1 est favorisée par le traitement qu'il a subi afin de le rendre plus performant contre le feu.

2.3.5. Résultats à 60, 70 et 80 kW.m⁻²

Les figures 95, 96 et 97 présentent les évolutions corrélées des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône calorimètre à un flux de chaleur respectivement de 60, 70 et 80 kW.m⁻².

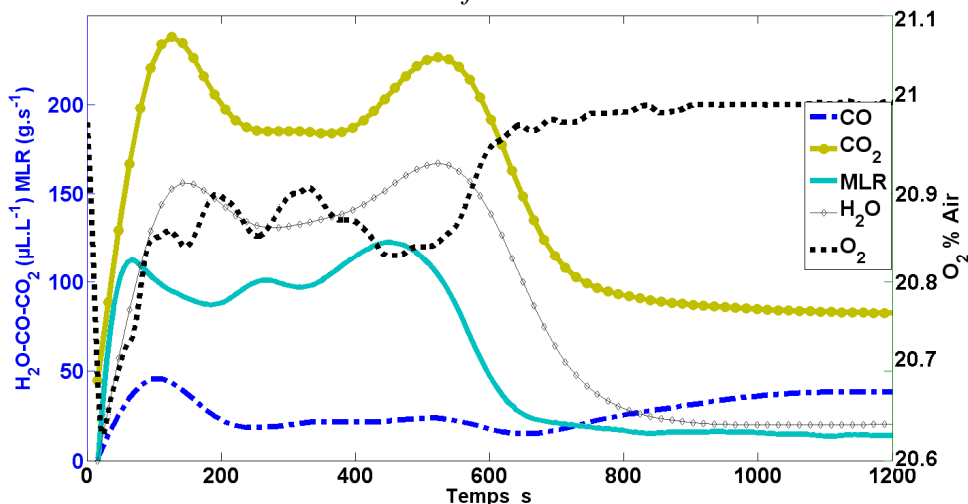


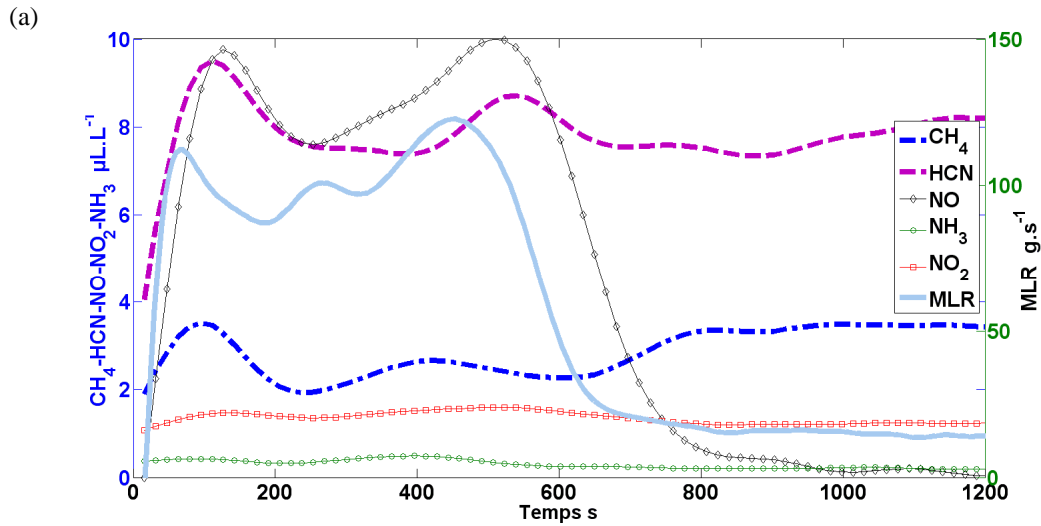
(a)



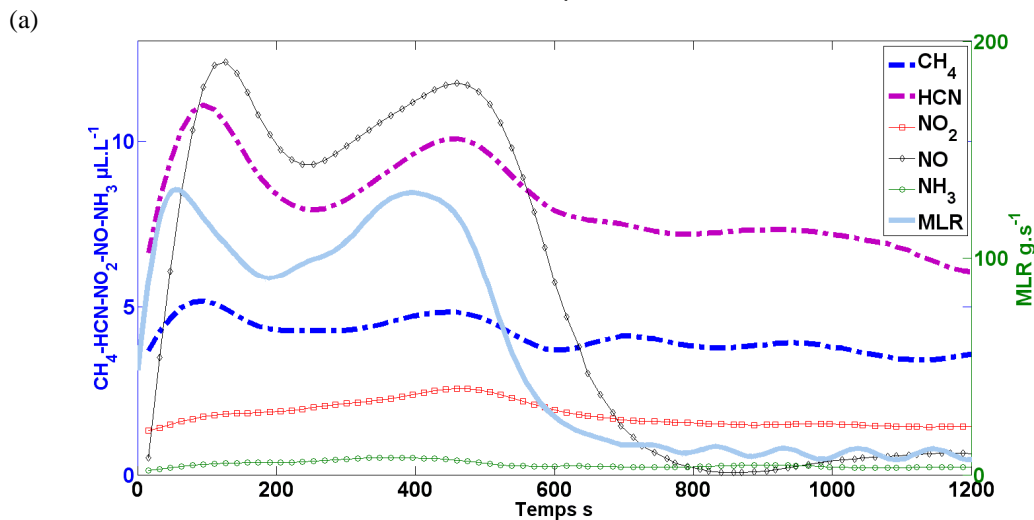
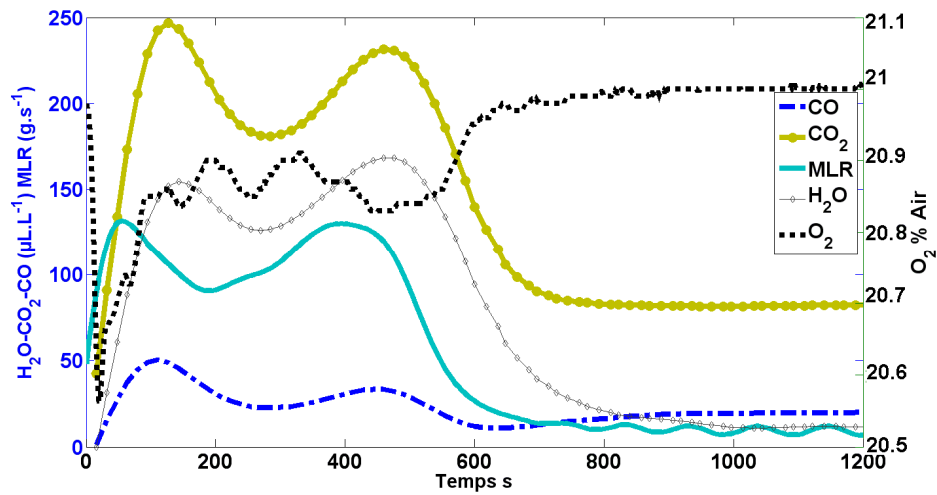
(b)

Figure 95 : évolution des émissions gazeuses lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône calorimètre à un flux de chaleur de 60 kW.m⁻².





(b) *Figure 96 : évolution des émissions gazeuses lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 70 kW.m⁻².*



(b) *Figure 97 : évolution des émissions gazeuses lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 80 kW.m⁻².*

L'augmentation du flux de chaleur à des valeurs supérieures à 50 kW.m^{-2} entraîne une modification de l'allure des courbes de MLR avec seulement trois pics identifiables. De manière logique, nous constatons alors également une légère évolution du comportement des émissions gazeuses en fonction du temps par rapport à celles obtenues pour des flux plus faibles avec notamment des teneurs en HCN, en CO et en CH_4 qui deviennent très faibles, inférieures à 5 ppm.

Toutefois, les allures des courbes de MLR et des émissions gazeuses sont quasi-similaires quelle que soit la valeur du flux de chaleur supérieur à 50 kW.m^{-2} . En effet, l'augmentation du flux de chaleur, n'a un impact que sur les intensités des teneurs et de la MLR et le déplacement de la dégradation vers des temps plus courts.

Nous avons ainsi fait le choix de présenter l'ensemble des résultats de façon groupée :

- Les émissions de CO_2 et d' H_2O ont des allures très proches de celles de la MLR, avec deux pics majoritaires, une élévation de leurs teneurs en même temps qu'une hausse de la MLR, et une baisse lorsque la MLR décroît.
- Le premier pic de MLR s'accompagne également de la formation de CO, d'HCN et de CH_4 qui atteignent eux aussi un premier maximum. L'évolution des émissions de ces trois composés sont alors également proche de celle de la MLR.
- Toutefois, suite à la forte décroissance de la MLR, vers 500s, les émissions de ces trois composés diminuent mais restent à des valeurs assez faibles, liées à la mise en place de l'oxydation du char. Celles-ci sont moins dépendantes des conditions d'inflammation et d'extinction que précédemment pour des flux de chaleur plus faibles.
- Au cours de ces différents essais des traces de C_2H_2 , C_2H_4 , NO, NH_3 et NO_2 sont également détectées.

2.4. Bilan de la décomposition thermique :

A partir des résultats précédemment présentés, le tableau 25 présente pour chaque flux de chaleur étudié, les temps caractéristiques correspondant aux pics principaux de la MLR.

Flux de chaleur (kW.m^{-2})	Temps (s)			
	1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic	3 ^{ème} pic	4 ^{ème} pic
20	75	Pas clair	600	950
30	85	250	400	700
40	60	200	320	650
50	50	Non identifiable	300	570
60	50	Non identifiable	280	550
70	55	Non identifiable	260	480
80	55	Non identifiable	Non identifiable	430

Tableau 25 : temps caractéristiques des pics de MLR lors de la décomposition thermique du bois M1 en fonction du flux de chaleur en cône calorimètre.

L'étude du tableau 25 montre qu'une augmentation du flux de chaleur décale chacun des pics caractéristiques vers des temps plus courts. Toutefois ce comportement est plus discutable pour le premier pic, avec une évolution des temps caractéristiques variable. Nous remarquons également qu'une augmentation du flux de chaleur jusque 40 kW.m^{-2} entraîne une baisse du délai d'apparition du 3^{ème} pic, mais que celui-ci devient constant pour des flux de chaleur plus importants.

Le suivi de la vitesse de perte de masse à cette échelle de travail montre :

- Pour des flux de chaleur inférieurs ou égaux à 50 kW.m^{-2} , une décomposition en 4 principales phases identifiables.
- Pour des flux de chaleur supérieurs à 50 kW.m^{-2} , une décomposition en 3 principales phases.

Toutefois, contrairement aux expérimentations en ATG, il est important de noter que lors des essais en cône calorimètre, à chaque pas de temps, un gradient de température prend place au sein de l'échantillon. Ainsi, plusieurs étapes de décomposition peuvent avoir lieu simultanément, donnant lieu à un même pic de MLR. Dans ce contexte, il apparaît que les mécanismes réactionnels précédemment présentés à l'échelle de la matière semblent valables à cette échelle.

Le tableau 26 ci-dessous présente les temps caractéristiques des émissions gazeuses majoritaires en fonction du flux de chaleur. Les gaz concernés sont : H_2O , CO , CO_2 , CH_4 et l' O_2 consommé.

Avec :

- Zone d'émission (ZE) : fourchette de temps au sein de laquelle le composé est émis en s.
- t_{pic} : temps auquel le pic d'émission est atteint en s.

Flux (kW.m^{-2})	Eau		CO		CO ₂		CH ₄		Consommation O ₂	
	ZE	t_{pic}	ZE	t_{pic}	ZE	t_{pic}	ZE	t_{pic}	ZE	t_{pic}
20	0-1600	220-700-950	0-1800	-	0-1800	220	0-1600	1300	25-100	75
30	0-1000	85-250-400-700	0-fin	400-700	0-1800	85-900	0-1500	700-1000	50-200 et 800-1000	100-190-850
40	0-870	75-690	0-fin	190-550	0-1800	60-320-700	0-1500	180-500-850	0-100 et 300-550	20-370
50	0-850	70-590	200-600	450	0-1800	120-600	200-600	450	25-175 et 550-700	120-600
60	0-800	100-575	0-fin	75-400	0-1800	100-580	0-1800	négligeable	0-700	40-600
70	0-800	180-570	0-fin	100	0-1800	150-570	0-1800	négligeable	0-620	20-500
80	0-780	150-500	0-600	120	0-1800	120-500	0-1800	négligeable	0-600	20-450

Tableau 26 : temps caractéristiques des principales émissions gazeuses mesurées en fonction du flux de chaleur en cône calorimètre.

Dans un second temps, nous avons calculé pour chaque polluant, les taux d'émission totaux donc durant toute la durée de l'essai, en gramme de polluant émis par gramme de combustible brûlé ($\text{g}_{\text{émission}}/\text{g}_{\text{échantillon brûlé}}$). Les résultats sont présentés au sein du tableau 27.

Flux de chaleur kW.m^{-2}	En g de polluant émis par g de combustible brûlé				
	CO	CO ₂	NO	CH ₄	H ₂ O
20	0,050	0,525	0,0000	0,006	0,236
30	0,078	0,624	0,0003	0,010	0,175
40	0,058	0,819	0,0012	0,005	0,201
50	0,048	0,989	0,0020	0,004	0,185
60	0,009	0,681	0,0011	0,001	0,238
70	0,021	1,240	0,0021	0,001	0,239
80	0,015	1,200	0,0024	0,001	0,210

Le tableau 27 : taux d'émission total des principaux composés gazeux analysés lors des essais en cône calorimètre.

L'étude du tableau 27 montre que les composés majoritairement émis, quels que soient les flux de chaleur sont CO_2 et H_2O . Ce résultat est logique car ce sont les composés associés à une réaction la plus complète possible de combustion. On constate alors, que plus le flux de chaleur augmente et plus les teneurs en ces composés sont importantes. CO et CH_4 sont également émis en quantité non négligeable : ils proviennent directement des réactions de décomposition thermique et sont également issus d'une oxydation incomplète en zone gazeuse. Ainsi, de manière logique, une élévation du flux de chaleur favorise la mise en place des réactions d'oxydation donc une baisse des teneurs en ces deux composés en faveur du CO_2 et d' H_2O . Les émissions de NO sont plus faibles mais augmentant avec le flux de chaleur : ce résultat est également logique puisque le rendement de formation du NO du combustible augmente avec la température et donc avec le flux de chaleur.

3. Résultats concernant la décomposition thermique du bois M3

De la même manière que pour le contreplaqué certifié M1, nous avons étudié la décomposition thermique du bois contreplaqué M3 en cône calorimètre, couplé aux 2 analyseurs de gaz. Nous avons ainsi caractérisé l'évolution des délais d'inflammation, des pertes de masse et des émissions gazeuses au cours du temps pour des flux de chaleur compris entre 10 et 80 kW.m^{-2} .

3.1. Evolution des paramètres d'inflammabilité :

La figure 98 illustre l'évolution du délai d'inflammation en fonction du flux de chaleur reçu par la surface du matériau solide.

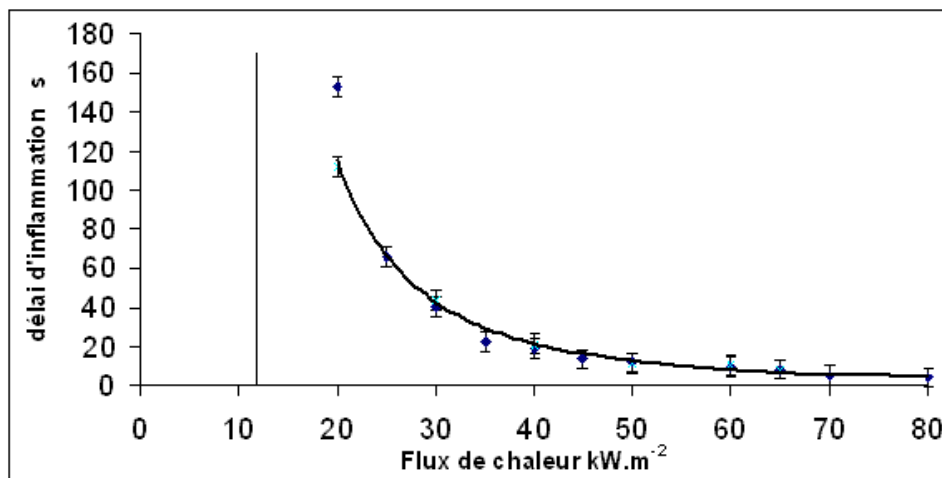


Figure 98 : évolution du délai d'inflammation du contreplaqué M3 en fonction de flux de chaleur lors des essais en cône calorimètre.

Sur cette figure 98, il est possible d'observer :

- Pour des flux de chaleur inférieurs à 30 kW.m^{-2} , plus celui-ci diminue et plus le délai d'inflammation augmente de manière exponentielle. Le flux de chaleur en dessous duquel nous n'observons plus d'inflammation correspond au flux de chaleur critique d'inflammation. Celui-ci est égal à 12 kW.m^{-2} dans la présente étude. Il est représenté par la ligne verticale sur la figure 98.
- Au delà de 30 kW.m^{-2} , une augmentation du flux de chaleur entraîne une faible diminution linéaire du délai d'inflammation, pour atteindre une valeur quasi constante pour les plus forts flux de chaleur.

Les figures 99 et 100 ci-dessous présentent respectivement les évolutions de l'inverse du délai d'inflammation (figure 99) et de l'inverse de la racine carrée du délai d'inflammation (figure 100) en fonction du flux de chaleur, lors de la décomposition du bois M3 en cône calorimètre.

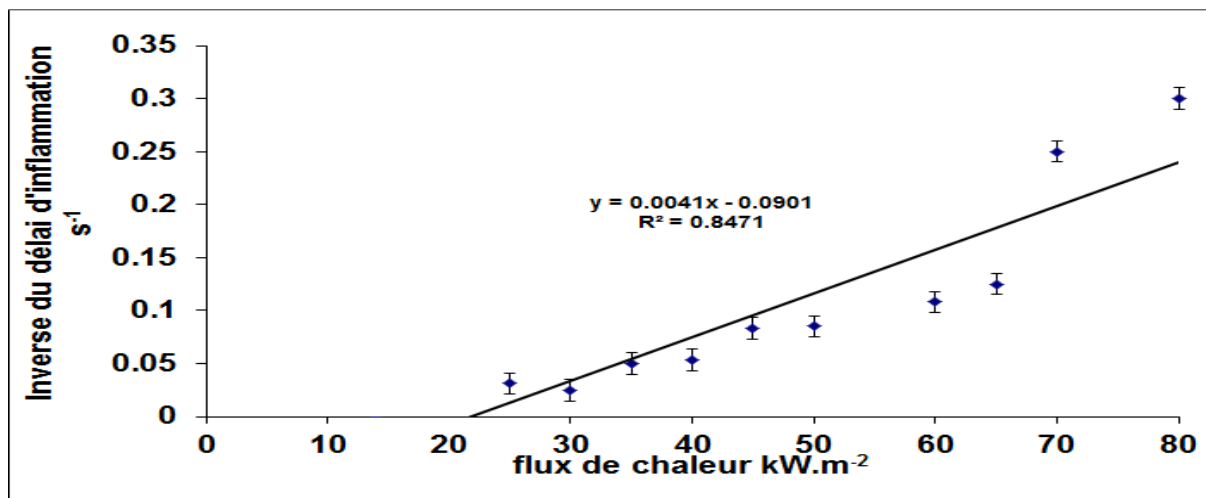


Figure 99 : inverse du délai d'inflammation du bois M3 en fonction du flux de chaleur lors des essais en cône calorimètre.

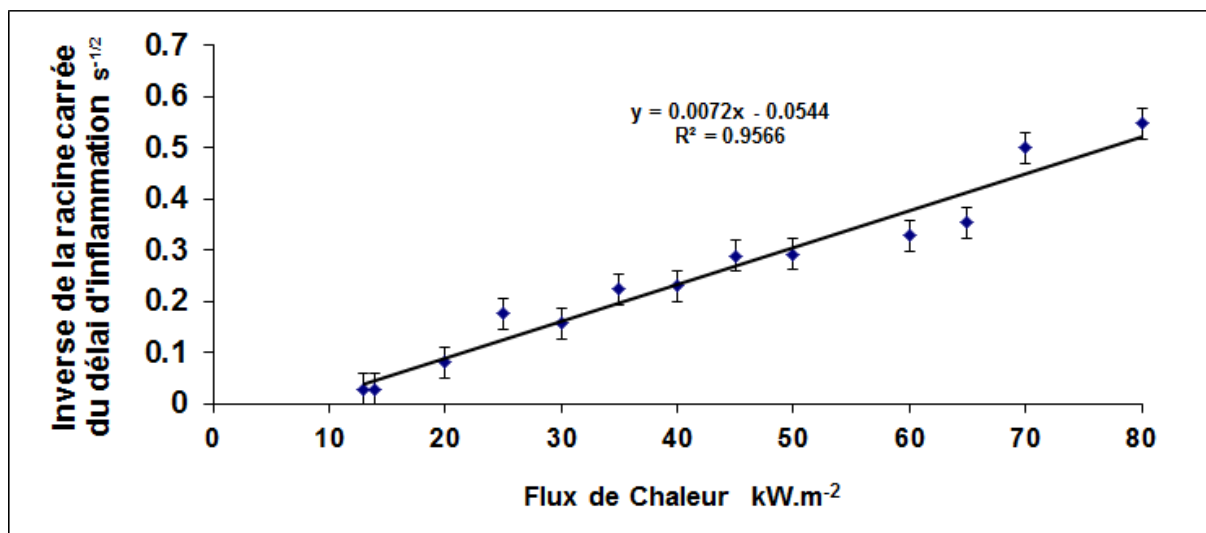


Figure 100 : inverse de la racine carrée du délai d'inflammation du bois M3 en fonction du flux de chaleur lors des essais en cône calorimètre.

L'inverse du délai d'inflammation n'évolue pas de manière linéaire en fonction du flux de chaleur avec un coefficient de la droite de régression appliquée (figure 99) relativement faible (0,8471). Inversement, l'étude de la figure 100, montre que la droite de régression liant l'inverse de la racine carrée du délai d'inflammation au flux de chaleur incident a un fort coefficient de corrélation R^2 (0,9566), traduisant une évolution quasi-linéaire. Ce résultat, en accord avec le précédent calcul du nombre de Biot, confirme que le bois contreplaqué M3 se comporte comme un matériau solide thermiquement épais lors des essais en cône calorimètre.

A partir des résultats expérimentaux obtenus pour le contre-plaqué M3 et en utilisant les équations 25 à 27 du paragraphe précédent, il est possible de déterminer le paramètre de réponse thermique et le flux de chaleur critique extrapolé à partir de la valeur de la droite de

régression linéaire interceptant l'axe des abscisses de la figure 100. Les résultats obtenus sont $TRP = 156 \text{ kW}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{m}^{-2}$ et $CHF = 8 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Cette valeur du flux critique est différente de la valeur déterminée expérimentalement ($12 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$). Cet écart s'explique par le comportement non linéaire du délai d'inflammation en fonction du flux de chaleur pour les plus faibles valeurs de celui-ci, par les erreurs expérimentales et par les erreurs que peut engendrer le modèle de Quintière utilisé pour le calcul.

3.2. Evolution des vitesses de perte de masse :

La figure 101 présente l'évolution de la vitesse de perte de la masse en fonction du temps pour différents flux de chaleur.

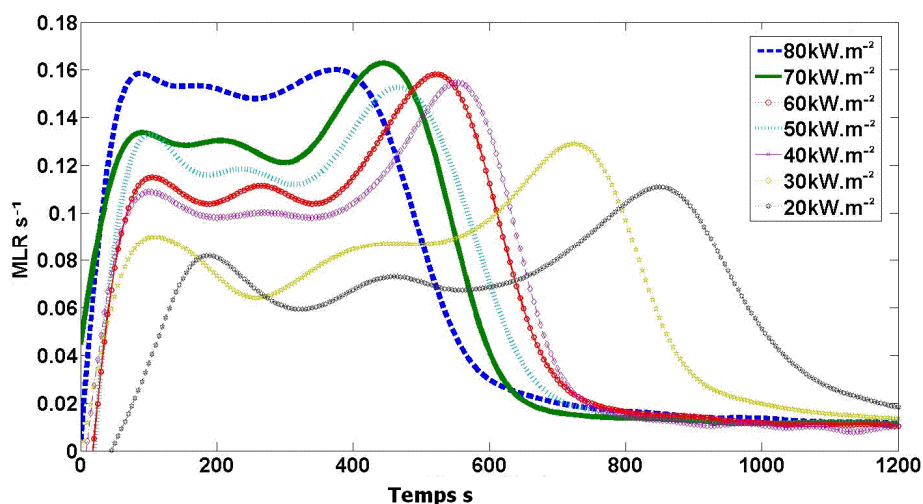


Figure 101 : évolution de la vitesse de perte de la masse en fonction du temps et du flux de chaleur lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône calorimètre.

La figure 101 montre qu'une augmentation du flux de chaleur entraîne :

- Des intensités de vitesse de perte de masse plus forte.
- Une décomposition qui prend place plus rapidement
- Une décomposition qui s'étale sur une durée plus courte.

Ainsi, plus le flux de chaleur augmente et plus le solide chauffe rapidement pour atteindre la température de dévolatilisation avec ensuite un débit volatil plus important. Des courbes de la figure 101, nous constatons également que :

- Quel que soit le flux de chaleur, la décomposition fait apparaître 3 pics principaux et semble ainsi se dérouler en trois étapes principales.
- Plus le flux de chaleur augmente et moins le deuxième pic dans le temps apparaît nettement. Ainsi à un flux de $80 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, celui-ci n'est plus clairement lisible.

A partir de la connaissance de la vitesse de perte de masse en fonction du flux de chaleur, il est possible de calculer la vitesse moyenne de perte masse spécifique (MLR par unité de surface ou SMLR). Son évolution en fonction du flux de chaleur est présentée sur la figure 102 ci-dessous.

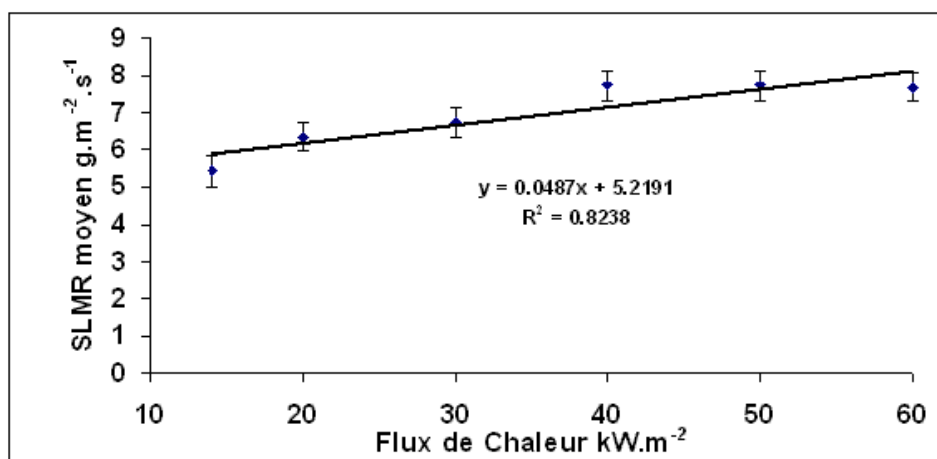


Figure 102 : évolution de la SMLR en fonction du flux de chaleur lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône calorimètre.

De manière logique, nous remarquons une évolution linéaire croissante de la SMLR en fonction du flux de chaleur. Ainsi, une augmentation de l'irradiation conduit à une augmentation du débit volatil par unité de surface. Toutefois le faible coefficient R^2 de la droite montre que la linéarité n'est pas très bonne, s'expliquent par le comportement carbonneux du bois.

En effet, nous observons pour les plus faibles flux de chaleur, une formation de charbon plus importante que pour les plus forts flux. Ce charbon se forme en surface exposée et gonfle, faisant varier le volume de l'échantillon.

Toutefois, la quantité de charbon formée n'est pas linéaire avec le flux de chaleur, conduisant à une évolution de forme exponentielle de la vitesse de perte de masse moyenne en fonction du flux de chaleur. De plus, notons que le respect de la norme ISO 5660 nous conduit à arrêter les essais 32 minutes après le début de l'inflammation. Si pour ce délai la décomposition de l'échantillon est complète pour les plus forts flux de chaleur, ce n'est pas le cas pour les plus faibles flux. Une masse de bois vierge n'a alors pas pu être décomposée.

A partir de cette figure et des valeurs des coefficients de la droite, il est possible à partir de l'équation 20 de déterminer la chaleur de vaporisation = $20,5 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et la chaleur rerayonnée = $107,3 \text{ kW.m}^{-2}$ [82].

Ces résultats sont toutefois donnés seulement à titre indicatifs et ne peuvent être acceptables, du fait d'une valeur du coefficient de corrélation de la droite très faible ($R^2 = 0,82$) et de la valeur importante de la chaleur rerayonnée obtenue, celle-ci étant plus importante que la chaleur reçue par l'échantillon de la part du cône.

