



HAL
open science

Etude de l'émission et des propriétés de combustion des composés organiques volatils potentiellement impliqués dans les feux de forêts accélérés

Léo Courty

► **To cite this version:**

Léo Courty. Etude de l'émission et des propriétés de combustion des composés organiques volatils potentiellement impliqués dans les feux de forêts accélérés. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2012. Français. NNT : 2012ESMA0014 . tel-00766040

HAL Id: tel-00766040

<https://theses.hal.science/tel-00766040>

Submitted on 17 Dec 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.



THESE

Pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET
D'AEROTECHNIQUE
(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique
Secteur de Recherche : Energétique, Thermique, Combustion

Présentée par :

Léo COURTY

Etude de l'émission et des propriétés de combustion des composés organiques volatils potentiellement impliqués dans les feux de forêts accélérés

Directeur de thèse : Jean-Pierre GARO

Co-encadrant : Khaled CHETEHOUNA

Soutenue publiquement le 29 octobre 2012

JURY

Christine MOUNAÏM-ROUSSELLE	Professeur, PRISME, Orléans	Présidente
Alexis COPPALLE	Professeur, CORIA, Rouen	Rapporteur
Carlos FERNANDEZ-PELLO	Professeur, Université de Californie	Rapporteur
Laurent LEMEE	Ingénieur de Recherche, IC2MP, Poitiers	Examineur
Jean-Paul MONET	Lieutenant-Colonel, SDIS 13, Marseille	Examineur
Khaled CHETEHOUNA	Maître de Conférences, PRISME, Bourges	Examineur
Jean-Pierre GARO	Professeur, Institut P', Poitiers	Examineur

Remerciements

Mes remerciements vont dans un premier temps aux membres du Jury. Merci à Alexis Coppalle, Professeur, pour son expertise et ses conseils avisés et à Carlos Fernandez-Pello, Professeur, pour ses remarques pertinentes et pour avoir fait le déplacement depuis la Californie. Un grand merci également au Lieutenant-Colonel Jean-Paul Monet pour ses propositions de corrections et d'amélioration de mon travail et pour ses conseils que seul un opérationnel pouvait m'apporter.

Je tiens à remercier sincèrement Christine Mounaïm-Rousselle, Professeur, pour avoir présidé le Jury mais aussi et surtout pour m'avoir accueilli quelques semaines dans son équipe à Orléans pour réaliser des expériences sur les vitesses de flamme qui donneront finalement lieu à un Chapitre de cette Thèse. Merci également à Fabrice Foucher, Maître de Conférences, pour son aide lors des expériences. L'étude expérimentale des vitesses de flamme n'aurait pu être menée sans l'aide de Fabien Halter, Maître de Conférences, véritable maître de la bombe sphérique, à qui j'adresse ici ma profonde reconnaissance.

Un immense merci à Laurent Lemée, Ingénieur de Recherche, virtuose de la pyrolyse flash et de la spectrométrie de masse, pour m'avoir accueilli dans son équipe pour la réalisation des essais visant à caractériser les émissions de COV.

Il est maintenant temps d'adresser mes sincères remerciements à Jean-Pierre Garo, Professeur et directeur de ma Thèse, pour ses judicieux conseils aussi bien dans le cadre de nos activités de recherche que d'enseignement. Merci également de m'avoir fait confiance et de m'avoir permis de pouvoir présenter mes travaux dans de nombreuses conférences tout autour du monde.

J'exprime également mon immense gratitude à Khaled Chetehouna, Maître de Conférences, co-directeur et orchestrateur de ma Thèse, sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour. Merci pour ta disponibilité, tes conseils, tes avis, merci aussi pour les discussions à rallonge tard dans la nuit.

Je tiens également à sincèrement remercier Véronique Bertin, Ingénieur d'Etude, pour son aide lors des différents essais réalisés au CEAT tout au long de ce travail.

Merci Véro. Merci également à Daniel Falaise, Ingénieur d'Etude (aujourd'hui retraité), pour ses prouesses techniques. Je tiens également à remercier Laurence Bonneau, Maître de Conférences, pour son aide lors de l'identification des COV.

Ce travail s'étant déroulé en collaboration entre l'Insitut P' à Poitiers et le Laboratoire PRISME à Bourges, je tiens à remercier Marc Bellenoue, Professeur et responsable de la thématique Combustion du Département Fluide, Thermique Combustion de l'Institut P' pour avoir permis que mon travail se déroule dans de bonnes conditions. Je tiens également à remercier Joël Allain, Directeur de l'ENSI de Bourges, pour m'avoir accueilli dans ses locaux. J'en profite pour remercier Jocelyne Bardeau, Françoise Astier et Marie-Cannelle Cossin pour leurs précieuses aides afin que mes nombreux déplacements se passent au mieux.

Je tiens également à remercier tous les doctorants ou post-doctorants que j'ai pu côtoyer durant ces trois ans, aussi bien à Poitiers qu'à Bourges. Merci en particulier à Duong, Bastien, Jérôme, Hélène, Justin, Quang, Benjamin et Steve. Merci à Talal pour ses nombreux conseils.

Merci à Bruno (Mokou) pour ses relectures et surtout bon courage. Merci aussi à Vincent (Laocheu) pour avoir fait le déplacement.

Je souhaite enfin remercier Félix (Renken) et mes parents pour leur soutien et leurs encouragements. Merci à Mengya pour son accompagnement et sa présence indispensable durant ces trois ans, merci de m'avoir supporté, sans toi rien n'aurait été possible.

Table des matières

Résumés	- 8 -
Liste des Figures	- 22 -
Liste des Tableaux.....	- 29 -
Nomenclature	- 32 -
Introduction générale	- 36 -
Chapitre I. Différentes hypothèses d'explication des feux de forêts accélérés ..	- 49 -
<i>I.1. Quatre phénomènes appelés feux extrêmes</i>	- 49 -
I.1.1. Les feux de forêts accélérés	- 49 -
I.1.2. Les feux de cimes	- 50 -
I.1.3. Les sautes de feu	- 52 -
I.1.4. Les feux couvants	- 54 -
<i>I.2. Les feux de forêts accélérés</i>	- 55 -
I.2.1. Présentation du phénomène	- 55 -
I.2.2. Les approches convectives d'explication	- 62 -
I.2.3. Les approches liées à divers facteurs	- 69 -
I.2.4. Les approches thermochimiques d'explication.....	- 71 -
Chapitre II. Emissions de composés organiques volatils par différents végétaux....	- 81 -
<i>II.1. Les différentes espèces végétales étudiées</i>	- 82 -
II.1.1. <i>Thymus vulgaris</i>	- 82 -
II.1.2. <i>Lavandula stœchas</i>	- 83 -
II.1.3. <i>Rosmarinus officinalis</i>	- 84 -
II.1.4. <i>Cistus albidus</i>	- 85 -
II.1.5. <i>Pinus pinea</i>	- 86 -
<i>II.2. Le dispositif expérimental d'émission : matériel et méthode</i>	- 87 -
II.2.1. Présentation du dispositif	- 87 -
II.2.2. Procédure expérimentale	- 90 -
II.2.3. Choix des différents paramètres	- 93 -
<i>II.3. Emissions en fonction de la température</i>	- 96 -
II.3.1. <i>Thymus vulgaris</i>	- 96 -
II.3.2. <i>Lavandula stœchas</i>	- 101 -

II.3.3. <i>Rosmarinus officinalis</i>	105 -
II.3.5. <i>Pinus pinea</i>	113 -
II.3.6. Comparaison entre les cinq espèces végétales étudiées	117 -
II.4. <i>Conclusion</i>	125 -
Chapitre III. Propriétés de combustion des composés organiques volatils majoritaires.....	129 -
III.1. <i>Détermination expérimentale des propriétés de combustion : matériel et méthode</i>	130 -
III.1.1. Choix de la technique expérimentale	130 -
III.1.2. Descriptions du dispositif et du protocole expérimental..	132 -
III.2. <i>Modèle de flamme sphérique et méthodologie d'extraction des caractéristiques de combustion</i>	136 -
III.3. <i>Rayons de flamme et vitesses de flamme étirée</i>	144 -
III.3.1. Evolution des rayons de flamme	144 -
III.3.2. Evolution des vitesses de flamme étirée en fonction du rayon de flamme	152 -
III.3.3. Vitesses de flamme étirée et modèle non-linéaire.....	156 -
III.4. <i>Vitesses fondamentales de flamme</i>	163 -
III.4.1. Le code PREMIX	164 -
III.4.2. Résultats et discussions pour l' α -pinène.....	166 -
III.4.3. Résultats et discussions pour le limonène	171 -
III.4.4. Résultats et discussions pour le <i>p</i> -cymène	174 -
III.5. <i>Longueurs de Markstein</i>	180 -
III.5.1. Résultats et discussions pour l' α -pinène.....	181 -
III.5.2. Résultats et discussions pour le limonène	182 -
III.5.3. Résultats et discussions pour le <i>p</i> -cymène	183 -
III.5.4. Comparaison entre les trois COV	183 -
III.6. <i>Epaisseurs de flamme</i>	185 -
III.6.1. Résultats et discussions pour l' α -pinène.....	186 -
III.6.2. Résultats et discussions pour le limonène	187 -
III.6.3. Résultats et discussions pour le <i>p</i> -cymène	188 -
III.6.4. Comparaison entre les trois COV	189 -
III.7. <i>Conclusion</i>	190 -

Chapitre IV. Ouverture : vers une validation de l'hypothèse thermochimique d'explication des feux de forêts accélérés.....	194 -
IV.1. Sens de diffusion et inflammation des composés organiques volatils... ..	195 -
IV.1.1. Sens de diffusion des composés organiques volatils	195 -
IV.1.2. Mise en évidence de l'inflammation.....	200 -
IV.2. Quantification des émissions à l'échelle réelle et limites d'inflammabilité	202 -
IV.3. Comparaison des vitesses obtenues avec celles de trois accidents réels.	209 -
IV.3.1. Description des trois accidents.....	210 -
IV.3.2. Comparaison des vitesses non-étirées avec les vitesses de propagation.....	211 -
Conclusions et perspectives	218 -
<i>Annexes</i>	223 -
Annexe A.1. Spectres de masses des principaux composés organiques volatils obtenus	224 -
Annexe A.2. Détermination expérimentale de la teneur en eau des végétaux.....	228 -
Annexe A.3. Détails de calcul du modèle non-linéaire	230 -
Annexe A.4. Vitesses non-étirées et facteurs d'expansion des mélanges COV/air.....	239 -
Annexe A.5. Conductivités thermiques et capacités thermiques massiques à pression constante des mélanges COV/air.....	243 -
Annexe A.6. Publications et communications scientifiques.....	247 -
Références bibliographiques	251 -

Résumés

Afin de donner une dimension internationale à ce travail, le résumé est donné en français et dans plusieurs langues parmi les plus importantes dans le monde et dans les pays où les résultats de ces travaux peuvent être utiles : anglais, chinois (mandarin), arabe, turc, portugais et espagnol.

Résumé

Etude de l'émission et des propriétés de combustion des composés organiques volatils potentiellement impliqués dans les feux de forêts accélérés

La plupart des espèces végétales impliquées dans les feux de forêts produisent et émettent des composés organiques volatils (COV). Ces gaz ont des limites inférieures d'inflammabilité de l'ordre de 1 % volumique dans l'air et sont donc fortement inflammables. Les modèles physiques de propagation des feux n'intègrent pas jusqu'à présent la combustion de ces composés et l'objectif de cette étude est de fournir des données expérimentales et numériques afin d'améliorer ces modèles pour mieux prévoir et contrôler les incendies. Cinq espèces végétales représentatives de régions régulièrement ravagées par des feux ont été choisies et leurs émissions analysées en fonction de la température : *Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis*, *Lavandula stœchas*, *Cistus albidus* et *Pinus pinea*. Les expériences sont réalisées à l'aide d'un appareil de pyrolyse flash entre 343 et 453 K. Les caractéristiques de combustion de trois composés majoritaires émis sont ensuite données. Les vitesses fondamentales de flamme, longueurs de Markstein et épaisseurs de flamme de mélanges α -pinène/air, limonène/air et *p*-cymène/air sont déterminées ici pour la première fois en fonction de la richesse (0,7 à 1,4) et de la température (353 à 453 K) à l'aide de la technique des flammes à expansion sphérique. Une méthodologie non-linéaire d'extraction des propriétés de combustion est adoptée et les résultats sont comparés à ceux de molécules proches disponibles dans la littérature et aux résultats numériques obtenus avec le code PREMIX de la bibliothèque CHEMKIN. Différentes études ont montré que les feux de forêts peuvent se comporter de manière surprenante, changeant soudainement d'un comportement modéré caractérisé par une vitesse de propagation relativement basse à une propagation explosive, caractérisée par une vitesse et une énergie libérée beaucoup plus importantes. Ce phénomène se produit dans des conditions de topographie spécifique -généralement dans des canyons- et est connu sous le nom de feux de forêts accélérés. Une approche d'explication thermochimique, basée sur l'inflammation d'un prémélange COV/air accumulé au bas d'un canyon, a été proposée. Les données

présentées dans ce travail permettent aussi d'étudier la validité de cette hypothèse. D'autres études expérimentales, mettant en évidence le sens de diffusion des COV ainsi que leur inflammation, sont menées conjointement à des études théoriques sur les limites d'inflammabilité de mélanges gazeux pour étudier en détail cette approche. Les vitesses de flamme des COV sont aussi comparées à celles d'accidents réels.

Abstract

Study on the emission and combustion characteristics of volatile organic compounds potentially involved in accelerating forest fires

Most of the vegetal species involved in forest fires produce and emit volatile organic compounds (VOCs). These gases have very low values of lower flammability limits, around 1 % in air, and are therefore very flammable. Physical forest fire propagation models do not take into account the combustion of these compounds and the objective of this study is to provide experimental and numerical data in order to better foresee and control fires. Five vegetal species often involved in forest fires are chosen: *Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis*, *Lavandula stoechas*, *Cistus albidus* and *Pinus pinea*. Their emissions are investigated using a flash pyrolysis apparatus for different temperatures between 343 and 453 K. Combustion characteristics of three emitted major compounds are also given. Laminar burning speeds, Markstein lengths and flame thicknesses of α -pinene/air, limonene/air and *p*-cymene/air mixtures are determined for the first time. Experiments are performed for different equivalence ratios (between 0.7 and 1.4) and temperatures (from 353 to 453 K) using the spherical expanding flame technique. A nonlinear extraction methodology of combustion properties is adopted and the obtained results are compared to those of approaching molecules available in the literature and to numerical results obtained with the PREMIX code of the CHEMKIN package. Several studies have shown that forest fires can behave in a surprising way, changing suddenly from a moderate behavior, characterized by relatively low rate of spread and released energy, to an explosive propagation characterized by much higher rate of spread and released energy. This phenomenon happens in terrain specific configurations, generally in canyons, and is called accelerating forest fire. A thermochemical explanation, based on the ignition of a premixed VOCs/air mixture accumulated in a canyon, has been proposed. The different experimental data presented in this work can also be useful to study the validity of this approach. Other experimental studies are performed to study the diffusion direction of VOCs as well as their flammability characteristics. A theoretical study on VOCs and VOCs mixtures

lower flammability limits is also carried out and the VOCs flame speeds are compared to rates of spread of real accidents.

摘要

挥发性有机化合物的排放及其燃烧性能对改变森林火灾速度的研究

森林火灾发生过程中，大多数燃烧植物都会产生、排放挥发性有机化合物 (VOC)。这些气体只有在空气中浓度低于1%时才不可燃，所以极易燃烧。基于物理的火灾蔓延模型到目前为止并未考虑这些化合物的燃烧。本研究通过实验获取数据，对火灾蔓延模型进行改善，达到更准确地预测和控制火灾的目的。本研究选择了五种在频繁火灾地区常见的代表性植物种类，根据它们的排放温度做进一步的分析。这五种植物是：银斑百里香、迷迭香、薰衣草、白毛岩蔷薇和意大利松。本研究借助一台343 K到453 K 的闪光高温分解机器，对三种主要的排放成分和它们的燃烧特性进行了测定与分析。并在火焰球形扩张理论技术的指导下，本研究首次以当量比(0.7到1.4)和温度(353 K到453 K)为指标对 α -pinene/空气混合物、limonene/空气混合物以及*p*-cymene/空气混合物的层流火焰速度、Markstein长度和火焰()厚度进行了测量。研究中还应用了一种基于燃烧特性的非线性压缩方法，并将得出的结果与类似分子学、PREMIX数值进行了比较。不同的文献资料表明了森林火灾的表现常常令人惊讶，常常由低速的温和燃烧现象发展到快速、能量大量释放的爆炸性的传播。这种现象通常发生在峡谷地区，被称为火爆。本文基于峡谷预混的挥发性有机化合物(VOC)和空气二者的着火反应，提出了一种用热化学方法来解释森林火灾中产生的这种特殊火行为现象。此研究中得出的实验数据，也有利于证明这一假设。通过结合关于可燃性气体混合燃烧限制的理论，也对挥发性有机化合物(VOC)的扩散方向和燃烧反应进行了更详细的实验研究与分析。同时，还对挥发性有机化合物(VOC)的火焰速度与相应的火灾事例进行了比较。

دراسة حول انبعاث المركبات العضوية الطيارة وخصائص احتراق تلك المشاركة بقوة في الحرائق المتسارعة للغابات

معظم الأصناف النباتية المشاركة في حرائق الغابات تنبعث منها مركبات عضوية طيارة (COVs). وتقدر الحدود الدنيا لقابلية اشتعال هذه الغازات بحوالي 1٪ من حيث الحجم في الهواء، وبالتالي فهي شديدة الاشتعال. النماذج الفيزيائية لانتشار النار لا تشمل - حتى الآن - على احتراق هذه المركبات، ولذلك الهدف من هذه الدراسة هو توفير البيانات التجريبية والكمية بغية تحسين هذه النماذج للتنبؤ بشكل أفضل بالحرائق و مراقبتها و السيطرة عليها. وقد تم اختيار خمسة أصناف نباتية ممثلة لمناطق عصفت بها الحرائق من قبل بانتظام وتحليل انبعاثاتها بدلالة درجة الحرارة، و هذه الأصناف هي : الزعتر، إكليل الجبل، زهرة الخزامى، القريضة المبيضة، و الصنوبر الثمري.

وأجريت التجارب باستخدام كاميرا للتسجيل اللحظي للانحلال الحراري بين درجة حرارة 343 و 453 كلوين. وتم التعرف على خصائص احتراق ثلاثة مركبات عضوية رئيسية منبعثة. كما تم - في هذا العمل - ولأول مرة تحديد سرعات اللهب الأساسية، وأطوال Markstein وسمك لهب الخليط ألفا- pinène/الهواء، limonène/الهواء و p-cymène/الهواء بوصفها دالة من حيث الوفرة (0,7 إلى 1,4) ودرجة الحرارة (353 حتى 453 كلوين) باستخدام تقنية تمدد اللهب الكروية. واعتمدت منهجية غير خطية لاستخلاص خصائص الاحتراق وتمت مقارنة النتائج مع المعارف المتاحة عن الجزيئات المماثلة الموجودة في المنشورات العلمية وتلك النتائج الرقمية التي تم الحصول عليها عن طريق البرنامج المعلوماتي بريمكس PREMIX في الخزانة المكتبية لـ CHEMKIN. هناك مجموعة من الدراسات أبانت على أن حرائق الغابات قد تتصرف بطريقة فجائية غريبة ومدهشة، حيث يتغير فجأة سلوكها من حريق معتدل يتسم بسرعة انتشار بطيئة نسبيا إلى حريق ينتشر بشكل انفجاري، تميزه سرعة كبيرة وطاقة متحررة هائلة. هاته الظاهرة تنتج في ظروف تضاريس محددة - عموما في الأخاديد - وتعرف تحت إسم "حرائق الغابات المعجل". في هذه الأطروحة اقترحنا مقارنة تفسيرية للسلوك الـ "كيمياء حراري" تستند إلى اشتعال خليط من المركبات العضوية الطيارة و الهواء متراكم في أسفل أخدود. البيانات الواردة في هذه المساهمة العلمية سمحت أيضا بدراسة صحة ومصداقية هذا الافتراض. كما بينت بوضوح دراسات تجريبية أخرى منحنى انتشار المركبات العضوية المتطايرة، و أيضا التهابها، قد أجريت جنبا إلى جنب مع

دراسات نظرية سلطت الضوء حول نطاق قابلية الإشتعال لخلائط غازية ضمن الدراسة التفصيلية لهذه المقاربة. وتمت أيضا مقارنة سرعات اللّهب للمركبات العضوية الطيارة مع حوادث حرائق حقيقية.

Öz

İvmelenen orman yangınlarında potansiyel olarak yeralan uçucu organik bileşiklerin yanma ve emisyon özellikleri üzerine çalışma

Orman yangınlarında yeralan bitki türlerinin çoğu uçucu organik bileşikler (UOB) üretmekte ve yaymaktadır. Bu gazların alt tutuşma limitleri son derece düşüktür (havada % 1 dolayında) ve bu nedenle de son derece yanıcıdır. Orman yangını yayılmalarının fiziksel modelleri şimdiye dek bu bileşiklerin yanma tepkimelerini içine almamaktadır ve bu çalışmanın hedefi yangınları daha iyi öngörebilmek ve kontrol edebilmek için deneysel ve sayısal veri üretmektir. Sıklıkla yangına maruz kalan bölgeleri temsilen beş bitki türü seçilmiş ve bunların sıcaklığa bağlı emisyon özellikleri incelenmiştir: *Thymus vulgaris* (bayağı kekik), *Rosmarinus officinalis* (biberiye), *Lavandula stoechas* (karabaş otu), *Cistus albidus* (laden) ve *Pinus pinea* (fistık çamı). Deneyler bir flash pyrolysis aparatı yardımı ile 343-453 K aralığında gerçekleştirilmiştir. Ardından, yayılan üç ana bileşiğin yanma özellikleri verilmiştir. Laminar yanma hızları, Markstein uzunlukları ile α -pinene/hava, limonene/hava ve *p*-cymene/hava karışımlarının yanma kalınlıkları, küresel yayılan alev yöntemi ile farklı denklik oranlarının (0.7-1.4) ve sıcaklıkların (343-453 K) fonksiyonu olarak ilk kez belirlenmiştir. Doğrusal olmayan çıkarım yöntemi benimsenerek, yanma özellikleri için elde edilen sonuçlar literatürdeki mevcut benzer moleküller ve CHEMKIN paketindeki PREMIX codu ile elde edilen sayısal sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Çeşitli çalışmalar göstermiştir ki orman yangınları beklenmedik şekilde davranabilmekte, sıradan bir davranış olarak tanımlanan görece düşük yayılma oranlı ve az enerji salan durumdan ani değişebilmekte ve patlayıcı yayılma olarak tanımlanan çok yüksek yayılma oranlı ve yüksek enerji salan duruma geçebilmektedir. Araziye özgü biçimlerde, genellikle derin vadilerde olan bu olay ivmelenen orman yangını olarak adlandırılmaktadır. Derin vadilerin tabanında kümeleşen UOB/hava karışımlarının tutuşmalarına termokimyasal açıklama önerilmiştir. Bu çalışmada sunulan veriler bu yaklaşımların geçerliliğini çalışmak için de yararlıdır. Uçucu organik bileşiklerin (UOB) difüzyon yönünü ve alevlenme özelliklerini çalışmak için de ayrı deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu bileşiklerin ve

karışımlarının düşük alevlenme limitleri de kuramsal olarak çalışılmış ve bunların alev hızları gerçek olaylardaki yayılma oranlarıyla karşılaştırılmıştır.

Resumo

Estudo da emissão e características da combustão de compostos orgânicos voláteis potencialmente envolvidos no efeito de chaminé

A maioria das espécies vegetais envolvidas em incêndios florestais produz e emite compostos orgânicos voláteis (COVs). Estes gases possuem um limite inferior de inflamabilidade muito baixo, cerca de 1% ao ar, e são por isso facilmente inflamáveis. Os modelos físicos de propagação de incêndios florestais atuais não englobam a combustão destes compostos e o objetivo deste estudo é fornecer dados experimentais e numéricos para melhorar esses modelos e assim melhor prever e controlar os incêndios. Foram escolhidas cinco espécies vegetais representativas de regiões frequentemente devastadas por incêndios florestais e as suas emissões foram analisadas em função da temperatura: *Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis*, *Lavandula stæchas*, *Cistus albidus* e *Pinus pinea*. As emissões foram investigadas com a ajuda de um dispositivo de pirólise de flash para diferentes temperaturas entre 343 e 453K. As características de combustão dos três principais compostos emitidos são também fornecidas. As velocidades laminares de queima, os comprimentos de Markstein e as espessuras de chama de misturas de α -pineno/ar, limoneno/ar e p-cimeno/ar são definidas aqui pela primeira vez, em função da riqueza (entre 0,7 e 1,4) e da temperatura (de 353 a 453K) usando a técnica de expansão de chama esférica. Foi adoptada uma metodologia de extração não-linear das propriedades de combustão e os resultados obtidos foram comparados com os das moléculas mais próximas disponíveis na literatura, sendo aos resultados numéricos obtidos por meio do código PREMIX e da biblioteca CHEMKIN. Diversos estudos têm mostrado que os incêndios florestais podem comportar-se de forma surpreendente, mudando repentinamente de um desenvolvimento moderado, caracterizado por uma taxa de propagação relativamente baixa, para uma propagação explosiva, caracterizada por uma taxa de propagação e energia liberada muito maiores. Este fenómeno ocorre em condições topográficas específicas, geralmente em vales mais apertados (vales em garganta) ou linhas de água, desencadeando uma aceleração do fogo florestal conhecida por “efeito de chaminé”. Tem sido proposta uma explicação

termoquímica baseada na ignição de uma pré-misturada dos COVs/ar acumulados na parte inferior de um desfiladeiro.

Os dados experimentais apresentados neste trabalho permitem também averiguar a validade dessa hipótese. Para estudar em detalhe esta abordagem foram efectuados ainda outros estudos experimentais, colocando em evidência o sentido de difusão dos COVs e as suas características de inflamabilidade, em conjunto com estudos teóricos sobre os limites inferiores de inflamabilidade das misturas gasosas. Finalmente, as velocidades de chama dos COVs foram comparadas com as taxas de propagação observadas em acidentes reais.

Resumen

Estudio de la emisión y de las propiedades de combustión de los componentes orgánicos volátiles que pueden ser implicados en los incendios forestales acelerados

La mayoría de las especies vegetales sometidas a los incendios de monte producen y emiten componentes orgánicos volátiles (COV). Los límites inferiores de inflamabilidad de estos gases avicinan el 1% en volumen en el aire, siendo estos pues altamente inflamables. Hasta ahora, los modelos físicos de propagación de los incendios no integran la combustión de estos componentes. El objetivo de este trabajo es obtener y facilitar datos experimentales y numéricos que permitan mejorar los modelos y a consecuencia ayuden a la previsión y al control de los incendios.

Cinco especies vegetales representativas de la flora de regiones regularmente siniestradas - *Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis*, *Lavandula stæchas*, *Cistus albidus* y *Pinus pinea* - han sido seleccionadas y sus emisiones analizadas en relación con la temperatura. Las experiencias han sido realizadas con un aparato de pirolisis flash entre 343 y 453 K. Las características de combustión de tres componentes mayoritarios emitidos son dadas. La velocidad fundamental de llamas, los largos de Markstein y espesor de llama de mezclas α -pineno/aire, limoneno/aire et *p*-cimeno/aire son determinados por primera vez en relación con la riqueza (0,7 a 1,4) y la temperatura (353 à 453 K) utilizando la técnica de las llamas con expansión esférica. Un método no linear de extracción de las propiedades de combustión es adoptada. Los resultados son comparados con los de moléculas similares encontradas en la literatura, y con los resultados obtenidos con el código PREMIX de la biblioteca CHEMKIN. Varios estudios han subrayado que los incendios de monte pueden comportarse de manera sorprendente, pasando súbito de un comportamiento moderado, con una velocidad de propagación relativamente baja a un modo explosivo caracterizado por una velocidad y una energía liberada mucho más importantes. Este fenómeno ocurre en condiciones topográficas específicas - generalmente en cañones - y es nombrado incendios de monte acelerados. Una hipótesis termoquímica, que supone la inflamación de una mezcla previa COV/aire acumulada en la parte inferior del cañon ha sido emitida. Los datos de este trabajo permiten también estudiar la validez de tal hipótesis. Otros estudios

experimentales que evidencian el sentido de difusión de los COV, son realizadas en conjunto con estudios teóricos sobre los límites de inflamabilidad de mezclas de gases con el objetivo de estudiar detalladamente este enfoque. Asimismo, las velocidades de llamas de los COV son comparadas a los de accidentes reales.