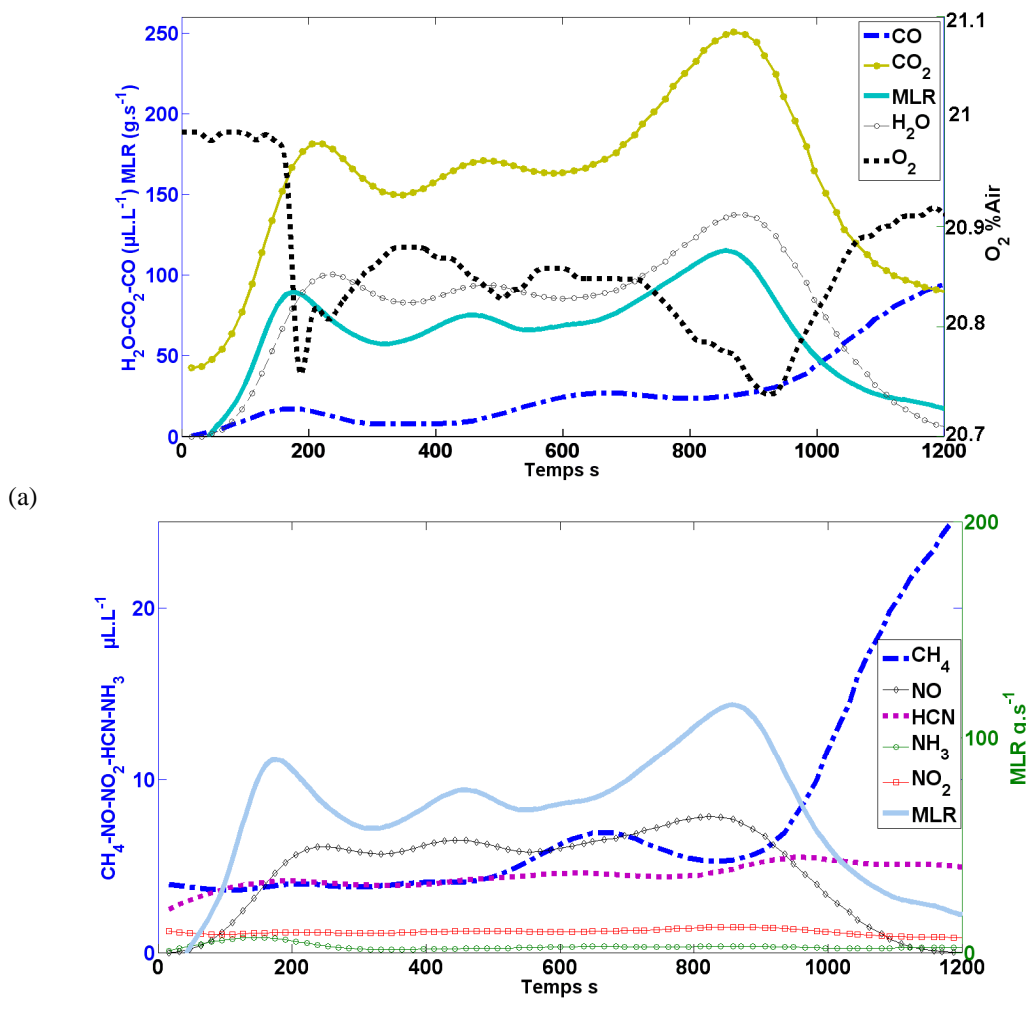
Ce problème est amplifié notamment de par l'orientation des fibres du bois contre-plaqué : parallèles ou perpendiculaire à la surface exposée de l'échantillon lors des essais (en cône calorimètre) [103].

3.3. Evolution couplée de la vitesse de perte de masse et les émissions gazeuses :

Le cône calorimètre a été au cours de nos essais couplé à un analyseur de gaz Horiba PG 250 ainsi qu'à un spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier. Sont présentés dans les paragraphes suivants pour chaque flux de chaleur, les évolutions corrélées des émissions gazeuses majoritaires avec la vitesse de perte de masse.

3.3.1. Résultats à 20 kW.m⁻²

La figure 103 présente l'évolution des émissions gazeuses ainsi que de la vitesse de perte de masse à un flux de chaleur de 20 kW.m⁻².



(a) Figure 103 : évolution des émissions gazeuses et de la MLR lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 20 kW.m⁻².

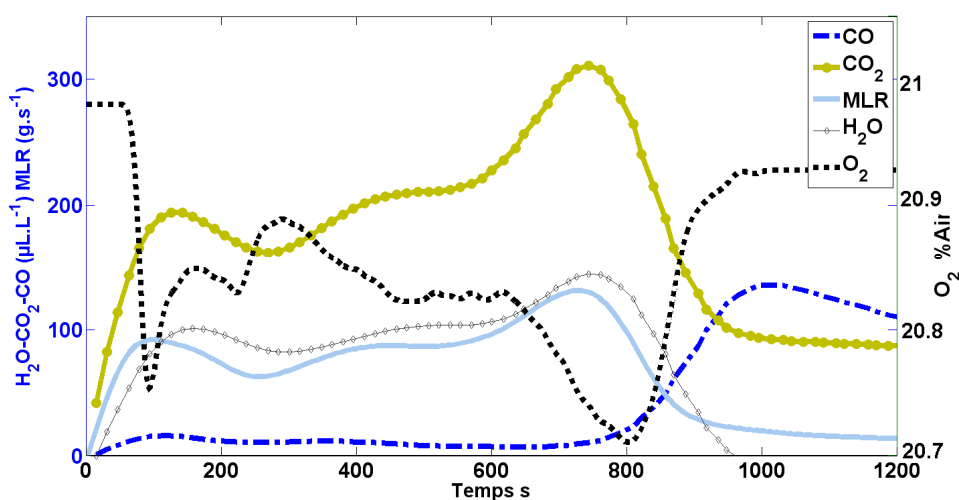
Lors du premier pic de vitesse de perte de masse, l'ensemble des composés gazeux sont émis. Toutefois les allures et les amplitudes des taux d'émissions sont différentes selon les gaz émis, Ainsi, il apparaît que les émissions de CO₂ et d'H₂O ont des évolutions très proches de celle de la MLR. Chaque augmentation de la MLR engendre une élévation des émissions pour ces deux gaz, tandis qu'inversement toute décroissance de la MLR génère une baisse de ces émissions. Le maximum d'émission en CO₂ et en H₂O est alors atteint lors du pic le plus élevé de MLR, soit aux environs de 860s. En outre, les concentrations en oxygène évoluent de façon inversement proportionnelle aux gaz précédemment cités. En effet, une hausse de la MLR génère plus de produits volatils qui seront oxydés et ainsi une forte consommation d'oxygène.

Les émissions de CO et de CH₄ sont assez faibles (inférieures à 100 ppm). Elles augmentent lors du 1^{er} pic de MLR, puis sont relativement stables, jusque 450s, moment à partir duquel elles semblent augmenter (malgré quelques variations) tout au long de la décomposition thermique, et plus fortement en fin d'essai, lors de la baisse de la MLR à 900s et de la mise en place de réactions hétérogènes d'oxydation du char. Les émissions de HCN augmentent

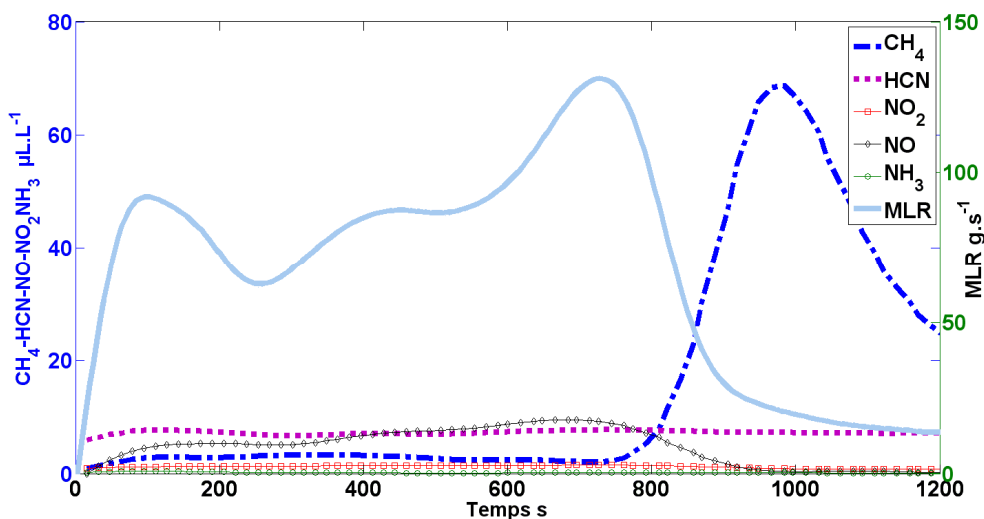
faiblement tout au long de la décomposition thermique. Des traces de C_2H_2 , de NO , NO_2 et NH_3 sont également détectées. Par contre aucune trace de C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 ne sont identifiées.

3.3.2. Résultats à 30, 40, 50, 60, 70 et 80 $kW.m^{-2}$

Les figures 104 à 109 présentent l'évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse respectivement à un flux de chaleur de 30, 40, 50, 60, 70 et 80 $kW.m^{-2}$. Les émissions gazeuses et la vitesse de perte de masse ayant des évolutions similaires pour ces six conditions, nous avons fait le choix de présenter les résultats de manière groupée.

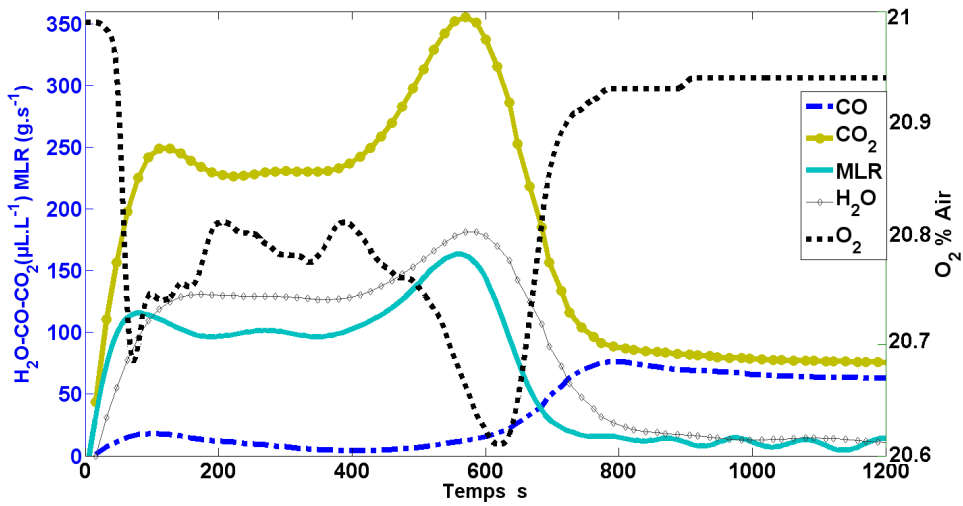


(a)

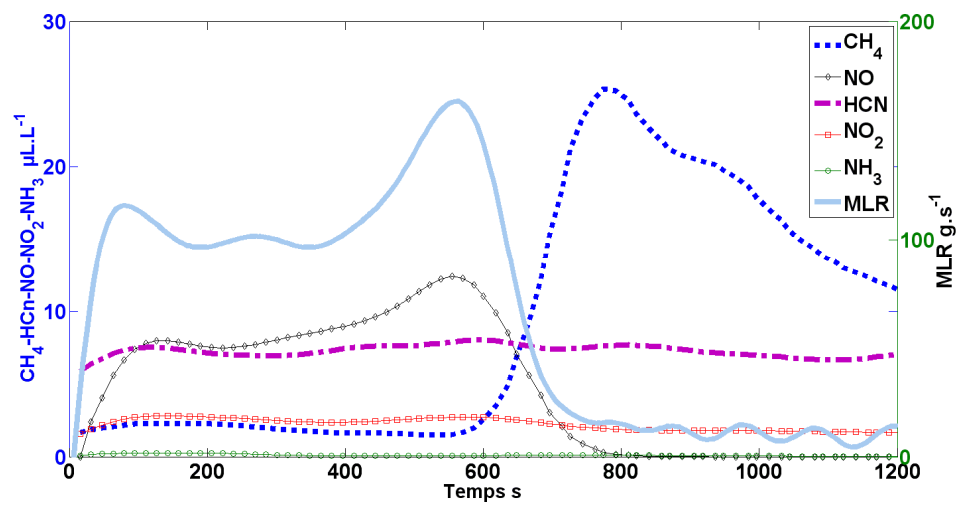


(b)

Figure 104 : évolution des émissions gazeuses et de la MLR lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 30 $kW.m^{-2}$.

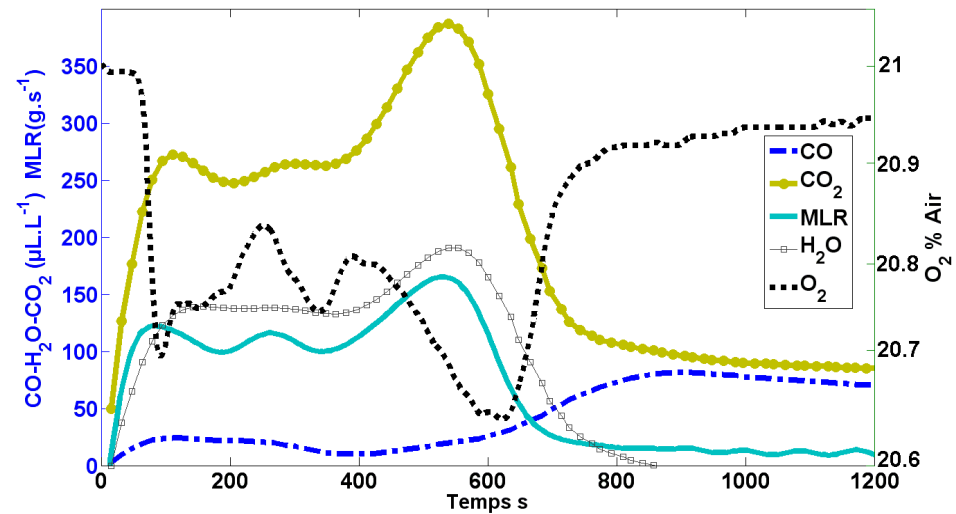


(a)

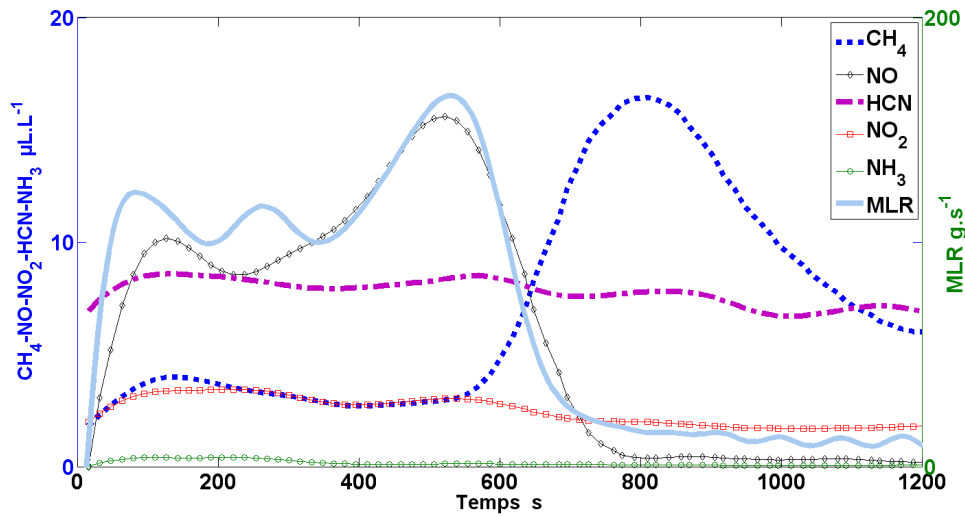


(b)

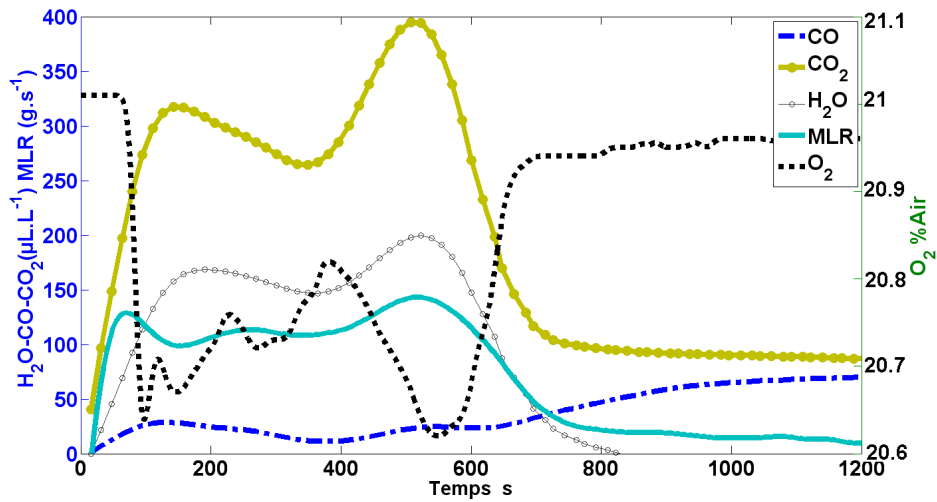
Figure 105 : évolution des émissions gazeuses et de la MLR lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 40 kW.m^{-2} .



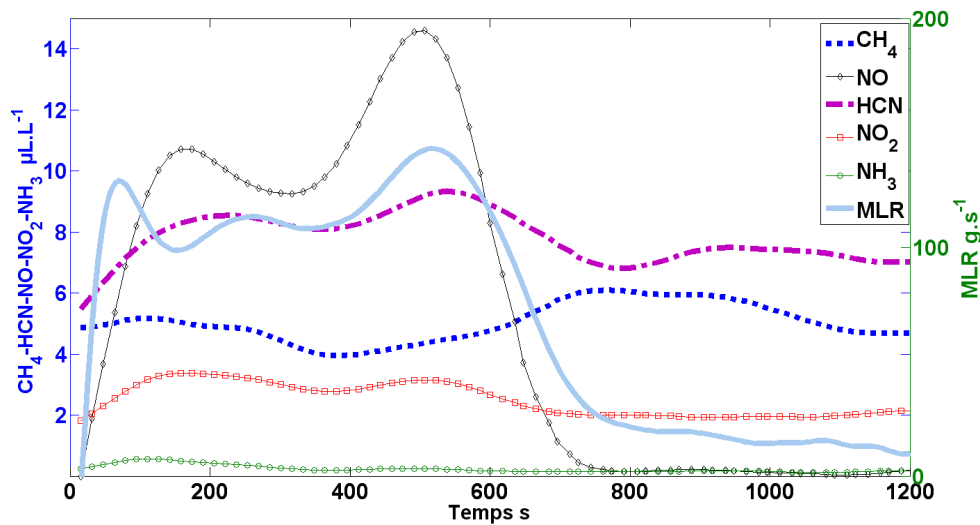
(a)



(b) *Figure 106 : évolution des émissions gazeuses et de la MLR lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 50 kW.m⁻².*

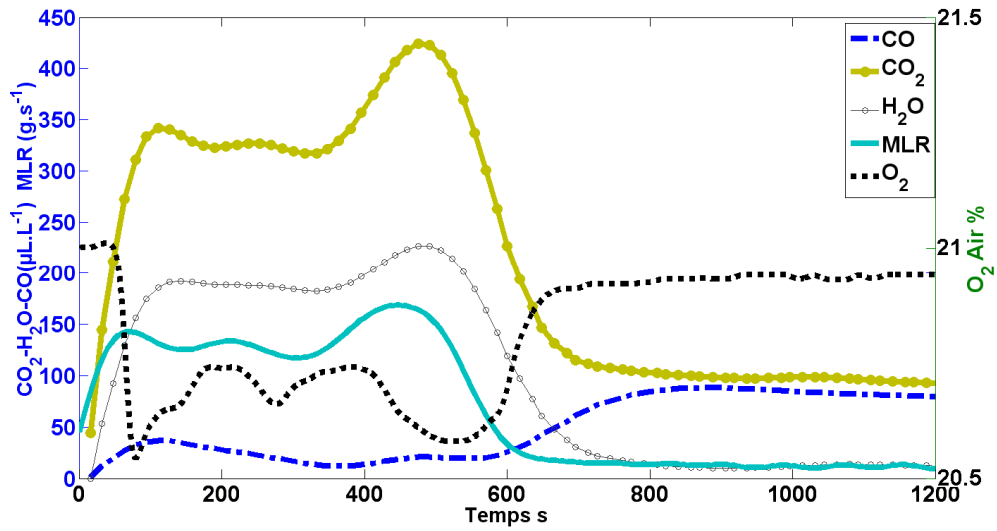


(a)

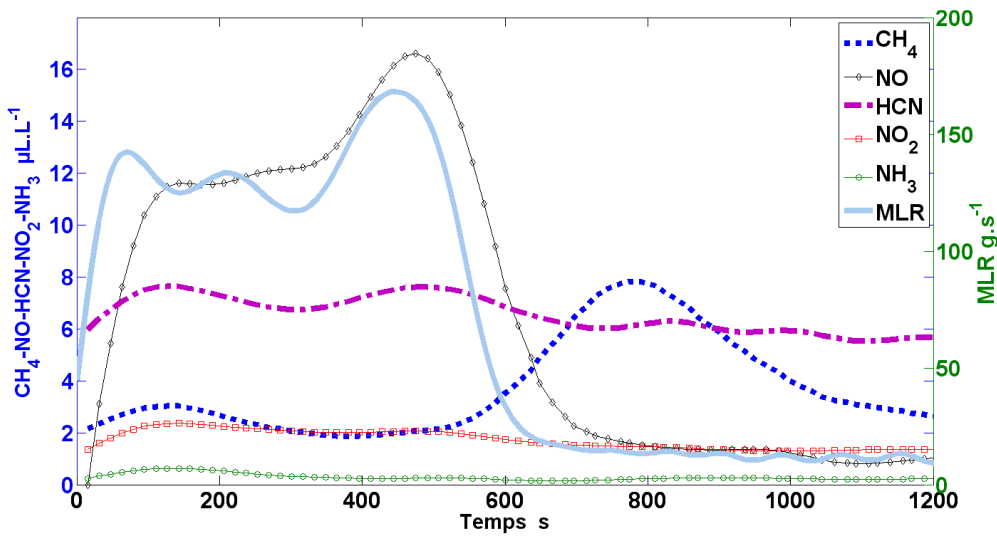


(b)

Figure 107 : évolution des émissions gazeuses et de la MLR lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 60 kW.m⁻².

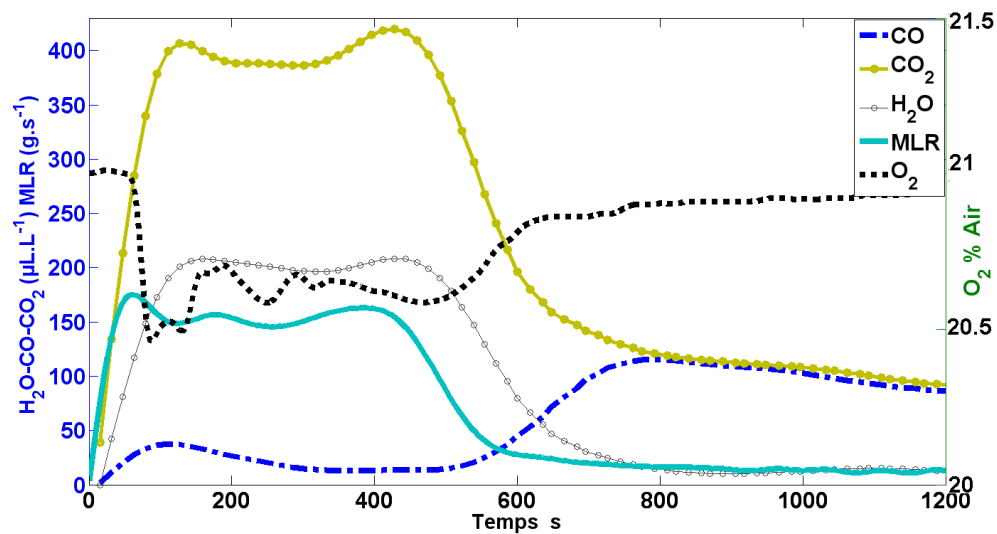


(a)

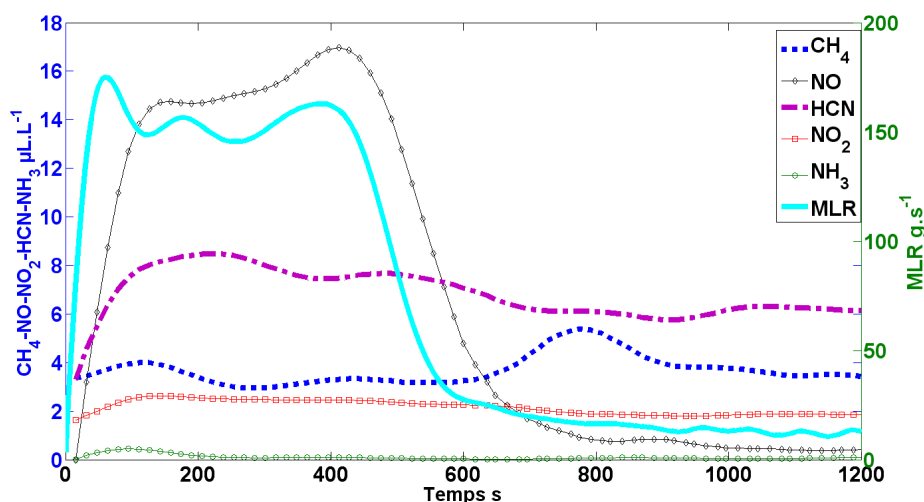


(b)

Figure 108 : évolution des émissions gazeuses et de la MLR lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 70 kW.m^{-2} .



(a)



(b)

Figure 109 : évolution des émissions gazeuses et de la MLR lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône colorimètre à un flux de chaleur de 80 kW.m^{-2} .

La vitesse de perte de masse évolue en trois étapes principales. Lors du premier pic, nous remarquons le début de l'émission du CO_2 et d' H_2O . Ces deux composés suivent alors des évolutions similaires à celle de la MLR. Ainsi chaque pic de MLR s'accompagne d'une hausse des émissions de ces deux composés. Les teneurs en oxygène suivent une évolution inversement proportionnelle à celles de CO_2 et d' H_2O .

En effet, une hausse de la vitesse de perte de masse engendre une hausse des produits volatils qui sont oxydés alors en CO_2 et en H_2O . CO et CH_4 commence à être émis dès le début de la perte de masse mais en très faible quantité.

De plus, les émissions restent faibles jusque l'extinction de la flamme qui s'accompagne d'une forte baisse de la vitesse de perte et d'une forte hausse des émissions de CO et de CH_4 . HCN est émis en faible quantité (ne dépassant pas 10 ppm) tout au long de la décomposition thermique, tout comme NO . C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , NH_3 , NO_2 se dégagent sous forme de trace tandis que C_2H_6 , C_3H_8 ne sont pas détectés.

Si les allures des émissions gazeuses au cours de la décomposition sont similaires pour ces six conditions de flux de chaleur, nous observons, qu'une hausse du flux de chaleur conduit à :

- Des teneurs en CO_2 et en H_2O plus importantes.
- Une baisse des émissions de CO et de CH_4 .
- Une hausse des émissions de NO , dont les teneurs lors du second pic deviennent plus importantes.

Pour bien comprendre le comportement physique et chimique de la décomposition thermique, des mesures de température au sein de la phase condensée ainsi que de la zone de flamme ont été réalisées à l'aide trois thermocouples : un situé en surface initiale de l'échantillon, un à 6 mm et l'autre 12 mm de la surface exposée.

La figure 110 présente alors les résultats obtenus pour un flux de chaleur 50 kW.m^{-2} . Les résultats pour cette condition sont représentatifs de ceux obtenus pour les autres conditions opératoires, avec T1 : disposé en surface initiale de l'échantillon, T2 : à une profondeur de 6 mm et T3 : situé à une profondeur initiale de 12 mm.

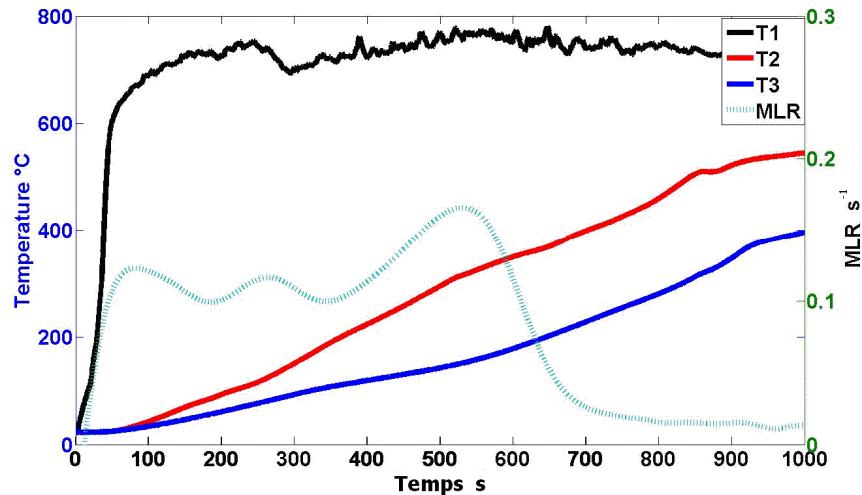


Figure 110 : évolution des températures lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône calorimètre à 50 kW.m^{-2} .

La température en surface de l'échantillon (T1) augmente de manière quasi-simultanée avec la vitesse de perte de masse en début d'essai, du fait de l'exposition au cône calorimètre et de l'inflammation rapide.

Cette croissance est forte durant les 60 premières secondes, puis plus faible jusque 250s. Au delà de ce délai, nous observons dans un premier temps une légère baisse de la température liée à la formation de char, puis à sa stabilisation du fait du craquage du char. Notons que très rapidement du fait de la dévolatilisation, le thermocouple se trouve en zone gazeuse de combustion (régression de la hauteur de l'échantillon), tandis que la flamme a été présente pendant la majorité du temps de la décomposition thermique.

Les températures T2 (6 mm) et T3 (12 mm) augmentent de manière quasi-linéaire à partir de 50s et jusque 900s. Les légères évolutions de pente sont alors liées à la formation de charbon qui joue le rôle de barrière thermique puis au craquage de celui-ci. Au-delà de 900s, la décomposition étant terminée, ces températures se stabilisent. Les différences de pentes entre T2 et T3 confirment le comportement épais des échantillons lors des essais en cône calorimètre.

Les figures 111 à 115 présentent diverses photographies des étapes de la décomposition thermique du bois M3 en cône calorimètre, à un flux de chaleur de 50 kW.m^{-2} à $t = 0\text{s}$, $t = \text{délai d'inflammation (} t_{ig} \text{)} = 12\text{s}$, $t = 200\text{s}$, $t = 800\text{s}$ et $t = \text{fin de l'essai}$. La photographie à $t = 500\text{s}$ n'est pas donnée, car similaire à celle obtenue à 200s. Elle correspond au temps durant lequel la flamme est présente.

1- Début de la dégradation ($t = 0\text{s}$),



Figure 111 : photo du bois M3 en cône calorimètre à $t = 0\text{s}$ à 50 kW.m^{-2}

2- Echantillon juste après l'inflammation (t = délai d'inflammation = 12s).

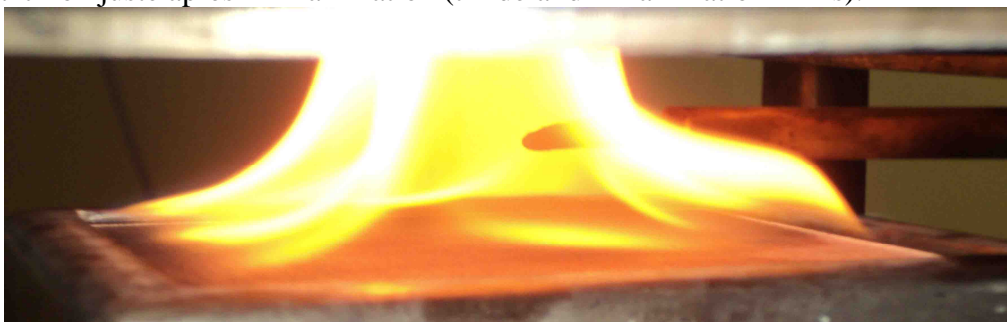


Figure 112 : photo du bois M3 en cône calorimètre du contre-plaqué à t = début de l'inflammation = 12s à 50 kW.m⁻²

3- Echantillon au cours de la dégradation avec la flamme (t = 200s).



Figure 113 : photo du bois M3 en cône calorimètre à t = 200s à 50 kW.m⁻²

4- Echantillon, après l'extinction de la flamme (t = 800s).

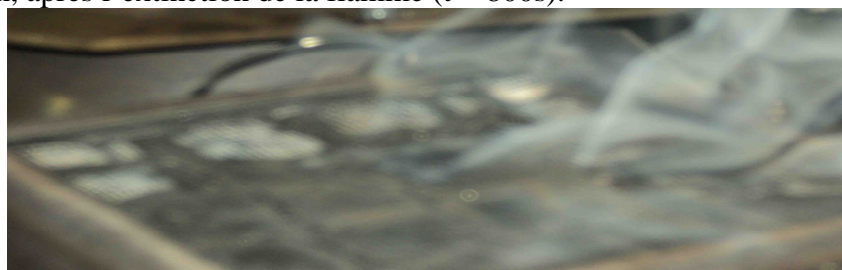


Figure 114 : photo du bois M3 en cône calorimètre à t = 800s à 50 kW.m⁻².

5- Echantillon à la fin de l'essai.

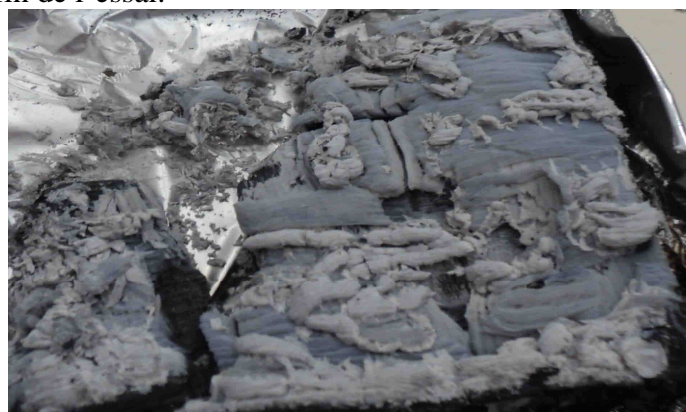


Figure 115: photo du bois M3 en cône calorimètre à t = fin de l'essai à 50 kW.m⁻².

Contrairement au bois M1, nous remarquons que la flamme reste présente après l'inflammation de l'échantillon. Suite à son extinction, un processus d'oxydation du char se met en place, conduisant à la fin de l'essai à la production d'un résidu.

3.4. Bilan de la décomposition thermique :

A partir des résultats précédemment obtenus concernant l'évolution de la vitesse de perte de masse pour les différents flux de chaleur, le tableau 28 suivant présente un récapitulatif des temps caractéristiques de chaque pic de MLR en fonction du flux de chaleur étudié.

Flux de chaleur (kW.m ⁻²)	Temps (s)		
	1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic	3 ^{ème} pic
20	200	500	900
30	100	450	750
40	100	300	590
50	100	300	550
60	100	275	500
70	75	230	480
80	75	200	400

Tableau 28: temps caractéristiques des pics de la MLR lors de la décomposition du bois M3 en cône calorimètre.

Une élévation du flux de chaleur entraîne :

- Des délais qui diminuent mais pas de manière homogène du premier pic de MLR. En effet, une hausse du flux de chaleur de 20 à 30 kW.m⁻² entraîne une forte baisse du temps de mise en place du premier pic. Ce temps caractéristique reste constant entre 30 et 60 kW.m⁻², puis il diminue de nouveau.
- Des délais plus courts d'apparition du deuxième et troisième pic.

Le suivi de la vitesse de perte de masse à cette échelle de travail montre que la décomposition thermique du bois contre-plaqué de type M3 semble se faire en trois principales étapes.

Toutefois, contrairement aux expérimentations à plus petite échelle (ATG), les essais en cône calorimètre génèrent à chaque pas de temps, un gradient de température au sein de l'échantillon, conduisant à la mise en place simultanée de plusieurs étapes de décomposition. Cela conduit à un seul pic et ne permet pas alors l'identification de ces étapes. Les mécanismes réactionnels précédemment présentés à l'échelle de la matière semblent toutefois valables à cette échelle.

Le tableau 29 ci-dessous présente les temps caractéristiques des émissions gazeuses majoritaires en fonction du flux de chaleur. Les gaz concernés sont : H₂O, CO, CO₂, CH₄ et l'O₂ consommé. Avec : Zone d'émission (ZE) : fourchette de temps au sein de laquelle le composé est émis en s et t_{pic} : temps auquel le pic d'émission est atteint en s.

Flux kW.m ⁻²	Eau		CO		CO ₂		CH ₄		Consommation O ₂	
	ZE	t _{pic}	ZE	t _{pic}	ZE	t _{pic}	ZE	t _{pic}	ZE	t _{pic}
20	0-1200	220-500-900	900-fin	-	0-1800	220-500-900	900-fin	1300	175-1000	190-950
30	0-950	150-500-750	800-fin	1000	0-1800	100-450-775	800-fin	1000	80-900	100-800
40	0-800	150-600	600-fin	800	0-1800	150-600	600-fin	800	50-750	80-620
50	0-850	100-580	400-fin	800	0-1800	125-300-575	575-fin	800	50-750	100-600
60	0-800	150-550	0-fin	100-900	0-1800	150-550	0-1800	négligeable	70-650	100-560
70	0-700	100-500	0-fin	100-500-800	0-1800	100-500	0-1800	négligeable	50-625	80-550
80	0-650	150-450	0-fin	120-700	0-1800	120-450	0-1800	négligeable	50-600	100-500

Tableau 29 : temps caractéristique de l'émission des principaux composés gazeux en fonction du flux de chaleur lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône calorimètre.

Dans un second temps, nous avons calculé pour chaque polluant, les taux d'émission totaux (durant toute la durée de l'essai), en gramme de polluant émis par gramme de combustible brûlé ($g_{\text{émission}}/g_{\text{échantillon brûlé}}$). Les résultats sont présentés au sein du tableau 30.

Flux de chaleur kW.m ²	En g de polluant émis par g de combustible brûlé				
	CO	CO ₂	NO	CH ₄	H ₂ O
20	0,032	1,270	0,0020	0,0044	0,121
30	0,029	1,320	0,0034	0,0040	0,333
40	0,028	1,250	0,0021	0,0033	0,285
50	0,030	1,410	0,0025	0,0020	0,323
60	0,036	1,500	0,0038	0,0019	0,328
70	0,038	1,570	0,0031	0,0011	0,115
80	0,042	1,690	0,0031	0,0012	0,113

Le tableau 30 : taux d'émission total des principaux composés gazeux analysés lors des essais en cône calorimètre.

L'étude du tableau 30 montre que les composés majoritairement émis, quels que soient les flux de chaleur sont CO₂ et H₂O. Ce résultat est logique car ce sont les composés associés à une réaction la plus complète possible de combustion. On constate alors, que plus le flux de chaleur augmente et plus les teneurs en ces composés sont importantes. CO et CH₄ sont également émis en quantité non négligeable : ils proviennent directement des réactions de décomposition thermique et sont également issus d'une oxydation incomplète en zone gazeuse. Ainsi, de manière logique, une élévation du flux de chaleur favorise la mise en place des réactions d'oxydation donc une baisse des teneurs en ces deux composés en faveur du CO₂ et d'H₂O. Les émissions de NO sont plus faibles mais augmentant avec le flux de chaleur : ce résultat est également logique puisque le rendement de formation du NO du combustible augmente avec la température et donc avec le flux de chaleur.

4. Discussion

L'étude de la décomposition thermique de deux types de contre-plaqués en bois certifiés M1 (non inflammable) et M3 (moyennement inflammable) a été effectuée en cône calorimètre. Les essais ont permis de déterminer le temps d'inflammation (t_{ig}), la perte de masse ainsi que la vitesse de perte de masse (MLR), la température de surface ou au sein de l'échantillon et

les émissions gazeuses en fonction du temps pour chaque type d'échantillon. Les différents résultats obtenus nous ont permis de calculer le flux critique « théorique » CHF en utilisant le modèle de Quintière [103].

A partir d'une corrélation de l'évolution de la masse et des émissions gazeuses en fonction du temps, il est possible de déterminer les phénomènes survenant au cours du processus de décomposition thermique du bois M1 en différentes phases :

- 1- Phase de dévolatilisation de l'humidité contenue dans le bois (étape d'activation).
- 2- Phase de décomposition du bois (MLR importante). La limite inférieure d'inflammabilité étant atteinte au niveau de l'allumeur piézo-électrique, l'inflammation prend place. L'intensité et la durée de persistance de la flamme dépendent du flux de chaleur. Ainsi, plus ce dernier est important, plus l'intensité de la flamme est forte et sa durée courte. Durant cette étape, il y a formation d'une couche charbonneuse à la surface du matériau, favorisée également par le traitement anti-feu de ce bois M1.
- 3- La couche de charbon en surface étant devenue dense, celle-ci joue le rôle de barrière thermique et chimique. Elle ralentit les transferts thermiques par rayonnement et par conduction au sein de l'échantillon et elle gêne la sortie des produits volatils. Ceci se traduit alors par l'extinction de la flamme.
- 4- Sous l'effet du flux de chaleur, le charbon se fragilise et se craquèle, ce qui permet une nouvelle hausse du débit de dévolatilisation. Les transferts thermiques sont alors de nouveau favorisés. Plus le flux de chaleur est important et plus ce délai est court. Cette étape de décomposition peut être suivie ou non de l'apparition d'une seconde flamme moins intense que la première, selon les flux de chaleur.
- 5- La flamme perdure en surface de l'échantillon jusqu'à ce que le débit volatil soit insuffisant, du fait de la formation d'un nouveau charbon et de l'épuisement des matières volatiles.
- 6- Prend alors place une nouvelle phase de décomposition thermique sans flamme et d'oxydation du char. En fin d'essai, un résidu est récupéré.

De manière similaire, il est possible de décrire les principales phases de la décomposition thermique du bois M3 :

- 1- L'échantillon initialement soumis au flux radiatif, l'eau s'évapore.
- 2- La température au sein de l'échantillon continue de croître, jusqu'à atteindre celle de dévolatilisation. Commence alors la dévolatilisation du bois. Le mélange formé entre les produits de cette dévolatilisation et l'air comburant se situant dans des conditions stœchiométriques favorables au niveau de l'allumeur piézo-électrique, l'inflammation a lieu. Contrairement au bois M1 et malgré la formation d'une couche charbonneuse à la surface du matériau (mais de manière beaucoup moins importante), la flamme persiste.
- 3- La flamme perdure en surface de l'échantillon jusqu'à ce que le débit volatil soit insuffisant.
- 4- Prend alors place une nouvelle phase de décomposition thermique sans flamme et d'oxydation du char. En fin d'essai, un résidu est récupéré.

Il est à noter que s'il est possible d'identifier différentes phases survenant lors de la décomposition thermique du bois contreplaqué en cône calorimètre, ce dispositif expérimental ne permet pas de distinguer les réactions chimiques qui prennent place. De plus, lors des essais, un gradient de température se forme au sein de l'échantillon conduisant au fait que plusieurs réactions de décomposition peuvent avoir lieu simultanément, participant ainsi à de même pics de vitesse de perte de masse et ne pouvant alors être identifiées.

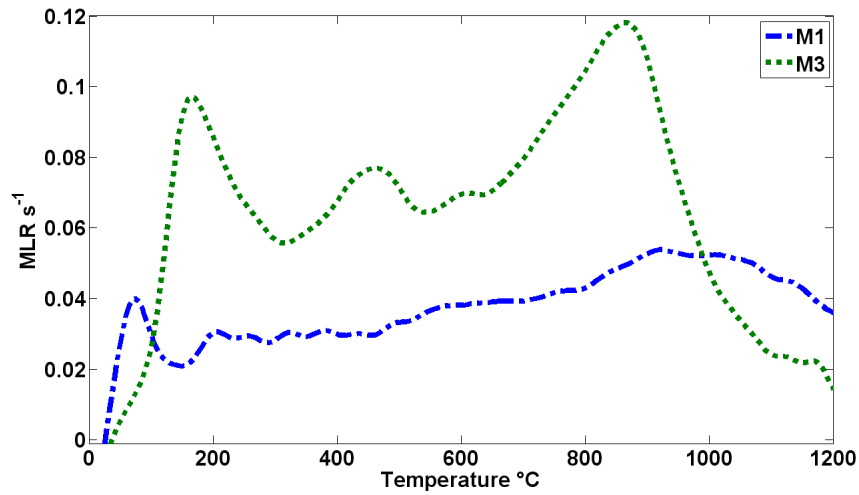


Figure 116 : comparaison de la vitesse de perte de masse des contre plaqués M1 et M3 en fonction du temps pour un flux de chaleur de 20 kW.m^{-2}

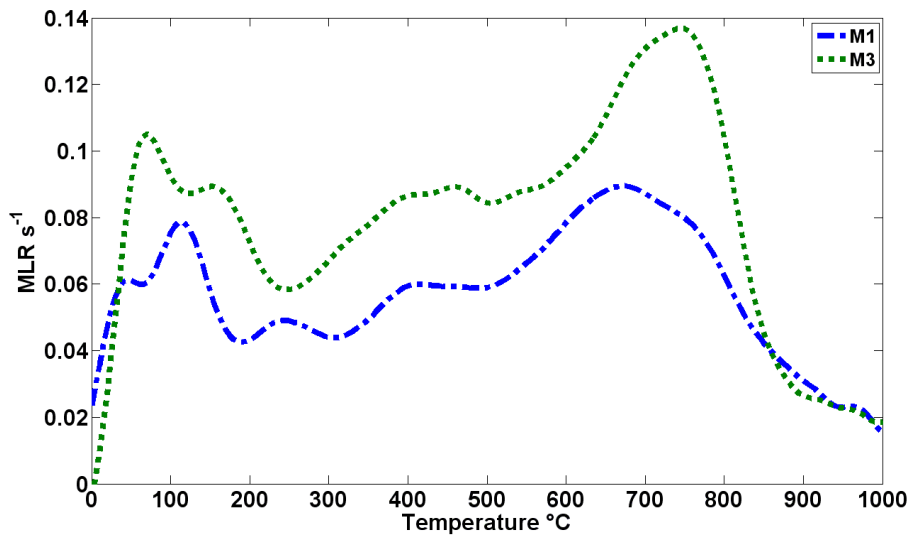


Figure 117 : comparaison de la vitesse de perte de masse des contre plaqués M1 et M3 en fonction du temps pour un flux de chaleur de 30 kW.m^{-2}

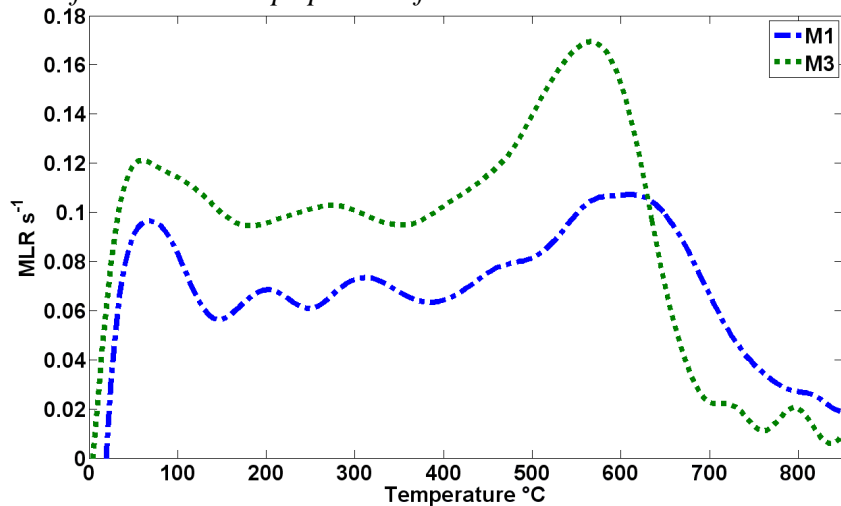


Figure 118 : comparaison de la vitesse de perte de masse des contre plaqués M1 et M3 en fonction du temps pour un flux de chaleur de 50 kW.m^{-2}

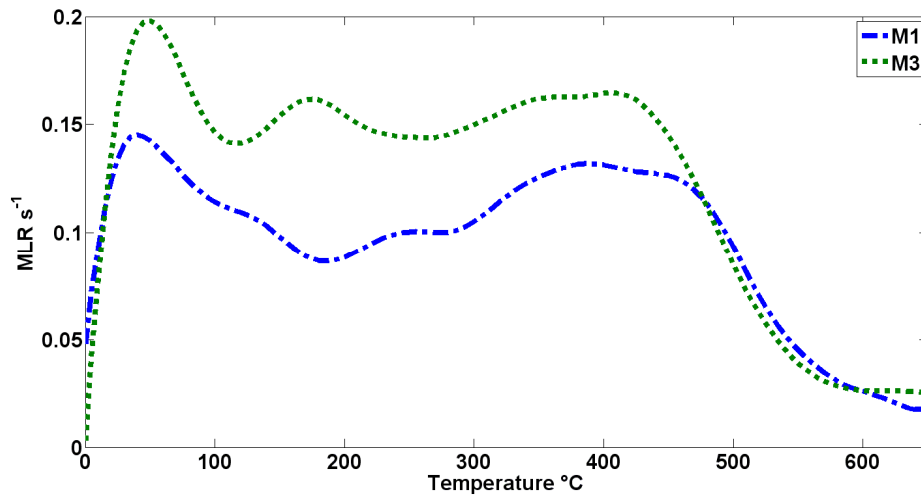


Figure 119 : comparaison de la vitesse de perte des contre plaqués masse de M1 et M3 en fonction du temps pour un flux de chaleur de 80 kW.m^{-2}

Du fait de la différence de traitement entre les deux types d'échantillon de contreplaqués (M1 : non-inflammable et M3 : moyennement inflammable) [94] la quantité de charbon formée au cours de la décomposition thermique est beaucoup plus faible pour le M3 que pour le M1. L'intensité et la durée de la flamme est ainsi plus importante (et donc MLR plus importante comme spécifiée sur les figures 116 à 119 pour des flux de chaleur de 20, 30, 50 et 80 kW.m^{-2}).

Notons que pour le bois M1, il peut y avoir une première flamme puis extinction, puis une seconde flamme, tandis que pour le M3, la flamme persiste en surface de l'échantillon. Ceci se traduit par une quantité de résidu restante à la fin du processus de décomposition plus importante dans le cas du M1 que pour M3.

Chapitre 4 : Modélisation numérique de la décomposition thermique.

Ce chapitre est consacré à la modélisation numérique de la décomposition thermique de chacun des deux bois étudié :

- A l'échelle de la matière.
- A l'échelle du matériau.

Les essais expérimentaux à l'échelle de la matière (en ATG) puis à l'échelle du matériau (cône calorimètre) ont permis la proposition puis la vérification de la validité d'un mécanisme cinétique de décomposition thermique pour chacun des deux bois de l'étude. Chaque réaction de ces mécanismes a une vitesse qui peut s'exprimer sous la forme d'une loi d'Arrhenius. N'étant pas possible de déterminer expérimentalement les valeurs des constantes cinétiques associées à chaque réaction, nous avons utilisé pour cela la méthode inverse des algorithmes génétiques. La comparaison des courbes expérimentales et numériques à l'échelle de la matière a alors permis l'obtention puis la validation d'un lot de solution optimum. Comme précédemment expliqué, notre démarche de travail est multi-échelles. Ainsi, nous avons cherché à valider le modèle obtenu à l'échelle de la matière à une plus grande échelle par la modélisation des essais réalisés en cône calorimètre (échelle du matériau). De précédents travaux ayant montré [96] l'impossibilité de réaliser cette opération avec le code FDS, nous avons donc fait le choix d'utiliser au cours de cette étude le code G-pyro [90, 93]. Les résultats obtenus pour différents cas et hypothèses sont présentés.

1. Détermination des paramètres cinétiques par la méthode des Algorithmes génétiques

1.1. Principe de la méthode des algorithmes génétiques :

Un algorithme génétique est une méthode heuristique qui imite les principes biologiques de l'évolution et de l'adaptation des populations. Cette méthode est basée sur l'approche Darwinienne de la théorie de la survie des plus forts, c'est-à-dire de ceux qui sont le mieux adaptés à l'environnement. Ainsi, l'algorithme génétique génère d'abord une population de plusieurs individus. Un individu est caractérisé par ses « gènes », qui sont dans la présente étude représentés par le lot de paramètres cinétiques que nous recherchons. Cette population va ensuite évoluer au cours de générations successives grâce à plusieurs étapes : sélection, croisement et mutation. Au final, les paramètres conférant une meilleure adaptation aux individus sont prédominants et l'ensemble de la population tend à converger vers une solution unique.

Dans la présente étude, une courbe de perte de masse théorique est calculée à partir des paramètres cinétiques impliqués dans les réactions du mécanisme réactionnel de décomposition thermique proposé suite aux essais ATG. C'est la comparaison avec la courbe expérimentale qui définit l'adaptation du lot de paramètres et du modèle choisi. Les performances des algorithmes génétiques sont excellentes pour des problèmes dépendant de beaucoup de variables. L'algorithme résiste bien aux blocages dans des optimums locaux. Il permet d'explorer de larges plages de valeurs pour un nombre conséquent de paramètres. Enfin, il fonctionne correctement même avec des données expérimentales discontinues.

Le programme utilisé au cours de cette étude est réalisé sous Matlab. Il est basé sur le code GAOT [104] et les travaux de Bustamante Valencia [95]. Une présentation détaillée du code n'est pas réalisée dans ce mémoire, le lecteur est invité à lire la référence suivante pour mieux comprendre son fonctionnement général [105]. Il utilise certaines fonctions implémentées dans Matlab, notamment le solveur ODE15s, afin de résoudre les équations différentielles [90, 92, 104-105]. Les différentes étapes de calcul sont présentées ci-après.

1.1.1. Etape d'Initialisation :

Le code a besoin de plusieurs éléments pour fonctionner correctement. D'abord, nous spécifions les conditions expérimentales : vitesse de chauffage, type d'atmosphère (azote ou proportion d'oxygène). Ensuite, nous indiquons les paramètres de résolution : nombre d'individus, nombre de générations, type de sélection, de mutation, fonction d'évaluation... Enfin, nous précisons le nombre de paramètres à étudier ainsi que la plage de valeur au sein de laquelle sera réalisée le calcul. Ainsi, le code génère une population initiale composée du nombre d'individus spécifié au préalable. Il calcule ensuite le coefficient de finesse Φ (ou « fitness » en anglais) de chaque individu, qui est l'indicateur de son adaptation à la solution (faculté à reproduire la solution). Plus il est élevé, plus les paramètres qui composent l'individu sont proches de ceux que nous recherchons, d'après les résultats expérimentaux. Le coefficient de finesse Φ est déterminé à partir de l'équation suivante développée par [95] :

$$\phi = \sum_{\beta=5}^{50} \left[\cos \left[\angle(\vec{x}, \vec{y}) \right] \left[\frac{\|\vec{x} - \vec{y}\|}{\|\vec{x}\|} \right]^{-1} \right]_{\beta} \quad \text{Eq (28)}$$

$$\vec{x} = \frac{dm_{\text{exp}}}{dt} \quad \text{et} \quad \vec{y} = \frac{dm_{\text{calc}}}{dt}$$

Le premier terme représente le cosinus entre les deux courbes. Il correspond au déphasage temporel (ou en température) entre les pics (de MLR), indépendamment de leurs amplitudes respectives. En effet, d'après la définition du produit scalaire :

$$\cos \left[\angle \vec{x}, \vec{y} \right] = \frac{\vec{x} \cdot \vec{y}}{\|\vec{x}\| \|\vec{y}\|}$$

Où \vec{x} et \vec{y} sont deux vecteurs quelconques et β la vitesse de chauffage.

Le deuxième terme représente la norme de la différence verticale des deux courbes $\frac{\|\vec{x} - \vec{y}\|}{\|\vec{x}\|}$.

Le facteur de finesse est calculé pour chaque vitesse de chauffage à chaque nouvelle génération et après chaque étape de calcul.

1.1.2. Etape de Sélection et de croisement :

A chaque nouvelle génération, l'étape de croisement est effectuée. Cela consiste à créer deux nouveaux individus à partir de deux individus de l'ancienne génération. Les chances d'être sélectionné pour le croisement dépendent de la finesse, seuls les individus ayant la meilleure finesse étant retenus. La norme choisie pour la sélection est le module « normGeomSelect » fourni au sein de GAOT. Avec ce mode de sélection, la probabilité du $n^{\text{ième}}$ individu d'être choisi est :

$$p(n) = \frac{\Phi_n}{\sum_{i=1}^{n_{\text{ind}}} \Phi_i} \quad \text{Eq (29)}$$

Où Φ est la finesse de l'individu et n_{ind} la taille de la population.