Liste des Figures

- Figure 1.** Représentation du triangle du feu.
- Figure 2.** Illustration des différents mécanismes de transfert de chaleur.
- Figure 3.** Formule topologique de l'isoprène.
- Figure I.1.** Illustration d'un feu de cimes.
- Figure I.2.** Illustration du phénomène des sautes de feu.
- Figure I.3.** Photographie d'un feu couvant lors d'un brûlage dirigé en août 2011 au Canada.
- Figure I.4.** Photographie de l'accident de Palasca (Corse).
- Figure I.5.** Photographie d'un feu dans les Bouches-du-Rhône le 24 juillet 2004.
- Figure I.6.** L'hypothèse thermochimique d'explication des feux de forêts accélérés.
- Figure II.1.** Photographie d'une plante de *Thymus vulgaris*.
- Figure II.2.** Photographies d'un plant de *Lavandula stœchas* et d'un gros plan sur les fleurs.
- Figure II.3.** Photographies de plants et des aiguilles et fleurs de *Rosmarinus officinalis*.
- Figure II.4.** Photographies de *Cistus albidus* : arbustes utilisés pour les expériences et gros plan sur les feuilles étudiées.
- Figure II.5.** Photographies de *Pinus pinea* : arbustes utilisés pour les expériences et arbre adulte à l'état sauvage.
- Figure II.6.** Illustration du dispositif expérimental d'émission dans un four tubulaire.
- Figure II.7.** Illustrations du dispositif expérimental d'émission Headspace : (a) photographie et (b) schéma explicatif.
- Figure II.8.** Photographie de l'appareil de pyrolyse flash CDS Pyroprobe 5150.
- Figure II.9.** Illustration du dispositif expérimental d'émission retenu : photographie commentée (a) et schéma explicatif (b).

Figure II.10. Emissions relatives de COV par des feuilles de *Thymus vulgaris* chauffées à 453 K pour quatre temps différents d'incubation.

Figure II.11. Emissions relatives de COV par des feuilles de *Thymus vulgaris* chauffées à 453 K pour cinq taux différents de montée en température.

Figure II.12. Emissions relatives de COV par des feuilles de *Thymus vulgaris* pour différentes températures.

Figure II.13. Composition des mélanges de COV émis par des feuilles de *Thymus vulgaris* à différentes températures.

Figure II.14. Profil chromatographique reconstitué des émissions gazeuses de *Lavandula stæchas* à 398 K.

Figure II.15. Emissions relatives de COV par des feuilles de *Lavandula stæchas* pour différentes températures.

Figure II.16. Composition des mélanges de COV émis par des feuilles de *Lavandula stæchas* à différentes températures.

Figure II.17. Emissions relatives de COV par des aiguilles de *Rosmarinus officinalis* à différentes températures.

Figure II.18. Composition des mélanges de COV émis par des aiguilles de *Rosmarinus officinalis* à différentes températures.

Figure II.19. Emissions relatives de COV par des feuilles de *Cistus albidus* à différentes températures.

Figure II.20. Composition des mélanges de COV émis par des feuilles de *Cistus albidus* à différentes températures.

Figure II.21. Emissions relatives de COV par des aiguilles de *Pinus pinea* à différentes températures.

Figure II.22. Composition des mélanges de COV émis par des aiguilles de *Pinus pinea* à différentes températures.

Figure II.23. Répartition par formules brutes des COV émis par chaque espèce végétale à la température d'émissions maximales : (a) *Thymus vulgaris* à 453 K, (b) *Lavandula*

stœchas à 453 K, (c) *Rosmarinus officinalis* à 438 K, (d) *Cistus albidus* à 443 K et (e) *Pinus pinea* à 433 K.

Figure II.24. Emissions (en aire de pics) des COV totaux émis par chaque espèce végétale étudiée en fonction de la température.

Figure III.1. Vue schématique du dispositif expérimental.

Figure III.2. Photographies du dispositif expérimental.

Figure III.3. Evolution temporelle du front de flamme d'un mélange stœchiométrique α -pinène/air ($T = 373\text{ K}$, 10000 images/s).

Figure III.4. Evolution temporelle du front de flamme d'un mélange *p*-cymène/air ($T = 453\text{ K}$, $\Phi = 1$, 10000 images/s).

Figure III.5. Evolution temporelle du front de flamme d'un mélange α -pinène/air ($T = 453\text{ K}$, $\Phi = 1$, 10000 images/s).

Figure III.6. Evolution temporelle du front de flamme d'un mélange limonène/air ($T = 453\text{ K}$, $\Phi = 1$, 10000 images/s).

Figure III.7. Evolution temporelle du rayon de flamme pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges *p*-cymène/air.

Figure III.8. Evolution temporelle du rayon de flamme pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges α -pinène/air.

Figure III.9. Evolution temporelle du rayon de flamme pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges limonène/air.

Figure III.10. Evolution temporelle du rayon de flamme à $T = 453\text{ K}$ et pour différentes richesses de mélanges *p*-cymène/air.

Figure III.11. Evolution temporelle du rayon de flamme à $T = 453\text{ K}$ et pour différentes richesses de mélanges α -pinène/air.

Figure III.12. Evolution temporelle du rayon de flamme à $T = 453\text{ K}$ et pour différentes richesses de mélanges limonène/air.

Figure III.13. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon à $T = 453\text{ K}$ et pour différentes richesses de mélanges *p*-cymène/air.

Figure III.14. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon à $T = 453\text{ K}$ et pour différentes richesses de mélanges α -pinène/air.

Figure III.15. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon à $T = 453\text{ K}$ et pour différentes richesses de mélanges limonène/air.

Figure III.16. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges *p*-cymène/air.

Figure III.17. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges α -pinène/air.

Figure III.18. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges limonène/air.

Figure III.19. Vitesse de flamme étirée en fonction de l'étirement de mélanges *p*-cymène/air pour $T = 453\text{ K}$ et différentes richesses.

Figure III.20. Vitesse de flamme étirée en fonction de l'étirement de mélanges α -pinène/air pour $T = 453\text{ K}$ et différentes richesses. Symboles : résultats expérimentaux. Lignes continues : solutions du modèle non-linéaire.

Figure III.21. Vitesse de flamme étirée en fonction de l'étirement de mélanges limonène/air pour $T = 453\text{ K}$ et différentes richesses.

Figure III.22. Vitesse de flamme étirée de mélanges *p*-cymène/air en fonction de l'étirement pour $\Phi = 1$ et différentes températures.

Figure III.23. Vitesse de flamme étirée de mélanges α -pinène/air en fonction de l'étirement pour $\Phi = 1$ et différentes températures. Symboles : résultats expérimentaux. Lignes continues : solutions du modèle non-linéaire.

Figure III.24. Vitesse de flamme étirée de mélanges limonène/air en fonction de l'étirement pour $\Phi = 1$ et différentes températures.

Figure III.25. Evolution de l'écart relatif entre les méthodes linéaire et non-linéaire en fonction de la richesse pour des mélanges α -pinène/air à la température 453 K.

Figure III.26. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange α -pinène/air. Symboles : résultats expérimentaux, lignes continues : corrélations.

Figure III.27. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : résultats expérimentaux de l' α -pinène à 398 K comparés à ceux du n-décane à 400 K (Kumar et Sung 2007 ainsi que Singh et al. 2010), également comparés aux valeurs simulées du JP-10 et du n-décane à 398 K.

Figure III.28. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : résultats expérimentaux de l' α -pinène à 453 K comparés à ceux du JP-10 (Parsinejad et al. 2006) à 450 K, à ceux du n-décane (Kumar Sung 2007) à 470 K ainsi qu'aux valeurs numériques du JP-10 et du n-décane à 453 K.

Figure III.29. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange limonène/air. Symboles : résultats expérimentaux, lignes continues : corrélations.

Figure III.30. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : résultats expérimentaux du limonène à 398 K comparés à ceux du n-décane à 400 K (Kumar et Sung 2007 ainsi que Singh et al. 2010), également comparés aux valeurs simulées du JP-10 et du n-décane à 398 K.

Figure III.31. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : résultats expérimentaux du limonène à 453 K comparés à ceux du JP-10 (Parsinejad et al. 2006) à 450 K, à ceux du n-décane (Kumar Sung 2007) à 470 K ainsi qu'aux valeurs numériques du JP-10 et du n-décane à 453 K.

Figure III.32. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange *p*-cymène/air. Symboles : résultats expérimentaux, lignes continues : corrélations.

Figure III.33. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : résultats expérimentaux du *p*-cymène à 398 K comparés à ceux de l'iso-octane à 398 K (Marshall et al. 2011), à ceux de l'éthylbenzène à 398 K (Marshall et al. 2011) et à ceux du n-décane à 400 K (Singh et al. 2011).

Figure III.34. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : corrélations issues des résultats expérimentaux du *p*-cymène, de l' α -pinène et du limonène à 450 K comparées aux résultats issus de simulations du n-décane et du JP-10 à 450 K.

Figure III.35. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges α -pinène/air.

Figure III.36. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges limonène/air.

Figure III.37. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges *p*-cymène/air.

Figure III.38. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour des mélanges α -pinène/air, limonène/air et *p*-cymène/air à 398 K comparées à celles du n-décane (Singh et al. 2011) à 400 K et à celles de l'iso-octane (Halter et al. 2010) à 400 K.

Figure III.39. Epaisseurs de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges α -pinène/air.

Figure III.40. Epaisseurs de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges limonène/air.

Figure III.41. Epaisseurs de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges *p*-cymène/air.

Figure III.42. Epaisseurs de flamme en fonction de la richesse pour des mélanges α -pinène/air, limonène/air et *p*-cymène/air à 398 K comparées à celles de mélanges DMF/iso-octane/air à 393 K.

Figure IV.1. Vue schématique du dispositif expérimental permettant de déterminer la direction de diffusion des COV.

Figure IV.2. Inflammation des vapeurs d' α -pinène diffusées dans l'enceinte chauffée.

Figure IV.3. Vue schématique du dispositif permettant de canaliser et de concentrer les gaz pour les enflammer.

Figure IV.4. Inflammation des vapeurs d' α -pinène concentrées dans une boîte métallique.

Figure IV.5. Illustrations du dispositif d'inflammation des COV : (a) vue schématique, (b) photographie.

Figure IV.6. Photographie de l'inflammation des COV émis par des aiguilles de *Rosmarinus officinalis*.

Figure IV.7. Limites inférieures d'inflammabilité des mélanges de COV et de l' α -pinène en fonction de la température calculée avec deux corrélations différentes. Comparaison avec les valeurs expérimentales de l' α -pinène.

Figure IV.8. Vitesses de flamme non-étirées de mélanges α -pinène/air en fonction de la richesse pour différentes températures et vitesses de propagation reportées dans trois accidents réels.

Figure A.1.1. Schéma général d'un spectromètre de masse.

Figure A.1.2. Spectre de masse du thymol.

Figure A.1.3. Spectre de masse du l-fenchone.

Figure A.1.4. Spectre de masse de l' α -pinène.

Figure A.1.5. Spectre de masse du 3-hexen-1-ol.

Figure A.1.6. Spectre de masse du limonène.

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Accidents mortels liés à des feux de forêts accélérés.

Tableau II.1. Masse moyenne utilisée dans les expériences en fonction de l'espèce végétale étudiée.

Tableau II.2. COV émis par *Thymus vulgaris* : nom, temps de rétention, formule brute et famille chimique.

Tableau II.3. COV émis par *Lanvadula stæchas*: nom, temps de rétention, formule brute et famille chimique.

Tableau II.4. COV émis par *Rosmarinus officinalis*: nom, temps de rétention, formule brute et famille chimique.

Tableau II.5. COV émis par *Cistus albidus*: nom, temps de rétention, formule brute et famille chimique.

Tableau II.6. COV émis par *Pinus pinea*: nom, temps de rétention, formule brute et famille chimique.

Tableau II.7. Récapitulatif de tous les COV obtenus avec leurs formules brutes et topologiques.

Tableau III.1. Constantes de la corrélation en loi de puissance donnant la vitesse fondamentale de flamme de l' α -pinène.

Tableau III.2. Constantes de la corrélation en loi de puissance donnant la vitesse fondamentale de flamme du limonène.

Tableau III.3. Constantes de la corrélation en loi de puissance donnant la vitesse fondamentale de flamme de mélanges *p*-cymène/air.

Tableau IV.1. Valeurs des descripteurs moléculaires pour les différents COV.

Tableau IV.2. Limites inférieures d'inflammabilité des différents COV obtenues avec deux corrélations en fonction de la température.

Tableau IV.3. Limites inférieures d'inflammabilité des mélanges de COV obtenues avec deux corrélations en fonction de la température.

Tableau IV.4. Vitesses de propagation de trois accidents réels et valeurs les plus proches des vitesses de prémélange α -pinène/air non-étirées.

Tableau A.2.1. Résultats de la détermination expérimentale de la teneur en eau d'échantillons d'aiguilles de *Rosmarinus officinalis*.

Tableau A.4.1. Vitesses de flamme non-étirées s_b^0 en cm/s de mélanges α -pinène/air pour différentes richesses et températures.

Tableau A.4.2. Facteurs d'expansion σ de mélanges α -pinène/air pour différentes richesses et températures.

Tableau A.4.3. Vitesses de flamme non-étirées s_b^0 en cm/s de mélanges limonène/air pour différentes richesses et températures.

Tableau A.4.4. Facteurs d'expansion σ de mélanges limonène/air pour différentes richesses et températures.

Tableau A.4.5. Vitesses de flamme non-étirées s_b^0 en cm/s de mélanges *p*-cymène/air pour différentes richesses et températures.

Tableau A.4.6. Facteurs d'expansion σ de mélanges *p*-cymène/air pour différentes richesses et températures.

Tableau A.5.1. Conductivités thermiques (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) de mélanges α -pinène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Tableau A.5.2. Capacités thermiques massiques à pression constante (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) de mélanges α -pinène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Tableau A.5.3. Conductivités thermiques (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) de mélanges limonène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Tableau A.5.4. Capacités thermiques massiques à pression constante (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) de mélanges limonène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Tableau A.5.5. Conductivités thermiques (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) de mélanges *p*-cymène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Tableau A.5.6. Capacités thermiques massiques à pression constante (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) de mélanges *p*-cymène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Nomenclature

Les informations données dans cette nomenclature sont valables sauf indication contraire dans le manuscrit.

Caractères latins

\tilde{c}_p	capacité thermique massique à pression constante [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
\tilde{q}	chaleur de réaction par unité de masse [kJ.kg^{-1}]
\tilde{r}	coordonnée radiale
s_b	vitesse de flamme étirée [m.s^{-1}]
s_b^0	vitesse de flamme non-étirée [m.s^{-1}]
s_u^0	vitesse fondamentale de flamme [m.s^{-1}]
$s_u^{0\text{ref}}$	vitesse fondamentale de flamme à un point de référence [m.s^{-1}]
\tilde{t}	temps [s]
\tilde{A}	facteur pré-exponentiel dans la loi d'Arrhénius des constantes de vitesse
\tilde{D}	coefficient de diffusion massique du combustible [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
\tilde{E}	énergie d'activation [kJ.mol^{-1}]
H	pertes radiatives adimensionnelles
H_u	teneur en eau [%]
I	intensité du feu [W.m^{-1}]
L	longueur du front de flamme [m]
L_b	longueur de Markstein [m]
Le	nombre de Lewis
\tilde{R}^0	constante universelle des gaz parfaits [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
$R_f^{\text{exp}}(t)$	rayon de flamme expérimental [m]
$R_f^{\text{th}}(t)$	rayon de flamme théorique [m]
\tilde{T}	température [K]
\tilde{T}_∞	température dans le mélange des gaz frais [K]

\tilde{T}_{ad}	température adiabatique de flamme [K]
W	masse de combustible brûlé par unité de surface [kg.m^2]
W_{mix}	masse molaire des mélanges COV/air [kg.mol^{-1}]
\tilde{Y}	fraction massique du combustible
\tilde{Y}_∞	fraction massique dans le mélange frais
Ze	nombre de Zel'dovich

Caractères grecs

δ	épaisseur de flamme [m]
κ	étirement de la flamme [s^{-1}]
$\tilde{\lambda}$	conductivité thermique [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
$\tilde{\rho}$	masse volumique [kg.m^{-3}]
σ	facteur d'expansion
$\tilde{\sigma}$	constante de Stéfan-Boltzmann [$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$]
ω	taux de réaction adimensionnel d'une réaction chimique
$\Delta_c H$	l'enthalpie de combustion du combustible considéré [kJ.kg^{-1}]
Φ	richesse du mélange COV/air

Indices

b	dans le mélange des gaz brûlés
p	en régime permanent
u	dans le mélange des gaz frais

Introduction générale

Introduction générale

On désigne généralement par feu de forêt un incendie en milieu ouvert se propageant librement grâce à la combustion de végétaux (combustibles naturels). Représentant chaque année une menace pour les écosystèmes forestiers et pour l'environnement (pollution de l'air, de l'eau et des sols), les feux de forêts peuvent aussi avoir des conséquences dramatiques en causant de nombreuses victimes. Environ 50 000 départs de feux affectant 600 000 hectares de forêts sont à déplorer chaque année autour du Bassin Méditerranéen (source Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement). En France en 2011, ce sont plus de 4 500 hectares de terrain qui ont été parcourus par des feux et l'on a recensé 1774 feux de forêts (Base de données Prométhée sur les incendies de forêts de la région méditerranéenne). Ces feux, d'origine naturelle (foudre) ou humaine (criminelle ou accidentelle) sont de plus en plus fréquents malgré le développement de moyens de lutte de plus en plus puissants et importants. Les feux de forêts mettent en jeu la combustion de matériaux organiques, les combustibles, dans une réaction qui libère une grande quantité d'énergie qui est transférée aux combustibles imbrûlés assurant ainsi la propagation. Le départ d'un feu dépend de l'inflammabilité de la végétation tandis que la propagation d'un feu dépend d'un très grand nombre de paramètres, parmi lesquels on peut citer la taille et la teneur en eau des combustibles, le climat ou encore la topographie du terrain. La combustion est une réaction d'oxydoréduction rapide et exothermique qui requiert trois éléments : le

combustible (les végétaux dans notre cas), le comburant (l'oxygène de l'air pour les feux de forêts) et une énergie d'inflammation (une flamme, un objet incandescent). Ce principe est connu sous le nom de triangle du feu et est illustré sur la Figure 1.

La structure des combustibles influence la combustion (source Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement) : on distingue la macrostructure et la microstructure. La macrostructure est la distribution spatiale horizontale ou verticale des végétaux. On différencie en France quatre strates verticales :

- la litière, généralement peu épaisse en région méditerranéenne,
- la strate herbacée, la plus inflammable en été,
- les ligneux bas, d'une hauteur inférieure à deux mètres,
- les ligneux hauts, d'une hauteur supérieure à deux mètres.

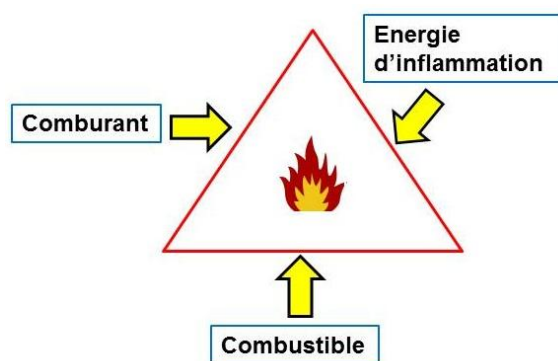


Figure 1. Représentation du triangle du feu.

On utilise le terme canopée pour désigner l'étage supérieur de la forêt, qui est directement touché par le rayonnement solaire. La microstructure correspond quant-à-elle à l'arrangement spatial des feuilles, aiguilles et branches : son influence est grande sur l'intensité du feu. On parle d'intensité du feu pour désigner l'énergie dégagée par unité de temps et de longueur, elle s'exprime en kilowatts par mètre de front de flamme et elle est égale au produit de l'énergie de combustion disponible par la vitesse de

propagation du feu. Cette grandeur est aussi parfois appelée puissance du front de feu (Lampin-Cabaret et al. 2003). On calcule cette intensité I (W/m) grâce à la formule de Byram (1959) :

$$I = \Delta_c H \cdot R \cdot W \quad (1)$$

où $\Delta_c H$ (kJ/kg) est l'enthalpie de combustion du combustible considéré, les calculs étant généralement faits avec une moyenne de 18 700 kJ/kg pour les végétaux, R (m/s) est la vitesse de propagation du front de flamme et W (kg/m²) est la masse de combustible brûlé par unité de surface. Byram (1959) a aussi proposé une relation empirique liant la longueur du front de flamme L (m) et l'intensité d'un feu (ici en kW/m) :

$$L = 0,0775 I^{0,46} \quad (2)$$

Un grand nombre d'auteurs ont par la suite proposé diverses corrélations sur le même modèle que celle de Byram : Newman (1974), Thomas (1963), Nelson et Adkins (1986) et Weise et Biging (1996). La plus récente est celle proposée par Barboni et al. (2012) :

$$L = 0,062 I^{0,5336} \quad (3)$$

En France et au Canada, on classe les feux en trois catégories en fonction de leurs intensités :

- ✓ les feux contrôlables avec des seules forces au sol pour des intensités inférieures à 2 000 kW/m,
- ✓ les feux dont le contrôle nécessite l'emploi de forces aériennes pour des intensités comprises entre 2 000 et 4 000 kW/m,

- ✓ et les feux pour lesquels une attaque frontale est impossible et pour lesquels une attaque indirecte sur les flancs est nécessaire pour des intensités supérieures à 4 000 kW/m.

D'autres paramètres permettent de caractériser les feux, tels la charge en combustible, l'énergie dégagée, le front de flamme ou la vitesse de propagation. La charge en combustible est la quantité totale de matériaux combustibles au-dessus du sol, elle est généralement exprimée en grammes de matière organique par mètre carré et seule une fraction de cette charge est consommée lors d'un feu. L'énergie dégagée s'exprime en kJ/m^2 et le front de flamme constitue la partie d'un feu où une combustion produisant des flammes continues a lieu. La vitesse de propagation est la vitesse de progression du front de flamme, elle est fortement corrélée à la vitesse du vent et s'exprime en m/s ou en km/h.

La propagation du feu se décompose en trois phases : la combustion avec émission de chaleur, la propagation de cette chaleur par trois mécanismes de transfert thermique et l'absorption de cette chaleur par les plantes se situant à proximité du front de flamme, ce qui va entraîner leur inflammation. Les transferts de chaleur sont des processus d'échange d'énergie entre deux points de l'espace qui se produisent lorsqu'il existe une différence de température entre ces deux points. Ils sont au nombre de trois : la conduction, la convection et le rayonnement. Ces différents mécanismes de transfert thermique sont illustrés sur la Figure 2.

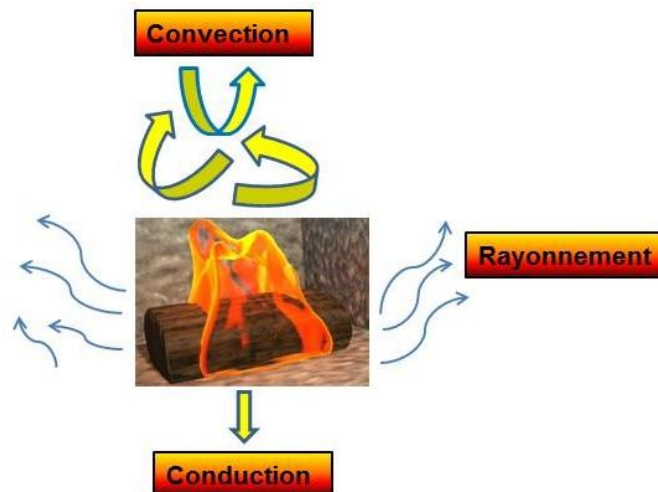


Figure 2. Illustration des différents mécanismes de transfert de chaleur.

- La chaleur est transmise par conduction grâce à l'activité moléculaire et par contact direct entre solides ou fluides. Ce type de transfert thermique est généralement négligeable car il ne représente que 5 % des transferts de chaleur, sauf pour les feux se propageant au sol où il est prépondérant.
- La convection est un phénomène plus important dans les feux de forêts, la chaleur est transportée par les mouvements macroscopiques des fluides (des gaz dans notre cas). Les gaz chauds produits lors de la combustion se mélangent avec l'air ambiant et l'entraînent car ils sont plus légers. Ces courants de convection ainsi formés permettent de transférer la chaleur aux combustibles situés plus haut dans la strate végétale (vers les cimes).
- Le rayonnement est le mécanisme de transfert de chaleur prépondérant pour les feux de végétation. Tous les corps ayant une température absolue supérieure à 0 K (0 absolu) émettent un rayonnement électromagnétique sous forme d'ondes, l'intensité du rayonnement étant proportionnelle à la puissance quatrième de la température (loi de Stefan-Boltzmann). Le rayonnement lors d'un feu de forêt se situe dans le domaine des ondes infrarouges et provient principalement de la flamme et des braises. Un front de flamme moyen lors d'un feu de forêt, cinq mètres de haut et cinquante mètres de long, entraîne un rayonnement de 6,2 W/cm² à zéro mètre du front, de 1,4 W/cm² à dix mètres et de 0,2 W/cm² à

cinquante mètres. Par comparaison, le rayonnement solaire en été et par temps clair dans le désert du Sahara atteint $0,1 \text{ W/cm}^2$ et le seuil létal pour une exposition de deux minutes est de $0,7 \text{ W/cm}^2$.

Trois principaux types de feu de forêts sont généralement rapportés : les feux de sol, les feux de surface et les feux de cime. Les feux de sols brûlent la matière organique (litière, humus) accumulée sur le sol. Ils ne produisent généralement pas de flamme visible, sont assez rares dans les régions méditerranéennes et ont des vitesses de propagation peu élevées en raison des faibles teneurs en oxygène dans la strate végétale considérée, de l'ordre de quelques mètres en plusieurs semaines. Ils peuvent néanmoins s'avérer dévastateur pour l'écosystème forestier en détruisant les systèmes racinaires souterrains des végétaux. Les feux de surface, ou feux courants, brûlent les strates basses de la végétation (litière, strate herbacée et ligneux bas). Ces sont les feux les plus communs, ils dégagent beaucoup de flamme et de chaleur (Sardoy, 2007) et ont des vitesses de propagation assez élevées. En France, les feux sont considérés comme rapides à partir d'une vitesse de propagation de $0,28 \text{ m/s}$, ou 1 km/h (source Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement). Les feux de cimes avancent de la cime d'un arbre à celle d'un autre, indépendamment ou non d'un feu de surface. Ces feux sont considérés comme des feux extrêmes et seront décrits plus précisément dans le Chapitre I. Ce sont les feux qui se propagent avec la vitesse de propagation la plus élevée. Ces trois types de feu peuvent se combiner ou se produire simultanément (Chetehouna, 2002). L'intensité d'un feu de cimes peut atteindre $150\,000 \text{ kW/m}$ alors que celle d'un feu de surface modéré sera d'environ 100 kW/m (Encyclopédie Canadienne en ligne). La vitesse de propagation peut atteindre 6 km/h (voire 10 km/h dans certains cas, source Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement) mais les incendies dépassant 2 km/h sont rares. Les feux de cimes, de par leur caractère impressionnant, constituent l'image habituelle des feux de forêts alors que les feux de surface sont beaucoup plus courants (Dupuy, 1997).

On s'intéressera dans ce mémoire aux feux survenant sous des climats méditerranéens, c'est-à-dire autour du Bassin Méditerranéen, dans certaines régions du continent américain (côte Ouest des Etats-Unis principalement) mais aussi dans

certaines régions d'Asie Centrale et du Sud de l'Australie. On estime que la surface totale de territoire où règne un climat de type méditerranéen s'élève à 2,75 millions de km² (Rambal, 2001). Le climat méditerranéen est très particulier, il se caractérise par des saisons estivales chaudes et sèches et un caractère globalement sec. Une certaine variabilité peut néanmoins être observée selon les pays, la sécheresse étant plus ou moins intense. Le vent est également un facteur déterminant ; en France il s'agit du Mistral ou de la Tramontane. En Israël, au Liban et en Syrie souffle le Khamsin, un vent chaud et sec ; sur la côte Nord-africaine c'est le Sirocco, originaire du Sahara. On peut trouver des disparités de climat à l'intérieur même d'un pays en raison de la topographie, de la distance à la mer, de l'altitude ou de l'exposition au vent (source Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement). Les conditions climatiques sont des facteurs déterminants de l'apparition de feux de forêt : des températures élevées, l'absence de précipitation et un vent fort et régulier sont de très importants facteurs de risque.

Même si l'occurrence des feux est normale (et même nécessaire épisodiquement) en forêts, ils produisent généralement des dégâts écologiques assez importants. Ils tuent en effet de nombreux animaux (principalement ceux qui ne volent pas) et s'ils sont trop violents ou fréquents ils peuvent affecter durablement la capacité de résilience écologique de l'écosystème. La résilience écologique est la capacité d'un écosystème à retrouver un fonctionnement et un développement normal après avoir subi une grave perturbation. Les gaz émis par la combustion peuvent réagir avec les rayons ultraviolets émis par le soleil et créer une pollution photochimique. Les fumées contiennent des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des goudrons qui contribuent à la pollution de l'air. De grandes quantités de dioxyde de carbone, puissant gaz à effet de serre, sont émises et participent ainsi au réchauffement climatique.