Il nous est également possible de définir une probabilité minimale de sélection pour le

meilleur individu. Cela peut être utile dans certains cas lorsque la population est nombreuse avec une finesse moyenne élevée : nous nous assurons ainsi qu'une variation, même petite, d'un paramètre et qui n'améliore que peu la finesse survit à la génération en cours. On obtient donc petit à petit une meilleure précision sur les paramètres. L'inconvénient de cette méthode est que pour des intervalles larges, elle augmente le risque de rester « bloqué » dans un extremum local et ne favorise pas la recherche de nouvelles combinaisons de paramètres.

La norme choisie pour le croisement (*crossover*) est la norme arithmétique : « arithXover ». A partir de deux parents, elle crée deux enfants selon la loi :

$$\begin{aligned} c_1 &= p_1 \times a + p_2 \times (1-a) \\ c_2 &= p_1 \times (1-a) + p_2 \times a \end{aligned} \quad \text{Eq (30)}$$

Où p_1 et p_2 sont les paramètres des parents, c_1 et c_2 sont les paramètres des enfants et a est un nombre généré aléatoirement entre 0 et 1.

1.1.3. Etape de Mutation :

Quand l'étape de croisement est terminée, l'algorithme passe à l'étape de mutation. La norme utilisée à cette fin est « nonUnifMutation » du programme GAOT. Au cours de cette étape, un nombre à déterminer d'individus subit une modification aléatoire d'un ou plusieurs de ses paramètres. En fait, la marge de modification dépend du rapport du numéro de la génération actuelle sur le nombre total de générations. On dit que la probabilité de distribution de la mutation du paramètre est non uniforme car elle diminue avec le temps, au fur et à mesure que la génération avance. Cette étape joue un rôle d'exploration : si la population n'est pas très diversifiée, elle permet d'élargir le champ de recherche d'optimums et ainsi d'augmenter nos chances de découvrir des paramètres plus adaptés.

1.2. Comportement de la loi d'Arrhenius :

Suite au développement de la loi de finesse, une étude du comportement de la loi d'Arrhenius a été effectuée au laboratoire [106] dont un résumé des résultats est présenté ici. La figure 120 présente l'évolution de la vitesse de perte de masse (MLR) en fonction de la température pour différentes valeurs du facteur pré-exponentiel A, les valeurs de n et E_a étant alors fixées constantes.

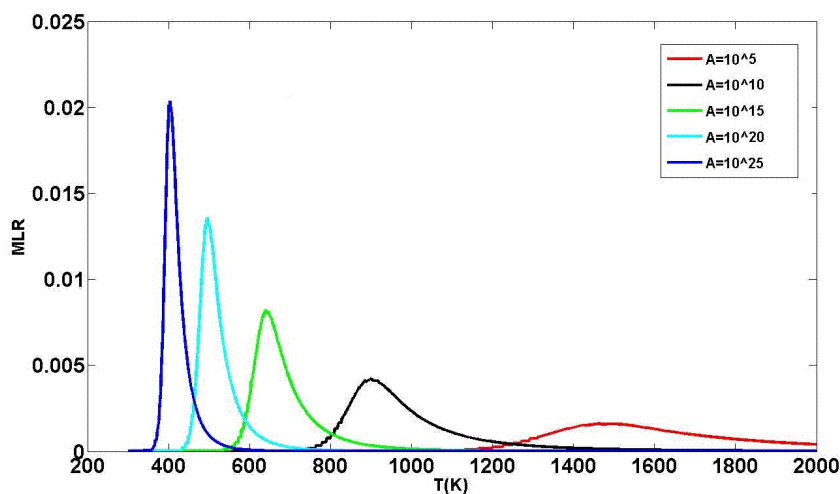


Figure 120 : influence de la valeur du facteur pré-exponentiel A sur le calcul de la MLR.

Sur cette figure 120, on observe que plus la valeur du facteur pré-exponentiel A est importante et plus la vitesse de perte de masse intervient à de plus faibles températures, plus le pic de vitesse de perte de masse est important en intensité mais dans une gamme (largeur) de température réduite.

Ainsi, la valeur du facteur pré-exponentiel a un rôle important sur le déroulement du processus de décomposition à des températures plus ou moins importantes mais aussi sur l'intensité du pic de MLR.

De la même manière, la figure 121 représente l'évolution de la vitesse de perte de masse (MLR) en fonction de la température pour différentes valeurs de l'énergie d'activation E_a (les valeurs de n et A étant fixées constantes).

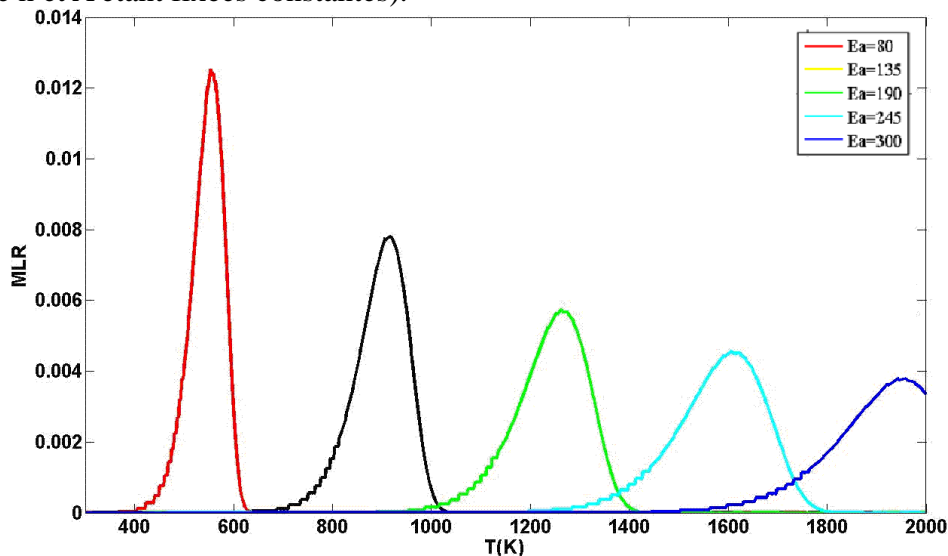


Figure 121 : Influence de la valeur de l'énergie d'activation sur la MLR calculée.

Sur cette figure 121, on observe que plus la valeur de l'énergie d'activation est faible et plus la vitesse de perte de masse intervient à de plus faibles températures, plus le pic de vitesse de perte de masse est important en intensité mais dans une gamme (largeur) de température réduite.

Enfin, la figure 122 représente l'évolution de la vitesse de perte de masse (MLR) en fonction de la température pour différentes valeurs de l'ordre de la réaction n (les valeurs de A et E_a étant constantes).

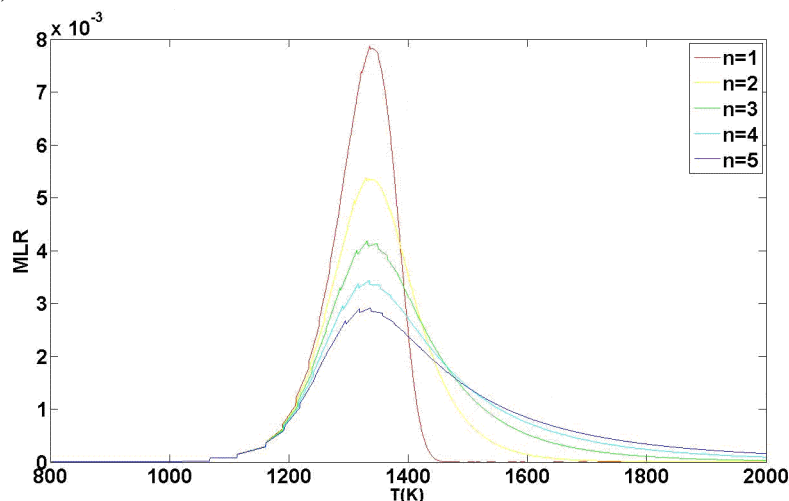


Figure 122 : Influence de la valeur de l'ordre de la réaction n sur le calcul de la MLR.

L'étude de la figure 122 montre que la valeur de l'ordre de la réaction ne modifie pas la température correspondant à la vitesse maximale de perte de masse. En effet, il n'y a pas de déplacement latéral des courbes de vitesse de perte de masse, influe sur l'intensité du pic de vitesse de perte de masse qui est plus importante lorsque que l'ordre de la réaction diminue, engendre un élargissement de la gamme de température au sein de laquelle la MLR prend place lorsque n augmente.

2. Détermination numérique des paramètres cinétiques :

La méthode inverse d'optimisation des algorithmes génétique a été utilisée pour calculer les constantes de vitesse inconnues de chaque réaction des mécanismes réactionnels proposés suite aux essais ATG (chapitre 2). Chaque flèche du mécanisme réactionnel correspond à une étape de décomposition, donc à une réaction générant un changement d'état physique et chimique (vitesse de perte de masse ou MLR) de la phase condensée et l'émission de composés gazeux. La perte de masse de chaque réaction i a alors une vitesse qui s'exprime sous la forme de la loi d'Arrhenius :

$$MLR_i = \frac{dm_i}{dt} = v_i \cdot \omega_i \quad \text{Eq (31)}$$

Avec :

$$\omega_i = A \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \cdot \left(\frac{m_i}{m_0}\right)^n \cdot Y_{O_2}^b$$

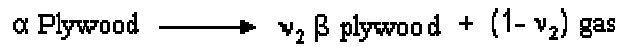
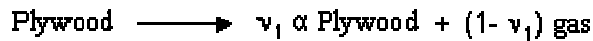
Avec A = le facteur pré-exponentiel, Ea = l'énergie d'activation, n = l'ordre de la réaction, v = le coefficient stœchiométrique, ω = la vitesse de la réaction, $Y_{O_2}^b$ = la fraction massique d'oxygène (avec $b = 0$ sous atmosphère inerte et $b = 1$ sous atmosphère oxydante).

Les paramètres inconnus et à déterminer pour chaque réaction sont alors : le facteur pré-exponentiel A , l'énergie d'activation Ea , l'ordre de la réaction n et le coefficient stœchiométrique v . Il est important de noter que les mécanismes réactionnels de décomposition thermique proposés ainsi que le calcul des constantes cinétiques est réalisé sur le bois sec. Ainsi, la première étape observée en ATG (et en cône calorimètre) étant liée à la dévolatilisation de l'eau liée n'est pas considérée.

3. Pour le bois contre plaqué M1

3.1. Rappel du mécanisme réactionnel et mise en équation :

Le mécanisme de décomposition thermique proposé suite aux essais ATG et vérifié suite aux essais en cône calorimètre pour le bois contre plaqué M1 compte 4 réactions de pyrolyse :



Et deux réactions supplémentaires d'oxydation :



Il se présente sous la forme illustrée sur la Figure 123, reprenant les différentes étapes sous les deux atmosphères étudiées (inerte et oxydante).

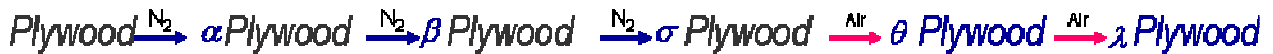


Figure 123 : Mécanisme de décomposition du bois contre-plaqué M1 proposé.

Les symboles α , β , σ , λ et θ -plywood sont utilisés pour faciliter l'écriture du mécanisme de décomposition thermique. Il ne s'agit pas des noms des phases condensées réellement formées successivement mais de noms génériques.

Sous azote, le mécanisme de décomposition du bois M1 peut être représenté par les équations suivantes :

$$\frac{dm_{\text{plywood}}}{dt} = -\omega_1$$

$$\frac{dm_{\alpha}}{dt} = v_1 \omega_1 - \omega_2$$

$$\frac{dm_{\beta}}{dt} = v_2 \omega_2 - \omega_3$$

$$\frac{dm_{\sigma}}{dt} = v_3 \omega_3$$

$$\frac{dm}{dt} = \sum \text{MLR} = \frac{dm_{\text{plywood}}}{dt} + \frac{dm_{\alpha}}{dt} + \frac{dm_{\beta}}{dt} + \frac{dm_{\sigma}}{dt}$$

$$\frac{dm}{dt} = -(1 - v_1) \cdot \omega_1 + (1 - v_2) \cdot \omega_2 + (1 - v_3) \cdot \omega_3$$

Tandis que sous air, il s'écrit :

$$\frac{dm_{\text{plywood}}}{dt} = -\omega_1$$

$$\frac{dm_{\alpha}}{dt} = v_1 \omega_1 - \omega_2$$

$$\frac{dm_{\beta}}{dt} = v_2 \omega_2 - \omega_3$$

$$\frac{dm_{\sigma}}{dt} = v_3 \omega_3 - \omega_4$$

$$\frac{dm_{\theta}}{dt} = v_4 \omega_4 - \omega_5$$

$$\frac{dm_{\lambda}}{dt} = v_5 \omega_5$$

$$\frac{dm}{dt} = \sum MLR = \frac{dm_{plwood}}{dt} + \frac{dm_{\alpha}}{dt} + \frac{dm_{\beta}}{dt} + \frac{dm_{\sigma}}{dt} + \frac{dm_{\theta}}{dt} + \frac{dm_{\lambda}}{dt}$$

$$\frac{dm}{dt} = -(1-v_1) \cdot \omega_1 + (1-v_2) \cdot \omega_2 + (1-v_3) \cdot \omega_3 + (1-v_4) \cdot \omega_4 + (1-v_5) \cdot \omega_5$$

3.2. Résultats numériques :

Afin de déterminer les paramètres cinétiques optimums pour chaque réaction, l'application de la méthode inverse d'optimisation, peut se faire suivant deux principales approches :

- La première consiste à déterminer les paramètres cinétiques de chaque réaction, pour chaque vitesse de chauffage, prise individuellement. Elle repose sur l'hypothèse que ces paramètres évoluent en fonction des vitesses de chauffage et qu'il convient ainsi de les optimiser individuellement. Cette approche est retenue par de multiples auteurs, tels que [58, 59, 72, 76, 107]. Si elle est plus simple à mettre en place et qu'elle permet d'obtenir de très bon résultats, elle est critiquable notamment du fait qu'elle génère un lot de solutions pour chaque vitesse de chauffage, ce qui :
 - Est physiquement et chimiquement non acceptable puisque les constantes cinétiques doivent être considérées comme des paramètres intrinsèques et non comme des paramètres évolutifs en fonction des conditions opératoires.
 - Conduit à la proposition de modèles de pyrolyse inapplicables ensuite au sein de codes de calcul de sécurité incendie, car :
 - 1- Il convient de connaître la vitesse de chauffage, pour choisir le bon lot de paramètre et que cette même vitesse de chauffage va évoluer au cours du temps.
 - 2- Que les paramètres sont déterminés pour des vitesses de chauffage faibles ($\leq 50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et non représentatives des conditions réelles de chauffage rencontrées au cours des sinistres. Aucun paramètre cinétique n'est proposé pour ces conditions réelles.
- La seconde consiste à calculer un lot de paramètre pour l'ensemble des vitesses de chauffage étudiées. Les paramètres cinétiques sont alors considérés comme des propriétés intrinsèques, indépendantes des conditions environnantes, notamment en ce qui concerne le chauffage ou l'atmosphère de décomposition. Cette approche a été retenue par de multiples auteurs [84,95].

Du fait des problèmes générés par la première approche, c'est la seconde qui a été retenue pour notre étude. De plus, afin de vérifier l'adéquation et la performance du modèle de pyrolyse à simuler avec de vraies conditions d'incendie, notre démarche est multi-échelles : le modèle de pyrolyse développé ici à partir des essais en ATG est vérifié puis validé à des échelles supérieures.

3.2.1. Résultats sous azote :

Le tableau 31 ci-dessous présente les paramètres optimaux que nous avons déterminés pour les réactions de décomposition du bois M1 sous azote :

Atmosphère de décomposition	Réactif	Produit condensé formé	Valeurs des paramètres calculés			
			Log ₁₀ A	E _a	n	ν
N ₂	Plywood	α Plywood	8,16	108,6±0,5	1,07±0,02	0,76±0,02
N ₂	α Plywood	β Plywood	7,04	96,50±0,8	1,02±0,01	0,86±0,02
N ₂	β Plywood	σ Plywood	5,42	79,76±0,06	3,09±0,02	0,51±0,01
Air	σ Plywood	θ Plywood	6,87	111,5	1,35	0,50
Air	θ Plywood	λ plywood	5,15	113,90	1,39	0,40

Tableau 31 : paramètres cinétiques numériques optimaux pour la décomposition du bois M1 sous azote.

La figure 124 présente la comparaison des MLR expérimentales et numériques pour les vitesses de chauffage de 20, 30, 40 et 50°C.min⁻¹.

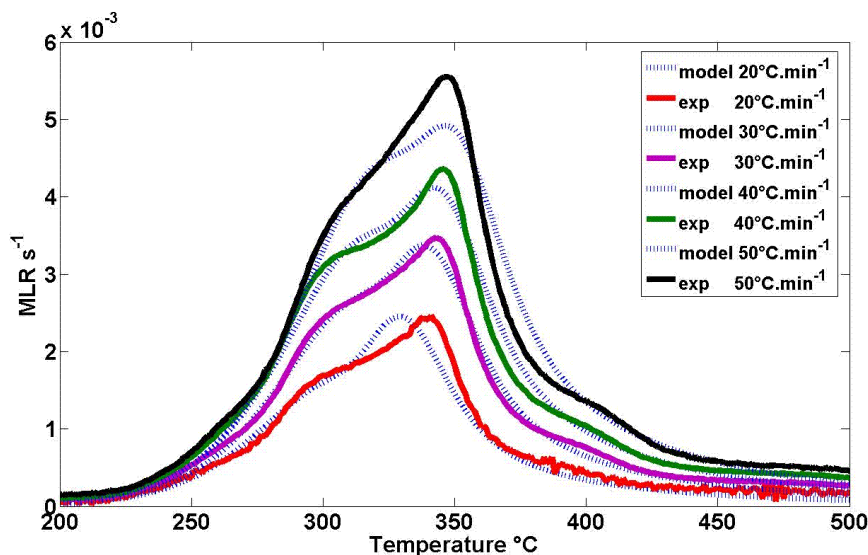


Figure 124 : comparaison des MLR expérimentales et numériques lors de la décomposition du bois M1 sous azote.

La figure 124 montre un très bon accord entre les résultats numériques et expérimentaux. Ainsi, le mécanisme réactionnel proposé et les constantes cinétiques associées permettent de reproduire fidèlement les essais expérimentaux lors de la décomposition thermique du bois M1 sous azote.

Afin de nous assurer de la validité du modèle de pyrolyse obtenu, nous avons conduit une étude permettant de tracer les évolutions de la masse et de la vitesse de perte associée à chaque réaction et donc à chaque espèce condensée intermédiaire formée.

Les figures 125 et 126 ci-dessous présentent respectivement l'évolution de la masse et de la vitesse de perte de masse du contre-plaqué M1 vierge et de chaque composé intermédiaire en phase condensés :

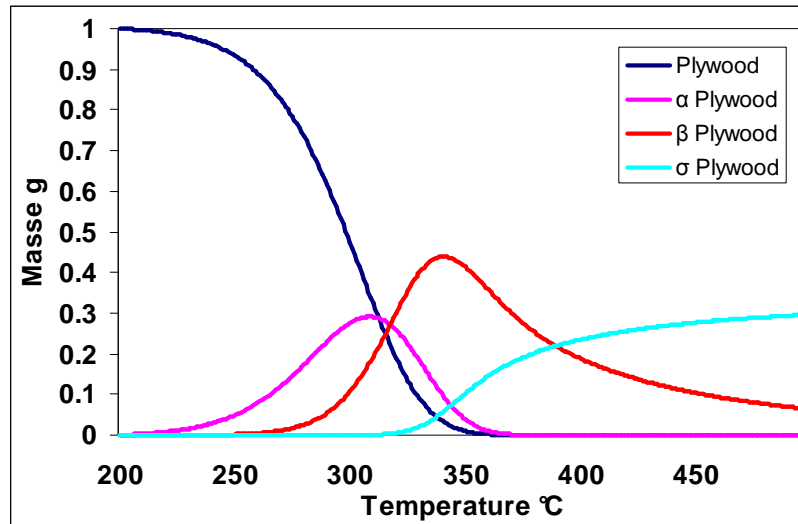


Figure 125 : évolutions de la masse du bois vierge M1 et des différents composés intermédiaires formés en phase condensée sous azote.

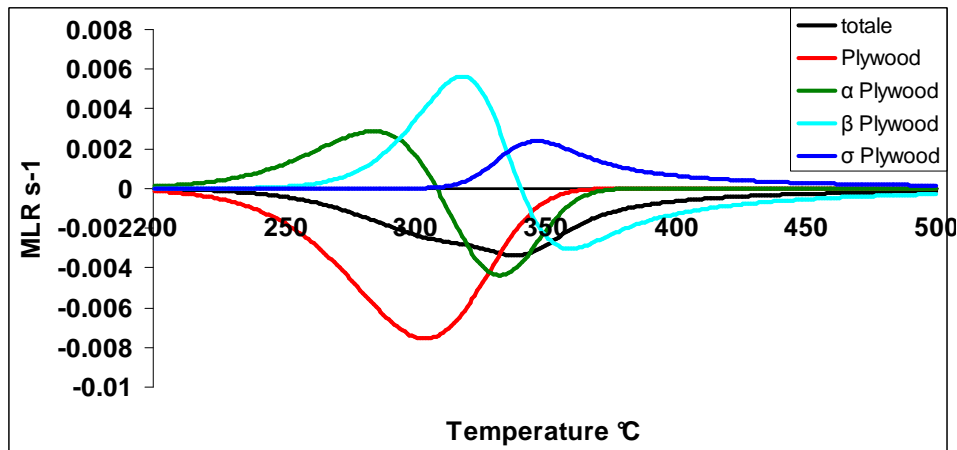


Figure 126 : évolutions de la masse du bois vierge M1 et des différents composés intermédiaires formés en phase condensée sous azote.

Nous remarquons que de manière logique, le bois vierge est consommé pour produire dans un premier temps α -plywood. Celui-ci se dévolatilise alors pour former β -plywood qui à son tour est consommé pour produire σ -plywood qui est équivalent à du char. Cette évolution permet de vérifier que numériquement, les réactions ont bien lieu en série, l'une après l'autre.

Ainsi, le mécanisme réactionnel et les constantes cinétiques obtenues sont validés à cette échelle.

3.2.2. Résultats sous air :

Le mécanisme réactionnel sous air fait intervenir 2 réactions (d'oxydation) supplémentaires, par rapport au mécanisme sous azote. Afin de respecter le fait que nous considérons les constantes cinétiques comme des propriétés intrinsèques, les paramètres précédemment calculés sous azote sont conservés sous air. Ainsi, l'optimisation et le calcul des paramètres ne concernent que ces deux réactions supplémentaires. Les résultats numériques obtenus sont résumés dans le tableau 31.

La figure 127 présente la comparaison de la vitesse de perte de masse simulée et

expérimentale sous air, pour les différentes vitesses de chauffage.

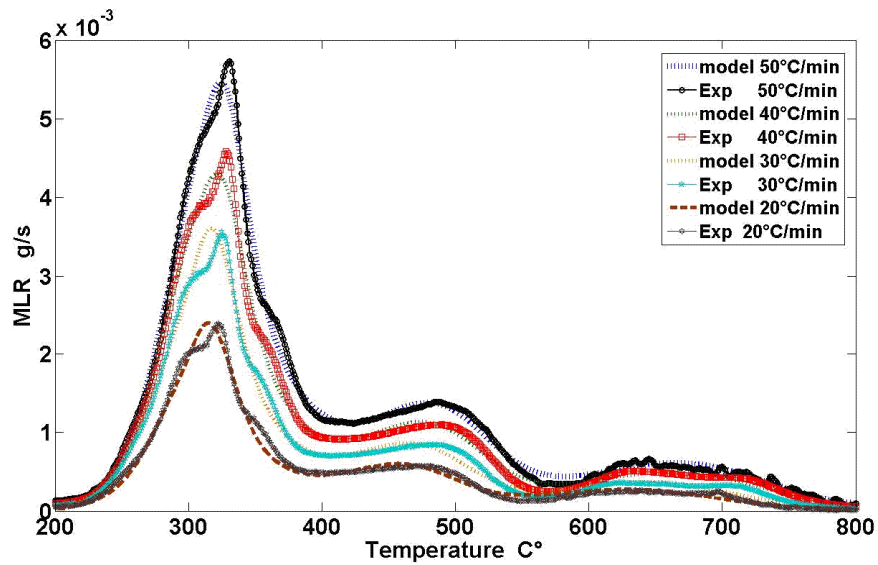


Figure 127 : comparaison de l'évolution des MLR expérimentales et numériques lors de la décomposition thermique sous air du bois M1.

Comme précédemment, la figure 127 montre un très bon accord entre les résultats numériques et ceux expérimentaux.

Comme sous azote, nous avons mené une étude permettant de tracer les évolutions de la masse et de la vitesse de perte associée à chaque réaction et donc à chaque espèce condensée intermédiaire formée. L'enjeu est de vérifier que les évolutions sont fidèles au mécanisme réactionnel proposé et ainsi que les réactions ont bien lieu en série, et qu'un composé ne soit pas numériquement formé avant un autre.

Pour cela, les figures 128 et 129 ci-dessous présentent respectivement l'évolution de la masse de chaque composé condensé :

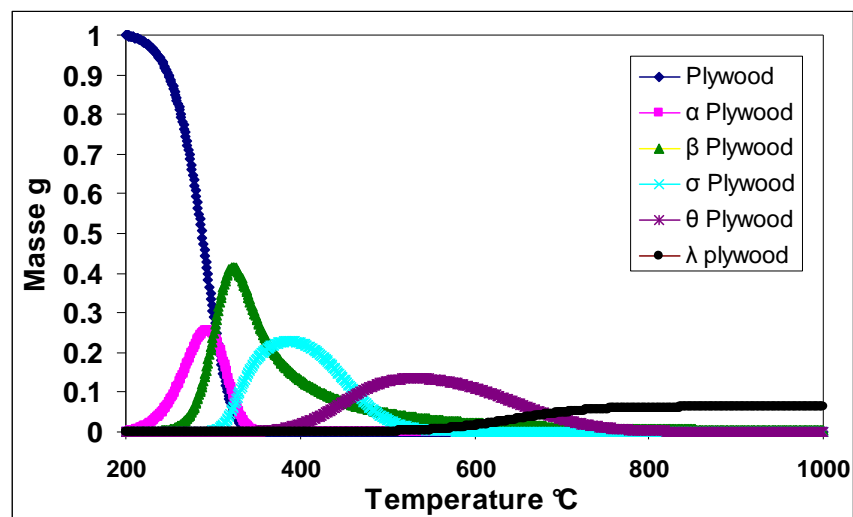


Figure 128 : évolutions de la masse du bois vierge M1 et des différents composés intermédiaires formés en phase condensée sous air.

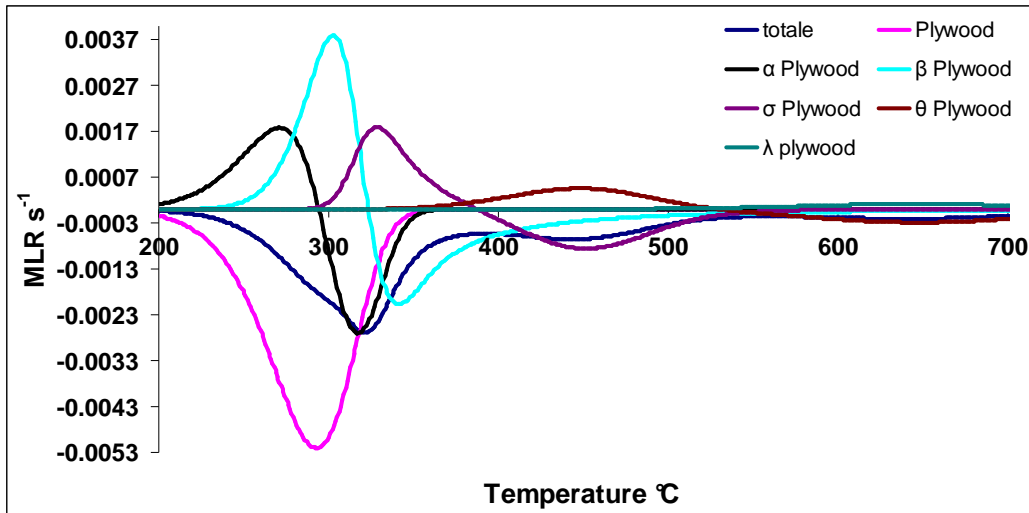


Figure 129 : évolutions de la masse du bois vierge M1 et des différents composés intermédiaires formés en phase condensée sous air.

Les évolutions des trois premières réactions sont similaires à celles observées sous azote avec la formations au fur et à mesure d' α -plywood, puis de β -plywood et enfin de σ -plywood. Suite à cela, nous remarquons que les deux réactions d'oxydation permettent la consommation de σ -plywood pour former θ -plywood qui lui-même se décompose ensuite pour former λ -plywood.

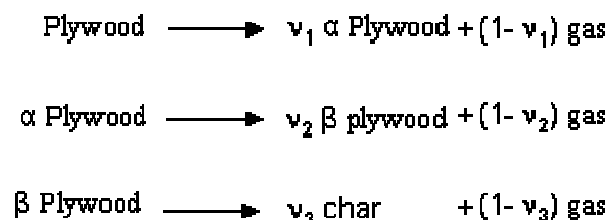
Nous constatons que fidèlement à ce que suggère le mécanisme réactionnel, il n'y a pas de réaction concurrentielles avec deux composés intermédiaires formés dans un même temps, et que l'ordre de production de chaque composé est respecté.

Ainsi, il apparaît que le mécanisme réactionnel et les constantes cinétiques permettent de reproduire avec fidélité les évolutions de la masse et de la vitesse de perte de masse, et le modèle de pyrolyse est validé.

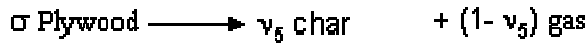
4. Pour le bois contre plaqué M3

4.1. Rappel du mécanisme réactionnel et mise en équation :

Comme pour le contre-plaqué certifié M1, suite aux essais ATG et en cône calorimètre, le mécanisme de décomposition thermique du contre plaqué M3 se fait en trois étapes principales sous azote :



Sous air, trois réactions supplémentaires sont ajoutées :



Cela nous conduit, à la proposition du mécanisme réactionnel complet suivant :

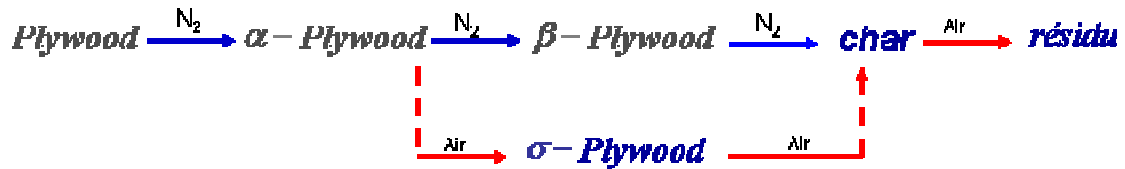


Figure 130 : mécanisme de décomposition thermique du bois M3

Chaque flèche du mécanisme réactionnel correspond à une étape de décomposition. Sous azote, le mécanisme peut être représenté par les équations suivantes :

$$\frac{dm_{\text{plywood}}}{dt} = -\omega_1$$

$$\frac{dm_{\alpha}}{dt} = v_1 \omega_1 - \omega_2$$

$$\frac{dm_{\beta}}{dt} = v_2 \omega_2 - \omega_3$$

$$\frac{dm_{\text{Char}}}{dt} = v_3 \omega_3$$

$$\frac{dm}{dt} = \Sigma MLR = \frac{dm_{\text{plywood}}}{dt} + \frac{dm_{\alpha}}{dt} + \frac{dm_{\beta}}{dt} + \frac{dm_{\text{Char}}}{dt}$$

$$\frac{dm}{dt} = -(1 - v_1) \cdot \omega_1 + (1 - v_2) \cdot \omega_2 + (1 - v_3) \cdot \omega_3$$

Tandis que sous air, il s'écrit :

$$\frac{dm_{\text{plywood}}}{dt} = -\omega_1$$

$$\frac{dm_{\alpha}}{dt} = v_1 \omega_1 - \omega_2 - \omega_4$$

$$\frac{dm_{\beta}}{dt} = v_2 \omega_2 - \omega_3$$

$$\frac{dm_{\sigma}}{dt} = v_4 \omega_4 - \omega_5$$

$$\frac{dm_{\text{Char}}}{dt} = v_3 \omega_3 + v_5 \omega_5 - \omega_6$$

$$\frac{dm_{\text{Résidu}}}{dt} = v_6 \omega_6$$

$$\frac{dm}{dt} = \Sigma MLR = \frac{dm_{plywood}}{dt} + \frac{dm_{\alpha}}{dt} + \frac{dm_{\beta}}{dt} + \frac{dm_{\sigma}}{dt} + \frac{dm_{Char}}{dt} + \frac{dm_{R\u00e9sidu}}{dt}$$

$$\frac{dm}{dt} = -((1-v_1) \cdot \omega_1 + (1-v_2) \cdot \omega_2 + (1-v_3) \cdot \omega_3 + (1-v_4) \cdot \omega_4 + (1-v_5) \cdot \omega_5 + (1-v_6) \cdot \omega_6)$$

4.2. R\u00e9sultats num\u00e9riques :

4.2.1. R\u00e9sultat sous azote :

Le tableau suivant pr\u00e9sente les param\u00e8tres cin\u00e9tiques lors de l'optimisation avec les algorithmes g\u00e9n\u00e9tiques sous azote, pour le bois M3 :

Atmosph\u00e8re de d\u00e9composition	R\u00e9actif	Produit condens\u00e9 form\u00e9	Valeurs des param\u00e8tres calcul\u00e9s			
			Log ₁₀ A	Ea	N	v
N ₂	Plywood	\u03b1 Plywood	9,13	113,8\u00b10.4	1,19\u00b10.01	0,83\u00b10.01
N ₂	\u03b1 Plywood	\u03b2 Plywood	7,05	100,35\u00b10.4	1,35\u00b10.05	0,60
N ₂	\u03b2 Plywood	char	9,25	135,25\u00b10.2	0,95	0,32
Air	\u03b1 Plywood	\u03c3 plywood	10,99	116,73	2,71	0,83
Air	\u03c3 plywood	char	16,89	206,21	0,90	0,32
Air	char	r\u00e9sidu	6,177	106,02	1,019	0,01

Tableau 32 : constantes cin\u00e9tiques calcul\u00e9es pour la d\u00e9composition thermique du bois M3 sous azote.

La figure 131 pr\u00e9sente la comparaison des MLR exp\u00e9rimentales et num\u00e9riques alors obtenues, pour l'ensemble des vitesses de chauffage.

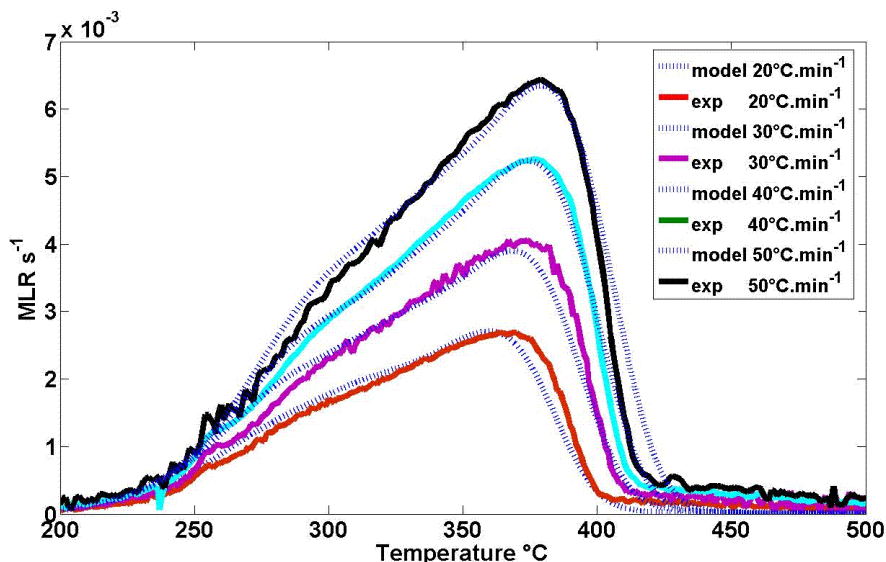


Figure 131 : comparaison des MLR exp\u00e9rimentales et num\u00e9riques lors de la d\u00e9composition du bois M3 sous azote, pour les diff\u00e9rentes vitesses de chauffage.

La figure 131 permet de comparer les \u00e9volutions exp\u00e9rimentales et num\u00e9riques de la vitesse de perte de masse. Nous notons un assez bon accord entre les deux.

Toutefois, nous constatons une d\u00e9rive des r\u00e9sultats num\u00e9riques en fonction de l'\u00e9l\u00e9vation de la vitesse de chauffage. N\u00e9anmoins, l'accord \u00e9tant satisfaisant, nous pouvons supposer que le

modèle proposé à cette échelle est valide.

Afin de nous en assurer, nous avons conduit une étude permettant de tracer les évolutions de la masse et de la vitesse de perte associée à chaque réaction et donc à chaque espèce condensée intermédiaire formée.

Les figures 132 et 133 ci-dessous présentent respectivement l'évolution de la masse et de la vitesse de perte de masse du contre plaqué vierge M3 et de chaque composé condensé intermédiaire.

Le mécanisme réactionnel proposé suppose que sous azote, la décomposition thermique du bois M3 se fait en 3 réactions consécutives.

Ce comportement est confirmé par les présents résultats : en effet, nous observons que le bois vierge M3 est consommé pour produire dans un premier temps α -plywood. Celui-ci se dévolatilise alors pour former β -plywood qui a son tour est consommé pour produire du char.

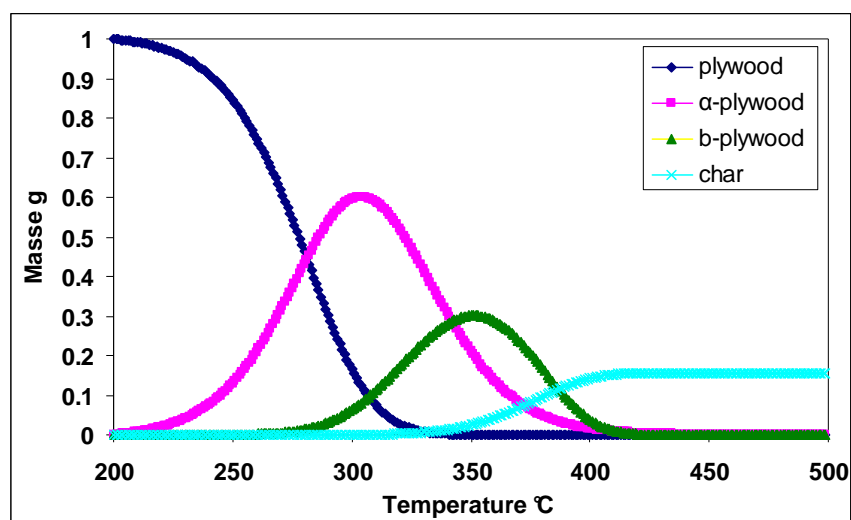


Figure 132 : évolutions de la masse du bois vierge M3 et des différents composés intermédiaires formés en phase condensée sous azote.

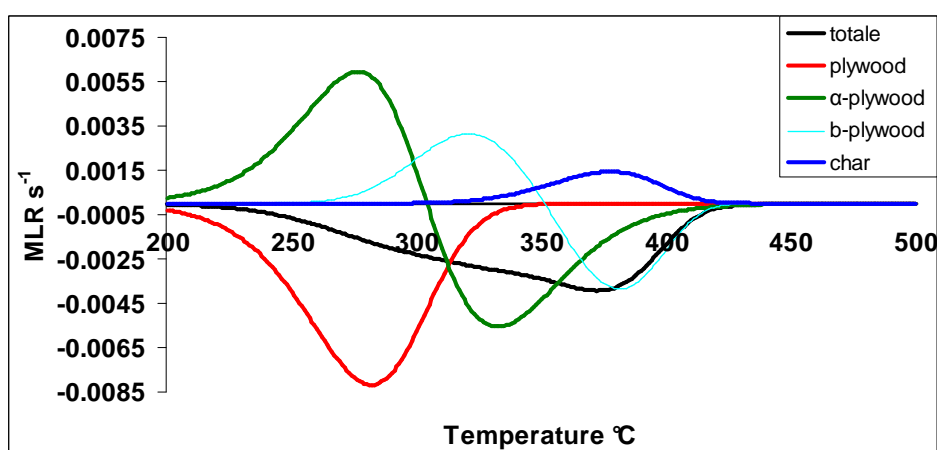


Figure 133 : évolutions de la masse du bois vierge M3 et des différents composés intermédiaires formés en phase condensée sous azote.

Cette évolution est logique et permet de vérifier que numériquement les réactions ont bien lieu en série. Ainsi, le mécanisme réactionnel et les constantes cinétiques obtenues sont validés à cette échelle.

4.2.2. Résultats sous air :

De la même manière que sous atmosphère inerte, nous avons déterminé les constantes cinétiques de réactions supplémentaires prenant place sous air lors de la décomposition du bois M3. A noter que les paramètres cinétiques précédemment calculés sous azote ont été conservés. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 32.

La figure suivante présente la comparaison des vitesses de perte de masse expérimentales et numériques sous air :

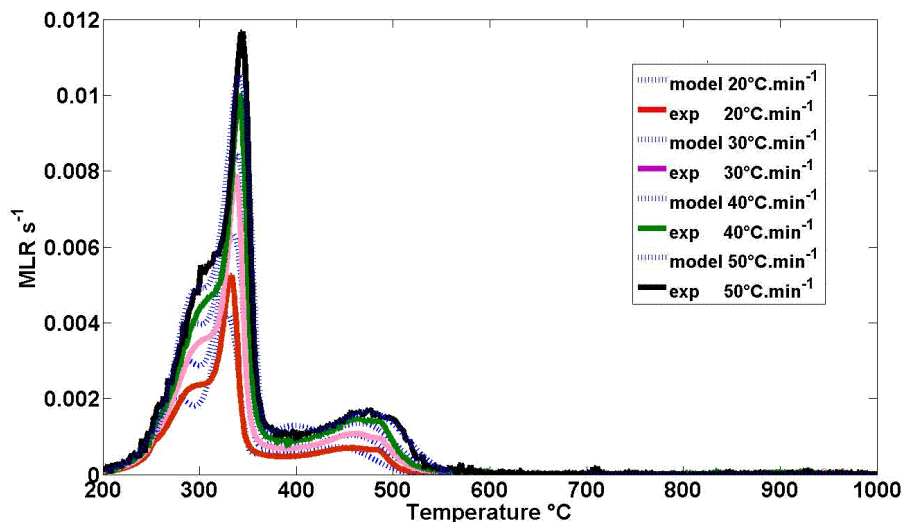


Figure 134 : comparaison des MLR expérimentales et numériques lors de la décomposition du bois M3 sous air, pour les différentes vitesses de chauffage.

La comparaison des MLR expérimentales et numériques lors de la décomposition thermique du bois M3 sous air montre un très bon accord.

Il apparaît alors nécessaire que les évolutions de la production et de la consommation de chaque composé en phase condensé est fidèle au mécanisme réactionnel proposé. Ainsi, que les constantes cinétiques ne font pas qu'une réaction puisse prendre place avant ou pendant qu'un intermédiaire précédent soit lui-même formé.

Notons que la décomposition thermique du bois sous air génère la mise en place d'une réaction concurrentielle, permettant l'oxydation d' α -plywood en char, puis une réaction supplémentaire d'oxydation du char en résidu.

En ce sens, les figures 135 et 136 ci-dessous présentent respectivement l'évolution de la masse et de la vitesse de perte de masse du bois M3 vierge et de chaque composé condensé intermédiaire.

L'étude des figures montrent des évolutions logiques, avec la mise en place de la réaction concurrentielle tandis que les autres réactions ont lieu en série. Notons alors la faible contribution de la réaction d'oxydation d' α -plywood en char.

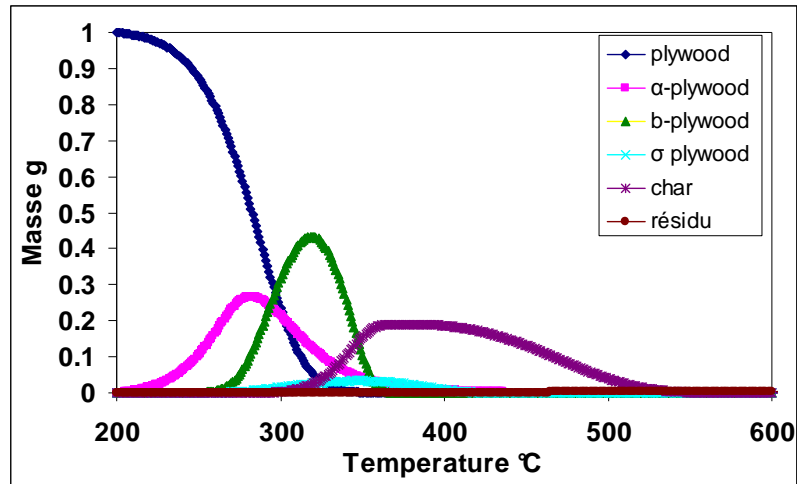


Figure 135 : évolutions de la masse du bois vierge M3 et des différents composés intermédiaires formés en phase condensée sous air.

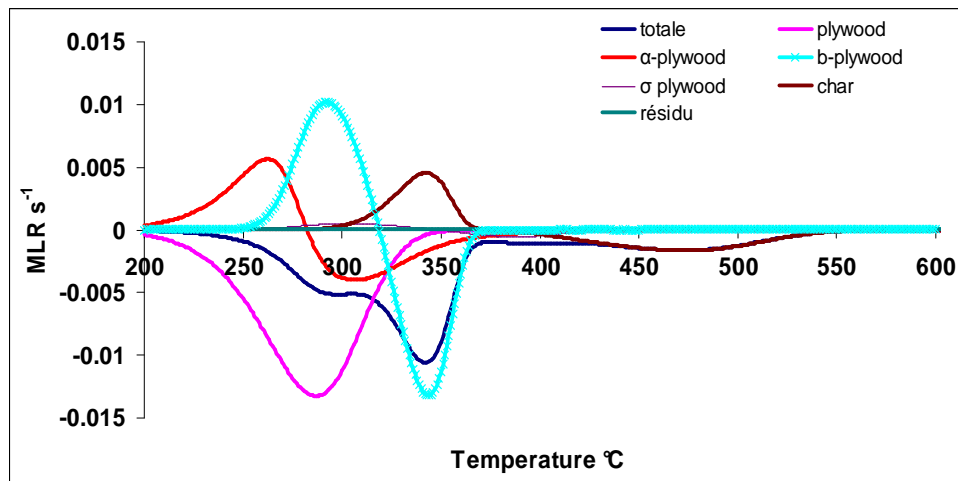


Figure 136 : évolutions de la masse du bois vierge M3 et des différents composés intermédiaires formés en phase condensée sous air.

Ainsi, le mécanisme réactionnel proposé suite aux essais ATG est adéquat. De plus, les algorithmes génétiques ont permis de déterminer des paramètres cinétiques de chaque réaction performants.

Nous pouvons alors valider le modèle de décomposition thermique du bois M3 proposé.

5. Remarques

Lors du calcul des paramètres cinétiques, nous observons qu'il peut exister une relation linéaire entre l'évolution de l'énergie d'activation E_a et celle du facteur pré-exponentiel A . Ce fait est illustré sur la figure 137 ci-dessous. Il est à noter que les couples situés sur cette droite donne une valeur de la finesse.

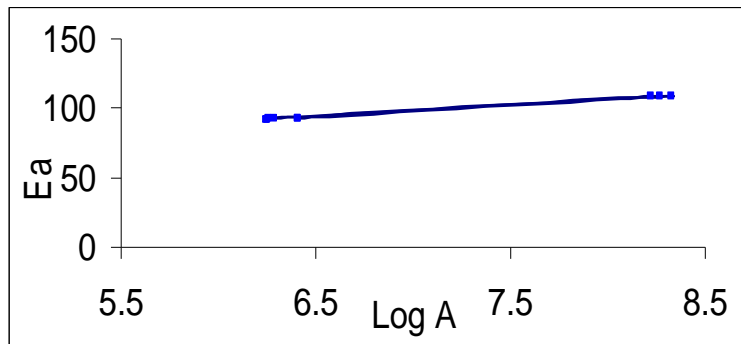


Figure 137 : relation linéaire qui peut exister entre les valeurs numériques de E_a et de A pour une même finesse.

Le fait de cette relation linéaire engendre la génération de plusieurs solutions, ayant la même finesse mais donnant exactement les mêmes allures de courbes de MLR et ne permet pas ainsi l'obtention d'une solution optimale.

6. Modélisation à l'échelle matière

Les travaux précédents ont permis de proposer un modèle de décomposition thermique à l'échelle de la matière pour chacun des deux bois (M1 et M3). L'enjeu est alors de vérifier la validité de ces modèles à plus grande échelle par leur incorporation dans des codes de simulation numérique puis par simulation des essais en cône calorimètre. La comparaison des résultats numériques et expérimentaux doit permettre de vérifier si les modèles reproduisent les vitesses de perte de masses expérimentales à cette échelle de travail. Une question importante qui se pose est de savoir dans quel code de simulation numérique devons nous incorporer les modèles de pyrolyse pour réaliser les modélisations du cône calorimètre.

Plusieurs codes de calcul ont été identifiés au sein de la littérature, certains ayant pour finalité plus particulières de simuler les incendies et d'autres spécifiques à la décomposition thermique. Ces codes sont :

- Fire Dynamics Simulator (FDS) [108] et Firefoam [109] pour les incendies,
- Thermakin [110], Wingpyro [111] et Gpyro [93] pour la décomposition thermique.

Les travaux de Bustamante valencia [95] ont montré l'incapacité du code FDS à simuler les essais en cône calorimètre avec les paramètres cinétiques calculés à partir des données ATG. En effet, des déviations importantes apparaissent entre les vitesses de perte de masse expérimentales et numériques. Cette inaptitude du code FDS à modéliser la décomposition thermique a de plus été soulignée par différents experts de la simulation numérique, notamment lors des réunions du Groupement de Recherche « Feu ».

Plus récemment, des recherches numériques ont eu lieu au sein de l'équipe pour modéliser les essais en cône calorimètre à l'aide du code Firefoam. Le travail a principalement concerné la modélisation des réactions dans la phase gazeuse (au dessus de l'échantillon) afin de vérifier le bon fonctionnement du code dans des cas simples. La décomposition est simulée par une injection simple de méthane. A ce stade, les résultats obtenus ne sont pas convaincants, avec des températures largement surestimées (environ 12000K), notamment du fait du maillage en tétraèdres importé d'OpenFoam. De par ses premiers résultats, il apparaît prématuré d'essayer de modéliser la décomposition thermique de la phase condensée. A noter toutefois, que par manque de temps, la dernière version du code Firefoam n'a pas pu être testée.

Un nouveau code de simulation de la décomposition thermique des solides est Wingpyro [111]. Cet outil est une évolution du code Gpyro, et utilise d'autres méthodes d'optimisation et de calcul des paramètres cinétique : code ForK qui résout l'équation de la loi d'Arrhenius par la technique d'optimisation paramétrique Newton-Gauss. La limite actuelle du code Wingpyro est qu'il n'a été utilisé et validé qu'à l'échelle de la matière pour simuler les essais ATG. Il semble donc prématuré de l'utiliser pour modéliser les essais en cône calorimètre.

Un autre code permettant de modéliser la décomposition thermique des solides a été proposé récemment dans la littérature. Il s'agit du code Thermakin développé par l'équipe de recherche de Stoliarov et al. [112]. Ce code répond à trois objectifs majeurs :

1. Être polyvalent et permettre la simulation de l'inflammation et de la décomposition thermique des combustibles, à l'échelle de la matière et de l'échantillon,
2. Être applicable à divers matériaux polymères,
3. Relier les paramètres (propriétés) utilisés dans le modèle avec les structures moléculaires des combustibles étudiés.

La figure suivante présente le principe de fonctionnement du code Thermakin et la source des paramètres à différentes échelles.

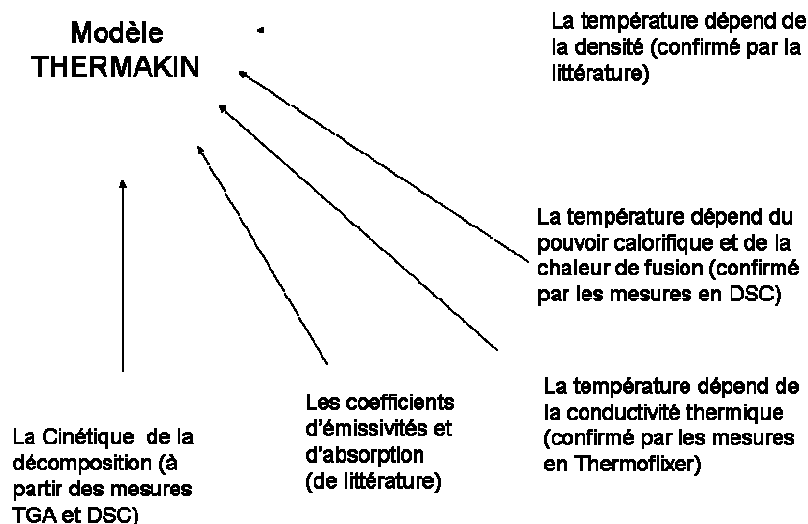
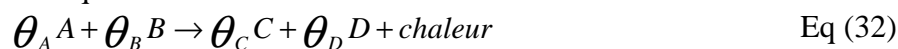


Figure 138 : présentation du fonctionnement du code Thermakin

Stoliarov et al. [112] définissent alors que :

- Un modèle numérique 1D peut être utilisé pour prédire l'énergie dégagée lors des expériences de décomposition thermique des matériaux polymères,
- Le code a besoin des aspects chimiques et thermiques du matériau. Toutefois, ces mesures sont très difficiles à réaliser à l'heure actuelle.

La réaction chimique s'écrit sous la forme suivante :



θ : Stœchiométrie

A, B réactif (bulles de petites tailles)

C, D produit (tailles plus importantes)

Le taux de réaction est donné par la loi d'Arrhenius et s'écrit sous la forme suivante :

$$\text{taux de réaction} = \left\{ \begin{array}{l} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[\frac{m_A}{V} \right] \\ \text{ou} \\ A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[\frac{m_A}{V} \right] \left[\frac{m_B}{V} \right] \end{array} \right. \quad \text{Eq (33)}$$

Le taux de décomposition (défini par A et E), la chaleur de décomposition, le rendement et la chaleur de la combustion sont les paramètres clés nécessaires pour la prédiction des vitesses de perte de masse et des taux moyens de libération de chaleur. Toutefois, ce code est difficilement utilisable car il nécessite des données initiales inconnues et difficilement déterminables.

En dernier lieu, le code Gpyro développé par Lautenberger & al. [93] permet également de simuler la décomposition thermique des solides. Ce code a été utilisé pour différents combustibles, tels que [84, 90, 92] Et le bois, à différentes échelles de travail, que cela soit pour simuler des essais ATG ou des essais cône calorimètre [88, 90]. Les résultats obtenus avec Gpyro étant satisfaisants, nous avons fait le choix au cours de ce travail d'utiliser ce code pour modéliser les essais de décomposition thermique des 2 contreplaqués en bois avec le cône calorimètre. Une présentation du code est ainsi réalisée ci-dessous.

6.1. Présentation du code Gpyro :

Gpyro est un outil de calcul pour modéliser la pyrolyse en phase solide et la combustion d'un matériau. Le code se compose de deux modules :

- Gpyro_propest pour le calcul des paramètres cinétiques et thermiques inconnus à l'aide de la méthode d'optimisation des algorithmes génétiques,
- Gpyro_standalone pour la résolution des différentes équations représentatives de décomposition et de combustion.

Gpyro_propest est utilisé pour déterminer, en utilisant un algorithme génétique, les paramètres cinétiques des équations de la pyrolyse et de combustion du matériau. Le calcul des inconnus de la loi cinétique se fait à partir de :

- La définition des caractéristiques thermiques des matériaux tels que la conductivité, la capacité thermique, la densité et l'émissivité,
- La description complète de la pyrolyse en phase solide du matériau étudié, avec les réactions mises en jeu en phase condensée et la génération d'émissions gazeuses,
- La définition de la réaction de combustion avec le choix du gaz combustible et de l'équilibre de l'équation chimique.

Le code Gpyro_standalone résout :

- L'équation de conservation de la masse,
- L'équation de conservation de l'énergie,
- Le *momentum* gazeux dans le solide pour calculer T et les fractions massiques.