D'autres gaz à effet de serre sont émis par les plantes, comme ce sera vu dans les Chapitres I et II, les composés organiques volatils (COV). Ces gaz regroupent plusieurs milliers de composés aux caractéristiques pouvant être très variables. On peut les définir comme des composés organiques (possédant au moins un atome de carbone lié à au moins un atome d'hydrogène) ayant une pression de vapeur au moins égale à 0,01 kPa à

293,15 K. Ils peuvent être d'origine anthropique (imbrûlés de combustion, raffinage du pétrole) ou naturelles (émissions par les végétaux principalement). On distingue généralement le méthane (CH₄) et les autres COV, parfois appelés composés organiques volatils non-méthaniques (Olivier, 2010). Ces gaz ont des effets sur la santé humaine, nombre d'entre eux étant même cancérigènes. De nombreuses études ont en effet relié la présence de COV à l'apparition de maladies respiratoires dans une population donnée (Rumchev et al. 2004 ; Arif et Shah, 2007 ; Bernstein et al. 2008). Citons aussi la récente contribution de Billionnet et al. (2011) sur les effets combinés de l'exposition à plusieurs COV et les fiches de données de sécurité des différents composés. Ils jouent aussi un rôle important dans les processus de pollution atmosphérique et il est courant qu'en été les quantités émises de COV d'origine naturelle soient plus importantes que celles d'origine anthropique (Simon et al. 2001). L'impact majeur des COV d'origine naturelle sur la chimie de l'atmosphère se situe au niveau de leurs implications dans les processus de formation et de dégradation de l'ozone troposphérique (basse altitude) (Olivier, 2010). L'ozone troposphérique est formé sous l'effet du rayonnement solaire, principalement à partir des dioxydes d'azote (NO₂) émis par les échappements automobiles et l'industrie, et qui produisent du monoxyde d'azote et un atome d'oxygène (NO₂ → NO + O). Celui-ci réagit avec le dioxygène de l'air pour former de l'ozone (O + O₂ → O₃) et celui-là réagit avec l'azote pour reformer du dioxyde d'azote et du dioxygène : NO + O₃ → NO₂ + O₂. Il pourrait donc y avoir un équilibre entre les oxydes d'azote et l'ozone mais la présence de COV entraîne des réactions avec le monoxyde d'azote qui s'oxyde en NO₂ sans réaction avec l'ozone, empêchant ainsi les réactions de dégradation de l'ozone et contribuant à l'apparition de pics d'ozone.

La plupart des COV auxquels nous nous sommes intéressés dans cette étude font partie de la famille des terpènes, ou de familles dérivées. Les terpènes sont une classe d'hydrocarbures ayant pour formule brute de base des multiples de celle de l'isoprène, i.e. (C₅H₈)_n. Cette molécule de base est illustrée sur la Figure 3. La valeur du nombre entier *n* permet de classer les terpènes :

- si *n* = 2, on parlera de monoterpènes ; ce sont les plus courants. Ils ont pour formule brute C₁₀H₁₆ ou C₁₀H₁₄, ils peuvent aussi bien être

linéaires que contenir des cycles et ils peuvent éventuellement aussi contenir des atomes d'oxygène.

- si $n = 3$, on parlera de sesquiterpènes ; comme les monoterpènes de très nombreuses combinaisons (linéaires ou cycliques) sont possibles et ils ont pour formule brute $C_{15}H_{24}$.
- si $n = 4$, on obtient des molécules $C_{20}H_{32}$ appelées diterpènes.
- pour $n = 5, 6$ ou 8 on parlera respectivement de sesterpènes ($C_{25}H_{40}$), de triterpènes ($C_{30}H_{48}$) et de tétraterpènes ($C_{40}H_{64}$).

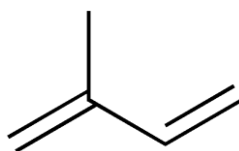


Figure 3. Formule topologique de l'isoprène.

Ces différents COV sont des composés chimiques pouvant créer des mélanges inflammables avec l'air. Au-delà d'une température critique, appelée point éclair, il y a rupture des liaisons chimiques et formation de radicaux libres. Si le mélange est constitué d'une quantité suffisante de COV, de comburant (oxygène de l'air) et si il y a présence d'une source d'énergie (étincelle, flamme), le mélange peut s'enflammer et l'on parle d'inflammation pilotée. S'il n'y a pas de source d'inflammation mais que la température atteint une valeur supérieure à la température d'auto-inflammation le mélange peut aussi s'enflammer, on parlera alors d'auto-inflammation. Le mélange ne peut être inflammable que si les concentrations d'oxygène et de combustibles sont comprises dans un domaine précis, appelé domaine d'inflammabilité (Babrauskas, 2003 ; Lassus, 2009). Le domaine d'inflammabilité est compris entre la Limite Inférieure d'Inflammabilité (LII) et la Limite Supérieure d'Inflammabilité (LSI). La LII est la concentration minimale en combustible nécessaire à l'inflammation, en-dessous il n'y a pas assez de combustible. La LSI est la concentration maximale en combustible pour laquelle il peut y avoir inflammation d'un mélange, au-dessus il n'y a pas assez de

comburant. Plusieurs méthodes existent pour estimer les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité pour des composés purs. Elles peuvent être divisées en différentes catégories : les corrélations empiriques (Catoire et Naudet, 2005 ; Gharagheizi, 2008 ; Gharagheizi, 2009), les corrélations de température critique de flamme (Vidal et al. 2006 ; Zhao et al. 2009), les méthodes structurales de contribution de groupe (High et Danner, 1987) et les méthodes de réseau de neurones (Suzuki et Ishida, 1995). Puisque les corrélations empiriques sont faciles à mettre en œuvre (i.e. la formule brute du composé suffit) et donnent des résultats satisfaisants d'après les auteurs précédents, elles seront choisies pour notre étude. Les dépendances en température des LII de l' α -pinène et de mélanges de COV seront présentées dans le Chapitre IV.

Parmi les feux de forêts, certains sont particulièrement violents et destructeurs, autant sur un aspect écologique que sur un aspect meurtrier pour les soldats du feu. Ils sont appelés feux extrêmes et sont présentés dans le Chapitre I. Parmi ces feux extrêmes, les feux de forêts accélérés sont particulièrement incompris et assez peu étudiés, ce qui fait écrire à Carbonell et al. (2005) que ces accidents sont « des maladies orphelines de la sécurité ». Il existe néanmoins dans la littérature plusieurs hypothèses d'explication de ces feux qui sont présentées dans le Chapitre I. Ce travail de thèse a pour contexte l'étude détaillée de l'hypothèse thermochimique d'explication, qui suppose que ces accidents sont la conséquence de l'inflammation d'un nuage de gaz émis par la végétation chauffée.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante : une étude bibliographique décrivant les comportements extrêmes des feux et les différentes approches explicatives des feux de forêts accélérés est présentée dans le Chapitre I ; nous verrons qu'il est nécessaire d'intégrer la combustion des COV aux modèles de propagation des feux, aussi bien pour affiner ces modèles que pour prévoir une éventuelle accélération du feu. Le Chapitre II est consacré à l'étude expérimentale des émissions en fonction de la température de cinq espèces végétales représentatives de régions régulièrement ravagées par les feux : *Thymus vulgaris*, *Lavandula stæchas*, *Rosmarinus officinalis*, *Cistus albidus* et *Pinus pinea* ; plusieurs composés majoritaires seront ainsi mis en évidence.

Les propriétés de combustion (vitesse fondamentale de flamme, longueur de Markstein et épaisseur de flamme) de trois d'entre eux seront déterminées expérimentalement en fonction de la richesse et de la température dans le Chapitre III en utilisant la technique des flammes à expansion sphérique et une méthodologie d'extraction non-linéaire. Cette méthodologie est comparée à la méthodologie linéaire largement utilisée dans la littérature. Les trois composés majoritaires sont le *p*-cymène, l' α -pinène et le limonène. Les résultats obtenus sont comparés à des valeurs disponibles dans la littérature pour des molécules proches et à des résultats numériques obtenus à l'aide du code PREMIX de la bibliothèque CHEMKIN. Différentes études, à la fois expérimentales et théoriques, sont ensuite menées dans le Chapitre IV afin d'apporter des éléments de vérification à l'hypothèse selon laquelle les COV émis par la végétation chauffée peuvent s'accumuler près du sol et créer un prémélange inflammable avec l'air. La mise en évidence du sens de diffusion des COV, leur inflammation ainsi que la détermination de limites d'inflammabilité de mélanges gazeux sont notamment présentées. Les vitesses de flamme des COV sont aussi comparées à celles d'accidents réels.

Chapitre I

Différentes hypothèses d'explication des feux de forêts accélérés

Chapitre I. Différentes hypothèses d'explication des feux de forêts accélérés

Sous certaines conditions les feux de forêts peuvent se comporter de manière extrême, se propageant avec une vitesse et une énergie dégagée très importantes. Nous pouvons distinguer quatre types de comportements extrêmes des feux : les feux accélérés, les feux de cimes, les sautes de feu et les feux couvants. Cette thèse porte sur les feux de forêts accélérés mais dans un souci de clarté et d'exhaustivité sur le contexte de l'étude, les trois phénomènes sont brièvement présentés au début de ce chapitre. Les nombreuses tentatives d'explication des feux de forêts accélérés sont ensuite décrites et discutées, et l'accent est mis sur l'approche thermochimique qui sera étudiée en détail dans les chapitres suivants.

I.1. Quatre phénomènes appelés feux extrêmes

I.1.1. Les feux de forêts accélérés

Aussi appelés « explosion du feu » dans la littérature américaine et « feu éruptif » dans les articles du Professeur Viegas de l'Université de Coimbra (Portugal), ces feux extrêmes se caractérisent par une accélération brutale de la vitesse de propagation et par une augmentation très importante de l'énergie libérée. Typiquement, la vitesse de propagation du feu passe de quelques centimètres par seconde à quelques

mètres par seconde et l'intensité passe de quelques milliers de kilowatts par mètre à plusieurs dizaines de milliers de kilowatts par mètre. Deux illustrations de ce phénomène sont présentées dans la partie suivante. De nombreux accidents ont été rapportés et sont à déplorer au cours du siècle dernier. De nombreuses explications existent dans la littérature pour ce type de phénomène : elles ont été compilées dans le récent article de Viegas et Simeoni (2011) et seront détaillées dans la prochaine section. Nous verrons aussi que le soi-disant caractère inexplicable de ce phénomène peut être remis en cause.

I.1.2. Les feux de cimes

Les feux de cimes sont des feux de forêt qui se propagent de la cime d'un arbre ou d'un arbrisseau aux cimes voisines. Ils brûlent seulement les ligneux hauts (partie supérieure des arbres) et ont des vitesses de propagation généralement très élevées. Une photographie, mise en ligne par l'Université de Toronto¹, est présentée sur la Figure I.1 pour illustrer ce phénomène. Ces feux sont caractéristiques des forêts de conifères (Sardoy, 2007). Ils peuvent éventuellement être accompagnés d'un feu de surface et sont répartis en deux catégories (Debano et al. 1998) :

-les feux de cimes indépendants ou roulants s'ils se propagent sans dépendre d'un feu de surface,

-les feux de cimes dépendants s'ils ne peuvent se propager que grâce à l'énergie dégagée par un feu de surface.

¹ <http://www.firelab.utoronto.ca/behaviour/>, reproduite avec l'aimable autorisation du Canadian Forest Service.



Figure I.1. Illustration d'un feu de cimes.

Le contrôle des feux de cimes repose principalement sur la force du vent et l'humidité des combustibles (Beighley et Bishop, 1990). En effet, en présence de vent fort et de faibles humidités, ces feux ont des conséquences dramatiques. La structure des forêts ainsi que la charge en combustible sont aussi des paramètres déterminant l'occurrence d'un feu de cimes (Alvarez et al. 2012). La modélisation des feux de cimes apparaît dès lors nécessaire dans un contexte de sécurité incendie mais elle s'avère extrêmement complexe (Pastor et al. 2003) en raison de la lourdeur des équations théoriques ou empiriques qui régissent ces types de feu et du processus de validation des modèles. La modélisation des feux de cimes repose sur deux principales équations : l'analyse des conditions de transition feu de surface/feux de cimes et l'étude du comportement du feu de cimes en lui-même. Les modèles de feux de cimes sont donc classifiés comme modèle d'initiation et modèles de propagation. Pastor et al. (2003) ont recensé six modèles d'initiation, cinq modèles de propagation et cinq modèles d'initiation et propagation, la propagation de cimes à cimes étant peu étudiée. On trouve parmi tous ces modèles à la fois des modèles théoriques, empiriques et semi-empiriques. La principale limitation de ces modèles est qu'ils considèrent que la hauteur de la canopée est distribuée uniformément, ce qui est rarement le cas (Scott et Reinhardt, 2001). Pour surmonter cette limite, Mell et al. (2009) ont développé un modèle de comportement du feu basé sur des considérations physiques avancées et capables d'intégrer la variabilité spatiale des combustibles aussi bien que les interactions feu/combustible et feu/atmosphère. Le code de calcul « Wildland-urban interface Fire Dynamic Simulator » (WFDS) développé par le « National Institute for

Standards and Technology » (NIST) est l'un des codes qui simule l'initiation et la propagation des feux de cimes en prenant en compte la taille, la forme, la composition et la distribution spatiale du combustible (Parsons, 2006). Très récemment, Contreras et al. (2012) ont développé une méthode alternative d'utilisation de codes tels WFDS pour améliorer l'évaluation des effets de l'utilisation de retardant liquide sur les combustibles pour réduire les feux de cimes. Au lieu de simuler avec WFDS une forêt entière, qui est une méthode extrêmement coûteuse en temps de calcul, ces auteurs ont fait tourner le code pour différentes combinaisons de disposition des arbres de manière à représenter de nombreuses distributions spatiales de ces arbres. Des modèles de régression logistique (régression binomiale) ont ensuite été développés pour prédire l'initiation (transition feu de surface/feu de cimes) et la propagation des feux de cimes pour des dispositions données des arbres. Ces prédictions sont ensuite utilisées pour évaluer l'efficacité de l'utilisation de retardant liquide sur les combustibles pour réduire les probabilités d'occurrence de feux de cimes.

I.1.3. Les sautes de feu

Egalement considérées comme des explications pour les feux de forêts accélérés (cf. section suivante), les sautes de feu sont des feux extrêmes où des particules incandescentes donnent naissance à des foyers secondaires. Lors d'une saute de feu, des brandons sont libérés dans le panache de fumée, sont transportés par le vent et atterrissent ensuite en faisant éclore un foyer secondaire (Sardoy et al. 2007). La Figure I.2 illustre ce phénomène grâce à une image disponible sur le site de l'US Department of Agriculture².

² <http://www.fs.fed.us/adaptivemanagement/projects/mastication/PrescribedFire.shtml>



Figure I.2. Illustration du phénomène des sautes de feu.

Reproduite avec l'aimable autorisation de Scott Williams - USDA Forest Service - Adaptive Management Services Enterprise Team

En 1998, un programme européen (SALTUS) est lancé en collaboration entre dix équipes françaises, espagnoles, portugaises, italiennes et grecques pour comprendre et modéliser les mécanismes mis en jeu lors des sautes de feu. Il s'est avéré que plus de la moitié des incendies étudiés présentait des sautes de feu et que dans un tiers des cas la saute était supérieure à cent mètres, ce qui correspond à une saute longue (Sardoy, 2007). Comme pour tous les feux extrêmes, les facteurs qui entraînent les sautes de feux sont le vent, la topographie, l'intensité du feu, le type de végétation et une faible hygrométrie. La modélisation de ce type de phénomènes repose bien évidemment sur la modélisation du transport des brandons. Les premiers travaux dans ce domaine ont permis de déterminer l'évolution du rayon et de la masse volumique de particules sphériques et cylindriques en fonction de plusieurs paramètres, tels que le temps, la vitesse du vent ou le pourcentage d'humidité dans la particule (Tarifa et al. 1965). Des études plus récentes permettent de caractériser finement les écoulements gazeux des feux grâce à la modélisation des brandons en forme de disques (Himoto et Tanaka, 2005). Encore plus récemment, le NIST a mis au point un banc d'essai appelé « NIST Dragon » permettant de produire des nuées de brandons dans des conditions de sécurité optimale et de manière reproductible (Manzello et al. 2011). Même si de nombreux efforts sont encore nécessaires, les travaux de recherche expérimentaux et de modélisation sur le vol et la combustion des brandons avancent bien et pourront permettre de prévoir les sautes de feu.



Figure I.3. Photographie d'un feu couvant lors d'un brûlage dirigé en août 2011 au Canada.

I.1.4. Les feux couvants

Un quatrième type de phénomène peut-être classé comme feu extrême : les feux couvants. Contrairement aux trois types de feu précédemment décrits, ils se propagent avec des vitesses très lentes (quelques mètres en plusieurs semaines) et leur caractère extrême vient de la difficulté à les contrôler. Le Groupement Français de Combustion (GFC) les définit comme « la combustion lente d'un matériau, sans flamme ni émission visible de lumière, et généralement révélée par une élévation de la température ou par l'émission de fumée (ou les deux à la fois). [Ils] correspondent à une oxydation lente auto-entretenu de gaz combustibles, accompagnée d'une faible libération d'énergie. Le feu couvant se caractérise par la décomposition du matériau considéré, un fort dégagement de fumée et une incandescence locale due à la réaction entre le résidu solide et l'oxygène de l'air ». La Figure I.3 illustre ce phénomène lors d'un brûlage dirigé le 19 août 2011 à Mallorytown Landing (Canada), disponible sur le site des Parcs Nationaux du Canada³. Une fois allumés, ces feux sont particulièrement difficiles à éteindre, même en présence de fortes pluies et de nombreux moyens mis en place par les pompiers. Certains durent même plusieurs années (Rein et al. 2008) ! Les feux couvants sont principalement des feux de tourbes et des feux d'humus (Cancellieri et al. 2012). Les feux de tourbe se produisent principalement dans l'hémisphère Nord et les forêts tropicales, ils sont très difficiles à localiser et à éteindre. Les feux d'humus se

³ <http://www.pc.gc.ca/fra/pn-np/on/lawren/plan/feu-fire.aspx>

produisent plutôt dans l'arrière-pays méditerranéen, ils peuvent aussi durer très longtemps car les couches d'humus peuvent atteindre cinquante centimètres. L'exemple récent le plus marquant de feu couvant est celui de la Russie en 2010 : la capitale Moscou a été enfumée pendant une semaine par des feux de tourbes.

1.2. Les feux de forêts accélérés

Les feux de forêts accélérés seront désignés dans ce travail par l'acronyme AFF, la traduction anglaise de ce phénomène est en effet Accelerating Forest Fires et c'est ainsi que nous l'avons désigné dans nos diverses publications.

1.2.1. Présentation du phénomène

Sous certaines conditions les feux de forêts peuvent se comporter de manière extrême, se propageant avec une vitesse et une énergie dégagée très importantes. Nous nous intéressons dans cette thèse aux comportements des feux de forêts accélérés, étant donné leur importance dans la sécurité incendie. Ils sont en effet associés à de très nombreux accidents mortels, les principales victimes étant les pompiers. Monet al. (2011) ainsi que Viegas et Simeoni (2011) ont répertorié plusieurs accidents survenus au cours des soixante dernières années un peu partout dans le monde. Le tableau I.1 ci-après référence ces accidents majeurs en indiquant l'année, le lieu, le pays et le nombre de victimes (parfois approximatifs) qu'ils ont causé. On se souvient que l'été 2003 a été caniculaire en France et en Europe ; Monet et al. (2011) ont d'ailleurs répertorié deux autres accidents : celui de Lambesc (juillet 2003) et celui de Cogolin (septembre 2003).

Les AFF peuvent être définis comme des feux où un changement soudain de la vitesse de propagation du front de flamme se produit pendant un intervalle de temps minime avec ou sans changements des conditions aux limites spatiales ou temporelles du feu : propriétés du combustible, conditions topographiques ou météorologiques (Viegas et Simeoni, 2011). Les AFF sont aussi parfois appelés « feux éruptifs ». Le terme d'éruption du feu a été proposé par Viegas (2005), cet auteur reliant la colonne de convection qui est produite par une éruption volcanique à celle créée par un feu qui subit

une soudaine accélération de sa vitesse de propagation, propriété caractéristique de ce type de comportement. L'analyse des accidents présentés dans le Tableau I.1 montre que dans bien des cas le feu est « entré en éruption » en changeant brusquement de comportement, ce qui a surpris les pompiers qui étaient à proximité et a entraîné leur mort. Ces feux sont aussi appelés « explosion du feu » ou « embrasement généralisé éclair (EGE) » dans la littérature. Néanmoins, les AFF ne correspondent pas à la définition classique de l'EGE utilisée dans le domaine de la sécurité incendie, étant donné que nous ne nous intéressons pas à des feux en espace clos. C'est la raison pour laquelle Monet et al. (2011) parlent d'embrasement généralisé éclair en milieu ouvert. Le terme explosion doit aussi être employé avec précaution. En effet, Butler et al. (1998) définissent ces explosions (blowup) comme « une rapide transition d'un feu de surface d'une intensité relativement faible à un feu enrôlant toute la végétation, de la surface à la canopée, et présentant des hauteurs de flamme très supérieures, des taux d'énergie dégagée beaucoup plus haut et des vitesses de propagation extrêmement plus rapides ». Cette définition suppose la participation à la fois des combustibles de surface et de ceux de la canopée, alors que les AFF peuvent se produire pour les seuls combustibles de surface (Rothermel, 1993 ; Raffalli et al. 2002). De plus, les AFF se produisent généralement sur des terrains présentant des pentes très raides et principalement dans des canyons, en raison du fait que la topographie joue un rôle très important sur le feu, qui est d'ailleurs similaire à celui d'un vent fort dans une direction constante (Nelson, 2002 ; Viegas, 2005). L'effet de la topographie ne varie pas au cours du temps (pour l'échelle de temps d'un feu de forêt) alors que le vent est rarement constant, que ce soit en termes de vitesse ou de direction. On peut visionner librement sur Youtube⁴ une vidéo de l'accident de Palasca (Corse). La figure I.4, qui illustre le phénomène d'accélération des feux, est extraite de cette vidéo. Une autre illustration, celle d'un feu survenu le 24 juillet 2004 dans les Bouches-du-Rhône, est présentée sur la Figure I.5.

⁴ www.youtube.com/watch?v=nrk307e4NDQ (vidéo visionnée le 9 juillet 2012)



Figure I.4. Photographie de l'accident de Palasca (Corse).

Contrairement à une idée répandue les feux de forêts accélérés ne seraient pas des phénomènes rares (Viegas et Simeoni, 2011), mais sans une compréhension claire de leur(s) cause(s) et éventuellement de leurs conséquences, même les soldats du feu les plus expérimentés continueront à se laisser prendre au piège. Les pertes humaines comme celles présentées dans le Tableau I.1 ne peuvent clairement pas être négligées, les spécialistes n'ont cependant pas encore développé ne serait-ce qu'un savoir empirique sur ce phénomène.

Année	Lieu	Pays	Victimes
1949	Mann Gulch	Etats-Unis	13
1953	Rattlesnake	Etats-Unis	15
1966	Sintra	Portugal	25
1984	La Gomera	Espagne	20
1985	Armamar	Portugal	14
1986	Águeda	Portugal	16
1987	Gordes	France	≥1
1989	Les Pennes Mirabeau	France	≥1
1990	Dude	Etats-Unis	6

1990	Cabasson	France	2
1994	Storm King	Etats-Unis	14
1995	Lançon de Provence	France	2
1996	Loop	Etats-Unis	12
1999	Alajar	Espagne	4
1999	Tabuaço	Portugal	2
2000	Palasca	France	2
2000	Mação	Portugal	2
2003	Cramer	Etats-Unis	2
2003	Freixo	Portugal	2
2005	Guadalajara	Espagne	11
2005	Mortágua	Portugal	4
2006	Famalicão	Portugal	6
2007	Kornati Island	Croatie	11
2007	Artemida	Grèce	24

Tableau I.1. Accidents mortels liés à des feux de forêts accélérés.



Figure I.5. Photographie d'un feu dans les Bouches-du-Rhône le 24 juillet 2004 (Crédit photo SDIS 84 - Tous droits réservés)

Les points communs entre de nombreux accidents, comme par exemple ceux existant entre les feux de Mann Gulch (Rothermel, 1993), de Storm King (Butler et al. 1998) et de Cramer (Donoghue, 2003) sont assez flagrants (Viegas et Simeoni, 2011). Dans tous ces cas, un groupe de pompiers était en train d'éteindre un feu qui se propageait au bas de la pente d'une colline escarpée ou au fond d'un canyon quand, brutalement, il est « entré en éruption » jusqu'au sommet de la colline, tuant une grande partie du groupe. Dans les deux premiers cas, le départ du feu au bas de la colline ou du canyon a été entraîné par une saute de feu. La question de la similarité entre les accidents de Mann Gulch et de Storm King a aussi été remarquée par Weick (1995). D'autres similarités sont aussi notables pour les feux de Palasca (Dold et al. 2009) et de Kornati (Stipanicev et Viegas, 2009) quant à la forme du canyon et au développement du feu.

Les modèles classiques de comportement d'un feu considèrent que la vitesse de propagation dépend des trois facteurs suivants (Rothermel, 1972):

- les propriétés du lit de combustible,
- la topographie,
- les conditions météorologiques.

Il est communément admis que si les paramètres qui régissent chacun de ces trois facteurs sont fixés, il n'existe qu'une seule et unique valeur de vitesse de propagation. En particulier, il est admis que si l'on connaît la pente du terrain et la vitesse du vent pour un lit de combustible donné, il est alors possible de déterminer la vitesse de propagation et le comportement du feu (Vakalis et al. 2004).

La modification soudaine d'au moins l'un des facteurs cités ci-dessus pourrait justifier le changement rapide de comportement du feu. Comme la topographie ne peut être considérée comme un facteur pouvant changer brutalement, les changements au niveau des propriétés du lit de combustible ou des conditions météorologiques sont plus fréquemment invoqués. C'est la raison pour laquelle de nombreux travaux sur des incidents ou accidents associés à des éruptions du feu présentent une analyse très détaillée des conditions météorologiques, sans pour autant toutefois pouvoir expliquer l'accélération du feu (Countryman et al. 1968 ; Goens et Andrews, 1998 ; Donoghue et al. 2003). Mais Viegas (2004) a montré qu'il n'y avait pas toujours de modification brutale de l'un des paramètres et en a introduit un nouveau : le temps. Il justifie l'ajout de ce facteur par le fait que les feux ont un comportement dynamique, et a fortiori les feux accélérés. Le rôle de ce dernier paramètre est de faire apparaître un terme lié à l'énergie accumulée à travers le temps, due à la réaction entre le feu et son environnement, et pouvant conduire à un comportement extrême quand elle est suffisante pour accélérer considérablement la vitesse de propagation. Ce processus est similaire aux EGE, non dans le sens physique du terme mais dans le sens d'une évolution très importante et auto-induite du feu sans aucune possibilité de contrôle. Nous pouvons remarquer ici que l'idée que le comportement du feu à un instant donné dépend de son comportement à l'instant précédent a été proposé précédemment par Albini (1982) pour des comportements classiques du feu (i.e. pas dans le cas de feux extrêmes). Notons également que l'augmentation brutale de la vitesse de propagation pour des pentes importantes ou des vitesses de vent élevées a déjà été observée en laboratoire (Anderson et Rothermel, 1965 ; Viegas, 2005 ; Mendes-Lopes et Ventura 2006).

Les réelles études scientifiques sur les feux de forêts accélérés sont assez peu nombreuses et récentes. De nombreuses explications dues à une variation des facteurs externes (vent atmosphérique, type de végétation, etc.) au feu ne fournissent pas une explication directe au mécanisme d'accélération du feu mais fournissent des indications sur une possible initiation du phénomène. De plus, elles invoquent l'occurrence de rares phénomènes atmosphériques, ce qui peut donner le sentiment (erroné d'après Viegas et Simeoni, 2011) qu'il s'agit d'évènements rares et inexplicables. Certaines interprétations (Pearce et al. 2004) mentionnent « l'alignement de facteurs », signifiant ainsi que lorsque certains facteurs surviennent simultanément sous certaines conditions, l'accélération peut se produire. La probabilité d'occurrence de la plupart de ces facteurs, connectés ou isolés, est supposée très faible. Le message colporté par ces études est donc que les accélérations de feu sont des phénomènes rares et inexplicables. Les études plus récentes et approfondies de Viegas (Viegas, 2005 ; Viegas, 2006 ; Viegas et Caballero, 2009) montrent que les nombreuses explications qui sont proposées pour expliquer les AFF ne peuvent pas toutes être généralisées. Certaines d'entre elles peuvent jouer un rôle dans certains cas mais pour d'autres un travail complémentaire de recherche est nécessaire pour valider leur pertinence sur des cas réels.

Viegas et Simeoni (2011) défendent aussi l'idée que même si certains phénomènes peuvent favoriser le départ d'une « éruption » ou d'une accélération du feu, le concept d'« alignement de facteurs » ou d'autres explications qui sont basées sur l'occurrence de certaines conditions comme les instabilités atmosphériques, le changement du vent, une ceinture thermique, ou autres (voir la partie suivante) ne doivent pas être abordées lors de la formation des pompiers car ils peuvent induire l'idée dangereuse que ces types d'accident sont rares et inexplicables et ainsi entraîner un certain fatalisme. Arnold et Buck (1954) ont même écrit que ces feux étaient considérés comme « des actes de Dieu, impossibles à maîtriser ». Les accélérations de feu dans les canyons ne doivent désormais plus être considérées comme des évènements inexplicables. L'analyse des situations passées montre que l'expérience seule ne suffit pas pour éviter ce genre d'accidents, car de nombreuses victimes des accidents rapportés sont des pompiers expérimentés.

On trouve dans la littérature diverses explications des mécanismes d'accélération du feu associés aux AFF. Viegas et Simeoni (2011) ont proposé de classer ces explications en deux familles. La première famille d'explication est principalement basée sur la variation des conditions externes et la seconde sur la variation de propriétés intrinsèques au feu. La première famille inclut les changements de force ou de direction du vent, le développement d'une ceinture thermique dans la végétation et l'existence d'instabilités atmosphériques au-dessus du feu. La seconde famille inclut les comportements auto-induits du feu, tels qu'une réaction convective du feu, un attachement des flux, une accumulation de gaz ou une saute de feu. Comme le feu en lui-même met en jeu des phénomènes et des facteurs très largement couplés, il n'est pas aisé de séparer les mécanismes causant le comportement « éruptif » des causes responsables de son initiation.

Nous préférons, dans le cadre de cette thèse, adopter une classification en rapport avec la nature physique des hypothèses d'explication. Nous distinguons trois types d'approche qui seront détaillés dans les parties suivantes : les approches convectives, celles liées à divers facteurs (état de la végétation, topographie, etc.) et celles thermochimiques.

I.2.2. Les approches convectives d'explication

Dans cette partie, les différents mécanismes proposés dans la littérature et compilés par Viegas et Simeoni (2011) sont présentés.

- Changement de la direction ou de la vitesse du vent

Le vent est de loin le facteur invoqué le plus fréquemment, étant donné sa grande influence sur la vitesse de propagation du front de flamme ainsi que sa variabilité naturelle et non-prévisible à court terme. Les incidents ou accidents sont très souvent décrits comme étant associés à un changement brutal du vent, quelle qu'en soit la cause. Dans certains cas, cette variation est décrite comme étant causée par le passage d'un front météorologique instable. Un exemple d'utilisation de cette explication est

donné dans le rapport de l'accident Loop Fire (Countryman et al. 1968), dans lequel les auteurs considèrent que le feu se propage au bas de la pente avec un vent très fort et très sec (le vent Santa Anna). De manière à ajuster cette hypothèse avec la réalité qui est que le feu qui se propageait dans la partie basse du canyon se développait en fait dans une direction opposée aux vents dominants, les auteurs font le surprenant constat que « la direction du vent peut opérer deux changements successifs de 180° en seulement quelques secondes. Des fumées denses restent près du sol et les vents entraînent une nuée de braises dans les combustibles imbrûlés en avant du feu ».

Un autre exemple est donné par le rapport sur l'accident de South Canyon (Butler et al. 1998) dans lequel une saute de feu a entraîné l'éclosion d'un foyer secondaire au bas d'une pente très raide puis a explosé en brûlant tout le canyon en moins de vingt minutes et tuant 14 pompiers qui travaillaient sur les flancs du canyon à éteindre l'incendie. De manière à justifier le changement soudain de comportement du feu, les auteurs du rapport ont invoqué les interactions complexes entre le vent atmosphérique et les vents locaux induits par la topographie, en incluant l'effet Venturi, pour expliquer l'accélération de l'écoulement près du sommet. Dans le cas de cet accident, un changement de la direction du vent, causé par le passage d'un front météorologique instable quelques temps avant l'accident, a aussi eu lieu. Byram (1954) considère que le profil de vitesse du vent, associé à d'autres facteurs tels une faible humidité, a une grande importance dans le développement d'une explosion de feu. Il précise en particulier que l'accident peut survenir si la vitesse du vent est supérieure à 18 miles par heure (environ 8 m/s) et que cette vitesse décroît avec l'altitude, sauf quelques mètres au-dessus du feu où elle peut augmenter. Ces types de profils de vitesses du vent où la vitesse augmente jusqu'à de faibles altitudes puis diminue sont appelés « profil de vent de Byram » par Steiner (1976).

L'effet du vent sur la vitesse du feu est incontestable ; de nombreuses explosions de feu sont néanmoins survenues en l'absence de vent ou dans des conditions de vent faible. Ce phénomène a même été observé lors d'expériences menées dans les conditions d'air ambiant d'un laboratoire (Dold et Zinoviev, 2009). On

remarque aussi que même en présence d'un vent contraire, comme dans Countryman et al. (1968), une explosion peut survenir.

- Attachement des écoulements

Cette interprétation a été proposée par Dold et Zinoviev (2009). Ces auteurs se réfèrent à la notion d'attachement des écoulements dans des pentes confinées pour interpréter le comportement des feux de forêts accélérés. Cette idée suppose que le champ d'écoulement autour d'un feu peut passer d'un traditionnel régime permanent à un comportement éruptif pour lequel la vitesse de propagation et l'intensité peuvent augmenter à l'infini. Le modèle se base sur le travail d'Albini (1982) qui considère que le comportement du feu à un temps donné est influencé par le comportement du feu dans le passé. Notons que cette idée presque intuitive n'est pas incluse dans les modèles basés sur les régimes permanents tels que celui de Rothermel (1972). La représentation finale du modèle de Dold et Zinoviev (2009) est la représentation classique de la vitesse de propagation et de l'intensité du feu à laquelle est ajouté un terme non-permanent de vitesse de propagation. L'équation proposée par Albini (1982) est la suivante :

$$\frac{R}{R_0} = 1 + \frac{(U - R)^3}{R_A^3} \frac{I}{I_0} \quad (\text{I.1})$$

où R est la vitesse de propagation du front de flamme, R_0 est une vitesse de référence (sans vent et sans pente), U est la vitesse du vent, I est l'intensité du feu, I_0 est l'intensité de référence correspondant à R_0 et R_A est un facteur de la vitesse dépendant de la végétation systématiquement supérieur à R_0 . Notons que le travail d'Albini est l'un des rares à traiter l'intensité du feu pour des régimes non-stationnaires. Albini a estimé que pour des herbes de différentes hauteurs R_0 pouvait varier entre 1 et 2 cm/s alors que R_A pouvait aller de 15 à 25 cm/s. Dans le travail de Dold et Zinoviev (2009), la vitesse de propagation non-permanente est supposée varier comme une loi de puissance en fonction de l'intensité du feu :

$$\frac{R}{R_p} = \left(\frac{I}{I_p} \right)^\nu \quad (\text{I.2})$$

avec l'indice p signifiant « en régime permanent » (i.e. avant l'accélération) et ν un réel positif. Cette formule (I.2) a été proposée comme hypothèse de travail par ces auteurs.

Le comportement du feu est ensuite discuté en fonction des différentes valeurs de l'exposant ν de la loi de puissance : si l'exposant est inférieur à 1, la vitesse va tendre vers un régime permanent et si l'exposant est égal ou supérieur à 1, le feu peut entrer en éruption. Il faut savoir que la dépendance en loi de puissance entre la vitesse et l'intensité n'est pas prouvée expérimentalement. Les expériences en laboratoire présentées dans leur travail montrent un changement dans le mécanisme d'expansion du feu quand l'angle de la pente est supérieur à une valeur seuil. Des études antérieures ont montré une déviation de l'écoulement et plus spécifiquement de la flamme pour des pentes planes dont l'angle est supérieur à 20° (Markstein et De Ris, 1972 ; Drysdale, 1998). Pour des configurations en tranchée, l'effet est renforcé par une diminution de l'entraînement d'air (Drysdale et al. 1992) : c'est l'« effet de tranchée ». Dans le cas d'un feu de tranchée, la flamme s'attache au combustible quand la valeur de la pente est supérieure à une valeur seuil. L'attachement de la flamme augmente de manière très importante la chaleur transférée au combustible imbrulé et augmente par conséquent la vitesse de propagation. Les expériences en laboratoire décrites dans l'article de Dold et Zinoviev (2009) reproduisent la configuration décrite dans Drysdale et al. (1992) qui a servi à reproduire l'incendie mortel de l'escalator de la station King's Cross du métro de Londres en 1987. La différence principale est l'utilisation de combustible d'origine végétale dans la partie basse de la tranchée. Les auteurs montrent que lorsque l'angle de la pente est supérieur à une valeur seuil, la direction de l'écoulement dans la partie supérieure de la tranchée s'inverse, d'une direction allant vers le bas de la tranchée à une direction allant vers le haut. Ces résultats ont aussi été remarqués par Atkinson et al. (1995) pour des feux sur des surfaces inclinées.

La force principale de ce travail réside dans le fait de proposer un nouveau modèle mathématique basé sur des considérations simples pour décrire le comportement des AFF. De nouvelles recherches sont néanmoins nécessaires pour valider les hypothèses du modèle. Par exemple, le modèle et les expériences décrivent un front de flamme linéaire, ce qui est rarement le cas lors des accidents réels.

- Rétroaction positive du feu ou vent induit par la flamme

Cette interprétation a été proposée par Viegas (2005) et consiste essentiellement à considérer l'effet de la réaction produite par le flux convectif induit par le front de flamme en présence de vent ou de pentes abruptes. On peut aussi parler de rétroaction de la convection générée par le feu. Il est légitime de penser que la présence de vent augmente le transport d'oxygène vers la zone de réaction en renforçant ainsi le processus de combustion et en augmentant la taille des flammes et la vitesse de propagation pour un laps de temps donné. Cette augmentation va alors entraîner plus d'air ambiant et causer une augmentation de la vitesse de propagation encore plus importante au laps de temps suivant. Si ce processus de réaction n'est pas annulé par des mécanismes externes, la vitesse de propagation du front de flamme peut alors augmenter en continu au cours du temps et ainsi atteindre des valeurs très élevées. En se basant sur ces considérations, Viegas (2005) a proposé un modèle qu'il appelle « mathématique » pour prédire la vitesse de propagation d'un feu éruptif. Une vitesse adimensionnelle $R' = R/R_0$ est utilisée, avec R_0 la vitesse de propagation de référence pour un lit de combustible donné, sans vent et sans pente. La dérivée de R' est donnée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dR'}{dt} = a_1^{1/b_1} \times b_1 \times a_2 \times (R'-1)^{1-1/b_1} \times R'^{b_2} \quad (I.3)$$

où a_1 , a_2 , b_1 et b_2 sont des paramètres empiriques sans dimension. Ils ont été déterminés expérimentalement à l'échelle du laboratoire et à l'échelle du terrain et ont été confrontés à des cas de feux réels pour différents lits de combustible (Viegas, 2005 ; Viegas, 2006). D'après ce modèle, après un intervalle fini de temps, la vitesse de

propagation commence à augmenter très rapidement. Les données expérimentales tirées de l'analyse de cas réels (Viegas 2005 ; Rothermel 1993 ; Butler et al. 1998 ; Viegas et Caballero 2009) montrent que pour des combustibles de type buissonnant, ce décalage temporel est de l'ordre de quinze à vingt minutes, ce qui est en accord avec les prédictions du modèle pour ce type de végétation. Les simulations de l'accident de Freixo (cf. Tableau I.1), survenu au Portugal en août 2003, donnent des résultats intéressants avec ce modèle ; les évolutions simulées de la vitesse de propagation au cours du temps et de la distance parcourue par le feu sont en effet en bon accord avec les valeurs relevées sur le terrain. Au cours de cet accident, le front de flamme s'est accéléré au milieu d'une pente, tuant deux personnes. Une station météorologique automatique placée en amont de la pente a enregistré les paramètres météorologiques toutes les dix minutes avant, pendant et après l'accident. Au moment de l'accélération, on a pu noter un changement de la direction du vent de 180°, d'un vent venant du bas de la pente avec une vitesse moyenne de 17 km/h à un vent venant du haut soufflant à 56 km/h, avec des rafales à 96 km/h.

La solution de l'équation (I.3) indique que la vitesse de propagation du feu peut atteindre des valeurs très importantes de R_0 pour des terrains horizontaux sans vent et que sa limite est infinie. Il y a très certainement des limites physiques au processus qui devrait donner à cette grandeur une valeur finie. Il est intéressant de noter que selon Butler et al. (1998) la vitesse de propagation du feu éruptif de South Canyon était 1000 fois supérieure à R_0 , comme prédit par le modèle. Bien qu'il soit possible de déterminer expérimentalement les différents paramètres du modèle, il y a encore un manque de connaissances sur le rôle de plusieurs facteurs tels que la configuration du terrain, les propriétés du combustible ou la présence de vent. La principale faiblesse du modèle est qu'il prévoit des accélérations de feu infinies.

Il est intéressant de noter aussi la récente contribution de Chatelon et al. (2011), qui présente un travail basé sur celui de Viegas mais en insistant sur l'importance de la largeur du front de flamme pour l'anticipation des AFF. Leur interprétation est basée sur l'utilisation d'un modèle permanent semi-physique à deux équations, couplées par le vent induit par la flamme. Ces équations sont résolues grâce à la méthode du point fixe

(Dedieu, 2006) et convergent (ou non) selon les conditions. Dans les cas où cela diverge, la vitesse de propagation augmente indéfiniment. Le modèle n'est donc pas à même de décrire l'accélération du feu durant le phénomène mais il est en revanche possible de donner les conditions précises pour l'occurrence de ces accidents. Lorsque les conditions météorologiques ainsi que les propriétés du lit de combustible sont connues, le modèle permet de déterminer l'angle de la pente auquel un feu, pour une largeur de front et une hauteur de flamme données, peut accélérer. Une attention particulière est adressée à l'influence de la largeur du front de flamme sur les conditions entraînant une accélération. Le modèle utilisé est celui de Balbi et ses coauteurs (Balbi et al. 2007 ; Balbi et al. 2010). Les paramètres intervenant dans les équations du modèle dépendent des conditions météorologiques, à savoir la température ambiante, la vitesse du vent, la chaleur spécifique de l'air, la densité de l'air, mais aussi des propriétés du lit de combustible et des paramètres dynamiques du feu. Les propriétés du lit de combustible englobent la densité des végétaux, leur épaisseur, leur charge, leur teneur en eau mais aussi des propriétés thermodynamiques comme l'enthalpie de combustion des gaz de pyrolyse. Les propriétés dynamiques du feu sont la largeur du front de flamme et la longueur des flammes. Chatelon et al. (2010) ont donné l'expression suivante de la vitesse de propagation R :

$$R = \frac{r_0}{2 \cos \gamma} \left[\frac{R_b \frac{\cos \gamma}{r_0} (A(1 + \sin \gamma - \cos \gamma) - 1) + \sqrt{\left(R_b \frac{\cos \gamma}{r_0} (A(1 + \sin \gamma - \cos \gamma) - 1) \right)^2 + 4R_b \frac{\cos \gamma}{r_0}} \right] \quad (I.4)$$

où A est une constante, γ est l'angle d'inclinaison de la flamme, R_b est la contribution du rayonnement des braises à la vitesse de propagation, $r_0 = s r_{00}$ avec s le rapport surface sur volume des combustibles et r_{00} un paramètre empirique, fixé à $r_{00} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ d'après les travaux expérimentaux de Balbi et al. (2009). La possible accélération ou non d'un feu est ensuite discutée en fonction de la valeur de la constante A et de l'angle de la pente α : Chatelon et al. (2011) ont distingué quatre cas. Lorsque $A \leq 1/2$ il n'y a pas d'accélération du feu. Lorsque $A > 1/2$ différents cas sont discutés

en fonction de la valeur de α . Pour plus de détails on se réfèrera à la référence Chatelon et al. (2011) où les différents cas sont représentés graphiquement. Selon ces auteurs, les trois conditions majeures à remplir pour avoir une accélération du feu sont : un végétal léger mais présent avec une charge suffisante, les conditions météorologiques d'un été sec et enfin un large front de flamme ou une topographie de type canyon.

I.2.3. Les approches liées à divers facteurs

- Existence de ceinture thermique

L'hypothèse de l'existence de ceinture thermique est basée sur le changement des propriétés du lit de combustible. Il a été remarqué que sous certaines conditions atmosphériques et de topographie, l'humidité relative des terrains montagneux pouvait évoluer non-linéairement en fonction de l'altitude. Typiquement, l'humidité des végétaux entre deux altitudes peut être plus faible que celle des végétaux situés en-dessous ou au-dessus de cette altitude. C'est ce que l'on appelle une ceinture thermique. En présence d'une telle ceinture, un feu qui démarre sous la ceinture thermique peut accélérer au moment où il atteint les combustibles plus secs. Cette explication a été proposée par certains auteurs (Butler et al. 1998, Donoghue et al. 2003) pour justifier le changement de comportement du feu.

- Présence d'instabilités atmosphériques

L'hypothèse basée sur les instabilités atmosphériques repose sur le fait que lorsque l'atmosphère est instable, les gaz chauds produits par la combustion entraînent facilement l'air au niveau du sol et renforce ainsi le processus de combustion. On parle d'atmosphère instable lorsque le gradient thermique que suit le terrain auquel on s'intéresse est supérieur au gradient adiabatique. Le gradient thermique adiabatique (dans l'atmosphère terrestre) correspond à la variation en fonction de l'altitude de la température de l'air, il ne dépend que de la pression atmosphérique (on néglige les échanges de chaleur avec les masses d'air ou le relief environnants, la condensation et les précipitations). Cette hypothèse a été envisagée assez tôt par différents auteurs :

Byram (1954), Schroeder et Buck (1970), Aronovitch (1989), Goens et Andrews (1998). Byram (1954) propose une explication basée sur uniquement trois types de facteurs : les conditions de stabilité de l'atmosphère, la vitesse (et direction) du vent et le type de combustible. Il précise que la topographie n'apparaît pas dans les facteurs. Viegas et Simeoni (2011) rejettent ce point de vue, la topographie étant l'un des facteurs majeurs entraînant un AFF. Même si les facteurs proposés par Byram peuvent dans certains cas contribuer à une accélération du feu, ils ne peuvent aucunement en expliquer toutes les occurrences. De la même manière que toutes les hypothèses précédentes et que la suivante, ces deux approches ne peuvent à elles seules suffire à expliquer un feu de forêt accéléré.

- Sautes de feu

Certains auteurs (Butler et al. 1998 ; Countryman et al. 1968) émettent l'hypothèse que la soudaine accélération de la vitesse de propagation du front de flamme est due à la présence de foyers secondaires disséminés à de faibles distances du feu principal. Cette approche mérite d'être signalée mais gardons à l'esprit que les différents travaux de Viegas cités plus haut ont montré lors d'essais en laboratoire que le feu pouvait entrer en éruption sans la présence de foyers secondaires. Dans certains cas, comme par exemple lors de l'accident de Guadalajara, une saute de feu a apparemment entraîné le démarrage d'un nouveau feu au bas du canyon (Viegas et Caballero, 2009) qui s'est rapidement développé en AFF, avant même que les pompiers n'aient pu remarquer l'existence de ce nouveau feu. Un évènement similaire est survenu durant le feu de South Canyon avec l'apparition de foyers secondaires en un endroit appelé « The Bowl » et d'où est parti l'accélération qui a ensuite entraîné la mort des pompiers. Dans ces cas, les sautes de feux apparaissent clairement comme un risque supplémentaire d'accélération mais seulement comme source d'ignition d'un nouveau feu dans le canyon. Des foyers secondaires disséminés à faible distance du feu principal peuvent entraîner une augmentation de la vitesse de propagation en brûlant de très vastes surfaces en relativement peu de temps. Pendant que cette surface brûle, un grand panache se forme, bloquant l'action du vent et ralentissant le feu. Dès lors, de nouvelles sautes de feu entraînent l'éclosion de nouveaux foyers et la vitesse augmente encore

d'un cran. Cette hypothèse peut être envisageable dans certains cas pour expliquer les AFF même si des travaux complémentaires sont nécessaires afin de mieux appréhender tous les facteurs mis en jeu.

I.2.4. Les approches thermochimiques d'explication

Ces deux approches sont basées sur une accumulation de gaz, soit des gaz imbrûlés provenant de la combustion du feu en cours, soit de Composés Organiques Volatils (COV) naturellement émis par la végétation. Ces tentatives d'explication sont très populaires chez les pompiers, qui sont bien placés pour différencier un feu de végétation d'un feu d'hydrocarbure. Plusieurs pompiers ayant survécu à des accidents ont eu le sentiment d'être en présence d'un feu de nappe ou d'un feu d'hydrocarbure (Raffalli et al. 2002, Peuch 2007). Dans certains cas, l'AFF est aussi décrit comme une boule de feu (Arnold et Buck, 1954). L'objectif de cette thèse est d'étudier l'approche basée sur l'inflammation d'un nuage de COV.

- Accumulation de produits imbrûlés

Cette explication suppose que les produits imbrûlés provenant du panache du feu - ou provenant des gaz de pyrolyse imbrûlés produits ailleurs dans le feu – et accumulés en avant du feu dans une configuration géométrique spécifique, comme un profond canyon, peuvent jouer un rôle dans l'accélération du feu. Le mélange inflammable ainsi formé sera enflammé quand il sera atteint par les flammes. Cette explication a été plusieurs fois proposée comme une source potentielle d'accélération (Arnold et Buck 1954 ; Dold et al. 2005). Ces derniers auteurs ont rapporté qu'en 2003, durant un feu violent près de Canberra en Australie, les pompiers se sont retrouvés encerclés par de hautes flammes alors qu'ils étaient positionnés loin du front de flamme sur une surface plane avec une faible densité de végétation. Ils en ont déduit que ce feu était dû à l'inflammation d'une poche de gaz imbrûlés provenant du panache du feu. Une étude de l'accident de Palasca, survenu en Corse (France) en 2000, mentionne l'accumulation possible de gaz dans un canyon (Dold et al. 2009). Si l'on en croit le témoignage de pompiers survivants (Raffalli et al. 2002), le front de flamme était pratiquement éteint

avant l'éruption. La présence de végétation aux feuilles caramélisées et non totalement brûlées est un autre indicateur du caractère inhabituel de ce feu. On peut penser que l'extinction du front par les pompiers n'a été que partielle, entraînant la génération de gaz de pyrolyse qui aurait autrement brûlé dans le front de flamme. Ces gaz ont pu être accumulés dans des proportions inflammables vers le haut du canyon, entraînant ce que les auteurs ont appelé un EGE quand le feu arrivant par les côtés a atteint la nappe de gaz inflammables. Un problème entraîné par cette hypothèse d'EGE des gaz de pyrolyse est qu'une flamme de prémélange ne peut se propager que pour des concentrations suffisamment élevées des gaz frais. Le phénomène a couvert environ 6 hectares et il est peu envisageable que les gaz se soient accumulés en concentration supérieure à la limite inférieure d'inflammabilité (LII) sur une si large surface. Mais même si cette LII n'a pas été atteinte partout, l'effet général a pu être d'augmenter fortement la vitesse de propagation de flamme sur toute la zone concernée. Le développement de cette flamme de prémélange peut avoir initié celui d'une flamme de diffusion sur un couvert végétal très inflammable, c'est ce qui a été décrit par l'équipe de pompiers comme « un lac de feu » (Dold et al. 2009).

- Accumulation de composés organiques volatils

Cette explication est basée sur le fait que la plupart des espèces végétales mises en jeu dans les feux de forêts produisent et émettent des Composés Organiques Volatils (COV) (Owen et al. 1997). Ces composés sont produits par le métabolisme secondaire des végétaux, ils sont déterminés qualitativement par le génome (Laothawornkitkul et al. 2009). Ces émissions augmentent avec la température (Llusia et Peñuelas, 1999) et ces composés ont des LII peu élevées (Catoire et Naudet, 2005). Comme la densité des COV est supérieure à celle de l'air quand la végétation est chauffée par le soleil ou par un feu approchant, les COV émis peuvent s'accumuler près du sol et sous la végétation, ou descendre la pente jusqu'au bas du canyon. Dans les deux cas, ils peuvent créer un mélange inflammable (Barboni, 2006; Peuch, 2007 ; Chetehouna et al. 2009). Cette approche thermochimique d'explication des feux de forêts accélérés est présentée sur la Figure I.6.

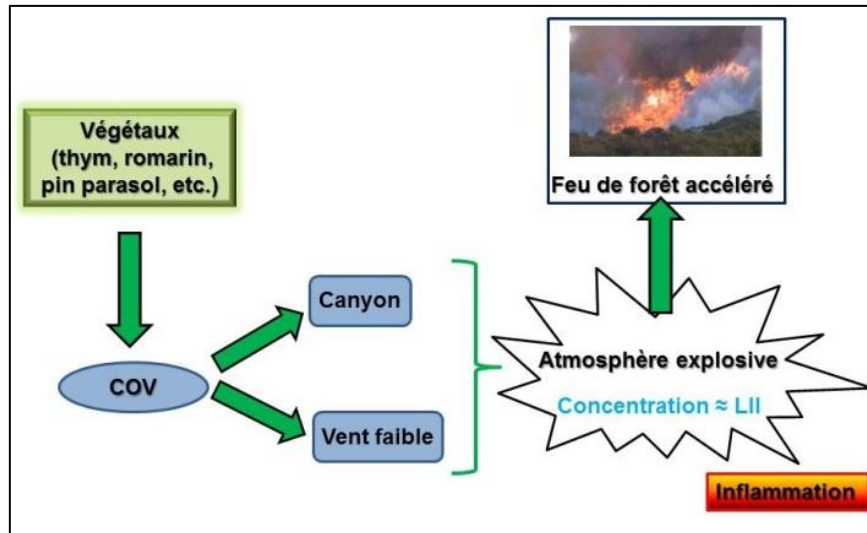


Figure I.6. L'hypothèse thermochimique d'explication des feux de forêts accélérés.

L'aspect scientifique du problème repose sur le fait de savoir si cette accumulation de gaz est suffisante pour créer un mélange inflammable avec l'air ou s'il s'agit seulement d'un indicateur du stress de la végétation dû à la chaleur et au dessèchement, paramètres aussi synonymes de risques accrus. L'article de Raffalli et al. (2002) cite clairement l'accumulation de COV comme une cause potentielle de nombreux accidents survenus en France. Les auteurs ont décrit ces accidents et ont déduit qu'ils étaient liés à une accumulation de gaz en raison de nombreux facteurs tels que l'inflammation brutale et sur une très grande surface de la végétation. Les auteurs ont donc décidé d'étudier les émissions de COV d'une espèce végétale typiquement méditerranéenne : le romarin, *Rosmarinus officinalis*, qui est réputée émettre une quantité assez importante de COV. Leurs expériences ont montré que cette espèce émet de nombreux gaz inflammables, principalement à des températures supérieures à 90°C, le maximum étant autour de 170°C. Les COV émis sont en accord avec ceux identifiés par Ormeño et al. (2007b) pour des températures plus faibles. Le principal intérêt de leur étude est de montrer du doigt le fait que les plantes peuvent émettre des gaz hautement inflammables à des températures relativement basses. D'autres études montrent que l'inflammabilité de la végétation augmente avec la présence de COV dans les plantes (Nuñez-Regueira et al. 2005 ; Ormeño et al. 2009).

Le colonel Eric Peuch des pompiers de Charentes Maritimes penche aussi en faveur de cette hypothèse et rapporte quelques paramètres intéressants (Peuch, 2007). Tous les AFF qu'il a analysés se sont déroulés en été, en plein jour, durant des périodes très sèches et ensoleillées et en présence de vents faibles (en tous cas localement, le vent principal pouvant être assez fort). Ce dernier point est particulièrement important car une accalmie de vent avant l'accident renforce l'idée qu'un prémélange inflammable peut se former. En effet, les différents COV émis sont ainsi moins dilués dans l'air. Notons ici la contribution de Robles et al. (2003). Ces auteurs ont effectué des mesures de COV émis par du romarin, sur le terrain et pour différentes configurations : milieu ouvert (garrigue) et milieu fermé (plants de romarin sous une pinède de Pins d'Alep). Leurs résultats ont permis de mettre en évidence que durant la saison sèche estivale des COV en quantité importante étaient émis par les végétaux et se retrouvaient au-dessus des formations végétales méditerranéennes. Ils ont aussi remarqué que l'architecture de la végétation joue un rôle sur la concentration de ces composés dans l'air. De plus, le romarin est plus facilement inflammable en milieu fermé qu'en milieu ouvert, ce qui prouve une fois de plus que les géométries confinées correspondent à des situations plus dangereuses sur le plan des possibilités d'inflammation.