Le code est facile d'utilisation car muni d'interface Excel et il inclue 15 pages :

- Page 1.* General : définition des modèles de calcul, température initiale, pression, temps – autres options (2D-gpyro/FDS),
- Page 2.* Données de sorties : présentation des résultats voulus (ex : température),

- Page 3. SPROPS : définition des propriétés physiques et thermiques des matériaux en fonction de la température,
- Page 4. RXNS : définition des réactions en phase condensée (paramètres cinétiques),
- Page 5. Gprops : définition des espèces gazeuses (entrées ou produites),
- Page 6. GYILEDS : détermination des fractions massiques des espèces gazeuses initiales et produites de la phase condensée,
- Page 7. HGRXNS : définition des réactions en phase gazeuse,
- Page 8. HGYILEDS : détermination des fractions massiques des espèces gazeuses formées en zone gazeuse,
- Page 9. LAYERS : définition des différentes couches au sein du matériau,
- Page 10. BCPATCH : définition des conditions aux limites,
- Page 11. GA_GENINPUT GA_VARS : module des algorithmes génétiques,
- Pages 12. à 15. Pages où sont écrits les résultats expérimentaux,

Les calculs peuvent être réalisés en 0D pour les essais ATG, en 1D (cône calorimètre), en 2D (couplage Gpyro/FDS) ou en 3D, mais cette version est encore en développement. Gpyro peut également tenir compte du rayonnement de la flamme. Toutefois, pour cela il est nécessaire de définir le délai d'inflammation pour les essais en cône calorimètre.

6.1.1. Masse volumique :

La masse volumique de chaque espèce dans la phase condensée est supposée varier avec la température selon la relation :

$$\rho_i(T) = \rho_{0,i} \left(\frac{T}{T_r} \right)^{n_{\rho,i}} \quad \text{Eq (34)}$$

6.1.2. Porosité :

Pour simplifier le calcul, il est supposé dans Gpyro que la porosité (ψ) est une « propriété » de chaque espèce dans la phase condensée. Ceci élimine le besoin de résoudre une équation séparée pour l'évolution de la porosité car celle-ci peut être calculée à partir de la composition locale. La porosité de l'espèce i , notée ψ_i , est ainsi calculée comme selon l'expression :

$$\bar{\psi} = \sum X_i \psi_i$$

$$\psi_i(T) = 1 - \frac{\rho_i(T)}{\rho_{s0,i}} \quad \text{Eq (35)}$$

Où ρ_s est la densité d'un solide pur non poreux, et $\rho_{s0,i}$ est une constante spécifiée par l'utilisateur et correspondant à la densité de l'espèce solides i pour une température donnée, ρ_i est la masse volumique de l'espèce i .

6.1.3. Conductivité thermique :

La conductivité thermique effective d'un matériau solide est affectée par sa densité, sa porosité, sa teneur en humidité, la microstructure et l'orientation des fibres du bois. Cependant, une formule fonctionnelle simple de la conductivité thermique de la phase condensée est donnée par :

$$k_i(T) = k_{s,i}(T) + k_{r,i}(T) = k_{0,i} \left(\frac{T}{T_r} \right)^{n_{k,i}} + \gamma_i \sigma T^3 \quad \text{Eq (36)}$$

La formule contient deux éléments : un premier élément sur la conductivité thermique effective de chacune des espèces en phase condensée dans le solide et un deuxième, l'élément radiatif ($k_{s,i}$ et $k_{r,i}$ respectivement). L'élément radiatif est attribué au transfert de chaleur par rayonnement à travers les pores et peut devenir un mode dominant de transfert de chaleur dans les milieux poreux à haute température. Le paramètre γ_i contrôle la contribution du rayonnement dans la conductivité thermique effective. Ce paramètre a des unités de longueur et dépend de la structure des pores, de plus, d'autres considérations de transport radiatif à travers les pores peuvent être omises en considérant $\gamma_i = 0$. Il est supposé que la conductivité thermique effective, indiquée par $k_{0,i}$, $n_{k,i}$ et γ_i , prend en compte la masse volumique, la porosité, etc. Ceci est en rapport avec l'esprit de Gpyro qui vise à formuler un modèle généralisé et à régir les équations de manière cohérente, plutôt que de considérer de multiples sous-modèles détaillés pour la thermo-physique et les propriétés spécifiques des matériaux. Dans la littérature, il existe plusieurs modèles qui peuvent être utilisés pour estimer la conductivité thermique effective sur la base de la masse volumique, de la porosité, de l'orientation des fibres, etc. L'utilisateur est libre d'utiliser ces modèles comme base pour la spécification $k_{0,i}$, $n_{k,i}$ et γ_i .

6.1.4. Capacité thermique :

La capacité thermique spécifique de l'espèce i est supposée être la somme de la chaleur spécifique de l'espèce considérée ($c_{b,i}$) et de la capacité thermique spécifique correspondant à la chaleur latente de fusion ($c_{m,i}$) (uniquement dans le cas des polymères qui peuvent fondre).

$$c_i(T) = c_{b,i}(T) + c_{m,i}(T)$$

Eq (37)

$$c_{b,i}(T) = c_{0,i} \left(\frac{T}{T_r} \right)^{n_{c,i}}$$

6.1.5. Vitesse de réaction :

Avec Gpyro, deux types de réactions sont considérés : hétérogènes (solide / gaz) et homogènes (gaz / gaz). Les réactions hétérogènes impliquent la destruction d'une espèce de la phase condensée pour former des gaz et/ou d'autres espèces de la phase condensée.

Par exemple, une espèce de la phase condensée (le bois) est convertie en une seconde espèce toujours dans la phase condensée (char) avec dégagement de gaz (produit de pyrolyse). Certaines réactions hétérogènes peuvent également impliquer la consommation de gaz. Par exemple, dans l'oxydation du charbon, l'oxygène est consommé et des espèces gazeuses partiellement oxydées sont produites. Le cas particulier des réactions catalytiques hétérogènes peuvent être simulées avec Gpyro. Ce code peut aussi modéliser les réactions de changement de phase (solide / solide) ou de transition vitreuse (solide / liquide) même en l'absence de perte de masse. Techniquement ce sont des processus homogènes de type solide / solide mais ils sont considérés comme des réactions hétérogènes. Par contre, les réactions homogènes en phase gazeuse associent des gaz et n'impliquent pas la phase condensée. Comme exemples de telles réactions, notons le craquage de goudron (Goudron où les molécules sont cassées en molécules d'hydrocarbures plus petites) et l'oxydation du produit de pyrolyse gazeux.

6.1.6. Stœchiométrie de la réaction hétérogène :

Une réaction en phase condensée est représentée par l'indice k (minuscule) et le nombre total de réactions en phase condensée est désigné par K (majuscule). Dans la littérature, la stœchiométrie des réactions en phase gazeuse est souvent exprimée en utilisant le coefficient molaire "v". Gpyro fait de même, avec une différence importante, les coefficients v sont donnés par rapport à la masse de solide. Ils sont représentés dans Gpyro par :

$$1 \text{ kg } A_k + \sum_{j=1}^N v'_{j,k} \text{ kg gas } j \rightarrow v_{B,k} \text{ kg } B_k + \sum_{j=1}^N v''_{j,k} \text{ kg gas } j$$

$$v_{B,k} = SF_k$$

$$v'_{j,k} = -(1 - SF_k) \min(y_{s,j,k}, 0)$$

$$v''_{j,k} = (1 - SF_k) \max(y_{s,j,k}, 0)$$

Eq (38)

A_k représente les espèces réactives de la phase condensée (les espèces en phase condensée consommées par la réaction k) et B_k indique les espèces produites en phase condensée (les espèces en phase condensée générées par réaction k). La composition du gaz consommé et produit par une réaction hétérogène est contrôlée par les paramètres $v'_{j,k}$ et $v''_{j,k}$.

6.1.7. Cinétique de réaction hétérogène :

La vitesse à laquelle se produisent les réactions (cinétique) doit également être quantifiée. Le point de départ pour le traitement de la cinétique des réactions de la phase condensée lors de la décomposition est une équation souvent utilisée pour analyser les données avec une ATG :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n$$

Eq (39)

Avec α la conversion (sans dimension), Z le facteur pré-exponentiel (s^{-1}), E l'énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), et n l'ordre de réaction. Notez que la conversion est liée à la masse instantanée (m) et à la masse initiale (M_0) avec $\alpha = (1 - m/m_0)$.

Définir α_i comme la conversion dans la phase condensée de l'espèce i. Cette quantité est suivie localement, dans chaque cellule (maille), donc $1 - \alpha_i$ peut être calculé dans une cellule ayant une taille (Δz) comme :

$$1 - \alpha_i = \frac{m_i''}{m_{i\Sigma}''} = \frac{\bar{\rho} Y_i \Delta z}{(\bar{\rho} Y_i \Delta z)_{\Sigma}}$$

Eq (40)

6.2. Modélisation des essais en cône calorimètre à l'aide de Gpyro :

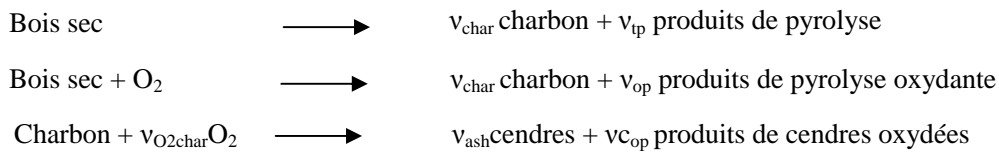
Au cours de cette étude, nous avons fait le choix d'utiliser le code de calcul Gpyro développé par Lautenberger & al. [93] pour modéliser les essais en cône calorimètre.

Il est à noter que ces mêmes auteurs ont, au cours de leurs différentes études, déjà travaillé sur la modélisation de la décomposition thermique du bois [93] et qu'ainsi un modèle de pyrolyse de ce matériau est déjà présent dans Gpyro.

Afin de conduire une étude la plus détaillée possible de la pertinence du code Gpyro et de la validité des modèles de pyrolyse, nous avons retenu 4 cas différents pour la simulation de la décomposition thermique du bois contre plaqué M1 en cône calorimètre :

- Cas 1 : modélisation avec le mécanisme et les constantes cinétique proposés par Lautenberger & al. [93] et déjà présents dans Gpyro,
- Cas 2 : modélisation avec le mécanisme réactionnel de Lautenberger & al. [93], mais les paramètres cinétiques et thermiques sont recalculés à l'aide de Gpyro_propest,
- Cas 3 : modélisation avec le mécanisme réactionnel et les constantes cinétiques développées au sein de la présente étude à l'échelle ATG. Les propriétés thermiques des différentes phases condensées sont estimées avec Gpyro_propest,
- Cas 4 : modélisation avec le mécanisme réactionnel de la présente étude mais les constantes cinétiques et les propriétés thermiques des différentes phases condensées sont estimées à l'aide de Gpyro_propest.

Pour rappel, le mécanisme réactionnel proposé par Lautenberger & al. [93] se compose de trois réactions principales (en enlevant celle de dévolatilisation de l'eau) et est de la forme :



Soit, d'un point de vue schématique :

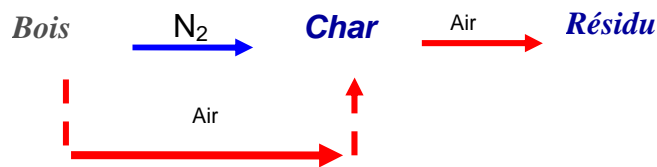


Figure 139 : Mécanisme de décomposition du bois développé par Lautenberger & al. [93] et intégré à Gpyro.

Tandis que le mécanisme de décomposition thermique du bois M1 issu de nos travaux se présente sous la forme suivante :



Figure140 : Mécanisme de décomposition du bois contre-plaqué M1 proposé.

Au cours de ces différentes investigations et afin de caractériser chaque modèle, nous avons étudié l'évolution au cours du temps :

- Des températures en surface et en face arrière des échantillons,
- De la masse perdue cumulée au cours du temps,
- De la vitesse de perte de masse spécifique (SMLR).

Les résultats obtenus pour chacun des cas sont présentés dans les paragraphes suivants, à un flux de chaleur spécifique mais représentatif, de 30 kW.m⁻² et seulement pour le bois de type M1.

En effet, les simulations numériques ont été conduites pour d'autres flux de chaleur ainsi que pour le bois contre-plaqué M3 mais les résultats étant similaires, nous avons fait le choix de ne présenter que les résultats obtenus pour ces conditions. Les conditions initiales et aux limites retenues pour les simulations numériques sont les mêmes, quels que soient les cas étudiés. Elles sont présentées dans le tableau suivant :

Donnée	Symbole	Valeur initiale
Flux de chaleur	q_e	30 kW.m ⁻²
Coefficient de transfert de chaleur	h_c	10 kW.m ⁻² .K ⁻¹
Épaisseur échantillon	δ_0	20 mm
Largeur échantillon	L_0	100 mm
Fraction massique d'oxygène	Y_{O_2}	0,23
Fraction massique d'azote	Y_{N_2}	0,77
Spécificités du maillage		
Nombre de cellules dans l'épaisseur	$n_{cell,z}$	21
Nombre de cellules dans la largeur	$n_{cell,x}$	11
Pas de temps	t	1 s

Tableau 33 : données initiales et spécificités du maillage lors des modélisations avec Gpyro.

Pour chacun des quatre cas étudiés, il est nécessaire de définir pour la simulation de la décomposition thermique les propriétés de chacune des phases condensées, notamment en ce qui concerne : la conductivité thermique, la capacité thermique, l'émissivité et la densité.

Les valeurs utilisées, quelles soient issues de la littérature dans le cas 1 ou calculées avec Gpyro_propest dans les trois autres cas, ne sont pas présentées dans le corps du rapport pour en faciliter de lecture mais le sont en Annexe 2.

6.2.1. Cas 1 : modélisation avec le mécanisme et les constantes cinétiques de Lautenberger & al. [93]

Le premier cas étudié repose sur la modélisation des essais expérimentaux en cône calorimètre en intégrant l'ensemble du modèle de pyrolyse du bois développé par Lautenberger & al. [93] c'est-à-dire le mécanisme réactionnel et les constantes cinétiques de cette étude. Le tableau 34 ci dessous récapitule les constantes cinétiques proposées par ces auteurs :

Atmosphère de décomposition	Réactif	Produit condensé formé	Valeurs des paramètres calculés			
			$\text{Log}_{10}A$	E_a	n	ν
N ₂	Bois	char	9,52	135	4,78	0,20
Air	Bois	char	9,78	124,2	4,99	0,20
Air	Char	résidu	14,0	192,4	1,86	0,08

Tableau 34 : récapitulatif des constantes cinétiques proposées par Lautenberger & al. [93] et utilisés dans Gpyro.

La figure 141 présente les évolutions des températures en surface exposée (T_s) et en face arrière (T_a) obtenues numériquement pour ce premier cas et expérimentalement lors des essais en cône calorimètre.

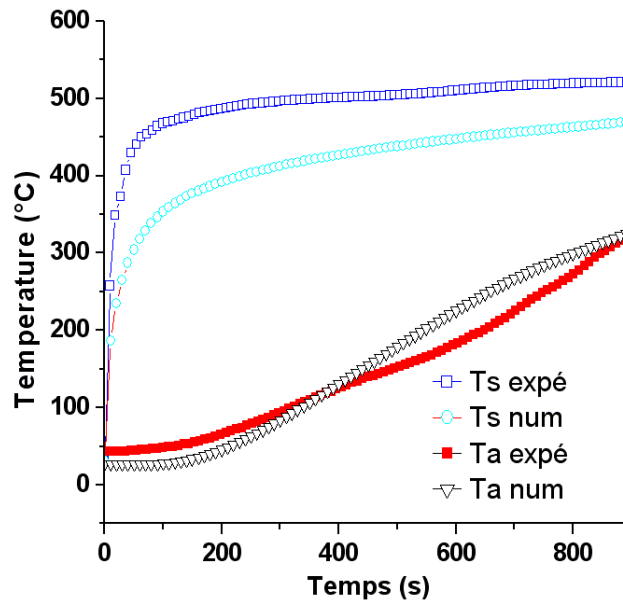


Figure 141 : évolution des températures expérimentales et numériques en surface et en face arrière des échantillons en cône calorimètre – cas 1.

La figure 141 montre un mauvais accord entre les températures expérimentales et numériques, que cela soit en face exposée ou en face arrière de l'échantillon. En effet, nous remarquons que le modèle sous-estime la vitesse de montée en température puis la température en surface (Ts). Il en est de même pour la température en face arrière jusque 400 s. Au-delà, le modèle surestime le transfert de chaleur et donc la température en face arrière.

La figure 142 présente les évolutions de la masse et de la vitesse de perte de masse expérimentales et numériques.

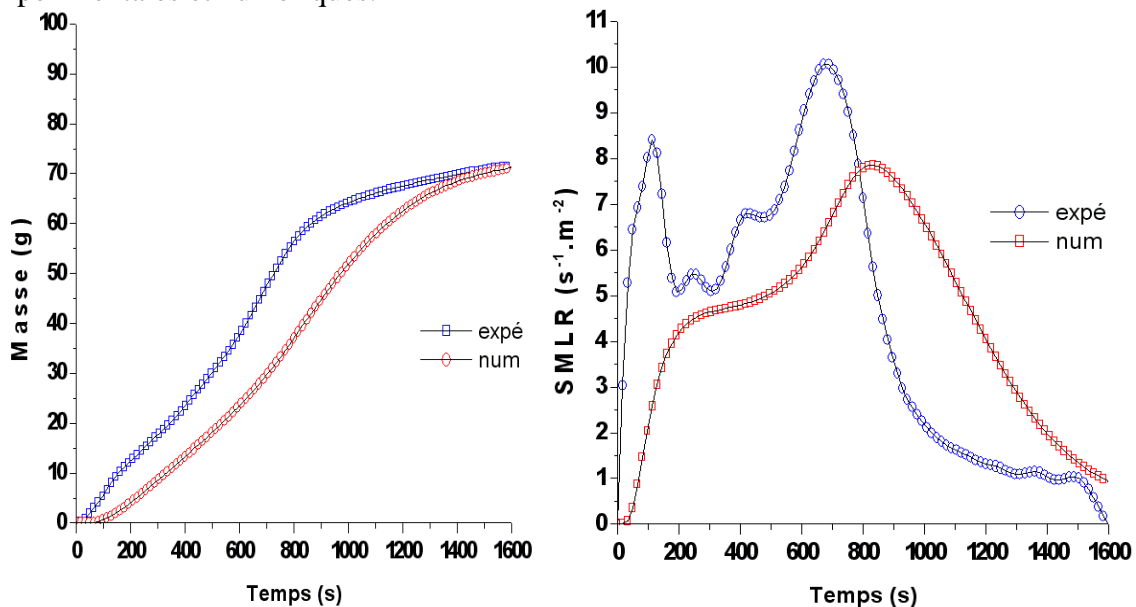


Figure 142 : comparaison des masses et vitesses de perte masse numériques et expérimentales – cas 1.

La figure 142 permet de faire une comparaison des évolutions numériques et expérimentales de la masse perdue cumulée et de la vitesse de perte de masse spécifique (SMLR). Nous remarquons alors un très mauvais accord entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux. En effet, le modèle sous estime très fortement la perte de masse cumulée et

ainsi la vitesse de perte de masse en début de décomposition thermique et jusque 900s puis la surestime fortement au-delà.

Ainsi, il apparaît que le modèle proposé (mécanisme réactionnel et constantes cinétiques) par Lautenberger & al. [93] est inapproprié pour modéliser la décomposition thermique des contre-plaqués de cette étude. Ce résultat n'est pas surprenant puisque le bois étudié au cours des travaux de Lautenberger & al. [93] est un bois brut (et non contre plaqué), non traité (pour nous M1 et M3) et d'essence différente (pin contre Okoumé ici). Toutefois, se pose la question de savoir si ce ne sont que les constantes cinétiques des réactions et des paramètres thermiques qui ne sont pas valides ou également le mécanisme réactionnel de décomposition, celui-ci étant différent de celui que nous proposons au sein de cette étude. Afin de le vérifier, nous avons réalisé une simulation, dans les mêmes conditions, en intégrant le mécanisme réactionnel de Lautenberger & al. [93] mais en laissant le code déterminer de nouveaux paramètres cinétiques et thermiques à l'aide de Gpyro_propest, donc par optimisation par la méthode des algorithmes génétiques. Cette étude représente le cas 2.

6.2.2. Cas 2 : modélisation avec le mécanisme de Lautenberger & al. [93] et calcul de nouvelles constantes cinétiques

Ce deuxième cas consiste en la modélisation des essais en cône calorimètre à l'aide du mécanisme réactionnel proposé par Lautenberger & al. [93] mais avec un nouveau calcul des paramètres cinétiques et thermiques à l'aide de Gpyro_propest. Ce cas est étudié afin d'identifier si ce mécanisme réactionnel est valable ou pas pour simuler la décomposition thermique des contre plaqués.

Le tableau 35 ci-dessous présente les valeurs cinétiques optimisées par Gpyro-propest dans cette configuration :

Atmosphère	Réactif	Produit condensé formé	Valeurs des paramètres calculés				
			Log ₁₀ A	E _a	n	Log DHV	O ₂ Ordre
N ₂	Bois	char	6,27	75,4	3,84	3,29	-
Air	Bois	char	13,8	181	1,31	-3,22	2,15
Air	Char	résidu	14	113	2,04	-3,52	1,8

Tableau 35 : valeurs des constantes cinétiques calculées par Gpyro_propest pour le mécanisme de Lautenberger & al. [93]

Nous remarquons que les valeurs obtenues sont très différentes de celles initialement proposées par Lautenberger & al [93]. La figure 143 présente les évolutions des températures en surface exposée (Ts) et en face arrière (Ta) obtenues numériquement pour ce premier cas et expérimentalement lors des essais en cône calorimètre.

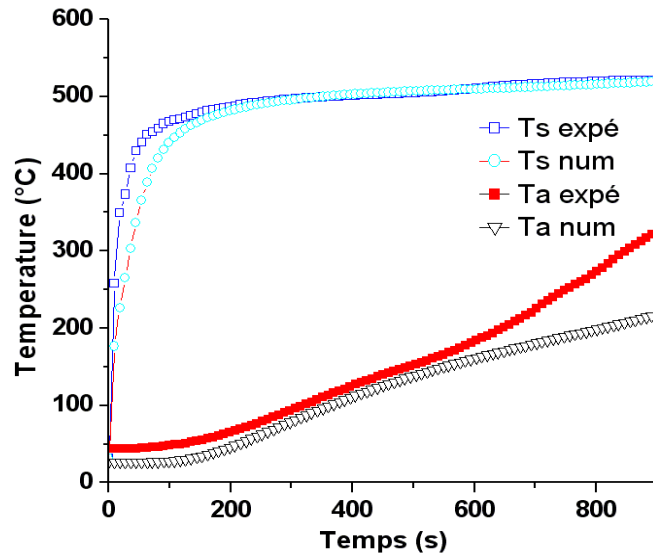


Figure 143 : évolution des températures expérimentales et numériques en surface et en face arrière des échantillons en cône calorimètre – cas 2.

Nous constatons pour ce cas que :

- Les températures en surface obtenues numériquement et expérimentalement ont même allure. Toutefois, nous notons des écarts durant la phase de forte croissance de la température, entre 0 et 100 s : la température expérimentale croît plus vite que la température numérique. Au-delà de 200s, nous notons par contre un bon accord entre les résultats sur cette température.
- La température en face arrière est sous estimée par le modèle, notamment aux temps les plus élevés, au-delà de 550 s.

La figure 144 présente les évolutions de la masse et de la vitesse de perte de masse expérimentales et numériques.

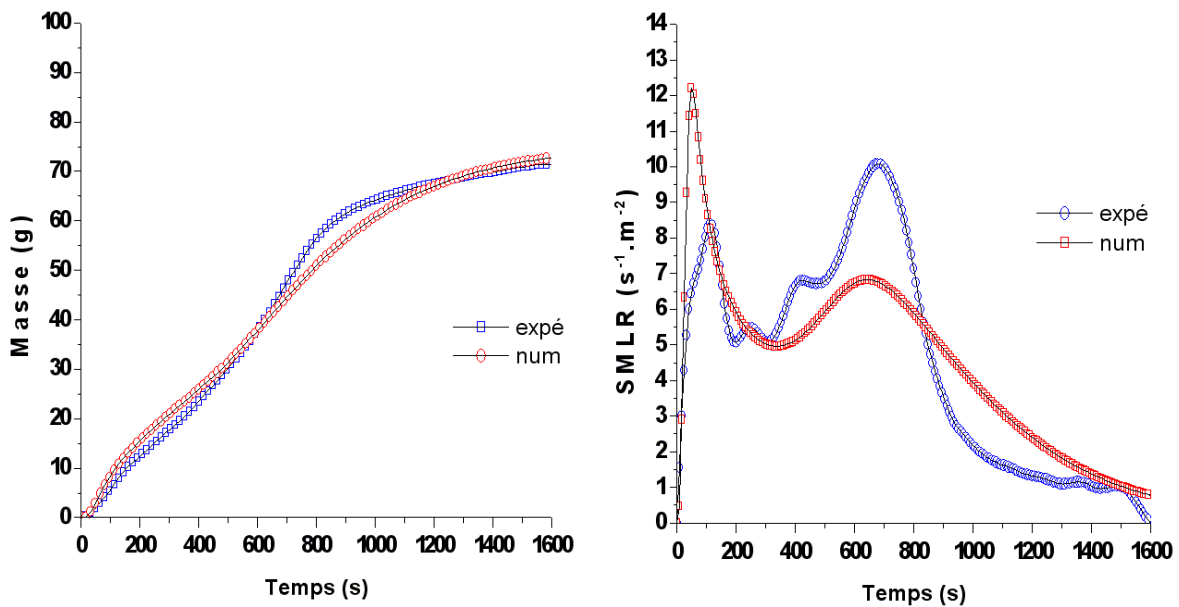


Figure 144 : comparaison des masses perdues cumulées et vitesses de perte masse numériques et expérimentales – cas 2.

Les résultats obtenus montrent que si l'accord entre les résultats numériques et expérimentaux

paraît satisfaisant en ce qui concerne la masse perdue cumulée (excepté entre 700 et 1200 s), ce n'est pas le cas pour la vitesse de perte de masse spécifique (SMLR).

Ainsi nous notons un premier pic de la courbe numérique qui surestime très fortement la SMLR expérimentale. Entre 150 et 350 s, le modèle reproduit grossièrement la courbe expérimentale, puis sous estime la SMLR entre 350 et 850 s avant de la surestimer au-delà de ce délai.

Les hypothèses faites dans ce cas 2 ne permettent de reproduire ni les températures ni la vitesse de perte de masse. Il apparaît ainsi que le mécanisme réactionnel proposé par Lautenberger & al. [93] ne permet pas de simuler la décomposition thermique des contre plaqués en bois. Ce résultat est logique, puisqu'au cours de notre étude, nous obtenons une décomposition thermique du bois M1 en 5 étapes consécutives et en 6 étapes pour le bois M3, tandis que le mécanisme proposé par Lautenberger & al. [93] comporte 3 étapes principales.

Toutefois, avant d'intégrer les modèles développés au sein de notre propre étude, il nous a semblé important de vérifier l'adéquation ou pas de celui déjà intégré au sein du code Gpyro.

Suite à ces deux études, nous avons intégré le modèle de pyrolyse développé à l'échelle ATG lors de nos travaux au sein du code Gpyro : mécanisme réactionnel et constantes cinétiques. Cela représente le cas 3 présenté ci-dessous.

6.2.3. Cas 3 : modélisation avec le mécanisme réactionnel et les constantes cinétiques de cette étude et ATG

Ce cas consiste en la simulation des essais expérimentaux en cône calorimètre en intégrant le mécanisme réactionnel ainsi que les constantes cinétiques calculées au cours de cette étude à l'échelle ATG. Pour rappel, les constantes cinétiques définies sont les suivantes :

Atmosphère	Réactif	Produit condensé formé	Valeurs des paramètres calculés			
			Log ₁₀ A	E _a	n	ν
N ₂	Plywood	α Plywood	8,16	108,6±0,5	1,07±0,02	0,76±0,02
N ₂	α Plywood	β Plywood	7,04	96,50±0,8	1,02±0,01	0,86±0,02
N ₂	β Plywood	σ Plywood	5,42	79,76±0,06	3,09±0,02	0,51±0,01
Air	σ Plywood	θ Plywood	6,87	111,5	1,35	0,50
Air	θ Plywood	λ plywood	5,15	113,90	1,39	0,40

Tableau 36 : rappel des constantes cinétiques définies lors de notre étude à l'échelle ATG

Il est à noter que les propriétés des différentes condensées étant inconnues, celles-ci ont été déterminées numériquement à l'aide de Gpyro_propest. Les valeurs obtenues sont présentées en (annexe 2).

La figure 145 présente les évolutions des températures en surface exposée (T_s) et en face arrière (T_a) obtenues numériquement pour ce 3^{ème} cas et expérimentalement lors des essais en cône calorimètre.