Citons ici les travaux de Barboni (2006) et Barboni et al. (2011) qui traitent de l'embrasement généralisé éclair (EGE) pendant un feu de forêt. Barboni (2006) détaille la constitution des combustibles forestiers : il s'agit principalement d'un arrangement de cellulose (40 à 50 %), d'hémicellulose (15 à 25 %) et de lignine (20 à 30 %). En plus de ces trois constituants majeurs, d'autres composés sont présents dans les végétaux en plus faible quantité. Deux types de composés ont un effet sur le comportement du feu : les molécules terpéniques et les résines. Les molécules terpéniques sont des familles de molécules oligomères de l'isoprène (C_5H_8) et les résines sont constituées de composés qui sont émis tôt dans le processus de pyrolyse. Cet auteur détaille aussi les quatre étapes principales qui se produisent lorsqu'une espèce végétale est chauffée. Ces quatre étapes principales de dégradation thermique sont résumées ci-dessous.

- i. La déshydratation qui se produit entre la température ambiante et 200 °C et qui représente une perte de masse d'environ 50 % de la masse initiale du

combustible ; des composés volatils sont également libérés sur cette plage de température. Il n'y a pas de dégradation proprement dite des végétaux et les réactions mises en jeu sont endothermiques.

- ii. La dégradation de l'hémicellulose entre 200 et 280 °C qui entraîne la formation de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO₂). A partir de 280 °C les réactions sont exothermiques ce qui entraîne une élévation rapide de la température et le dégagement d'hydrocarbures légers tels le méthane, l'éthane ou encore l'éthylène.
- iii. La dégradation de la cellulose entre 240 et 360 °C continue d'entraîner la formation des composés cités ci-dessus.
- iv. La dégradation de la lignine entre 280 et 500 °C entraîne la formation d'une importante quantité de charbon.

Ces quatre étapes ne sont bien sûr que les principales et il existe de nombreuses réactions secondaires. Les COV émis par des plantes chauffées sont ensuite étudiés à l'aide d'un désorbeur thermique automatique (DTA) couplé à un chromatographe en phase gazeuse associé à un détecteur à spectrométrie de masse. Le principe du DTA est une désorption à deux étapes : la première consiste à désorber les molécules piégées dans des tubes spéciaux et à les piéger de nouveau et la deuxième à chauffer rapidement ces molécules piégées pour les désorber et les envoyer vers les appareils d'analyse grâce à une ligne chauffée. Cinq espèces végétales sont utilisées : le Pin laricio (*Pinus nigra*), le Pin maritime (*Pinus pinaster*), le Ciste de Montpellier (*Cistus monspeliensis*), la Bruyère (*Erica arborea*) et l'Arbousier (*Arbutus unedo*). Les COV émis sont classés en trois groupes A, B et C. Le groupe A est constitué de l'isoprène, le groupe B englobe les monoterpènes (C₁₀H₁₆) et le groupe C rassemble les autres familles de terpènes (sesquiterpènes C₁₅H₂₄, diterpènes C₂₀H₃₂, triterpènes C₃₀H₄₈, etc.). Un grand nombre de composés sont identifiés pour chaque espèce. Les aiguilles de Pin laricio ont émis vingt-quatre COV, les majoritaires étant l' α -pinène (C₁₀H₁₆), l'acétate de linalyle (C₁₂H₂₀O₂) et l'acétate de terpényle (C₁₂H₂₀O₂). Cet auteur a identifié vingt-six composés pour le Pin maritime, principalement de l' α -pinène (C₁₀H₁₆), du myrcène (C₁₀H₁₆) et de l'E- β -

caryophyllène (C₁₅H₂₄). Le pic d'émission se situe à 448 K. Trente-sept composés ont été identifiés pour le Ciste de Montpellier, les majoritaires dépendant de la température. La Bruyère et l'Arbousier émettent beaucoup moins de COV ; de faibles concentrations d'acide acétique et d' α -pinène ont néanmoins été détectées. L'étude quantitative des émissions est effectuée en équivalent α -pinène, ce composé étant le plus abondant il sert de référence pour la calibration des résultats chromatographiques. Dans le récent article de Barboni et al. (2011) les émissions du Pin maritime, du Pin laricio et du Ciste de Montpellier sont à nouveau présentées et comparées aux limites d'inflammabilité LII et LSI des mélanges émis. Les conclusions majeures sont que les émissions du *Pinus laricio* et du *Cistus monspeliensis* produisent des mélanges inflammables avec l'air alors que celles du *Pinus pinaster* sont inférieures à la LII. Néanmoins, aucune extrapolation des concentrations obtenues en laboratoire n'est proposée pour évaluer les concentrations à l'échelle d'un canyon.

D'autres auteurs ont récemment repris l'idée d'étudier les émissions de végétaux chauffés et leurs influences sur le comportement des feux de forêts : Zhao et al. (2011, 2012). Zhao et al. (2011) ont étudié les émissions de COV par des aiguilles et des brindilles de *Pinus pumila*, une espèce très répandue dans les forêts de conifères au Nord de la Chine et qui ont été particulièrement touchées par de violents incendies en 2001 et 2002. Ces auteurs ont travaillé à la seule température de 473 K et ont trouvé que l' α -pinène était le composé majoritairement émis à la fois par les aiguilles et les brindilles. Les terpènes représentent 73 % des émissions des aiguilles et 94 % de celles des brindilles et ces dernières émettent des quantités de COV plus importantes que les aiguilles. Zhao et al. (2012) ont étudié à température ambiante et à 473 K les émissions des aiguilles de *Pinus sylvestris* et ont aussi identifié l' α -pinène comme composé majoritaire. Les émissions à 473 K sont cent fois plus importantes que celles à température ambiante. Afin d'étudier les influences potentielles de ces émissions sur les feux de forêts, ces auteurs ont calculé qu'un arbre de cette espèce émet en 15 minutes, lorsqu'il est chauffé, 98 milligrammes de terpènes et ont comparé cette valeur à la LII de l' α -pinène qui est de 0,7 % volumique dans l'air, soit 38,4 g/m³. Ils en ont conclu que les COV émis par la végétation chauffée pouvaient largement contribuer à entretenir la propagation d'un feu en cours, voire participer à l'accélération d'un feu

étant donné qu'ils sont plus lourds que l'air et qu'ils peuvent donc facilement s'accumuler en conditions inflammables pour des topographies particulières.

Une des rares autres études traitant de l'émission de COV par des plantes chauffées et de l'inflammabilité du mélange gazeux émis dans l'air est celle de Chetehouna et al. (2009). Les auteurs ont utilisé dans cette étude une enceinte hermétique et un panneau radiant pour chauffer différentes plantes de *Rosmarinus officinalis* par rayonnement afin de simuler le rapprochement d'un front de flamme. Les plantes, de 30 cm de haut en moyenne, sont placées au centre de l'enceinte et sont chauffées durant 30 minutes avec des flux radiatifs allant de 0,5 kW/m² à 20,5 kW/m². Les gaz ainsi émis sont emprisonnés dans des tubes spéciaux, les tubes Tenax TA®, transportés au laboratoire, thermodesorbés puis analysés par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Ces auteurs ont étudié les émissions de COV en fonction de la température et l'effet d'un retardant chimique utilisé par les pompiers sur ces émissions. Il s'est avéré que la vaporisation de retardant sur les végétaux augmentaient les quantités de COV émises. Les limites inférieures d'inflammabilité sont ensuite estimées en fonction des températures de l'enceinte à l'aide de la relation empirique de Catoire et Naudet (2005). A l'aide d'une extrapolation simple, les concentrations mesurées à l'échelle de la plante sont estimées à l'échelle d'un canyon. L'étude a montré que pour la plupart des températures la concentration était supérieure à la LII et qu'il pouvait dès lors y avoir inflammation. Il est clair que ces COV émis peuvent jouer un rôle sur l'inflammabilité des plantes proches du feu et il est nécessaire d'aller plus loin dans l'étude de l'accumulation potentielle de ces gaz pour des conditions très particulières et extrêmes à l'échelle du terrain (comme des températures élevées, une exposition prolongée aux radiations solaires, une faible humidité de l'air ou une condensation des produits près du sol, entre autres). L'idée que les conditions d'un prémélange inflammable puissent être réunies en milieu ouvert peut paraître peu intuitive mais il est néanmoins possible que ce phénomène se produise. Il est dès lors nécessaire d'approfondir le travail sur cette hypothèse en élargissant la base de données des émissions à d'autres espèces végétales et en obtenant des données sur les caractéristiques de combustion des COV afin de mieux comprendre la création de

mélanges de gaz inflammables par l'accumulation de COV. C'est l'objectif de cette thèse.

Chapitre II

Emissions de composés organiques volatils par différents végétaux

Chapitre II. Emissions de composés organiques volatils par différents végétaux

L'objectif de cette étude est d'étudier l'hypothèse thermodynamique d'explication des feux de forêts accélérés, le but recherché étant de savoir si les différents mélanges de gaz émis par les végétaux chauffés peuvent s'accumuler dans des conditions inflammables, à savoir dans des concentrations comprises entre la limite inférieure d'inflammabilité (LII) et la limite supérieure d'inflammabilité (LSI). La première étape pour ce faire est de déterminer en fonction de la température les différents mélanges de composés organiques volatils (COV) émis par la végétation chauffée, ce qui est fait dans ce chapitre pour cinq espèces végétales typiques des milieux et climats méditerranéens (i.e. Bassin Méditerranéen et Californie, côte Ouest des Etats-Unis) et connues pour leur implication dans les feux de forêts. La température de la végétation joue un rôle important sur les émissions de COV (Granström, 2003 ; Maleknia et al. 2009) et il existe très peu de travaux dans la littérature portant sur l'effet de ce paramètre. L'étude de l'émission de COV en fonction de la température pour ces différentes espèces végétales typiques des milieux et climats méditerranéens est alors un élément clé pour la compréhension de l'hypothèse thermochimique.

II.1. Les différentes espèces végétales étudiées

Le choix des espèces végétales à étudier peut s'avérer être un vrai casse-tête étant donné qu'une étude exhaustive est inenvisageable dans le cadre d'une thèse, le nombre de végétaux mis en jeu étant bien trop important. Nous avons donc sélectionné cinq espèces représentatives des régions où ont lieu les feux de forêts accélérés et qui correspondent à différentes hauteurs du couvert végétal : le thym commun (*Thymus vulgaris*) et la lavande (*Lavandula stœchas*) correspondent aux couches les plus basses, généralement moins de cinquante centimètres. Le romarin (*Rosmarinus officinalis*) et le ciste blanc (*Cistus albidus*) représentent des buissons de taille supérieure aux deux espèces précédentes et le pin parasol (*Pinus pinea*) représente les arbres. Afin de pouvoir s'accumuler au niveau du sol dans des conditions inflammables, on peut penser que les COV mis en jeu sont émis par des plantes de taille peu élevée mais étant donné la densité élevée de ces gaz il n'est pas exclu que même des COV émis à plusieurs mètres au-dessus du sol puissent participer aux feux de forêts accélérés. En botanique, *Lavandula stœchas*, *Rosmarinus officinalis* et *Cistus albidus* sont considérés comme des arbrisseaux et *Thymus vulgaris* comme un sous-arbrisseau. En effet, un arbrisseau désigne une plante ligneuse vivace (qui fabrique de la lignine, cf. Chapitre I) se ramifiant dès la base et ne dépassant pas quatre mètres de hauteur (Dictionnaire Larousse, 2010) et les arbrisseaux ne dépassant pas cinquante centimètres sont appelés sous-arbrisseaux. *Pinus pinea* est quant-à-lui appelé arbre. Une description des cinq espèces sélectionnées est présentée ci-dessous.

II.1.1. *Thymus vulgaris*

Thymus vulgaris, couramment appelé thym commun ou farigoule en Provence, est un sous-arbrisseau de la famille des *Lamiaceae* indissociables des pharmacopées méditerranéennes et régulièrement impliquées dans les feux de forêts (Kaloustian et al. 2003). Il possède une grande variété de constituants ayant des propriétés curatives et sa culture en tant qu'aromate est répandue dans le monde entier. Les plantes généralement grisâtres sont très odorantes et ne dépassent pas trente centimètres de hauteur. Ses feuilles sont très petites, légèrement ovales et ses fleurs roses ou blanches ne dépassent

pas six millimètres de long. Cette espèce végétale trouve ses origines sur les rives Nord et Ouest du Bassin Méditerranéen mais son caractère nomade fait qu'il se trouve aussi à l'état naturel dans certaines régions d'Amérique du Nord. Il est en revanche présent tout autour du globe en culture comme indiqué ci-dessus. La Figure II.1 présente une photographie d'un plant de *Thymus vulgaris*.



Figure II.1. Photographie d'une plante de *Thymus vulgaris*.

II.1.2. *Lavandula stœchas*

La lavande maritime ou lavande papillon, *Lavandula stœchas*, est une espèce de la famille des *Lamiaceae* qui présente les plus grosses fleurs du genre *Lavandula*. Ce genre est composé de 28 espèces mais la *Lavandula stœchas* est la plus cultivée et la seule du genre qui préfère les sols siliceux aux sols calcaires. Il s'agit d'un arbrisseau pouvant atteindre un mètre de haut avec des feuilles persistantes blanc-gris. Les fleurs, d'un violet tirant sur le bleu, sortent généralement en avril ou mai et sont mellifères ; elles attirent beaucoup les abeilles comme les fleurs de toutes les lavandes. L'essence de lavande est rapidement toxique pour l'homme mais de faibles doses ont des propriétés curatives. Cette espèce est originaire du Portugal mais se répartit tout autour du Bassin Méditerranéen. Contrairement aux autres lavandes, elle est peu utilisée en parfumerie mais se répartit sur le territoire géographique le plus vaste, on en trouve même jusqu'au Canada où des plants mutés peuvent maintenant résister au gel ! La Figure II.2 présente une photographie d'un plant de *Lavandula stœchas* et un gros plan sur les fleurs.



Figure II.2. Photographies d'un plant de *Lavandula stoechas* et d'un gros plan sur les fleurs.

II.1.3. *Rosmarinus officinalis*

Selon Rameau et al. (2009), *Rosmarinus officinalis* est un arbrisseau de la famille des *Lamiaceae* très répandu sur les terrains calcaires autour du Bassin Méditerranéen, particulièrement dans les garrigues arides et rocailleuses. Il présente un système racinaire assez superficiel (Olivier, 2010) et est parfois dominant dans les régénérations post-incendie (Sardans et al. 2005). Il peut atteindre un mètre cinquante de hauteur, parfois plus en culture, et possède des feuilles (aiguilles) persistantes couleur vert sombre et très odorante qui sont par ailleurs très employées comme aromates des viandes dans le Midi de la France. Il pousse généralement entre le niveau de la mer et 650 mètres d'altitude (Rameau et al. 2009) et sa période de floraison s'étend de mars à juin ; ses fleurs sont par ailleurs mellifères. Il est régulièrement impliqué dans les feux de forêts (Kaloustian et al. 2002, De Luis et al. 2005). Il se répartit principalement entre le Sud de l'Europe et l'Afrique du Nord, mais on le trouve aussi en Anatolie (Turquie) et jusqu'en Palestine. Il pousse à l'état sauvage et est aussi cultivé depuis le haut Moyen Age dans un but thérapeutique mais est connu pour son parfum balsamique depuis l'Antiquité. Il connut son heure de gloire au XVI^{ème} siècle quand la Reine Isabelle de Hongrie, qui prétendait en avoir reçu la formule d'un ange, en fit un élixir de jouvence (Encyclopædia Universalis en ligne). La Figure II.3 illustre

ce paragraphe en présentant deux photographies de plants, des aiguilles ainsi que des fleurs de cette espèce.



Figure II.3. Photographies de plants et des aiguilles et fleurs de *Rosmarinus officinalis*.

II.I.4. *Cistus albidus*

Cistus albidus est appelé ciste blanc ou ciste cotonneux dans le langage courant. Il s'agit d'une espèce végétale de la famille des *Cistaceae* qui, comme *Rosmarinus officinalis*, est parfois dominante dans les paysages post-incendie (Olivier, 2010) et qui est même dite pyrophyte, c'est-à-dire qu'elle a besoin du feu pour se régénérer. On la trouve principalement sur des sols calcaires et plus rarement sur des sols siliceux. Elle porte de petites feuilles persistantes, longues généralement de trois à cinq centimètres et la floraison s'effectue au printemps. Les fleurs sont pollinifères et mellifères et les fruits sont des capsules déhiscentes (qui s'ouvrent toutes seules à maturité) à cinq valves (Base de Données Nomenclaturale de la Flore de France). Les graines sont disséminées par transport sur le pelage des animaux ou sur le plumage des oiseaux : on dit que la dissémination est épizoochore. Le ciste mesure généralement un mètre de haut en moyenne et se répartit principalement entre l'Afrique du Nord et le Sud-Ouest de l'Europe. Cette famille est régulièrement impliquée dans des feux de forêts et même dans des feux de forêts accélérés (Dold et al. 2009 ; Barboni et al. 2011) et notons que la teneur en eau du Ciste de Montpellier (*Cistus monspeliensis*) est utilisée comme indicateur de risques de feux en Catalogne, Espagne (Castro et al. 2003). La Figure II.4

présente deux photographies de *Cistus albidus*, les plants utilisés pour les expériences et un gros plan sur les feuilles.



Figure II.4. Photographies de *Cistus albidus* : arbustes utilisés pour les expériences et gros plan sur les feuilles étudiées.

II.1.5. *Pinus pinea*

Communément appelé Pin parasol ou Pin pignon, *Pinus pinea* est un conifère monoïque à l'écorce d'un gris brunâtre de la famille des *Pinaceae*. On parle d'arbre monoïque pour désigner un arbre qui porte à la fois des fleurs mâles et femelles sur le même pied. *Pinus pinea* a un feuillage persistant qui se renouvelle tous les trois à quatre ans composé d'aiguilles dures et piquantes longues de dix à vingt centimètres. Il atteint généralement quinze à trente mètres de hauteur pour une envergure de dix à quinze mètres. Ses fruits, les cônes ou pommes de pin, arrivent à maturité tous les trois ans et renferment de petites amandes comestibles appelées pignons. Le genre *Pinus* a souvent été recensé sur les terrains où se sont produits des feux de forêts accélérés : Butler et al. (1998), Furnish et al. (2001) ou encore Viegas et Caballero (2009). La répartition géographique de cette espèce est assez vaste, elle comprend l'ensemble du Bassin Méditerranéen jusqu'en Asie mineure car on en trouve aussi en Syrie. En France, cette espèce se répartit principalement en Languedoc et en Corse. La Figure II.5 présente deux photographies de cet arbre : ceux utilisés pour les expériences et un spécimen adulte à l'état sauvage.



Figure II.5. Photographies de *Pinus pinea* : arbustes utilisés pour les expériences et arbre adulte à l'état sauvage.

II.2. Le dispositif expérimental d'émission : matériel et méthode

II.2.1. Présentation du dispositif

Différentes possibilités s'offrent à qui veut étudier les émissions de COV de plantes soumises à l'action de la chaleur. Le dispositif expérimental choisi doit pouvoir réunir de nombreux critères et avantages tels que la reproductibilité des résultats, un contrôle fin de la température, un accès facile aux appareils d'analyse. Dans le cadre de cette thèse, nous avons commencé par faire quelques essais au Centre d'Etudes Aérodynamiques et Thermiques (CEAT) de l'Institut P' à l'aide d'un dispositif expérimental précédemment utilisé (Tihay, 2007). Ces tests ont consisté à chauffer quelques grammes de plantes dans un réacteur placé dans un four tubulaire pendant dix minutes. Au bout de ces dix minutes, un balayage à l'azote est lancé pour transporter les gaz émis dans les appareils d'analyse à l'aide d'une ligne chauffée à 413 K. Ces essais ont été réalisés avec du *Rosmarinus officinalis*, une masse moyenne de sept grammes de plante était placée dans le réacteur et le temps de balayage était de six minutes avec un débit de un litre par minute. La Figure II.6 illustre ce dispositif expérimental.

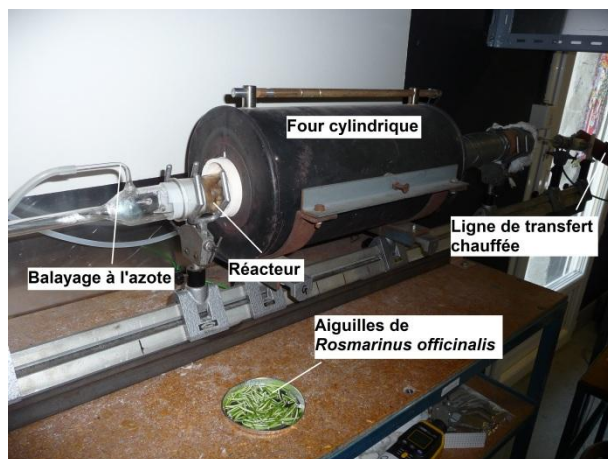


Figure II.6. Illustration du dispositif expérimental d'émission dans un four tubulaire.

Le principal inconvénient de ce dispositif est le contrôle de la température. En effet, un thermocouple est placé dans les aiguilles mais de manière aléatoire étant donné la porosité du milieu, et il est difficile de déterminer la température étudiée ce qui entraîne des problèmes de reproductibilité. Les essais sont également longs à mettre en œuvre. Nous avons alors essayé un autre dispositif expérimental situé dans les locaux de l'équipe BioGéochimie Organique de l'IC2MP (UMR 7285, Université de Poitiers) basé sur la technique de thermodésorption Headspace (espace de tête) qui est une technique très adaptée à l'étude des COV (Lavine et al. 2012). Un échantillon de végétal est mis dans un flacon serti, placé dans un incubateur en conditions contrôlées : 10 minutes à la température désirée et sous agitation. Une seringue à gaz chauffée vient ensuite prélever les gaz émis dans l'espace de tête (en haut) du tube et les injecte dans l'analyseur. Une photographie et un schéma explicatif de ce dispositif sont présentés sur la Figure II.7. L'automatisation du processus permet de réaliser de nombreux essais assez rapidement, les temps d'attente les plus longs étant ceux de l'analyse. Les différents essais ont été réalisés avec du *Rosmarinus officinalis*. Nous n'avons néanmoins pas retenu cette technique pour la suite de notre étude en raison de la limite imposée sur la température d'incubation : on ne peut en effet pas chauffer au-delà de 423 K avec ce dispositif, ce qui est insuffisant pour étudier l'effet de la température sur les émissions.

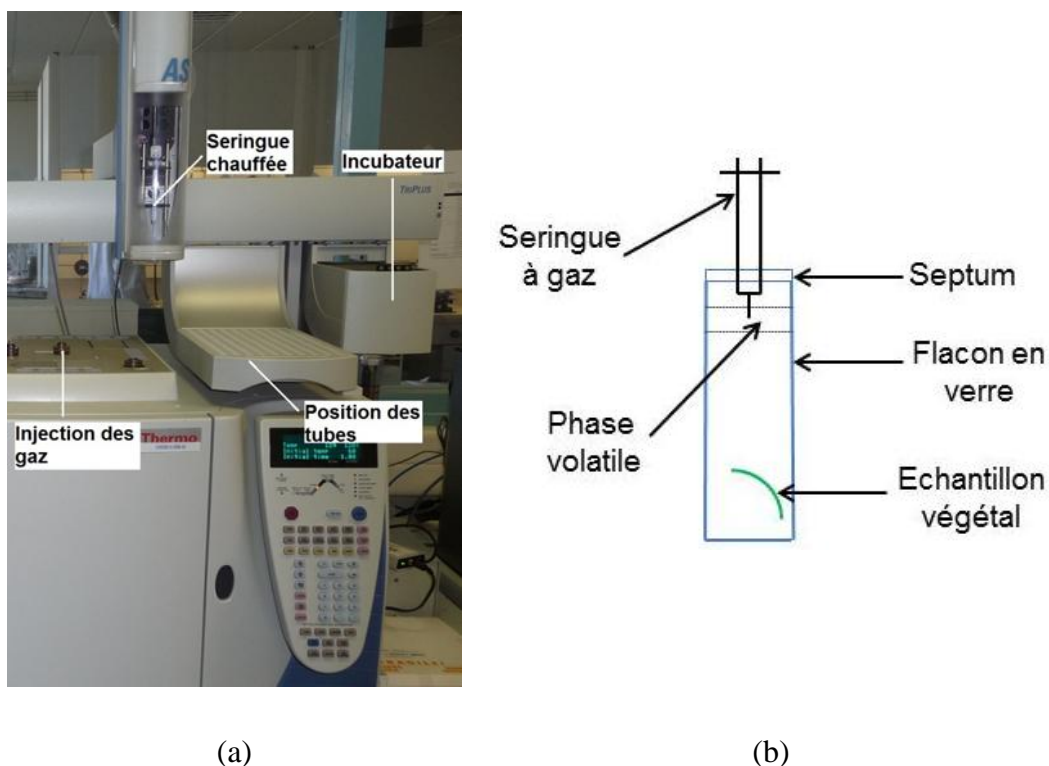


Figure II.7. Illustrations du dispositif expérimental d'émission Headspace : (a) photographie et (b) schéma explicatif.

Une troisième technique expérimentale a été essayée : la pyrolyse flash. Ce dispositif se situe aussi dans les locaux de l'équipe BioGéochimie Organique de l'IC2MP (UMR 7285, Université de Poitiers) et c'est celui qui a été retenu pour la totalité de notre étude des émissions de COV par les végétaux chauffés. En effet, il permet d'assurer une grande reproductibilité des résultats et de travailler sur de très larges gammes de température (on peut monter au-delà de 873 K). Il assure aussi un contrôle fin de la température et permet de réguler la montée en température jusqu'à des rampes extrêmement élevées : jusqu'à 5 K/ms. Enfin, la procédure expérimentale peut être automatisée grâce à un plateau tournant injectant les échantillons au fur et à mesure, ce qui entraîne un gain de temps non-négligeable. L'appareil de pyrolyse flash utilisé est un CDS Pyroprobe 5150, il est relié à un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CG/SM) Trace Ultra GC-Thermo DSQ II. Le CG/SM est équipé d'une colonne capillaire DB5 de 30 mètres de long, de 0,25 millimètres de diamètre

interne et d'un film d'épaisseur 0,25 micromètres. L'appareil de pyrolyse flash se compose d'une bobine dont la décharge chauffe par induction les échantillons depuis la température ambiante jusqu'à la température désirée. La Figure II.8 présente une photographie de l'appareil de pyrolyse flash utilisé. Une description de la procédure expérimentale choisie est présentée dans la partie suivante. Précisons ici que la technique de pyrolyse flash a été largement utilisée dans la littérature pour étudier la dégradation thermique de divers matériaux : Bradley (2008), Lou et al. (2010) ou plus récemment Ngo et al. (2011).

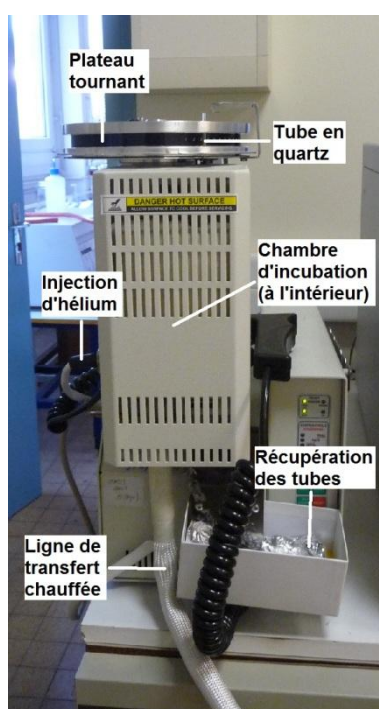


Figure II.8. Photographie de l'appareil de pyrolyse flash CDS Pyroprobe 5150.