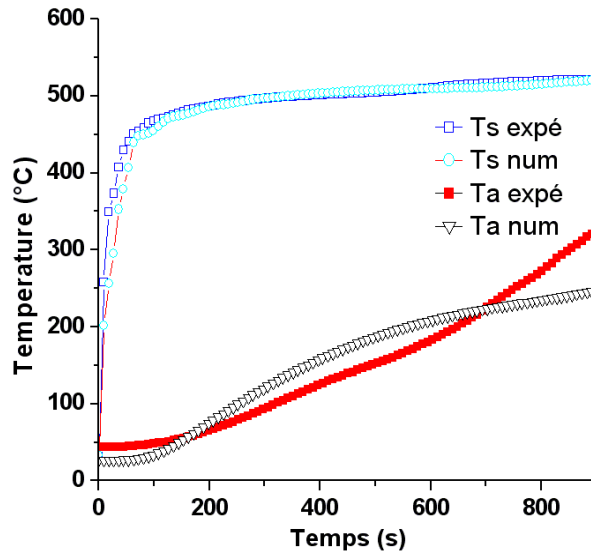


Figure 145 : évolution des températures expérimentales et numériques en surface et en face arrière des échantillons en cône calorimètre – cas 3.

Nous remarquons que le modèle représente assez bien l'évolution de la température de surface, malgré un écart au cours des 100 premières secondes, le modèle sous estimant légèrement la croissance de la température. Inversement, la comparaison des températures expérimentale et numérique en face arrière montre un mauvais accord : le modèle sous estime cette température au cours des 150 premières secondes, puis la surestime entre 150 et 700 s avant de la sous-estimer de nouveau fortement. Ainsi, les paramètres cinétiques et thermiques représentent mal les échanges thermiques.

La figure 146 présente les évolutions de la masse et de la vitesse de perte de masse expérimentales et numériques.

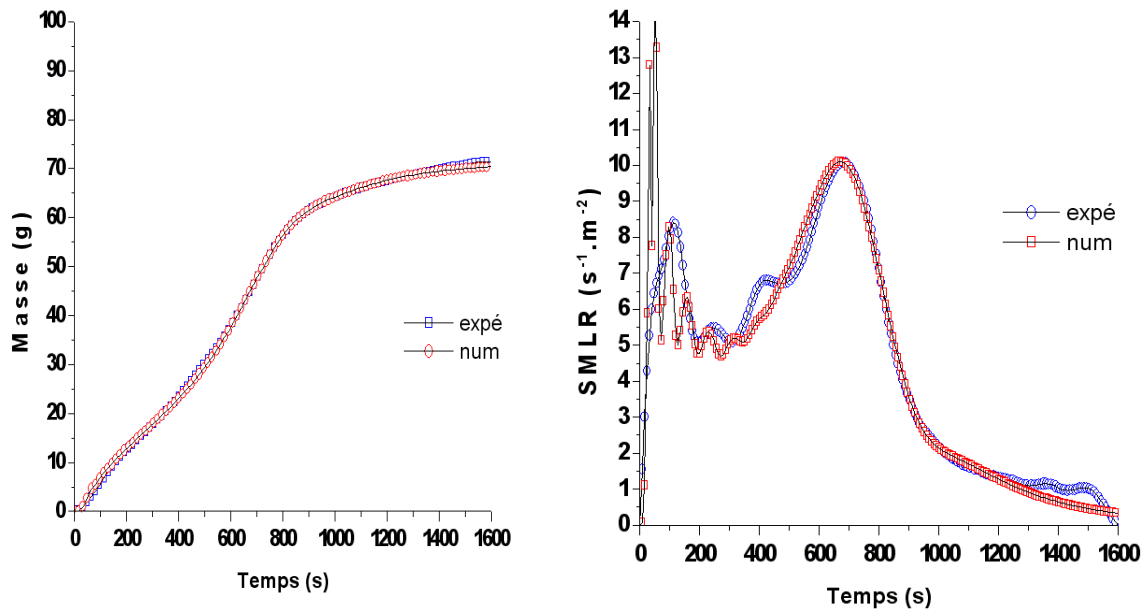


Figure 146 : comparaison des pertes de masse cumulées et des vitesses de perte masse numériques et expérimentales – cas 3.

Si le suivi des courbes expérimentale et numérique de perte de masse cumulée montre un très bon accord, le modèle a du mal à représenter la vitesse de perte de masse spécifique,

notamment en début de décomposition thermique. En effet, les résultats montrent que le modèle surestime très fortement la SMLR en début de décomposition, donc durant les 100 premières secondes, avec un fort pic numérique, largement supérieur à celui expérimental. Au-delà de 100 s, même si le modèle ne reproduit pas très fidèlement l'évolution expérimentale de la SMLR, notamment entre 100 et 500 s, nous obtenons un accord moyen entre les résultats. Entre 500 et 1200 s, l'accord entre les courbes est bon, mais un nouvel écart est observé au-delà de 1200 s, le modèle sous-estimant alors la SMLR

Les résultats obtenus pour ce cas 3 sont meilleurs que ceux obtenus pour les 2 précédents. Notons toutefois :

- Des écarts de prédiction de l'évolution de la température en face arrière de l'échantillon,
- Une forte surestimation numérique de la croissance de la vitesse de perte de masse spécifique en début de décomposition thermique avec un très fort pic,
- Des difficultés du modèle à reproduire l'ensemble des phénomènes de décomposition lors des 500 premières secondes de décomposition avec de nombreuses oscillations et instabilités puis au-delà de 1200 s.

En ce sens et afin de renforcer l'adéquation des résultats numériques, nous avons au cours d'un quatrième cas incorporé le mécanisme de décomposition thermique du bois M1 dans Gpyro, mais laisser le code déterminer de nouvelles valeurs des paramètres cinétiques et thermiques, à l'aide de Gpyro_propest.

6.2.4. Cas 4 : modélisation avec le mécanisme réactionnel de cette étude et calcul des paramètres cinétiques

Le dernier cas étudié avec Gpyro repose sur la simulation des essais en cône calorimètre en intégrant dans le code le mécanisme réactionnel de décomposition du contre-plaqué M1, mais en laissant Gpyro_propest déterminer la valeur des paramètres thermiques et des constantes cinétiques. Le tableau 37 ci-dessous présente les valeurs cinétiques optimisées par Gpyro-propest pour ce mécanisme :

Atmosphère	Réactif	Produit condensé formé	Valeurs des paramètres calculés				
			Log ₁₀ A	E _a	n	Log DHV	O ₂ Order
N ₂	Plywood	α Plywood	8,91	101	0,984	1,27	-
N ₂	α Plywood	β Plywood	7,5	91	0,997	2,08	-
N ₂	β Plywood	σ Plywood	5,58	80,9	3,37	1,87	-
Air	σ Plywood	θ Plywood	4,53	130	1,15	-5,05	1,68
Air	θ Plywood	λ plywood	6,44	106	0,938	-3,74	2,06

Tableau 37 : valeurs des constantes cinétiques calculées par Gpyro_propest pour le mécanisme de décomposition du bois M1

Nous constatons que les valeurs calculées avec Gpyro_propest et utilisées au cours de ces simulations sont différentes de celles que nous avons obtenues en ATG mais n'en sont pas très éloignées.

La figure 147 présente les évolutions des températures en surface exposée (Ts) et en face arrière (Ta) obtenues numériquement pour ce premier cas et expérimentalement lors des essais en cône calorimètre.

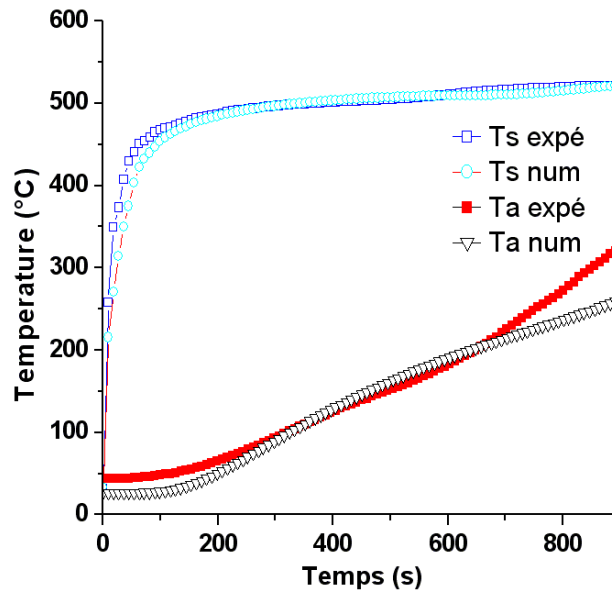


Figure 147 : évolution des températures expérimentales et numériques en surface et en face arrière des échantillons en cône calorimètre – cas 4.

Le suivi de la température montre que :

- Le modèle représente assez fidèlement l'évolution de la température en surface de l'échantillon. En effet, suite à une légère sous-estimation de la croissance de celle-ci dans les 50 premières secondes, nous obtenons une très bonne corrélation entre les courbes expérimentale et numérique,
- Le modèle représente assez bien l'évolution expérimentale de la température en face arrière, malgré un écart qui grandit en fin de décomposition, au-delà de 700 s. Il est à noter que cet écart peut être lié à la croissance de la température expérimentale, le thermocouple se situant alors au sein du char s'oxydant, ce que ne peut représenter le modèle.

La figure 148 présente les évolutions de la masse (a) et de la vitesse de perte de masse (b) expérimentales et numériques.

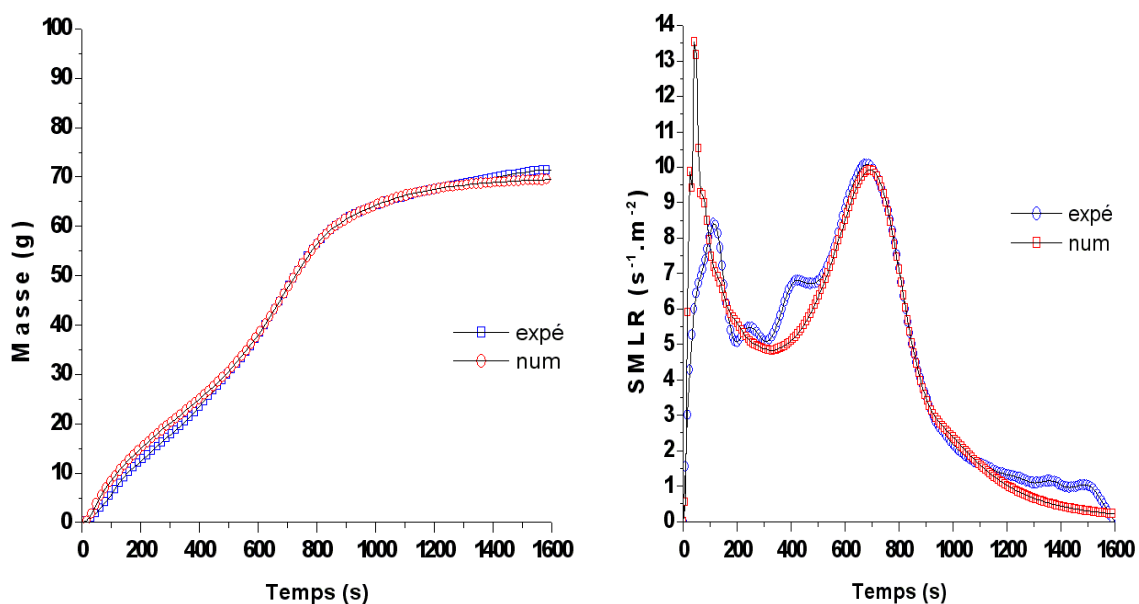


Figure 148 : comparaison des pertes de masse cumulées et des vitesses de perte masse numériques et expérimentales – cas 4.

Un très bon accord est là encore obtenu entre les évolutions numériques et expérimentales de la perte de masse cumulée. Celui-ci est moins bon lors de la comparaison des courbes numérique et expérimentale de vitesse de perte de masse spécifique. En effet, tout comme pour le cas 3, nous observons que le modèle surestime fortement la croissance de la SMLR en début de décomposition thermique, avec un fort pic. Au-delà de 150 s, le modèle retrouve une certaine stabilité et reproduit la tendance globale de la SMLR expérimentale, même s'il ne permet pas de reproduire tous les phénomènes. Au-delà de 500 s, un très bon accord entre les résultats numériques et expérimentaux de SMLR est obtenu jusque 1200 s où pour des valeurs de temps supérieure le modèle sous-estime la SMLR.

7. Discussion

Les hypothèses réalisées pour ce quatrième cas (mécanisme réactionnel de décomposition thermique du bois M1 mais calcul de nouvelles valeurs des paramètres par Gpyro) permet d'obtenir les meilleurs résultats, comme le montre la figure suivante :

Toutefois, le modèle ne peut être jugé comme satisfaisant, notamment du fait :

- De la très forte surestimation en début de décomposition thermique (100 premières secondes) de la croissance de la SMLR,
- De la difficulté à reproduire les différentes étapes entre 150 et 500 s.

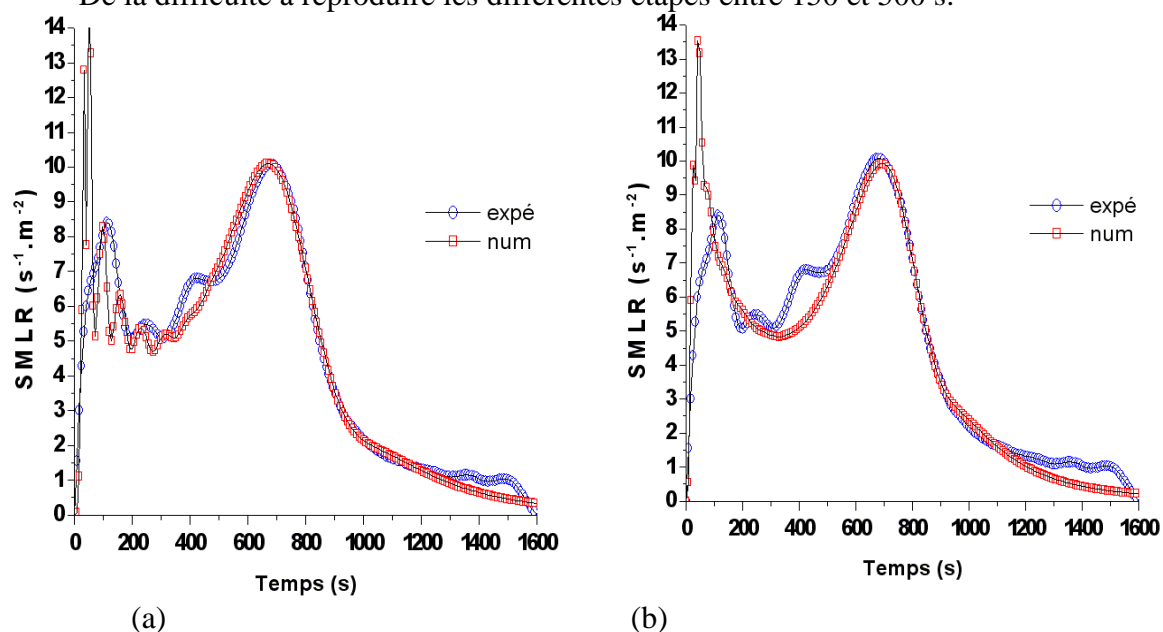


Figure 149 : comparaison des vitesses de perte masse spécifiques numériques et expérimentales pour les cas 3(a) et 4 (b).

Un meilleur accord pourrait peut être obtenu par un travail d'optimisation du pas de temps du calcul et du maillage. En effet, il serait intéressant de réduire le pas de temps et d'augmenter le maillage en le raffinant jusque l'obtention de solutions stables, c'est-à-dire non dépendantes de ces deux paramètres. De plus, nous supposons que ce travail pourrait permettre de limiter la forte surestimation initiale de la SMLR. Toutefois ce travail n'a pu être réalisé par manque de temps.

Il est également à noter que pour ces conditions, le code Gpyro (par l'intermédiaire de gpyro_propest) recalcule toutes les valeurs des paramètres thermiques et cinétiques. Cela engendre la détermination de nouveaux paramètres cinétiques, différents de ceux précédemment obtenus lors des essais en ATG.

Ce résultat conduit à la proposition de plusieurs lots de solution en fonction des échelles de travail, ce qui ne peut être réaliste et applicable au sein des modèles numériques de simulation des incendies.

De plus, cela suppose que les paramètres cinétiques ne sont pas des propriétés intrinsèques. Il est à noter que le lot de paramètres obtenu à l'échelle du cône calorimètre ne permet pas d'obtenir des résultats optimaux lors de la simulation des essais ATG.

Le tableau suivant permet une comparaison pour chacune des réactions du mécanisme réactionnel, des valeurs obtenues lors de notre étude en ATG et calculées à cette échelle avec Gpyro_propest.

Atmosphère	Réactif	Produit condensé formé	Paramètres calculés avec Gpyro_propest			Paramètres calculés en ATG		
			Log ₁₀ A	E _a	n	Log ₁₀ A	E _a	n
N ₂	Plywood	α Plywood	8,91	101	0,984	8,16	108,6±0,5	1,07±0,02
N ₂	α Plywood	β Plywood	7,5	91	0,997	7,04	96,50±0,8	1,02±0,01
N ₂	β Plywood	σ Plywood	5,58	80,9	3,37	5,42	79,76±0,06	3,09±0,02
Air	σ Plywood	θ Plywood	4,53	130	1,15	6,87	111,5	1,35
Air	θ Plywood	λ plywood	6,44	106	0,938	5,15	113,90	1,39

Tableau 38 : comparaison des valeurs des constantes cinétiques calculées par Gpyro_propest et en ATG

Si les valeurs sont différentes, nous constatons toutefois qu'elles sont du même ordre de grandeur. Le nombre de paramètres alors calculés et optimisés par Gpyro_propest est de 57, ce qui est énorme.

Cela conduit à avoir une « compensation » dans les valeurs des paramètres et la détermination de valeurs erronées ou sans sens physique. En effet, même si nous définissons une plage de valeur initiale au sein de laquelle doit être trouvée la valeur optimale de chaque paramètre par le code, la détermination des 57 paramètres a lieu dans le même temps. Les valeurs obtenues alors (annexe 2):

- Peuvent se compenser d'un paramètre à l'autre.
- Ne sont pas des valeurs physiques réelles.
- Peuvent être éloignées de la réalité physique.

Ainsi, si le code permet de reproduire une partie des résultats expérimentaux, c'est en partie par « fittage » mathématiques de la solution.

CONCLUSION

Le travail réalisé au cours de mon doctorat et présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre des programmes « *COMPFEU : Comportement au Feu des matériaux solides – Formation des polluants gazeux* » de l'Agence Nationale de la Recherche et « *Réduction du risque incendie dans l'habitat domestique* » soutenu par Calyxis et la Fondation MAIF. Ils ont pour enjeu la proposition de nouveaux modèles de pyrolyse afin d'améliorer la prédiction des codes de simulation numérique utilisés dans le domaine de la sécurité incendie. Le développement de modèles de décomposition thermique (dits modèles de pyrolyse) performants et robustes s'appuie sur l'utilisation de dispositifs expérimentaux et de méthodes numériques, dans le cadre d'une démarche multi-échelles. Celle-ci permet de vérifier l'adéquation et la validité des modèles proposés, étape par étape, de l'échelle de la particule (échelle matière) jusqu'à l'échelle des produits.

Au cours de mon doctorat, seules les deux échelles les plus petites, c'est-à-dire matière (analyse thermogravimétrique) et matériau (cône calorimètre) ont été caractérisées. Au cours de la décomposition thermique du matériau solide sont pris en considération l'évolution des propriétés physiques (perte de masse et vitesse de perte de masse), thermiques et chimiques (formation des composés gazeux). Les matériaux considérés lors de la présente étude sont deux bois contre-plaqués, un certifié anti-feu M1 et l'autre M3. Ils sont représentatifs de matériaux couramment utilisés au sein de l'habitat domestique.

Dans un premier temps une veille bibliographique a été menée. Celle-ci concerne les caractéristiques physiques, chimiques et thermiques du matériau bois et de ses constituants : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ensuite, la décomposition thermique du bois et de ses constituants est décrite en considérant les réactions de pyrolyse et oxydantes ainsi que les paramètres influents. Un bilan des principaux modèles de décomposition, proposés dans la littérature et basés sur différentes approches, a été réalisé avant une synthèse des processus d'inflammation et de cinétiques de décomposition thermique des matériaux solides.

La caractérisation de la décomposition thermique de chacun des bois étudiés a débuté à l'échelle de la matière, par l'intermédiaire d'un analyseur thermogravimétrique (ATG). Celui-ci a été couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) dans le but de caractériser la formation des espèces volatiles. Les essais ont été conduits sous atmosphère inerte (N_2) et sous air pour des vitesses de chauffage de 5, 10, 15, 20, 30, 40 et $50^\circ C/min$ jusqu'à une température maximale de $1000^\circ C$.

Sous atmosphère inerte, la décomposition thermique du contre-plaqué de type M1 en ATG/IRTF, tenant compte de l'évolution des courbes de vitesse de perte de masse (MLR) et des émissions gazeuses, se réalise en 3 étapes principales. Les composés gazeux détectés sont CO_2 , H_2O , CH_4 , CO , les acides isocyanique et acétique, le méthanol, le formaldéhyde, HCN , NH_3 et HCl . A noter qu'en fin d'essais un résidu proche de 20% de la masse initial est obtenu, quelle que soit la vitesse de chauffage étudiée. Sous air, 2 étapes supplémentaires de décomposition thermique sont identifiées. Les produits gazeux détectés évoluent par rapport à ceux quantifiés sous atmosphère inerte de par la présence de l'oxygène. Il s'agit de : CO_2 , H_2O , CO , les acides isocyanique, formique et acétique, le méthanol et HCl . En fonction de la vitesse de chauffage, le résidu mesuré en fin d'essai a une masse comprise entre 3% et 4% de la masse initiale de l'échantillon solide. Ainsi, à cette échelle, le mécanisme de décomposition thermique du bois M1 se compose de 5 réactions chimiques consécutives.

De la même manière, nous avons étudié la décomposition thermique du bois contre-plaqué de type M3 en ATG/IRTF. Sous atmosphère inerte, la décomposition thermique se fait, quelle que soit la vitesse de chauffage choisie, en trois étapes principales. Les composés gazeux détectés sont CO_2 , H_2O , CH_4 , CO , les acides isocyanique, formique et acétique, le méthanol et

NH₃. Un résidu représentant environ 9% de la masse initiale est obtenu en fin d'essais. Sous air, 3 nouvelles réactions supplémentaires sont identifiées. Les composés gazeux détectés sont : CO₂, H₂O, CO, les acides isocyanique, formique et acétique et le méthanol. Ainsi, le mécanisme réactionnel de décomposition thermique proposé pour ce matériau compte 6 réactions, 3 de pyrolyse et 3 d'oxydation, dont deux réactions concurrentielles à celles de pyrolyse.

Quel que soit le type de contre plaqué et en accord avec les travaux de Di Blasi et Branca & al., nous observons que, suite à l'évaporation de l'eau, l'hémicellulose se décompose. La température continuant d'augmenter la cellulose commence à se dévolatiliser. L'hémicellulose étant presque intégralement dévolatilisée, la lignine commence à se décomposer. Au cours de ces processus, du char est formé. Celui-ci se trouve dans la masse du « résidu » final sous atmosphère inerte, mais est oxydé en 1 ou 2 étapes sous air. Les émissions de composés chlorés, azotés, de formaldéhyde... sont liées à la présence de colle (pour la fabrication des contre-plaqués) et au traitement anti-feu utilisé. Ainsi, même si les molécules initiales de bois ne contiennent pas d'azote et de chlore, ces composés sont observés lors des analyses élémentaires.

Suite aux essais à l'échelle matière, nous avons caractérisé la décomposition des deux types de contre-plaqués en bois à l'aide du dispositif normalisé du cône calorimètre (ISO 5660). Les essais ont été conduits sous atmosphère ambiante bien ventilée, pour des flux de chaleur allant de 10 à 80 kW.m⁻². Le cône calorimètre a systématiquement été couplé de façon simultanée à un analyseur de gaz et à un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier. Ainsi, ont été déterminés les paramètres d'inflammabilité, de combustibilité comme les pertes de masse et les vitesses de perte de masse mais aussi les émissions gazeuses. Quel que soit le bois considéré, nous avons montré, lors de ces essais, que les échantillons se comportent comme des solides thermiquement épais. Le calcul des flux critiques d'inflammation par le modèle de Quintière a montré l'inadéquation de ce modèle dans nos conditions opératoires. Les résultats montrent une décomposition du bois M1 à cette échelle en 4 étapes principales, tandis que celle du bois M3 prend place en 3 étapes. Quel que soit le bois et le flux de chaleur considérés, les émissions gazeuses détectées sont CO, CO₂, H₂O, CH₄, HCN et de faibles teneurs en NH₃, NO et NO₂. Ainsi, il apparaît que les mécanismes réactionnels proposés suite aux essais ATG permettent de représenter les courbes de perte de masse et de vitesse de perte de masse obtenues à cette échelle et sont donc jugées valables.

Les mécanismes réactionnels étant validés aux 2 échelles de travail, nous avons alors conduit une étude numérique afin de déterminer les constantes cinétiques. En effet, chaque réaction des mécanismes réactionnels a une vitesse qui peut s'exprimer sous la forme d'une loi d'Arrhenius, faisant apparaître alors 4 inconnues : le facteur pré-exponentiel A, l'énergie d'activation E_a, l'ordre de la réaction n et le facteur stœchiométrique ν. Ces paramètres ne pouvant être définis expérimentalement, nous les avons déterminés à l'aide de la méthode inverse des algorithmes génétiques. Des lots de solutions optimums ont été définis et ont été validés pour chaque type de contre-plaqué suite à la comparaison des courbes expérimentales et numériques de MLR à l'échelle de la matière (donc ATG).

Dans un second temps, nous avons cherché à valider le modèle de pyrolyse alors développé à plus grande échelle (l'échelle matériau) par modélisation des essais en cône calorimètre. De par ses spécificités, le code de calcul Gpyro a été retenu pour cette étude. Ce dernier possédant déjà un modèle de pyrolyse du bois, l'étude a été conduite pour 4 cas :

- prise en compte du mécanisme réactionnel et des constantes cinétiques proposés par Lautenberger & al. dans Gpyro,

- mécanisme réactionnel de Lautenberger & al. avec le calcul de nouvelles constantes cinétiques par Gpyro_propest,
- mécanisme réactionnel et constantes cinétiques de la présente étude en ATG,
- mécanisme réactionnel de la présente étude et calcul de nouvelles constantes cinétiques.

Les modélisations ont été conduites pour les deux types de bois et tous les flux de chaleur. Toutefois, seuls les résultats obtenus à un flux de chaleur de 30kW.m^{-2} pour le bois M1 sont présentés dans ce mémoire. Ont été comparées les évolutions expérimentales et numériques des températures (en surface et en face arrière), de la perte de masse cumulée et de la vitesse de perte de masse spécifique. Les meilleurs résultats, c'est-à-dire ceux présentant un bon accord entre les résultats numériques et expérimentaux, sont obtenus lors de la simulation avec le mécanisme réactionnel de la présente étude mais en effectuant un nouveau calcul des constantes cinétiques à l'échelle du cône calorimètre. Toutefois, si l'accord entre les températures expérimentales et numériques est satisfaisant, il apparaît difficile de simuler la vitesse de perte de masse avec notamment des écarts conséquents en début de décomposition thermique. De plus, dans ces conditions, il est à noter qu'un nouveau lot de paramètres thermiques et cinétiques est défini et que l'optimisation concerne alors 57 paramètres. Etant donné la génération d'un lot de paramètres par échelle de travail (particule et matière), le « fittage » des données et le manque de sens physique des résultats, cette approche numérique ne peut être jugée satisfaisante.

De nombreuses perspectives font suite à la présente étude :

- Nous considérons dans nos travaux que les paramètres cinétiques des réactions de décomposition thermique sont des propriétés intrinsèques, c'est-à-dire que leurs valeurs doivent être constantes, quel que soient les atmosphères de décomposition, les vitesses de chauffage, les flux de chaleur, les échelles de travail. Dans ces conditions, la détermination des paramètres cinétiques est réalisée par la méthode inverse des algorithmes génétiques. Toutefois, de nombreuses études récentes proposent de nouvelles méthodes d'optimisation. De plus, l'optimisation des paramètres se fait à l'aide d'une loi de calcul de la finesse. Nous observons qu'avec le code actuellement utilisé (méthode des AG et loi de finesse actuelle), le domaine des solutions n'est pas entièrement considéré, nous avons des problèmes de convergence et plusieurs solutions (corrélation A et E_a) peuvent donner une même finesse. Il apparaît ainsi nécessaire de tester des nouvelles méthodes d'optimisation et lois de finesse. Un travail vient en ce sens de débiter en lien avec A. Collin du LEMTA. Les premiers résultats obtenus sont très encourageants.
- Un point de blocage, actuellement rencontré, est l'extrapolation des échelles, c'est-à-dire la capacité de modéliser des essais à plus grande échelle. En effet, les travaux passés ou en cours ont montré l'inadéquation du code FDS, la non possibilité d'utiliser Firefoam et les problèmes générés par Gpyro ou les autres codes. Il apparaît alors essentiel de développer de nouvelles solutions numériques permettant de décrire les échanges, les écoulements, les phénomènes diffusifs (chaleur et espèces) et cinétiques au sein de la phase condensée. En ce sens, un travail a commencé au sein de l'équipe en collaboration avec Jean François Thovert.
- La simulation de la décomposition thermique à plus grande échelle que celle de la matière (ATG) demande une description des phénomènes cinétiques et de diverses propriétés thermiques et physiques des matières vierges (matrices solides initiales) mais également des phases condensées formées (produits de dégradation) : conductivité, masse volumique, porosité, émissivité, chaleur de réaction, coefficient d'échange de

chaleur... Un travail conséquent doit alors être conduit afin de déterminer avec le plus de précision et de logique possibles ces paramètres et non pas par « fittings » mathématiques tels que réalisés au sein de Gpyro. Cette détermination doit se faire dans la mesure du possible par des mesures expérimentales (calorimétrie différentielle à balayage, plaques planes, spectrométrie infra rouge...) ou par des calculs reposant sur des hypothèses réalistes faites à partir de constatations physiques. Ce travail est en cours de réalisation en collaboration avec le LNE et le LEMTA de Nancy.