II.2.2. Procédure expérimentale

Un échantillon d'aiguilles ou de feuilles, d'une masse variable selon les espèces végétales, est introduit dans un tube en quartz de 40 millimètres de hauteur et 2 millimètres de diamètre interne. La masse de plante introduite dans les tubes dépend de la densité de chaque végétal et le Tableau II.1 indique la masse moyenne utilisée pour chaque espèce. On remarque que cette masse peut être très différente d'une espèce à

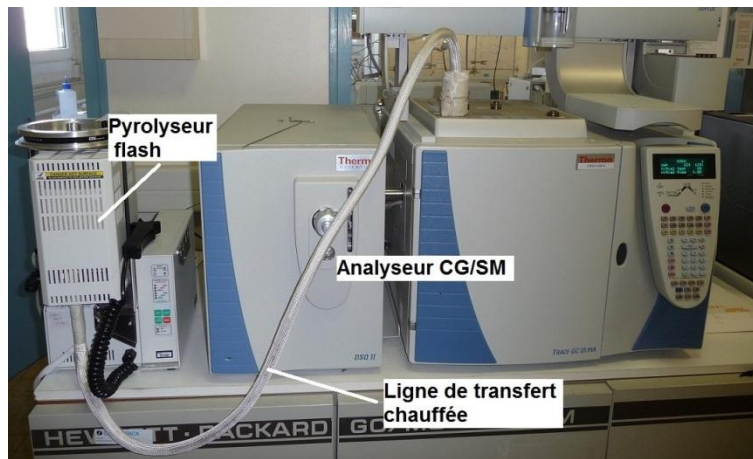
l'autre, elle est en effet 3,8 fois plus importante pour *Cistus albidus* que pour *Pinus pinea*. Ces différences sont principalement dues aux écarts de densité entre les différentes espèces et dans une moindre mesure aux différentes formes des aiguilles et feuilles qui influent sur la quantité de végétal que l'on peut introduire dans le tube. Les différentes plantes utilisées ont poussé sous serre et sont placées à côté du pyrolyseur : l'échantillonnage est réalisé juste avant la mise en route des appareils. Les mesures des émissions de COV de *Rosmarinus officinalis*, *Pinus pinea* et *Cistus albidus* ont été réalisées en été, qui correspond à une saison à haut risque pour les feux de forêts. Celles de *Thymus vulgaris* et *Lavandula stœchas* ont dû être réalisées en automne pour des raisons pratiques mais nous considérerons que les résultats sont équivalents étant donné la très petite échelle à laquelle nous travaillons et le stress (rampe de température très importante) que nous faisons subir à la plante quelle que soit la saison.

Espèce végétale	Masse moyenne utilisée [mg]
<i>Thymus vulgaris</i>	2,3
<i>Lavandula stœchas</i>	2,4
<i>Rosmarinus officinalis</i>	4,2
<i>Cistus albidus</i>	7,3
<i>Pinus pinea</i>	1,9

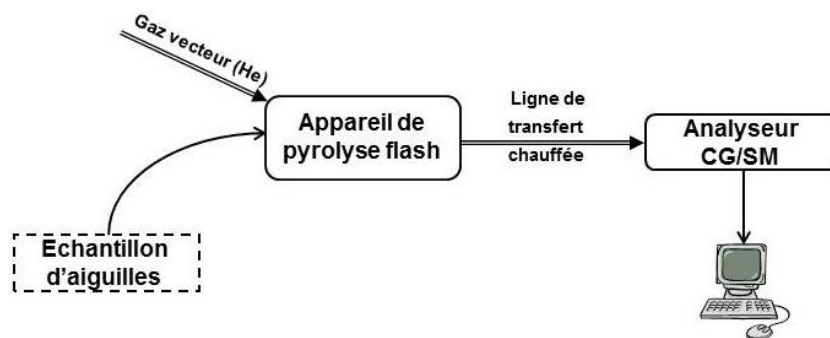
Tableau II.1. Masse moyenne utilisée dans les expériences en fonction de l'espèce végétale étudiée.

Le tube est ensuite placé sur le plateau tournant du pyrolyseur puis introduit dans la chambre d'incubation et chauffé jusqu'à la température désirée pendant un laps de temps voulu et selon un gradient de température déterminé. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur et permet de transporter ensuite les gaz émis jusqu'au CG/SM. La Figure II.9 illustre le dispositif expérimental d'émission retenu. La température de la colonne est programmée de 313 à 473 K ou de 323 à 473 K avec une montée de 5 K/min puis est laissée 5 minutes à 473 K : chaque analyse dure donc 30 minutes. Les spectres de masse sont enregistrés en mode impact électronique avec une énergie d'ionisation de 70 eV. L'identification des COV se fait ensuite grâce aux différents moyens à notre

disposition : la base de données NIST des spectres de masse, des données présentes dans la littérature et les temps de rétention de composés purs de référence injectés directement en liquide. Ces composés de référence sont aussi utilisés pour tracer la courbe de calibration nécessaire à la quantification. La gamme de température étudiée s'étend de 343 K à 453 K, de manière à étudier les émissions de COV avant la pyrolyse des tissus végétaux (Granström, 2003; Tihay, 2007). Pour les espèces étudiées en premier (à savoir le romarin et le pin), chaque expérience est réalisée trois fois. Une fois la bonne répétabilité des résultats avec ce protocole assurée, chaque expérience n'a été répétée que deux fois pour les trois autres espèces.



(a)



(b)

Figure II.9. Illustration du dispositif expérimental d'émission retenu : photographie commentée (a) et schéma explicatif (b).

II.2.3. Choix des différents paramètres

Comme nous l'avons précisé ci-dessus, il est possible de faire varier différents paramètres dans les méthodes de pyrolyse : la température à atteindre (i.e. la température de l'échantillon), le temps d'incubation et la rampe de montée en température. La température est notre paramètre d'étude, nous la ferons donc varier dans l'intervalle précisé ci-avant. En revanche, le temps d'incubation et le gradient de température subis par la plante doivent être fixés et l'objectif de cette partie est de déterminer des valeurs optimales pour ces paramètres. Chetehouna et al. (2009) ainsi que Barboni et al. (2011) ont trouvé des pics d'émissions autour de 450 K pour différentes espèces végétales : *Rosmarinus officinalis*, *Pinus laricio*, *Pinus pinaster* et *Cistus monspeliensis*. Nous avons donc choisi de travailler à 453 K pour notre étude paramétrique, température qui devrait correspondre aux émissions maximales. Le premier paramètre que nous avons décidé de fixer est le temps de chauffage, ou temps d'incubation. Nous nous sommes placés à la montée en température maximale permise par le pyrolyseur flash, à savoir 5000 K/s. Le temps d'incubation correspond au temps pendant lequel l'échantillon reste chauffé une fois la température maximale atteinte ; vu le temps nécessaire pour atteindre 453 K à partir de la température ambiante avec un gradient de 5000 K/s, soit 0,026 seconde, nous négligerons le temps de montée en température. Les différents temps de chauffage étudiés sont 20, 30, 45 et 60 secondes. Ces temps ont été choisis de manière à encadrer les conditions présentées par Ngo et al. (2011) qui ont pyrolysé différents composts pendant 30 secondes et en fonction du retour d'expérience des autres utilisateurs du laboratoire de chimie. Toute notre étude paramétrique est faite avec du *Thymus vulgaris*. Les composés identifiés sont les mêmes quel que soit le temps de chauffage, seules leurs proportions dans le mélange ainsi que les quantités dégagées changent ; ce résultat sera aussi trouvé pour l'étude des émissions en fonction de la température. Un mélange de 13 composés est identifié pour les émissions de *Thymus vulgaris* et la Figure II.10 présente ces émissions relatives en fonction du temps d'incubation. Pour plus de détails sur les temps de rétention et les formules brutes des différents composés, on se réfèrera à la partie II.3 présentant les résultats relatifs aux émissions en fonction de la température. Il apparait clairement à la lecture de cette Figure que les trois composés majoritaires, à savoir le thymol

($C_{10}H_{14}O$), le *p*-cymène ($C_{10}H_{14}$) et le γ -terpinène ($C_{10}H_{16}$), sont les mêmes pour les quatre temps de chauffage. De plus, ils représentent plus de 85 % du mélange quel que soit le temps de chauffage. On peut aussi remarquer que les quantités émises pour chaque composé sont les plus importantes pour un temps de chauffage de 30 secondes. Pour une meilleure et plus facile exploitation des chromatogrammes, nous avons choisi ce temps de 30 secondes où les émissions sont maximales pour réaliser notre étude. Notons ici le comportement non-monotone de la quantité de COV émise en fonction du temps qui est maximale à 30 secondes et plus importante à 60 secondes qu'à 45.

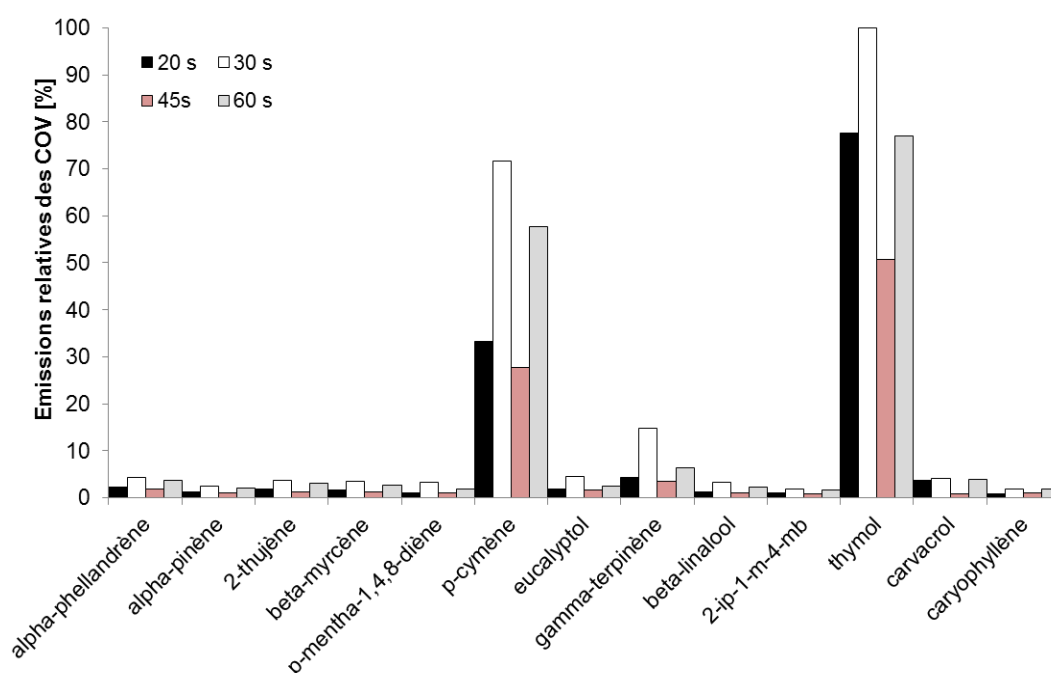


Figure II.10. Emissions relatives de COV par des feuilles de *Thymus vulgaris* chauffées à 453 K pour quatre temps différents d'incubation.

Le second paramètre à déterminer est la rampe de montée en température. Le gradient de température que l'on peut faire subir à la plante peut être très important car l'appareil utilisé permet d'atteindre 5000 K/s. Les différentes montées en température étudiées sont : 1 K/s, 10 K/s, 100 K/s, 1000 K/s et 5000 K/s. Le temps d'incubation est fixé à 30 secondes comme vu précédemment. Ce temps est compté une fois la température désirée atteinte (ici 453 K). Nous avons vu qu'à 5000 K/s on pouvait négliger le temps de montée en température, mais pour des rampes plus faibles ce temps

est à prendre en compte. La Figure II.11 présente les émissions relatives obtenues pour chaque composé pour les 5 taux de montée en température étudiées. Cette Figure montre qu'il y a clairement trois composés majoritaires, qui sont les mêmes que ceux identifiés lors de l'étude des temps de chauffage et qui sont aussi les mêmes pour tous les taux de montée en température. Ces trois composés représentent plus de 70 % du mélange pour les cinq vitesses de chauffage étudiées. Remarquons aussi que l'évolution de l'émission des COV a un comportement non-monotone avec des valeurs maximales pour le taux de chauffage maximal : 5000 K/s. Cette valeur du taux de montée en température sera donc sélectionnée pour la suite de l'étude. Cette étude paramétrique a été publiée dans les Actes de la 3rd *International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Forest Fires* (Chetehouna et al. 2012).

Nous avons maintenant sélectionné le dispositif expérimental adapté à notre étude et fixé les différents paramètres ajustables, les émissions en fonction de la température peuvent donc être présentées.

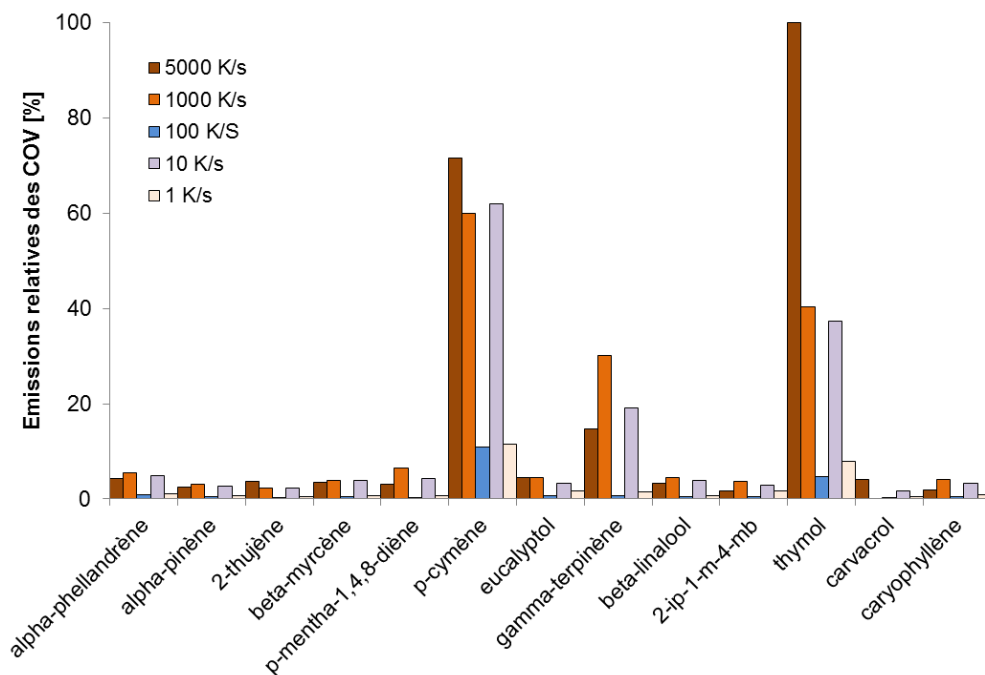


Figure II.11. Emissions relatives de COV par des feuilles de *Thymus vulgaris* chauffées à 453 K pour cinq taux différents de montée en température.

II.3. Emissions en fonction de la température

Les émissions sont présentées relativement, en pourcentage par rapport au pic le plus grand pour toutes les températures étudiées ainsi qu'en pourcentage de chacun des composés pour chaque température d'étude. Une comparaison entre les différentes espèces végétales est ensuite proposée. Un exemple de profil chromatographique reconstitué obtenu par spectrométrie de masse est présenté dans ce Chapitre (pour la lavande). Pour les spectres de masse des différents composés majoritaires obtenus et une présentation de la spectrométrie de masse, le lecteur est invité à se référer à l'Annexe A.1 afin de ne pas alourdir ce Chapitre. La détermination expérimentale de la teneur en eau des végétaux est présentée en Annexe A.2.

II.3.1. *Thymus vulgaris*

Cette espèce végétale est étudiée avec une méthode chromatographique allant de 313 à 473 K. Treize composés sont identifiés quelle que soit la température et trois parmi eux apparaissent clairement comme majoritaires : le thymol ($C_{10}H_{14}O$), le *p*-cymène ($C_{10}H_{14}$) et le γ -terpinène ($C_{10}H_{16}$). La température n'a pas d'influence sur la nature des composés émis mais sur leurs quantités et leurs proportions relatives dans le mélange. Le Tableau II.2 présente les treize composés émis par *Thymus vulgaris* en citant leurs noms, leurs temps de rétention, leurs formules brutes et leurs familles chimiques.

COV	Temps de rétention [min]	Formule brute	Famille chimique
α -phellandrène	8,72	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
α -pinène	8,96	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
2-thujène	10,38	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
myrcène	10,55	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
terpinolène	11,45	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
<i>p</i> -cymène	11,75	$C_{10}H_{14}$	Monoterpène
cinéol	11,96	$C_{10}H_{18}O$	Ether

γ -terpinène	12,7	$C_{10}H_{16}$	Monoterpénique Monoterpène
β -linalool	13,95	$C_{10}H_{18}O$	Alcool monoterpénique
2-isopropyl-1-methoxy-4- methylbenzène	18,03	$C_{11}H_{16}O$	Ether Monoterpénique
thymol	19,68	$C_{10}H_{14}O$	Phénol monoterpénique
carvacrol	19,86	$C_{10}H_{14}O$	Phénol monoterpénique
β -caryophyllène	22,97	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène

Tableau II.2. COV émis par *Thymus vulgaris* : nom, temps de rétention, formule brute et famille chimique.

On remarque en lisant ce Tableau que six familles de molécules sont identifiées : des monoterpènes ($C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{14}$), des sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$) et des composés oxygénés : des phénols monoterpéniques ($C_{10}H_{14}O$), des éthers monoterpéniques ($C_{10}H_{18}O$ et $C_{10}H_{16}O$) et un alcool monoterpénique ($C_{10}H_{18}O$).

La Figure II.12 présente les émissions de COV par des feuilles de *Thymus vulgaris* chauffées : les deux composés majoritaires, thymol et *p*-cymène, ainsi que la somme de tous les COV sont présentés. On ne présentera pour les autres espèces que l'évolution du composé majoritaire car c'est celui dont les caractéristiques de combustion seront déterminées. Le thymol étant solide à température ambiante, il est impossible d'étudier ses caractéristiques de combustion (cf. Chapitre suivant). Nous nous intéresserons donc au *p*-cymène dans le chapitre suivant et c'est pour cette raison que son évolution en fonction de la température est présentée.

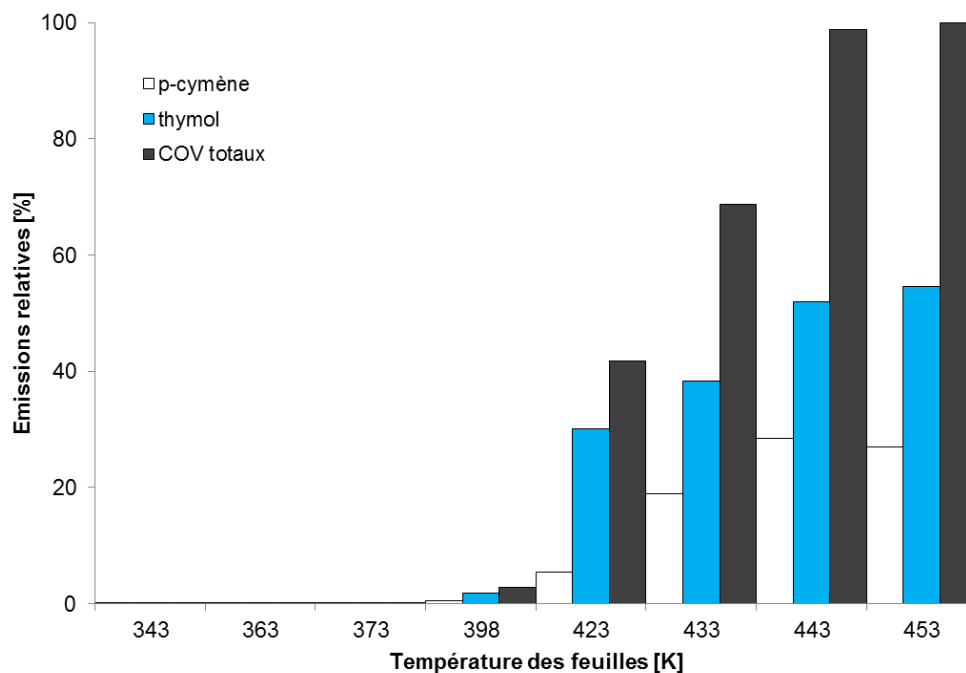


Figure II.12. Emissions relatives de COV par des feuilles de *Thymus vulgaris* pour différentes températures.

Cette Figure montre clairement que les émissions deviennent importantes pour des températures supérieures à 398 K et qu'elles augmentent avec la température. La quantité totale de COV émise à 453 K est mille fois supérieure à celle émise à 343 K alors que la quantité de thymol émise à 453 K est dix mille fois supérieure à celle émise à 343 K. La quantité totale de COV émise est multipliée par 220 entre 398 et 453 K et par 14 entre 423 et 453 K. Les émissions sont maximales et très importantes à 453 K. Le fait de présenter les émissions par rapport au pic le plus grand implique qu'on ne voit que peu de choses pour les faibles températures. Des mélanges sont néanmoins émis à ces températures et sont illustrés sur la Figure II.13.

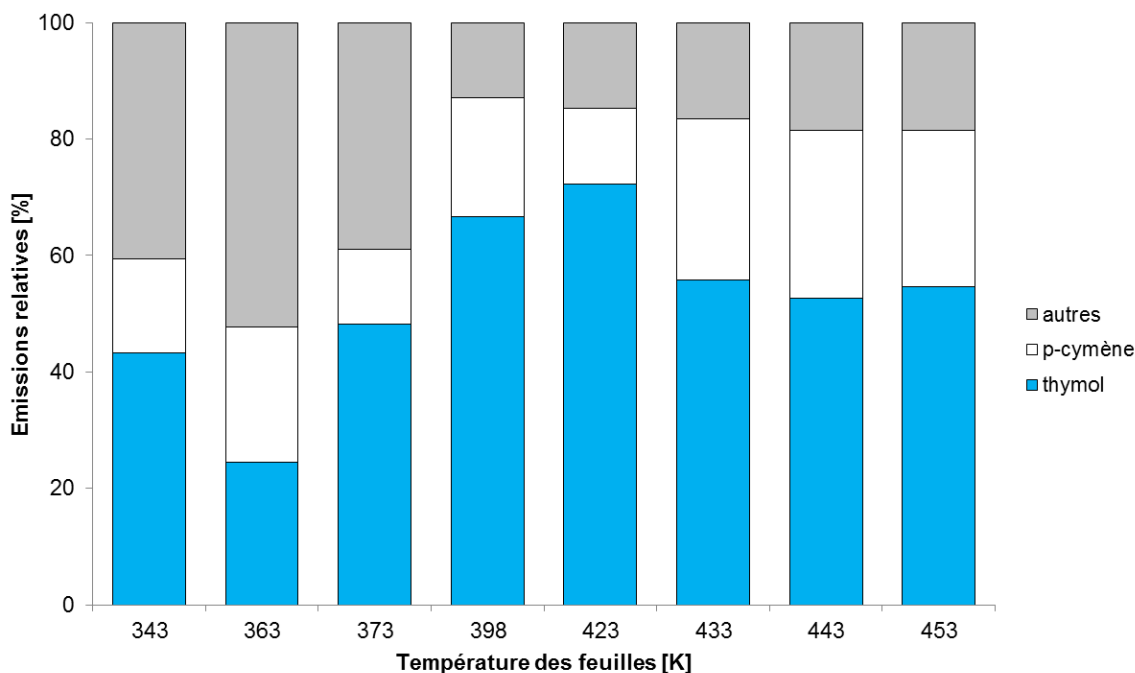


Figure II.13. Composition des mélanges de COV émis par des feuilles de *Thymus vulgaris* à différentes températures.

La Figure II.13 illustre la composition des mélanges de COV émis par des feuilles de *Thymus vulgaris* à différentes températures. Il est intéressant de noter que le thymol représente plus de 50 % des émissions totales aux températures auxquelles de grandes quantités de gaz sont émises (i.e. au-delà de 398 K). Le pourcentage maximal de thymol dans le mélange est atteint à 423 K, où il représente plus de 72 % des COV totaux. Le thymol est par ailleurs le composé majoritaire quelle que soit la température, même s'il ne représente que 24 % du total des COV émis à 363 K. Le pourcentage du deuxième composé, le *p*-cymène, est plus constant et est compris entre 15 et 25 % pour toutes les températures. Excepté ces deux composés majoritaires, les autres composés représentent plus de 40 % du mélange pour des températures inférieures à 398 K, mais au-delà de cette température ils ne représentent jamais plus de 18 % des COV totaux.

Notons ici les contributions de Parra et al. (2004) et de Nezhadali et al. (2010) pour les émissions de *Thymus vulgaris* dans des conditions naturelles. Parra et al. (2004) ont estimé l'ampleur des émissions de COV non-méthaniques émis par la végétation en Catalogne (Espagne) ainsi que leur distribution spatiale et temporelle. Ils ont tout

d'abord défini un facteur d'émission et ont trouvé qu'en ce qui concerne le *Thymus vulgaris* ce facteur a une valeur plus basse pour les monoterpènes que pour les autres COV, ce qui est en accord avec nos résultats. Dans leur récente étude, Nezhadali et al. (2010) ont comparé la composition des émissions de *Thymus vulgaris* trouvée en utilisant deux méthodes d'extraction : l'hydrodistillation et la microextraction sur phase solide. Ils ont trouvé que pour ces deux méthodes, les composés majoritaires étaient le thymol, le *p*-cymène, le γ -terpinène, le myrcène, l' α -pinène et le caryophyllène. Les résultats pour ces deux méthodes d'extraction étaient similaires et ils ont conclu que l'hydrodistillation nécessitait plus de temps et des quantités de plantes beaucoup plus importantes que la microextraction sur phase solide. Ils ont étudié les émissions à 298 et 323 K et l'on peut dire que leurs résultats sont très proches de ceux de notre étude, même s'ils ont travaillé à de faibles températures.

Une autre étude des émissions naturelles de *Thymus vulgaris* est celle menée par Owen et al. (2001). Ces auteurs ont étudié les COV émis par 40 espèces végétales méditerranéennes. Ils ont trouvé que les deux composés majoritaires émis par *Thymus vulgaris* étaient le *p*-cymène et le thymol, suivis par l' α -pinène et le myrcène. On note de légères différences entre leurs résultats et les nôtres, principalement en ce qui concerne le composé le plus abondant. Ces différences peuvent s'expliquer par des différences dans les caractéristiques des plantes et dans les protocoles expérimentaux. En effet, ils ont étudié des plantes en plein champ qui ont poussé naturellement et nous avons utilisé des plants élevés sous serre. Ils ont utilisé une technique d'échantillonnage utilisant des chambres dynamiques d'enfermement en téflon (Teflon Branch Enclosure), technique qui est très efficace pour l'étude des émissions naturelles mais difficile à mettre en œuvre tout en simulant les effets d'un feu approchant. L'étude des émissions de *Thymus vulgaris* a été publiée dans les Actes de la 3rd *International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Forest Fires* (Chetehouna et al. 2012).

II.3.2. *Lavandula stœchas*

Comme le thym, cette espèce végétale est étudiée avec une méthode chromatographique allant de 313 à 473 K. Quatorze composés sont identifiés quelle que soit la température et deux parmi eux apparaissent clairement comme majoritaires : le l-fenchone (C₁₀H₁₆O) et le camphor (C₁₀H₁₆O). Le Tableau II.3 présente les quatorze composés émis par *Lavandula stœchas* en citant leurs noms, leurs temps de rétention, leurs formules brutes et leurs familles chimiques et la Figure II.14 présente le profil chromatographique reconstitué des émissions de cette espèce à 398 K.

COV	Temps de rétention [min]	Formule brute	Famille chimique
tricyclène	8,65	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
α-pinène	8,96	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
camphène	9,49	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
<i>p</i> -cymène	11,75	C ₁₀ H ₁₄	Monoterpène
cinéol	11,96	C ₁₀ H ₁₈ O	Ether monoterpénique
cis-linaloloxide	13,11	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	Epoxyde d'un alcool monoterpénique
α-methyl-4-methyl-3-pentenyloxiranemethanol	13,6	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	Epoxyde d'un alcool monoterpénique
l-fenchone	13,8	C ₁₀ H ₁₆ O	Cétone monoterpénique
β-linalool	13,95	C ₁₀ H ₁₈ O	Alcool monoterpénique
fenchol-exo	14,74	C ₁₀ H ₁₈ O	Ether monoterpénique
camphre	15,63	C ₁₀ H ₁₆ O	Cétone monoterpénique
bornéol	16,32	C ₁₀ H ₁₈ O	Alcool monoterpénique
verbénone	17,41	C ₁₀ H ₁₄ O	Cétone

thymol

19,68

C₁₀H₁₄O

monoterpénique

Phénol

monoterpénique

Tableau II.3. COV émis par *Lanvadula stœchas*: nom, temps de rétention, formule brute et famille chimique.