- Il convient, avant ce travail minutieux de détermination des différents paramètres, d'identifier ceux qui influencent le plus le modèle de pyrolyse et pour lesquels la détermination doit demander la plus grande attention. Pour cela, un travail est en cours avec le LEMTA afin d'effectuer une analyse de sensibilité des modèles de pyrolyse dans le but d'identifier les paramètres ayant la plus grande influence sur la prédiction des pertes de masse et des MLR.
- Pour le moment, les essais sont réalisés en atmosphère inerte ou sous air (21% d'O₂), que cela soit en analyse thermogravimétrique ou en cône calorimètre (résultats non présentés ici sous inerte car sommaires). Afin de bien comprendre l'influence de la concentration en oxygène de l'atmosphère sur le processus de décomposition thermique, il est important de pouvoir conduire des essais à des teneurs intermédiaires en oxygène. Des essais en cône calorimètre à différentes teneurs en oxygène sont en cours de réalisation dans l'équipe qui, de plus, va s'équiper en 2012 de son propre analyseur thermogravimétrique. L'utilisation du cône calorimètre à atmosphère contrôlée permet de plus la connaissance et la maîtrise des conditions de décomposition, afin de réaliser des bilans matières précis, notamment quant aux émissions gazeuses.
- En dernier lieu, il convient bien sûr de poursuivre le travail à plus grande échelle, par des essais en IMO-LIFT ou en Médium Burner ou en Single Burning Item (SBI), puis de vérifier la validité des modèles de pyrolyse dans ces configurations expérimentales.

Annexes

Annexe 1 – Traitement des courbes de masse et de MLR expérimentales

Cette annexe a pour enjeu de présenter la méthode que nous avons utilisée afin de traiter les données ATG puis en cône calorimètre et tracer les courbes de vitesse de perte de masse.

1. Présentation du traitement des courbes ATG :

Le service central d'analyses du CNRS nous envoie des données brutes sous format excel, dans lesquelles nous avons les évolutions du temps, de la température, de la masse, et de la vitesse de perte de masse. Cette dernière est exprimée en s^{-1} ou en $^{\circ}C^{-1}$ et est calculée par différence entre la masse à un instant t et celle à l'instant $t-1$.

Un traitement primaire est alors réalisé :

- Le temps est exprimé en seconde et non en minute
- La masse est normalisée
- La vitesse de perte de masse est recalculée à partir de l'évolution de la masse normalisée.

Les courbes présentées au sein du chapitre 2 de ce mémoire sont celles obtenues suite à ce traitement primaire.

Dans un second temps, afin d'initialiser le code d'optimisation des algorithmes génétiques.

En effet se pose différents soucis :

- Le nombre de points au sein des différents fichiers (colonnes) évoluent en fonction de la vitesse de chauffage. Afin de corriger cet aspect, la masse et la MLR ne sont plus exprimées en fonction du temps mais pour chaque pas de température (degré par degré), pour toutes les vitesses de chauffage.
- Les évolutions de la masse et de la MLR sont alors retracées en fonction de la température.
- Une perte d'information peut alors avoir lieu pour la masse et la MLR, avec un saut de pas de temps : l'évolution d' $1^{\circ}C$ peut se faire en plusieurs secondes, donc perte de données intermédiaires entre chaque $^{\circ}C$. Afin de s'assurer que la MLR retracée génère bien la perte de masse initiale, nous comparons les surfaces des courbes avant et après ce traitement.

2. Présentation du traitement des courbes en cône calorimètre :

Le logiciel utilisé pour l'enregistrement des données d'évolution de la masse et de la vitesse de perte de masse (MLCCALC) du cône calorimètre, nous fournit entre autres les données brutes suivantes :

- le temps en s
- l'évolution de la masse en g
- l'évolution de la vitesse de perte de masse à chaque pas de temps (acquisition toutes les secondes dans notre cas).

La formule utilisée par le logiciel pour calculer MLR est la suivante :

$$-\left[\dot{m}\right]_{i=n} = \frac{-25m + 48m_{n-1} - 36m_{n-2} + 16m_{n-3} - 3m_{n-4}}{12\Delta t}$$

Un premier traitement que nous réalisons est de normaliser la masse et de recalculer la vitesse de perte de masse équivalente à l'aide de la formule :

$$\text{MLR} = \text{masse}(t) - \text{masse}(t-1) / \text{pas de temps}$$

Avec pas de temps = 1s.

La MLR obtenue suite à ce premier traitement est fortement bruitée. A l'aide du logiciel Matlab®, la MLR est retracée en utilisant un filtre de lissage nommé « smooth».

$$yy(1) = y(1)$$

$$yy(2) = (y(1) + y(2) + y(3)) / 3$$

$$yy(3) = (y(1) + y(2) + y(3) + y(4) + y(5)) / 5$$

$$yy(4) = (y(2) + y(3) + y(4) + y(5) + y(6)) / 5$$

Annexe 2 : Présentation des données thermiques et physiques utilisées dans Gpyro

Cette annexe présente les paramètres physiques et thermiques pris en compte et/ou calculés lors des simulations à l'aide de Gpyro, pour les 4 cas étudiés.

Cas 1. Paramètres standards dans Gpyro pour la décomposition thermique du bois :

N° de phase			Valeurs
1	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.59
1	GAMMA	Contrôle des transferts de chaleur par rayonnement (m)	0
1	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.66
1	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.76
2	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.44
2	NC	Exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.28
2	GAMMA	Contrôle des transferts de chaleur par rayonnement (m)	3.3*10 ⁻³
2	KOZ	Conductivité (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0.07
2	C0	Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1219
2	R0	Densité (kg.m ⁻³)	73
2	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.96
3	KOZ	Conductivité (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0.06
3	GAMMA	Contrôle des transferts de chaleur par rayonnement (m)	6.4*10 ⁻³
3	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.36
3	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.32
3	C0	Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1244
3	R0	Densité (kg.m ⁻³)	5.7
3	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.96

1=bois, 2=char, 3= résidu

Cas 2. Paramètres recalculés par Gpyro propest pour le mécanisme de Lautenberger & al.

N° de phase			Valeurs
1	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.45
1	GAMMA	contrôle des transferts de chaleur par rayonnement (m)	0.00
1	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.36
1	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.77
2	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.41
2	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.36
2	GAMMA	contrôle des transferts de chaleur par rayonnement (m)	4.82E-04
2	KOZ	la conductivité (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0.03
2	C0	Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1260.00
2	R0	Densité (kg.m ⁻³)	113.00
2	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.98
3	KOZ	la conductivité (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0.08
3	GAMMA	contrôle des transferts de chaleur par rayonnement (m)	0.01

3	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.51
3	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.43
3	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1740.00
3	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	213.00
3	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.94

1=bois, 2=char, 3= résidu

Cas 3. Paramètres thermiques et physiques calculés par Gpyro propest pour le mécanisme ATG

N°de phase			Valeurs
1	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.672
1	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.378
1	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.905
2	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.621
2	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.781
2	K0Z	la conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.0409
2	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1850
2	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	365
2	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.872
3	K0Z	la conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.03
3	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.896
3	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.425
3	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1760
3	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	378
3	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.818
4	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.687
4	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.643
4	K0Z	la conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.0689
4	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1550
4	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	53.8
4	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.845
5	K0Z	la conductivité ($W/m.K$)	0.0693
5	GAMMA	contrôle des transferts de chaleur par rayonnement (m)	0.262
5	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.148
5	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.717
5	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1720
5	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	67.2
5	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.92
6	K0Z	la conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.103
6	GAMMA	contrôle des transferts de chaleur par rayonnement (m)	0.693
6	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.562
6	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.648
6	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1950
6	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	27.2
6	EMIS	Emissivité	1

Cas 4. Paramètres thermiques et physiques calculés par Gpyro propest pour le mécanisme ATG

N°de phase			Valeurs
1	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.66
1	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.16
1	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.94
2	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.46
2	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.13
2	K0Z	la conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.18
2	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1220.00
2	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	357.00
2	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.86
3	K0Z	la conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.09
3	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.57
3	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.25
3	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1450.00
3	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	253.00
3	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.94
4	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.23
4	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.30
4	K0Z	la conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.08
4	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1470.00
4	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	146.00
4	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.99
5	K0Z	la conductivité ($W/m.K$)	0.11
5	GAMMA	contrôle des transferts de chaleur par rayonnement (m)	0.64
5	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.59
5	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.65
5	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1670.00
5	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	43.90
5	EMIS	Emissivité (pas d'unités)	0.74
6	K0Z	la conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.09
6	GAMMA	contrôle des transferts de chaleur par rayonnement (m)	0.41
6	NKZ	Exposant de la conductivité (pas d'unités)	0.62
6	NC	exposant de la Capacité thermique (pas d'unités)	0.51
6	C0	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1680.00
6	R0	Densité ($kg.m^{-3}$)	48.00
6	EMIS	Emissivité	0.71

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **KANURY, A. M., BLACKSHEAR, P. L.**, Some Considerations Pertaining to the Problem of Wood-Burning, *Combustion Science and Technology*, 1 (1970) 339-355.
2. **ROBERTS, A.F.**, The heat of reaction during the pyrolysis of wood, *Combustion and Flame*, 17 (1971) 79-86.
3. **DUMON, R., GELUS, M.**, Valorisation chimique du bois ». Chap. III : Préparation du bois de feu, édition Masson, (1982).
4. **ROBERT, P.**, De la forêt aux chaufferies à bois à alimentation automatique (1984).
5. **BEAUMONT, O.**, La combustion du bois, *Biomasse actualités* n°17, (mars 1985).
6. **MERMOUD, F.**, Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau de la particule isolée au lit fixe continu, *L'institut National Polytechnique De Toulouse* (2006).
7. **ZHOU, X.**, Contribution à l'étude de l'incinération des déchets urbains : expérimentation en réacteur à lit fixe à contre courant, approche théorique du déplacement du front d'inflammation. Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers, (1994).
8. **DEGLISE, X., DONNOT, A.**, Techniques de l'Ingénieur *Traité combustibles, Bois énergie*, 7 (2004) chapitre BE8535.
9. **TILLMAN, D.A., ROSSI, A.J., KITTO, W.D.**, Wood Combustion. Principles, Processes and Economics, Academic Press, New York, 203 (1981).
10. **ANON**, thermo physical properties of matter, thermal radiative properties of non-metallic solids plenum press, New York, 8 (1972).
11. **ROBERT, D., ROLAND, J.C.**, Biologie végétale : l'organisation cellulaire, Doin éditeurs-Paris, 1 (1998).
12. **BUHLER, R.**, Chauffages centraux au bois, office générale des questions conjoncturelles de Berne, (1989).
13. **DI BLASI, C.**, Modeling Chemical and Physical Processes Of Wood and Biomass Pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (2008) 47-90.
14. **WILLIAMS, P.T., BESLER, S.**, The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass, *Renewable energy*, 7 (1996) 233-250.
15. **SHAFIZADEH, F.**, Pyrolysis and combustion of cellulosic materials, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 23 (1968) 419-474.
16. **ROGAUME, T.**, Caractérisation expérimentale et modélisation de l'émission de polluants lors de l'incinération des déchets ménagers, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, (2001).
17. **RAMIAH, M. V.**, Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin, *Journal of Applied Polymer Science*, 14 (1970) 1323-1337.
18. **AGRAWAL, R. K.**, Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose 1. The three reaction model, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66 (1988) 403-412.
19. **SCOTT, D.S., PISKORZ, J., BERGOUGNOU, M.A., GRAHAM, R., OVEREND, R.P.**, The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood, *Industrial Engineer chemical Research*, 27 (1988) 8-15.
20. **DIEBOLD, J.P.**, The cracking kinetics of depolymerized biomass in a continuous tubular reactor, Colorado School of Mines, Golden Co, PhD Thesis T-3007 (1985).

21. **LEDE, J., PANAGOPOULOS, J., LI, H.Z., VILLERMAUX, J.**, Fast pyrolysis of Wood direct measurement and study of ablation rate, *Fuel*, 64 (1985) 1514-1520.
22. **DI BLASI, C.**, Modelling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 19 (1993) 71–104.
23. **KUO J.T. & HIS C.L.** « Pyrolysis and ignition of single wooden spheres heated in high temperature streams of air ». *Combustion and Flame*, 142, (2005) 401-412.
24. **YANG L.Z., GUO Z.F., CHEN X.J., FAN W.** “Predicting the temperature distribution of wood exposed to a variable heat flux ». *Combustion Science and Technology*, 178 (2006) 2165-2176.
25. **SHAFIZADEH, F.**, the chemistry of solid wood, wood and agricultural residues, *J soltes*, academic press 415 (1984).
26. **SHIVADEV, U. K., EMMONS, H. W.**, Thermal degradation and spontaneous ignition of paper sheets in air by irradiation. *Combustion and Flame* 22 (1974) 223-236.
27. **KANURY, M. A.**, Thermal decomposition kinetics of wood pyrolysis, *Combustion and Flame*, 18 (1972) 75–83.
28. **BROIDO, A., NELSON, M. A.** Char yield on pyrolysis of cellulose, *Combustion and Flame* 24 (1975) 263–268.
29. **SHAFIZADEH, F.**, Pyrolytic reactions and products of biomass, *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, (1985) 183-217.
30. **WILLIAMS, P.T., BESLER, S.**, The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass, *Renewable energy*, 7 (1996) 233-250.
31. **SHAFIZADEH, F.**, Industrial pyrolysis of cellulosic materials, *Applied polymer symposium*, 28 (1975) 153-174.
32. **DEGLISE, X.**, La pyrolyse du bois, *Revue du palais de la découverte*, 13 (1985) 51-67.
33. **LEPPA, K., JYRING, E.A.**, Combustion of wood, *ASHRAE national meeting*, 88 (1982) 577-589.
34. **LAPPAS, A., SAMOLADA, M.C., IATRIDIS, D., VOUTETAKIS, S., VASALOS, I.A.**, Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals, *Fuel*, 81 (2002) 2087-2095.
35. **CAUBET, S., CORTE, P., FAHIM, C., TRAVERSE, J.P.** Gaseous fuel from biomass by flash pyrolysis, *Energy from biomass*, 1 (1980) 542-547.
36. **RUDIGER, H., GREUL, U., SPLIETHOFF, H., HEIN, K.R.G.**, Pyrolysis gas of biomass and coal as a NO_x reductive in a coal fired test facility, *Combustion Science and Technology*, 121 (1996) 299-315.
37. **LEPPALAHTI, J., KOLJONEN, T.**, Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification : literature review, *Fuel Processing Technology* 43 (1995) 1-45.
38. **ORFAO, J.M., ANTUNES, A., FIGUEREIDO, J.L.**, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model, *Fuel*, 78 (1999) 349-358.
39. **SIMMONS, W.W., RAGLAND, K.W.**, Burning rate of millimeter sized wood particles in a furnace, *Combustion Science and Technology*, 46 (1986) 1-15.

40. **FAIRBRIDGE, C., ROSS, R. A., SOOD, S. P.** A kinetic and surface study of the thermal decomposition of cellulose powder in inert and oxidizing atmospheres. *Journal of Applied Polymer Science*, 22 (1978) 497-510.
41. **ANTAL, M. J., MOK, W. S. L.**, Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass, *I. tiergy and Jkeis*, 4 (1990) 221–225.
42. **GULLETT, B.K., SMITH, P.**, Thermogravimetric study of the decomposition of pelletized cellulose at 315°C-800°C, *Combustion and Flame*, 67 (1987) 143.
43. **FONT, R., MARCILLA, A., DEVESA, J., VERDU, E.**, Kinetic study of the flash pyrolysis of almond shells in a fluidized bed reactor at high temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 27 (1993) 245–73.
44. **SAMOLADA, M.C., VASALOS, I.A.**, A kinetic approach to the flash pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor, *Fuel*, 70 (1991) 883–889.
45. **NUNN, T.R., HOWARD, J.B., LONGWELL, J.P., PETERS, W.A.**, Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24 (1985) 836-844.
46. **KILZER, F. J., BROIDO, A.**, Speculations on the nature of cellulose pyrolysis, *Pyrolysis dynamics*, 2 (1965) 151-163.
47. **TABATABAIE-RAISSI, A., MOK, W. S. L. & ANTAL, M. J.** Cellulose pyrolysis kinetics in a simulated solar environment. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 28 (1989) 856-865.
48. **BAROOAH, J. N. & LONG, V. D.** Rates of thermal decomposition of some carbonaceous materials in a fluidized bed. *Fuel*, 55 (1976) 116-120.
49. **LEWELLEN, P.C., PETERS, W.A., HOWARD, J.B.**, Cellulose Pyrolysis Kinetics and Char Formation Mechanism. 16th Symposium (International) on Combustion, (1976) 1471-1480.
50. **MIN, K.** Vapor-phase thermal analysis of pyrolysis products from cellulosic materials. *Combustion and Flame*, 30 (1977) 285-294.
51. **NOLAN P.F., BROWN D.J. AND ROTHWELL E.** 14th Symposium (Intl.) on Combustion. The Combustion Institute, Pitts. (1973) 1143.
52. **HAJALIGOL, M.R., HOWARD, J.B., LONGWELL, J.P., PETERS, W.A.**, Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose , *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21 (1982) 457.
53. **FUNAZUKURL, T., HUDGINS, R.R., SILVERSTON, P.L.**, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25 (1986) 172.
54. **PISKORZ, J., RADLEIN, D., SCOTT, D. S.**, On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 9 (1986) 121-137.
55. **BRADBURY, A.G.W., SAKAI, Y., SHAFIZADEH, F.**, A kinetic model for pyrolysis of cellulose, *Combustion Science and Technology*, 23 (1979) 3271– 3280.
56. **SHAFIZADEH, F.**, Introduction to the Pyrolysis of Biomass *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3 (1982) 283-305.

57. **SHAFIZADEH, F.**, Thermal conversion of cellulose materials to fuel and chemicals. In: Soltes J, editor. Wood and Agricultural Residues - Research on use for feed, fuels and chemicals, New York Academic Press, (1983) 415-438.
58. **BRANCA, C., DI BLASI, C.**, The effects of water leaching on the Isothermal degradation kinetics of straw, Industrial and Engineering Chemistry Research, 39 (2000) 2169–2174.
59. **BRANCA, C., DI BLASI, C.**, Kinetics of the isothermal degradation of Wood in the temperature range 528–708 K. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 67 (2003) 207–219.
60. **ANTAL, M. J.**, Biomass Pyrolysis, A Review of the Literature, Lignocellulose Pyrolysis, In Advances in Solar Energy, Plenum Press, New York, 2 (1985) 175.
61. **LIPSKA, A. E., PARKER, W. J.**, Kinetics of the pyrolysis of cellulose in the temperature range 250-300°C, Journal of Applied Polymer Science, 10 (1966) 1439-1453.
62. **PISKORZ, J., RADLEIN, D., SCOTT, D.S., CZERNIK, S.**, Liquid products from the fast pyrolysis of wood and cellulose, In: Bridgwater AV, Kuester JL, editors. Research in thermochemical biomass conversion, London, New York: Elsevier Applied Science, (1988) 557–571.
63. **BANYASZ, J.L., LI, S., LYONS-HART, J.L., SHAFER, K.H.**, Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 57 (2001) 223–248.
64. **BANYASZ, J.L., LI, S., LYONS-HART, J.L., SHAFER, K.H.**, Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis, Fuel, 80 (2001) 1757–1763.
65. **SHAFIZADEH, F., CHIN, P.**, Thermal deterioration of wood In Wood Technology: Chemical Aspects, Goldstein, Washington, D.C., American Chemical Society ACS Symposium Series, 43 (1977) 57-81.
66. **BRIDGES, S.**, Continuous annular chromatography for the separation of carbohydrate mixtures, PhD thesis, Aston University, USA, (1990).
67. **THURNER, F., MANN, U.**, Kinetic investigation of wood pyrolysis. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 20 (1981) 482-488.
68. **KOUFOPANOS, C., PAPAYANNAKOS, N., MASCHIO, G., LUCCHESI, A.**, Modelling of the pyrolysis of biomass particles, Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. Canadian Journal of Chemical Engineering, 69 (1991) 907-915.
69. **BOROSON, M. L., HOWARD, J. B., LONGWELL, J. P., PETERS, W. A.**, Product yields and kinetics from the vapour phase cracking of wood pyrolysis, American Institute of Chemical Engineers Journal, 35 (1989) 120-128.
70. **ANTAL, M.J.**, Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose- and kraft lignin-derived volatile matter, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 22 (1983) 366–375.
71. **GRONLI, M.G., VARHEGYI, G., DI BLASI, C.**, Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, Industrial and Engineering Chemistry Research, 41 (2002) 4201–4208.
72. **DI BLASI, C., BRANCA, C.**, Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization, Thermochemica Acta, 2 (2005) 133-141.

73. **ANTAL, M.J., VARHEGYI, G.**, Cellulose pyrolysis kinetics, the current state of knowledge, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 703–717.
74. **VARHEGYI, G., ANTAL, M.J., JAKAB, E., SZABO, P.**, Kinetic modelling of biomass pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42 (1996) 73–87.
75. **KOUFOPANOS, C.A., MASCHIO, G., LUCCHESI, A.**, Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components, *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, 67 (1989) 75–84.
76. **ANTAL, M. J., JR., VÁRHEGYI, G., JAKAB, E.**, Cellulose pyrolysis kinetics, Revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 1267-1275.
77. **VOLKER, S., RIECKMANN, T.**, Thermokinetic investigation of cellulose pyrolysis impact of initial and final mass on kinetic results, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62(2002)165–77.
78. **TORERO, J., SIMEONI, A.**, Heat and Mass Transfer in Fires, Scaling Laws, Ignition of Solid Fuels and Application to Forest Fires, *The Open Thermodynamics Journal*, 4 (2010) 145-155.
79. **FERNANDEZ-PELLO, C.**, the Solid Phase. In: Cox, G., *Combustion Fundamentals of Fire* New York, Academic Press, (1995) 31-100.
80. **NIIOKA, T., TAKAHASHI, M., IZUMIKAWA, M.**, Gas-phase ignition of a solid fuel in a hot stagnation point flow, 18th Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1981) 741-747.
81. **BOONMEE, N., QUINTIERE, J.G.**, Glowing and flaming auto-ignition of wood, *Proceedings of the Combustion Institute*, 29 (2002) 289-296.
82. **HOPKINS, J.R., QUINTIERE, J.G.**, Material fire properties and predictions for thermoplastics, *Fire Safety Journal*, 26 (1996) 241-268.
83. **REIN G., LAUTENBERGER C., FERNANDEZ-PELLO A.C.**, Using Genetic Algorithms to Derive the Parameters of Solid-Phase Combustion from Experiments, 20th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, (2005).
84. **REIN, G., LAUTENBERGER, C., FERNANDEZ-PELLO, C., TORERO, J., URBAN, D.**, Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethane foam in smoldering combustion, *Combustion and Flame*, 146 (2006) 95-108.
85. **AKAHIRA, T., SUNOSE, T.**, Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes, 1969, Paper No. 246, 1969 Research Report // Chiba Institute of Technology Science, 16 (1971) 22–31.
86. **BABRAUSKAS, V.**, Development of the Cone Calorimeter, A Bench-scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption, *Fire and Materials*, 8 (1983) 81-95.
87. **JANSSENS M.L.**, Measuring rate of heat release by oxygen consumption. *Fire Technology*, 27 (1991) 234-249.
88. **KIM, E., LAUTENBERGER, C., DEMBSEY, N.**, Property Estimation for Pyrolysis Modeling Applied to Polyester FRP Composites with Different Glass Contents, *Composites & Polycon 2009*, American Composites Manufacturers Association, (2009).

89. **OZAWA, T.**, Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, 203(C), (1992) 159-165.
90. **LAUTENBERGER, C., FERNANDEZ-PELLO, C.**, Optimization Algorithms for Material Pyrolysis Property Estimation, *Proceedings of 11th IAFSS*, (2011).
91. **MCGRATTAN K.B., BAUM H.R., REHM R.G.**, Large Eddy Simulations of Smoke Movement. *Fire Safety Journal*, 30 (1998) 161–178.
92. **LAUTENBERGER, C., REIN, G., FERNANDEZ-PELLO, C.**, The application of a Genetic Algorithm to estimate material properties for fire modelling from bench-scale fire test data, *Fire Safety Journal*, 41 (2006) 204-214.
93. **LAUTENBERGER, C., FERNANDEZ-PELLO, C.**, A model for the oxidative pyrolysis of wood, *Combustion and Flame*, 8 (2009) 1503-1513.
94. **ARRETE DU 21 NOVEMBRE 2002** relatif à la réaction au feu des produits de construction et d'aménagement.
95. **BUSTAMANTE VALENCIA, L.**, Experimental and numerical investigation of the thermal decomposition of three scales: application to polyether polyurethane foam used in upholstered furniture, PhD Thesis, Université de Poitiers, France, (2009).
96. **MILLER, R. S., BELLAN, J.**, A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics, *Western States Section of the Combustion Institute*, (1996) 96F-057.
97. **DI BLASI, C., RUSSO, G.**, Modeling of Transport Phenomena and Kinetics of Biomass Pyrolysis, in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, by Ed A.V. Bridgewater, Blackie Academic and Professional, 2 (1994) 906-921.
98. **WHITE, R. H., DIETENBERGER, M. A.**, wood product: thermal degradation and fire, *Encyclopedia of materials , science and technology Wood products*, (2008) 9712-9716.
99. **BRYDEN, K.M.**, Computational Modelling of Wood Combustion. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, (1998).
100. **ISO 5660**, Fire test, Reaction to fire, Rate of heat release from building products, ISO, Geneva, (1993).
101. **PHILIP, J., DI NENNO, P.E.**, The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (3rd ed), National Fire Protection Association, Quincy, MA 02269, (2002).
102. **ROGAUME, T.**, habilitation à diriger des recherches, Institut Pprime, CNRS, Ensm, université de Poitiers (2010).
103. **SPEARPOINT , M.J., QUINTIERE, J.G.**, predicting the piloted ignition of wood in the cone calorimeter using an integral model - effect of species, grain orientation and heat flux, *Fire Safety Journal*, 36 (2001) 391-415.
104. **HOUCK, C., JOINES, J.**, A genetic algorithm for function optimization, a Matlab implementation. Report NCSU-IE TR 95-09, <http://www.ise.ncsu.edu/>.
105. **MATALA, A.**, Estimation of solid phase reaction parameters for fire simulation (master's thesis), Helsinki University Of Technology, Finland (2008).
106. **ALLART, E.**, stage ingénieur effectué au Laboratoire de Combustion et Détonique (UPR 9028) Développement d'un modèle cinétique de dégradation thermique du PMMA en conditions d'incendie, (2009).

107. **MATALA, A., HOSTIKKA, S., MANGS, J.,** Estimation of pyrolysis model parameters for solid materials using thermogravimetric data, *Fire Safety Science*, 9 (2009)1213-1223.
108. **MCGRATTAN, K., MCDERMOTT, R., HOSTIKKA, S., FLOYD, J.,** Fire dynamics simulator (version 5.5) user's guide, NIST special publication 1019-5, 2010.
109. **WANG, Y., CHATTERJEE,P., DOROFEEV ,S.,** Large Eddy Simulation of Thermal and Fire Plumes Based on OpenFOAM Toolbox, Fourth Open FOAM Workshop CANADA 2009.
110. **LYON, R.E., SAFRONAVA, N., CAHILL, P., AND CONOVER, B.,** Flammability of In-Service Thermal Acoustic Insulation Blankets, FAA report DOT/FAA/AR-TN09/43, February 2010.
111. **CANCELLIERI, D., INNOCENTI, E., CANCELLIERI, V.,** WinGpyro , Outil de simulation dédié à l'étude de la dégradation thermique de combustibles, GDR MARSEILLE 2011.
112. **STOLIAROV, S., CROWLEY, S., LYON, R.,** Thermo-Kinetic Model of Burning for Polymeric Materials, *Combustion and Flame*, 157 (2010) 2024–2034.