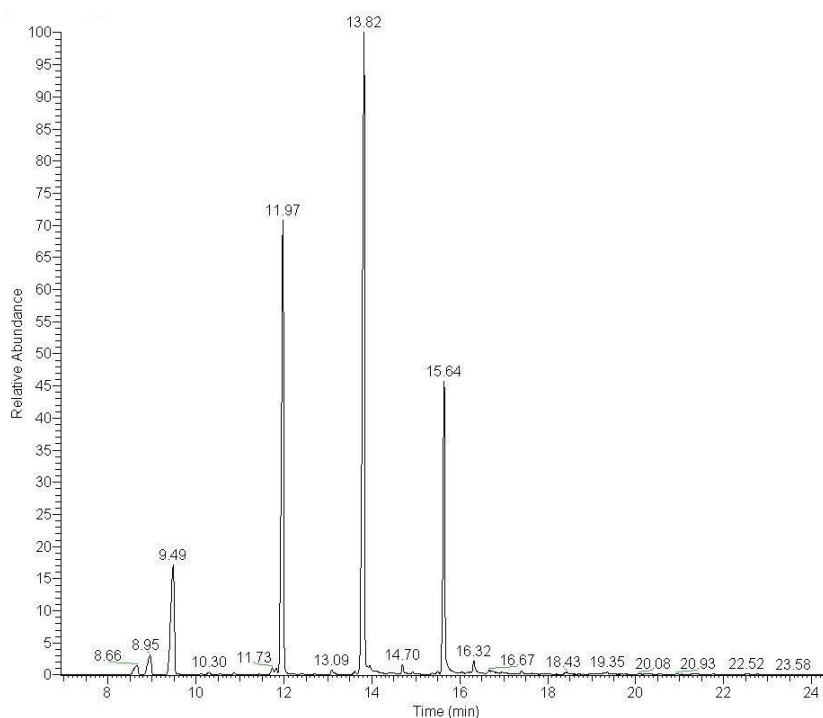


Figure II.14. Profil chromatographique reconstitué des émissions gazeuses de *Lanvadula stœchas* à 398 K.

Ce Tableau montre qu'une gamme assez large de composés est émise par *Lanvadula stœchas*, les monoterpènes étant peu nombreux (seulement trois composés). Six familles différentes sont identifiées pour des composés possédant six formules brutes. Le composé majoritaire est le l-fenchone et son évolution en fonction de la température, comparée à celle des COV totaux, est présentée sur la Figure II.15.

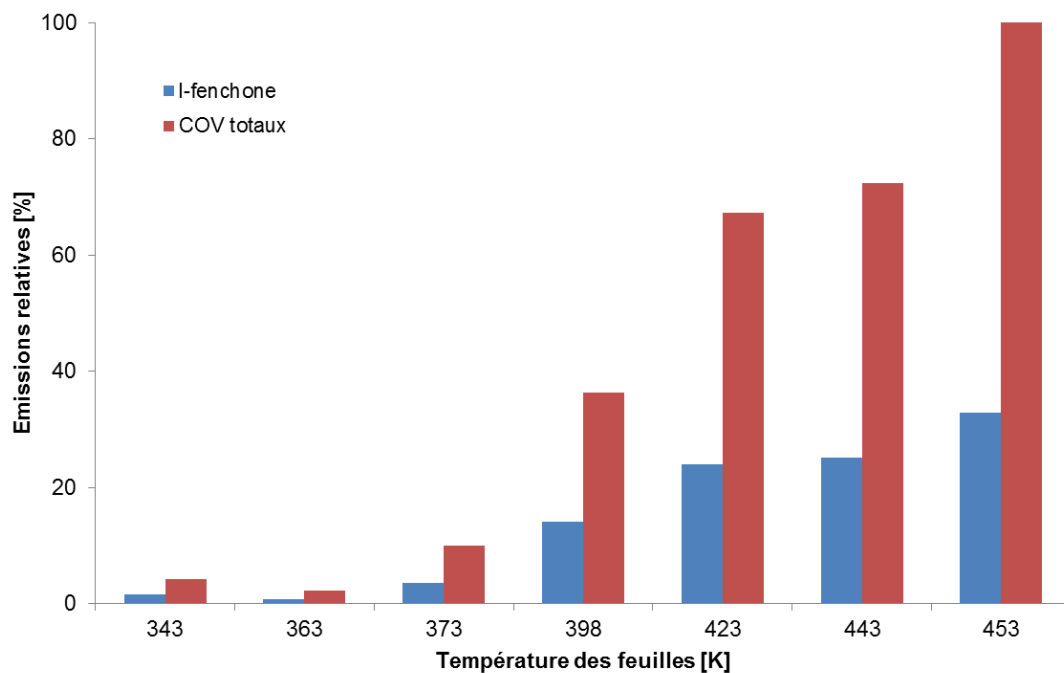


Figure II.15. Emissions relatives de COV par des feuilles de *Lavandula stoechas* pour différentes températures.

On voit clairement sur cette Figure que les émissions augmentent avec la température, aussi bien celles du l-fenchone que celles de la somme de tous les composés. Leurs évolutions sont par ailleurs proportionnelles, le l-fenchone représentant en moyenne environ 35 % du mélange quelle que soit la température, ce qui sera présentée sur la Figure II.16. Les quantités émises deviennent importantes à partir de 398 K et on remarque une augmentation brutale entre 373 et 398 K : 4 fois plus de gaz sont émis entre ces deux températures. L'augmentation est aussi beaucoup plus importante entre 443 et 453 K qu'entre 423 et 443 K car, en effet, 1,1 fois plus de COV sont émis entre 423 et 443 K alors que la quantité est multipliée par 2 entre 443 et 453 K.

Le deuxième composé majoritaire identifié pour la plupart des températures est le cinéol et la composition pour chaque température des mélanges composés des deux principaux COV et de la somme des autres est présentée sur la Figure II.16. Notons que pour les faibles températures c'est le camphre qui apparaît en deuxième position.

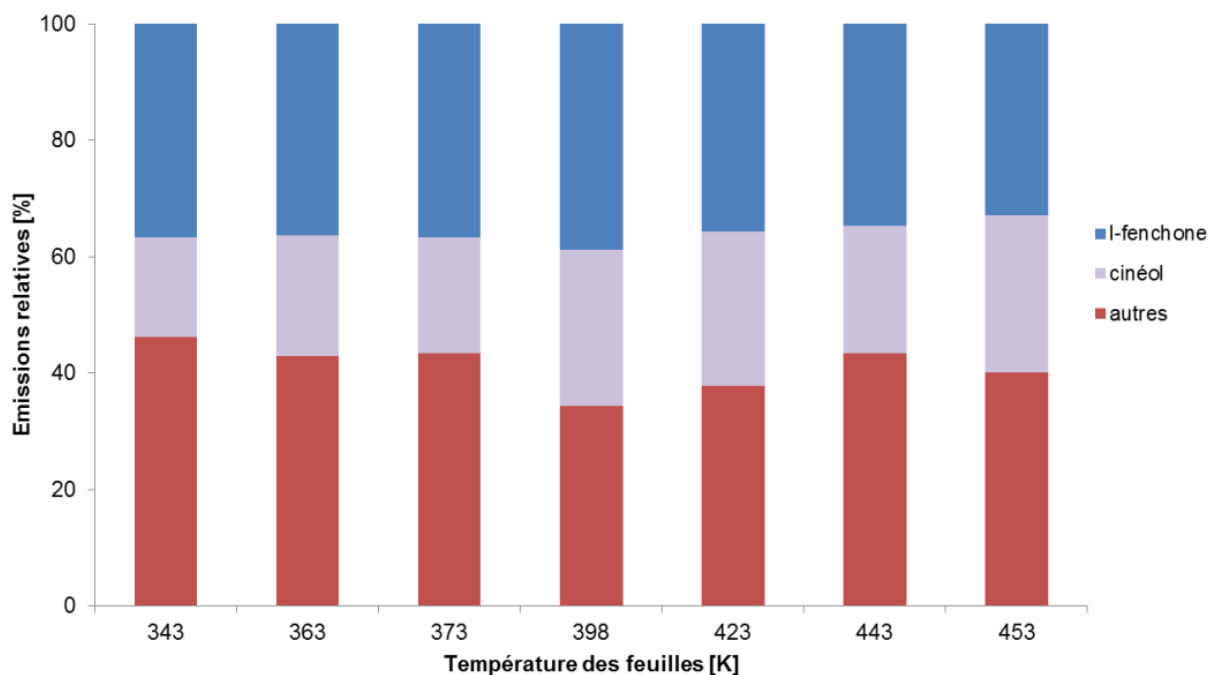


Figure II.16. Composition des mélanges de COV émis par des feuilles de *Lavandula stoechas* à différentes températures.

La première chose que l'on peut noter en lisant cette Figure est la « constance » de chacun des composés ou groupe de composés étudiés. En effet, quelle que soit la quantité émise (et donc quelle que soit la température), on remarque que le l-fenchone représente environ 35 %, le cinéol environ 20 % et les autres COV autour de 45 %. Cette tendance est très différente de celle des autres espèces comme on le verra plus loin (partie comparaison). On remarque aussi que le composé majoritaire n'est pas prépondérant, qu'il ne représente que 35 % des mélanges en moyenne mais qu'additionné au deuxième composé le plus abondant (i.e. le cinéol) ils représentent à eux deux plus de la moitié des émissions. Notons ici que le troisième composé majoritairement émis est le camphre et que la somme des trois premiers COV émis représente en moyenne près de 78 % du mélange.

Des composés similaires ont été identifiés dans l'huile essentielle de lavande par Hassiotis et Dina (2010), qui ont identifié le l-fenchone comme composé majoritaire suivi par le camphre, lui-même suivi de très près par le cinéol. Ces auteurs ont aussi trouvé que la présence de *Lavandula stoechas* permettait d'augmenter l'activité

bactérienne et la respiration des sols. La légère différence avec notre étude dans l'ordre des composés majoritaires peut s'expliquer par les différences de température ; en effet, comme dit précédemment, pour les faibles températures le camphre est plus abondant que le cinéol. Le l-fenchone a aussi été identifié comme composé majoritaire de l'huile essentielle de *Lavandula stæchas* par Vokou et al. (2002). La forte proportion de camphre dans l'huile essentielle de lavande a aussi été remarquée par Yassaa et Williams (2005). Citons aussi les travaux d'Owen et al. (2011) qui ont étudié les émissions sous des conditions naturelles des fleurs et feuilles de *Lavandula stæchas*. Ces auteurs ont trouvé que le composé majoritaire était le cinéol pour les émissions des feuilles et le camphre pour les émissions des fleurs, le deuxième étant le camphre pour les feuilles et le cinéol pour les fleurs. Ces différences avec nos résultats peuvent s'expliquer par les différences dans les méthodes d'échantillonnage et dans les caractéristiques des plantes étudiées. En effet, de même que pour les émissions de *Thymus vulgaris*, ces auteurs ont travaillé avec des plantes qui ont poussé en extérieur et ont utilisé une technique d'échantillonnage spécifique basée sur des chambres d'enfermement.

II.3.3. *Rosmarinus officinalis*

L'analyse chromatographique des émissions de cette espèce est réalisée avec une méthode allant de 333 à 473 K, les temps de rétention pour un même composé sont donc inférieurs aux temps trouvés pour les deux espèces précédentes, étudiées avec une méthode chromatographique allant de 313 à 473 K. Le Tableau II.4 présente les 18 composés obtenus pour les émissions des aiguilles de *Rosmarinus officinalis* en précisant leurs temps de rétention, leurs formules brutes et leurs familles chimiques.

On remarque en lisant ce Tableau que de nombreuses familles chimiques sont obtenues, la majoritaire étant les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) avec 6 composés trouvés dans cette famille. Le composé majoritaire est l' α -pinène et son évolution en fonction de la température ainsi que celle de la somme des COV émis sont présentées sur la Figure II.17.

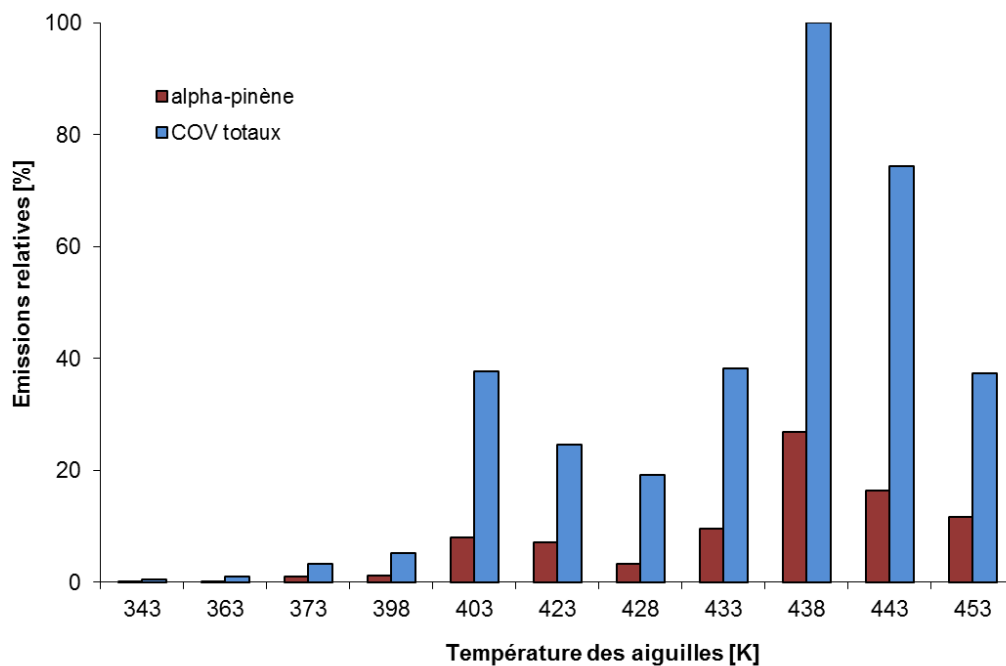


Figure II.17. Emissions relatives de COV par des aiguilles de *Rosmarinus officinalis* à différentes températures.

COV	Temps de rétention [min]	Formule brute	Famille chimique
α -pinène	5,53	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
camphène	6,00	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
myrcène	6,79	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
limonène	7,76	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
cinéol	7,91	$C_{10}H_{18}O$	Ether monoterpénique
γ -terpinène	8,49	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
terpinolène	9,20	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
β -linalool	9,73	$C_{10}H_{18}O$	Alcool monoterpénique
chrysanthénone	10,52	$C_{10}H_{14}O$	Cétone monoterpénique

camphre	11,26	C ₁₀ H ₁₆ O	Cétone monoterpénique
3-pinanone	11,57	C ₁₀ H ₁₆ O	Cétone monoterpénique
bornéol	11,98	C ₁₀ H ₁₈ O	Alcool monoterpénique
terpinéol	12,51	C ₁₀ H ₁₈ O	Phénol monoterpénique
verbénone	13,04	C ₁₀ H ₁₄ O	Cétone monoterpénique
géraniol	13,91	C ₁₀ H ₁₈ O	Alcool monoterpénique
terpinen-4-ol	14,09	C ₁₀ H ₁₈ O	Phénol monoterpénique
β- caryophyllène	18,00	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
α-selinène	19,94	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène

Tableau II.4. COV émis par *Rosmarinus officinalis*: nom, temps de rétention, formule brute et famille chimique.

On remarque sur la Figure II.17 que les émissions augmentent jusqu'à 438 K, la même tendance a été observée par Barboni et al. (2011) pour d'autres espèces méditerranéennes telles le *Pinus nigra* ou le *Pinus pinaster*. Nous pouvons de plus voir une augmentation de la production de COV autour de 403 K due au processus d'évaporation de l'eau qui favorise l'émission et le transport des COV. On peut ainsi assister à un phénomène d'entraînement à la vapeur. La température d'ébullition la plus basse des composés identifiés est celle de l'α-pinène et se situe autour de 423 K (Zhao et al. 2011) : les molécules sont donc dans un état d'équilibre liquide-vapeur en deçà de cette température, et c'est pour cette raison qu'au-delà de 423 K les émissions augmentent rapidement jusqu'à un maximum à 438 K. On observe une diminution des

quantités émises pour des températures supérieures à 438 K qui peut s'expliquer par la dégradation thermique des COV.

Le deuxième composé majoritairement émis par *Rosmarinus officinalis* est le cinéol et son évolution dans la composition des mélanges émis à différentes températures ainsi que celle de l' α -pinène et de la somme des 16 autres composés est présentée sur la Figure II.18. A la température où les émissions sont maximales (438 K) de grandes quantités d' α -pinène, cinéol, verbénone, camphor, bornéol, myrcène et camphène sont émises : elles représentent plus de 89 % du mélange. A cette même température, les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) représentent 45 % du total des COV et les monoterpènes ajoutés aux composés $C_{10}H_{18}O$ représentent les trois-quarts des émissions. Les sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$) ne sont qu'une part infime du mélange car ils n'en représentent qu'environ 1 %.

La Figure III.18 montre clairement que les deux composés majoritaires représentent moins de la moitié du mélange pour chaque température. En effet, les « autres » sont supérieurs à 56 % quelle que soit la température et dépassent même 70 % pour les faibles températures. L' α -pinène est maximal dans le mélange pour la température maximale, sa proportion varie de 12 à 31 %. Il est intéressant de noter que ce n'est pas à la température d'émissions maximales que ce composé est le plus important en proportion. Il représente systématiquement plus de 20 % du mélange, excepté aux températures 343 et 423 K. Le cinéol est proportionnellement moins important, il représente autour de 10 % en moyenne et sa proportion dans le mélange varie de 7 à 16 %. L'étude des émissions de *Rosmarinus officinalis* a été publiée dans *Combustion and Flame* (Courty et al. 2012a).

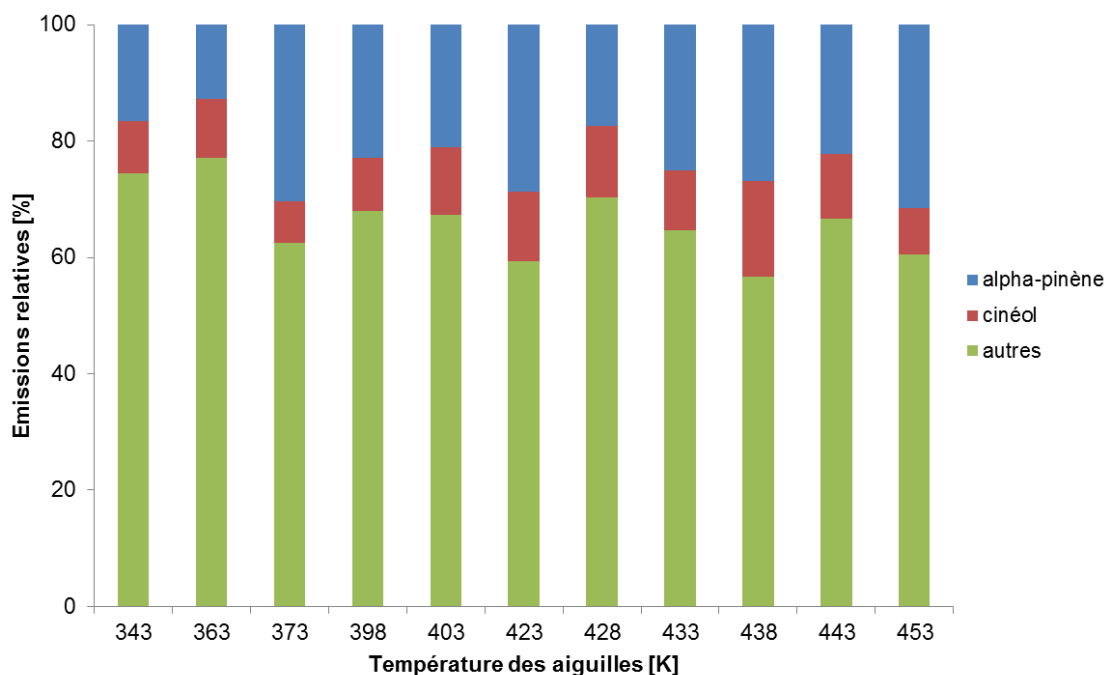


Figure II.18. Composition des mélanges de COV émis par des aiguilles de *Rosmarinus officinalis* à différentes températures.

II.3.4. *Cistus albidus*

Tout comme le romarin et le pin parasol (qui sera étudié par la suite), cette espèce végétale a été étudiée avec une méthode chromatographique allant de 333 à 473 K. Nous avons identifié quinze composés pour cette espèce végétale qui sont présentés dans le Tableau II.5.

COV	Temps de retention [min]	Formule brute	Famille chimique
3-hexen-1-ol	4,28	C ₆ H ₁₂ O	Alcool
β-élémane	15,71	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
β-bourbolène	17,05	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
α-muuroène	17,63	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
β-	18,00	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène

caryophyllène			
aromendrène	19,05	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
curcumène	19,57	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
zingibérène	19,72	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
α-sélinène	19,94	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
γ-cadinène	20,40	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
β-bisabolène	20,55	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
α-humulène	21,52	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
shyobunone	22,75	C ₁₅ H ₂₄ O	Cétone sesquiterpénique
α-bisabolol	23,48	C ₁₅ H ₂₆ O	Alcool sesquiterpénique
α-eudesmol	28,04	C ₁₅ H ₂₆ O	Alcool sesquiterpénique

Tableau II.5. COV émis par *Cistus albidus*: nom, temps de rétention, formule brute et famille chimique.

On remarque en lisant ce Tableau que la très grande majorité des composés identifiés sont des sesquiterpènes, 11 composés sur 15 émis, plus lourds que les monoterpènes et qui ne sortent pas avant 15 minutes de chauffage de la colonne. Le composé majoritairement émis et le deuxième sont respectivement le 3-hexen-1-ol et le curcumène. Les évolutions des émissions du composé majoritaire en fonction de la température ainsi que celles des COV totaux sont présentées sur la Figure II.19 et les compositions des différents mélanges (i.e. 3-hexen-1-ol, curcumène et autres COV) émis à chaque température sont illustrées sur la Figure II.20.

La Figure II.19 montre que les émissions de *Cistus albidus* présentent deux pics, à 403 et 443 K, et qu'entre 403 et 423 K les émissions diminuent. Au-delà de 443 K les quantités émises diminuent à nouveau. Les émissions de 3-hexen-1-ol suivent celles des

COV totaux et l'on voit qu'elles représentent une grande partie des mélanges, ce résultat sera vu plus en détail sur la Figure II.20. La température d'ébullition de ce composé étant de l'ordre de 433 K, on peut expliquer la diminution pour des températures supérieures à 443 K par la dégradation thermique de ce composé associé à des réactions de craquage thermique. Les émissions des COV totaux sont deux fois plus importantes entre 343 et 373 K, tout comme celles du 3-hexen-1-ol, et elles sont dix fois plus importantes entre 343 K (émissions minimales) et 443 K (émissions maximales). De la même manière que pour les émissions de *Rosmarinus officinalis*, le pic à 403 K peut s'expliquer par le fait qu'à cette température toute l'eau contenue dans les plantes s'est évaporée en renforçant les phénomènes d'émission et de transport des COV. Les émissions de COV totaux sont deux fois plus importantes à 443 K qu'à 403K.

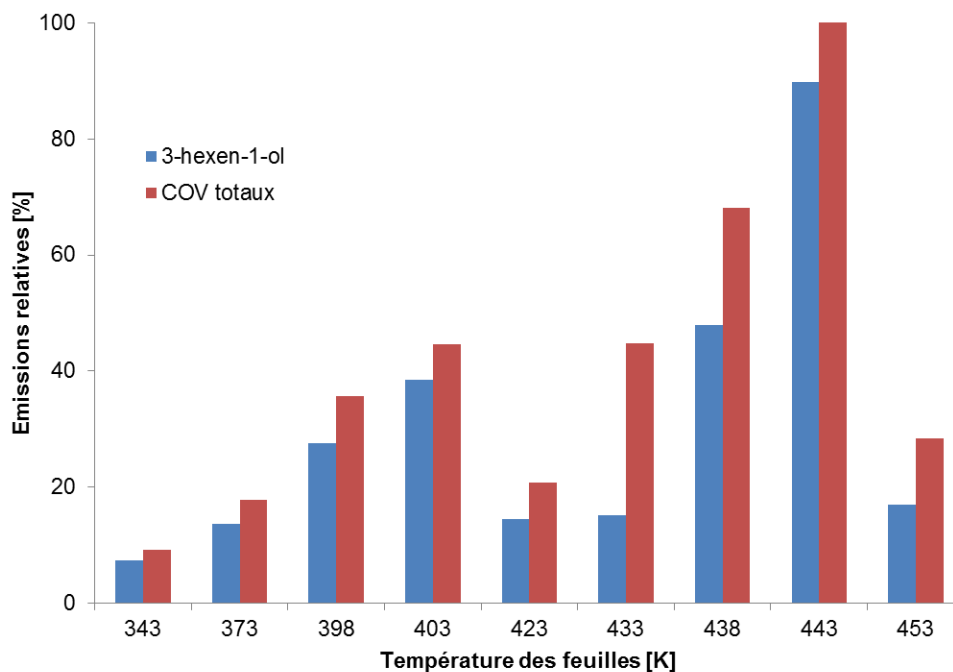


Figure II.19. Emissions relatives de COV par des feuilles de *Cistus albidus* à différentes températures.

Il apparaît clairement sur la Figure II.20 que le 3-hexen-1-ol est largement majoritaire pour les émissions de *Cistus albidus*. Il représente en effet plus de 68 % des mélanges pour toutes les températures, à l'exception notable de 438 K où sa proportion n'est que de 34 %. On remarque aussi que le pourcentage représenté par le second

composé est très faible, de 0,4 % à 343 K à 11 % à 438 K, et de 3,7 % en moyenne. La somme des autres composés représente entre 8 et 55 % du mélange selon la température, et est de 24 % en moyenne. Le pourcentage du curcumène est très faible mais l'on remarque que la somme des sesquiterpènes représente en moyenne 23 % des mélanges à chaque température ; le poids des autres familles identifiées (cétone et alcool sesquiterpénique) est donc faible, moins de 5 % quelle que soit la température, excepté l' α -eudesmol qui représente 20 % à 343 K.

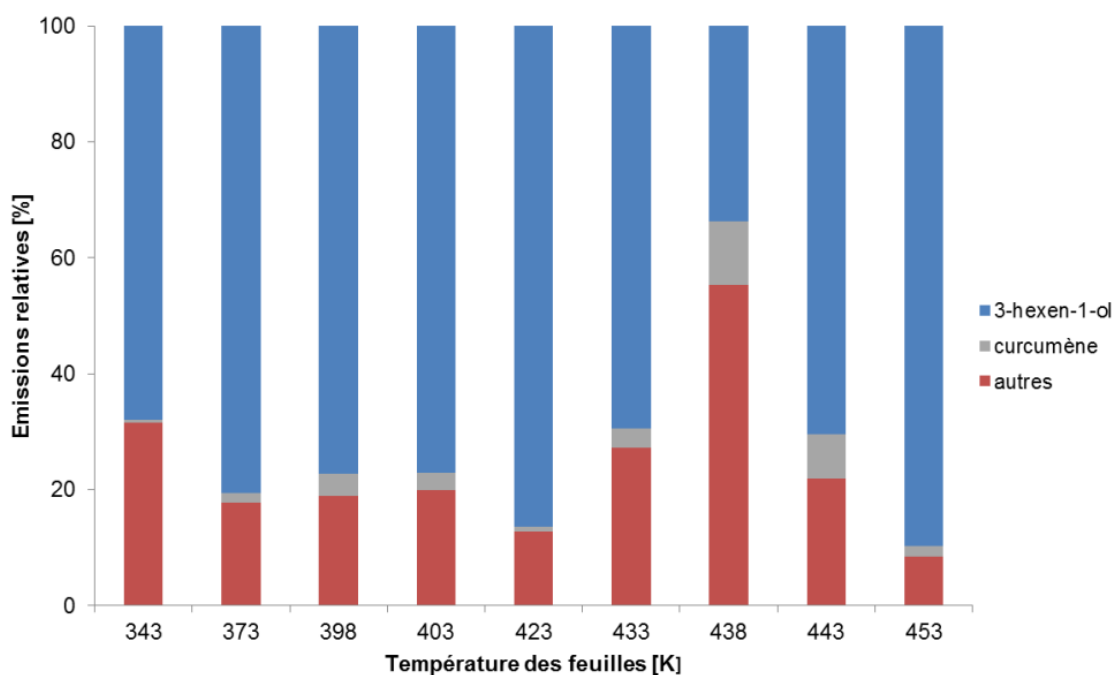


Figure II.20. Composition des mélanges de COV émis par des feuilles de *Cistus albidus* à différentes températures.

Le ciste blanc est l'unique espèce étudiée dont le composé majoritairement émis n'est pas un terpénoïde. Le composé majoritaire trouvé dans ce travail est le même que celui identifié par Peñuelas et Llusia (2001) pour l'étude des émissions naturelles saisonnières des COV non-terpénoïdes de *Cistus albidus*. Le 3-hexen-1-ol est d'ailleurs le seul composé identifié par ces auteurs, ce qui explique son importance comparé aux autres COV émis dans nos conditions d'étude. D'autres auteurs ont travaillé sur les émissions naturelles de terpènes par *Cistus albidus*: Owen et al. (2001), Ormeño et al. (2007a) et Ormeño et al. (2007b). Les résultats des recherches d'Owen et al. (2001)

montrent que cette espèce émet de faibles quantités d' α -pinène et limonène. Nous n'avons identifié aucun monoterpène pour ce végétal, cette différence pouvant être due à la température ou aux méthodes de prélèvement, ces auteurs n'ayant trouvé que des traces de ces deux composés. En revanche, Ormeño et al. (2007a,b) ont identifié le zingibérène, le curcumène et l'aromendrène comme sesquiterpènes majoritaires. Ces auteurs ont différencié les sols calcaires et siliceux mais l'ordre des composés reste le même quel que soit le substrat, les quantités émises étant légèrement supérieures sur sol siliceux.

Afin de conclure sur la comparaison des différents travaux sur les émissions de la famille *Cistaceae*, nous pouvons citer les travaux de Barboni et al. (2011) sur les émissions d'un autre ciste, le *Cistus monspeliensis* (Ciste de Montpellier). Le composé majoritaire identifié par ces auteurs est le 13-épi-manoylé, de formule brute $C_{20}H_{34}O$, un diterpénoïde dont la quantité émise augmente avec la température. Remarquons que comme pour *Cistus albidus* le composé majoritaire est oxygéné, mais que les molécules sont de poids très différents : 6 atomes de carbone pour le composé majoritaire du Ciste blanc et 20 pour celui du Ciste de Montpellier. Remarquons aussi que contrairement à nos résultats, les émissions de *Cistus monspeliensis* augmentent sans discontinuer avec la température, sans maximum local autour de 400K.

II.3.5. *Pinus pinea*

Cette espèce a été étudiée avec une méthode chromatographique allant de 313 à 473 K. Quatorze composés sont identifiés et sont présentés dans le Tableau II.6. On remarque que la très grande majorité des composés sont des monoterpènes ou sesquiterpènes : ils représentent en effet 12 composés (6 de chaque famille) sur 15.

COV	Temps de retention [min]	Formule brute	Famille chimique
α -pinène	5,53	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
β -pinène	6,45	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène

myrcène	6,79	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
α-phéllandène	7,34	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
limonène	7,76	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
terpinolène	9,20	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
o-cresol,6-tert-butyl	13,16	C ₁₁ H ₁₆ O	Phénol
patchoulène	17,80	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
β-caryophyllène	18,00	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
α-selinène	19,94	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
α-humulène	21,52	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
longifolène	22,47	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
germacrène D	30,60	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
guaïol	31,12	C ₁₅ H ₂₆ O	Alcool sesquiterpénique

Tableau II.6. COV émis par *Pinus pinea*: nom, temps de rétention, formule brute et famille chimique.

Le composé majoritaire émis par *Pinus pinea* est le limonène pour toutes les températures. Son évolution en fonction de la température ainsi que celle des COV totaux est représentée sur la Figure II.21.

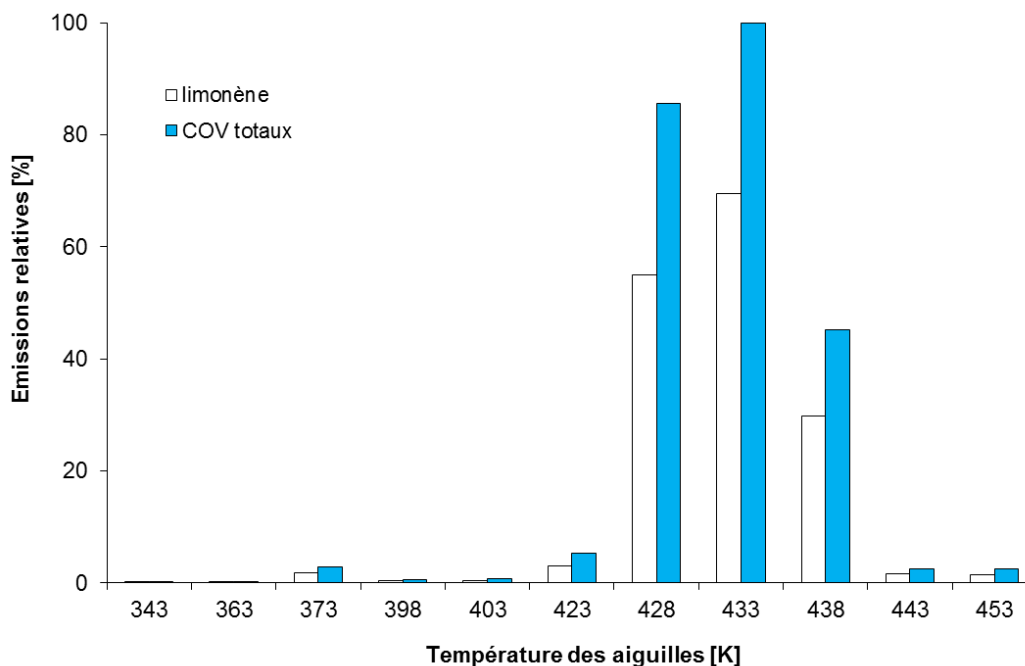


Figure II.21. Emissions relatives de COV par des aiguilles de *Pinus pinea* à différentes températures.

Cette Figure montre clairement que les émissions augmentent avec la température des aiguilles jusqu'à 433 K. Les émissions sont très faibles avant 423 K, même si l'on peut distinguer un très léger pic à 373 K, qui, comme pour *Rosmarinus officinalis*, peut s'expliquer par le fait qu'à cette température l'évaporation de l'eau accentue les phénomènes de transport des COV. On peut noter un comportement assez similaire à celui du romarin, avec un pic situé 5 K plus bas pour le pin. Ceci peut s'expliquer par le fait que la température de vaporisation du limonène (composé majoritaire émis par *Pinus pinea*) est légèrement supérieure à celle de l' α -pinène (composé majoritaire émis par *Rosmarinus officinalis*) (Babrauskas, 2003). De même que pour le romarin, la diminution des émissions au-delà de la température du pic peut s'expliquer par la dégradation thermique des molécules.

La Figure II.22 présente la composition des différents mélanges émis à chaque température. Le deuxième composé majoritairement émis est l' α -pinène et cette Figure présente la répartition entre le limonène, l' α -pinène et la somme des autres COV. Le

limonène est le plus abondant pour le pic d'émission, il représente en effet 70 % du mélange à 433 K. Son pourcentage est toujours supérieur à 52 %, sauf pour la plus faible température où il est de l'ordre de 18 %. On remarque que le limonène est largement majoritaire, le deuxième composé ne dépassant jamais les 11 % et variant entre 2 et 11 %. Quant à la somme des autres composés, elle représente en moyenne environ 30 % du mélange, excepté à 343 K où sa proportion est de 79 %.

A la température où les émissions sont maximales, i.e. 433 K, de très grandes quantités de limonène, α -pinène et β -caryophyllène sont émises, ces trois constituants représentant quasiment 83 % du mélange. La somme de tous les monoterpènes à cette même température dépasse 84 % et celle des sesquiterpènes atteint environ 12 %. On voit donc que sur les 6 composés de la famille des monoterpènes, 3 sont prépondérants.

Des composés similaires sont identifiés par Macchioni et al. (2003) pour l'étude des émissions de COV par les aiguilles, les branches et les fruits (pomes de pin) de *Pinus pinea* à température ambiante. Ces auteurs ont montré que le limonène est le composé majoritaire émis par ces trois parties de la plante. Remarquons qu'il existe quelques différences au niveau des composés minoritaires entre leur liste de COV et la nôtre, qui peuvent être dues aux différences entre les températures étudiées et entre les saisons d'échantillonnage. En effet, ces auteurs ont travaillé en hiver (février) et à température ambiante alors que nos mesures ont été effectuées en été pour des températures élevées. Il est intéressant de noter ici les travaux de Staudt et al. (1997) portant sur les émissions de *Pinus pinea* dans des conditions naturelles, prélevées sur le terrain, et en fonction de la saison et de l'alternance jour/nuit. Ces auteurs ont trouvé que les composés les plus abondants sont le limonène, le β -ocimène, le linalool, l' α -pinène, le myrcène et le cinéol et que les émissions sont maximales la journée en été. Le limonène et l' α -pinène sont émis en toutes saisons et aussi bien le jour que la nuit tandis que le linalool ou le cinéol n'apparaissent qu'en certaines saisons et très peu (voire pas du tout) la nuit. Ces différents résultats sont globalement en accord avec les nôtres, les légères différences sur l'ordre des composés majoritaires peuvent encore une fois s'expliquer par des différences dans l'âge des plantes ou par celles entre les dispositifs expérimentaux. Staudt et al. (2000) ont aussi conduit une étude de 15 mois sur le

comportement des émissions de jeunes pousses de *Pinus pinea*. Ils ont montré que les émissions augmentent brutalement durant le printemps, atteignent un maximum entre mi-juin et mi-août, déclinent rapidement en automne et sont minimales en janvier-février. Ces résultats montrent encore une fois la dépendance en température des émissions, et justifient le fait d'étudier ce paramètre pour des conditions forcées. Ces auteurs proposent aussi un modèle global pour simuler les émissions des plantes en fonction de la saison et des effets à court terme de la température et de la lumière. L'étude des émissions de *Pinus pinea* a été publiée dans *International Journal of Thermal Sciences* (Courty et al. 2012b).

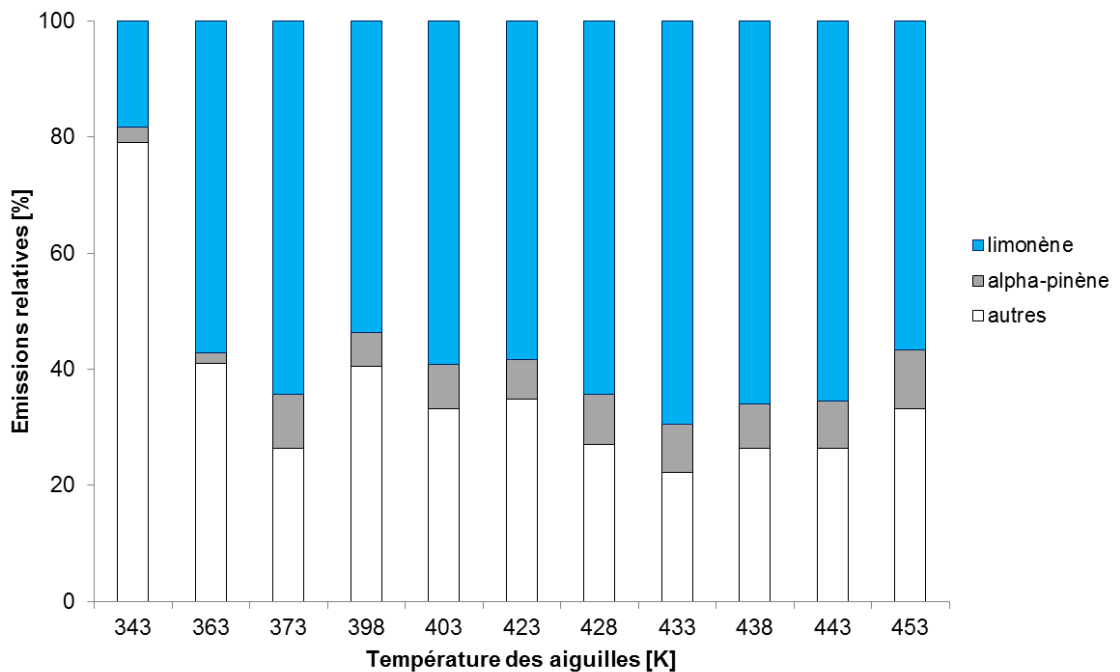
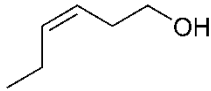
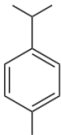
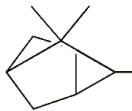
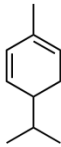
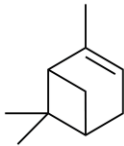
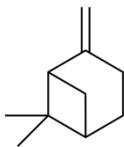
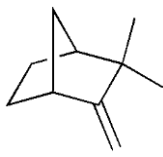
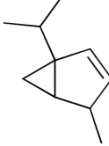
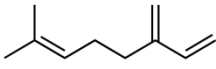
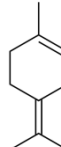
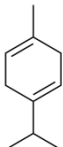
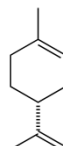
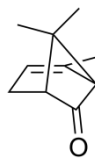
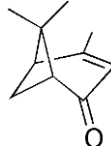
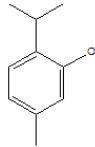
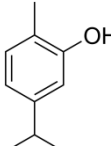
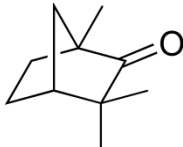

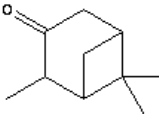
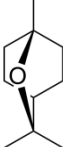


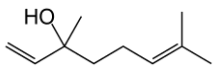
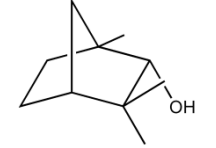
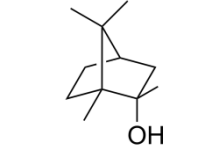
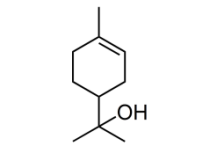
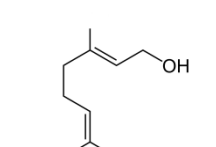
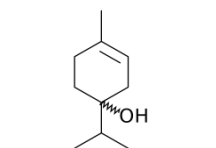
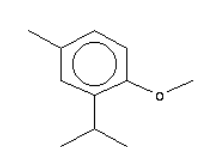
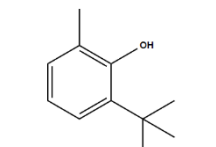
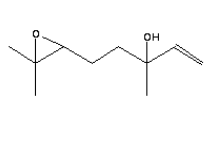
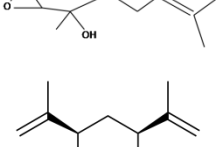
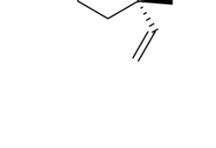
Figure II.22. Composition des mélanges de COV émis par des aiguilles de *Pinus pinea* à différentes températures.

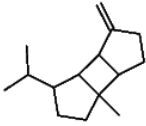
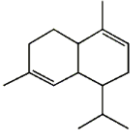
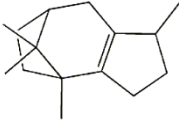
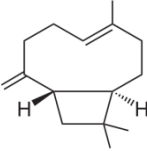
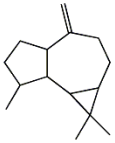
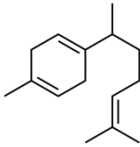
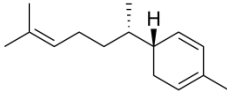
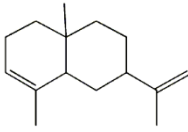
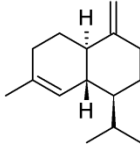
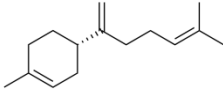
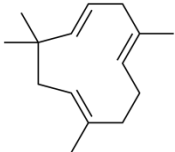
II.3.6. Comparaison entre les cinq espèces végétales étudiées

Les émissions de chaque espèce ont maintenant été présentées et discutées et un récapitulatif de tous les composés obtenus avec leurs formules brutes et leurs formules topologiques, triés par poids moléculaire, est présenté dans le Tableau II.7.

Nom du composé	Formule brute	Formule topologique
3-hexen-1-ol	$C_6H_{12}O$	
<i>p</i> -cymène	$C_{10}H_{14}$	
tricyclène	$C_{10}H_{16}$	
α -phellandrène	$C_{10}H_{16}$	
α -pinène	$C_{10}H_{16}$	
β -pinène	$C_{10}H_{16}$	
camphène	$C_{10}H_{16}$	
2-thujène	$C_{10}H_{16}$	
myrcène	$C_{10}H_{16}$	
terpinolène	$C_{10}H_{16}$	

γ -terpinène	$C_{10}H_{16}$	
limonène	$C_{10}H_{16}$	
chrysanthénone	$C_{10}H_{14}O$	
verbénone	$C_{10}H_{14}O$	
thymol	$C_{10}H_{14}O$	
carvacrol	$C_{10}H_{14}O$	
l-fenchone	$C_{10}H_{16}O$	
camphre	$C_{10}H_{16}O$	
3-pinanone	$C_{10}H_{16}O$	
cinéol	$C_{10}H_{18}O$	

β -linalool	$C_{10}H_{18}O$	
fenchol-exo	$C_{10}H_{18}O$	
bornéol	$C_{10}H_{18}O$	
terpinéol	$C_{10}H_{18}O$	
géraniol	$C_{10}H_{18}O$	
terpinen-4-ol	$C_{10}H_{18}O$	
2-isopropyl-1-methoxy-4-methylbenzène	$C_{11}H_{16}O$	
o-crésol,6-tert-butyl	$C_{11}H_{16}O$	
cis-linaloloxide	$C_{10}H_{18}O_2$	
α -methyl-4-methyl-3-pentenyloxiranemethanol	$C_{10}H_{18}O_2$	
β -élémente	$C_{15}H_{24}$	

β -bourbolène	$C_{15}H_{24}$	
α -muurolène	$C_{15}H_{24}$	
patchoulène	$C_{15}H_{24}$	
β -caryophyllène	$C_{15}H_{24}$	
aromendrène	$C_{15}H_{24}$	
curcumène	$C_{15}H_{24}$	
zingibérène	$C_{15}H_{24}$	
α -selinène	$C_{15}H_{24}$	
γ -cadinène	$C_{15}H_{24}$	
β -bisabolène	$C_{15}H_{24}$	
α -humulène	$C_{15}H_{24}$	

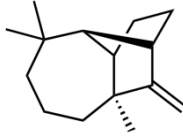
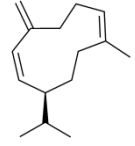
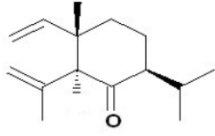
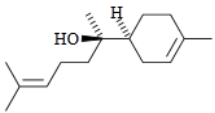
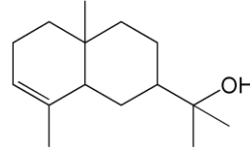
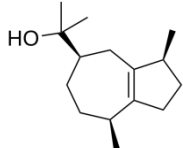
longifolène	$C_{15}H_{24}$	
germacrène D	$C_{15}H_{24}$	
shyobunone	$C_{15}H_{24}O$	
α -bisabolol	$C_{15}H_{26}O$	
α -eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	
guaïol	$C_{15}H_{26}O$	

Tableau II.7. Récapitulatif de tous les COV obtenus avec leurs formules brutes et topologiques.

On remarque qu'un nombre important de composés est identifié, 48 en tout, et qu'ils appartiennent en grande majorité à la famille -et à des familles dérivées- des terpènes. Une exception notable est le composé majoritairement émis par *Cistus albidus*, le 3-hexen-1-ol, qui est le seul composé émis en quantité importante qui n'est pas un terpénoïde. Chaque espèce végétale émet différentes familles chimiques, qui peuvent être classées selon les fonctions chimiques présentes sur chacun des composés (ce qui a été fait dans les tableaux récapitulants tous les composés pour chaque espèce) ou selon leurs formules brutes. La Figure II.23 présente la répartition des différents groupes de molécules obtenus pour chaque espèce végétale, chacune à la température où leurs émissions sont maximales.

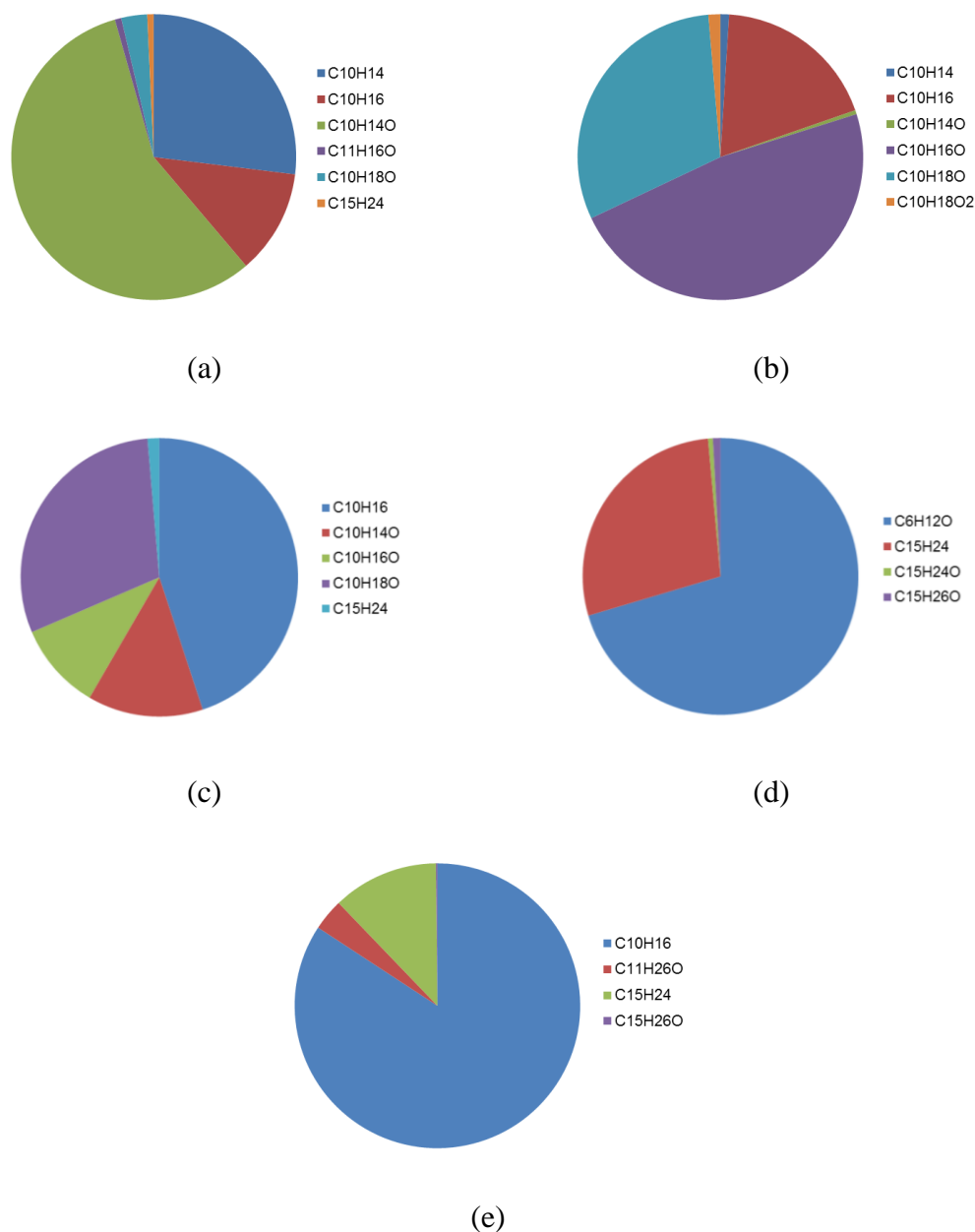


Figure II.23. Répartition par formules brutes des COV émis par chaque espèce végétale à la température d'émissions maximales : (a) *Thymus vulgaris* à 453 K, (b) *Lavandula stoechas* à 453 K, (c) *Rosmarinus officinalis* à 438 K, (d) *Cistus albidus* à 443 K et (e) *Pinus pinea* à 433 K.

Cette Figure met en valeur le fait que *Thymus vulgaris* et *Lavandula stoechas* émettent une gamme plus large de groupes de composés que les autres espèces. En effet, ces deux végétaux émettent six familles différentes de molécules, contre 5 pour

Rosmarinus officinalis et 4 pour *Cistus albidus* et *Pinus pinea*. *Cistus albidus* est la seule espèce qui n'émet pas de monoterpènes ($C_{10}H_{16}$ ou $C_{10}H_{14}$) et dont le composé majoritaire n'est pas un terpène (ou un dérivé de terpène). En ce sens, cette espèce végétale se distingue des 4 autres étudiées. On peut aussi noter que pour toutes les espèces, les groupes majoritaires représentent plus de 45 % du mélange, avec néanmoins une certaine disparité entre *Rosmarinus officinalis* où les $C_{10}H_{16}$ représentent 45 % des COV totaux et *Pinus pinea* pour lequel 85 % du mélange émis est constitué de ce même groupe. L'importance des deuxièmes groupes varie aussi selon les espèces : ils représentent environ 30 % des mélanges pour *Thymus vulgaris*, *Lavandula stoechas*, *Rosmarinus officinalis*, *Cistus albidus* pour respectivement les sommes des molécules $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{18}O$ et $C_{15}H_{24}$ mais seulement 12 % pour *Pinus pinea*, le second groupe étant les composés $C_{15}H_{24}$.

Les évolutions des COV totaux en fonction de la température pour chaque espèce végétale étudiée sont présentées sur la Figure II.24.

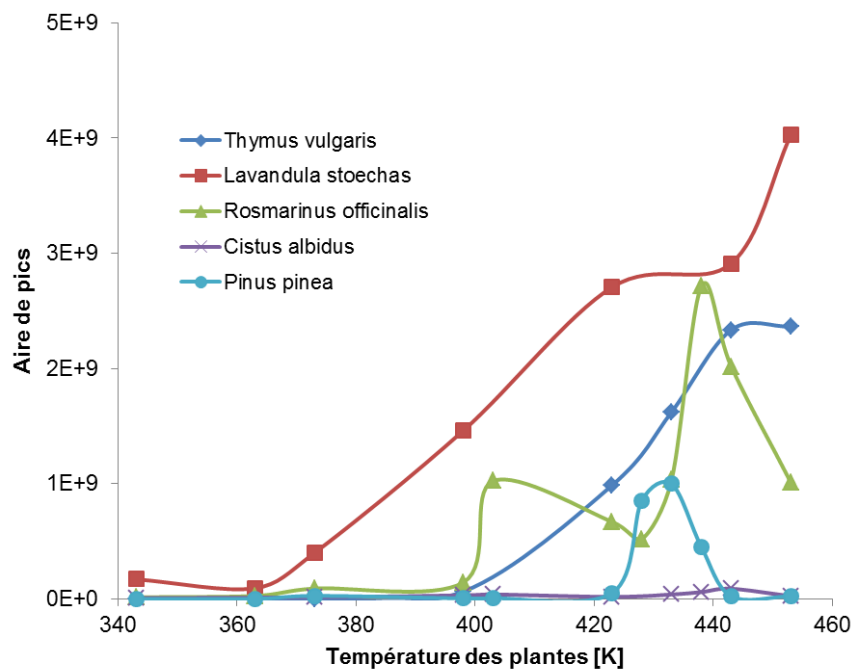


Figure II.24. Emissions (en aire de pics) des COV totaux émis par chaque espèce végétale étudiée en fonction de la température.

Les comportements des émissions en fonction de la température pour chaque espèce ont été décrits précédemment, la principale conclusion étant que la température d'émission maximale dépend de la température d'ébullition du composé majoritaire. Ceci apparaît sur la Figure II.24 où l'on voit clairement que les végétaux ayant un monoterpénoïde oxygéné pour composé majoritaire (i.e. *Thymus vulgaris* et *Lavandula stœchas*) atteignent leur maximum d'émissions à la température maximale étudiée (i.e. 453 K) alors que ceux émettant majoritairement des monoterpènes (i.e. *Rosmarinus officinalis* et *Pinus pinea*) atteignent leur maximum pour des températures plus basses. Les composés oxygénés ont des températures de vaporisation supérieures aux autres.

Cette Figure met aussi en évidence le fait que *Lavandula stœchas* est l'espèce étudiée qui émet les plus de COV, quelle que soit la température. Une forte densité de cette espèce dans un canyon sera donc synonyme de risque accru d'AFF. *Rosmarinus officinalis* et *Thymus vulgaris* émettent des quantités de COV du même ordre de grandeur, l'un ou l'autre ayant des émissions plus abondantes en fonction de la température. Les émissions maximales du romarin sont supérieures à celles du thym mais cette dernière espèce émet en plus grande quantité pour un plus grand nombre de températures que le romarin. Remarquons aussi que les émissions de *Pinus pinea* sont négligeables (devant celles des trois autres espèces précédemment décrites) avant 420 K, et que même le maximum n'est pas très élevé : il est 4 fois plus faible que celui de la lavande et 2,8 fois plus faible que celui du romarin. Les émissions du ciste sont en revanche négligeables devant celles des autres espèces quelle que soit la température. Son pic d'émission est 45 fois moins élevé que celui de la lavande et 30 fois plus faible que celui du romarin.

II.4. Conclusion

Ce chapitre présente les différents COV émis par les végétaux chauffés et pouvant être impliqués dans les AFF. Pour ce faire, 5 espèces végétales typiques des régions où ces accidents ont lieu ont été choisies : *Thymus vulgaris*, *Lavandula stœchas*, *Rosmarinus officinalis*, *Cistus albidus* et *Pinus pinea*. Un dispositif expérimental permettant l'étude en fonction de la température des gaz émis par ces plantes, un

pyrolyseur flash couplé à un CG/SM, a été sélectionné. Différents mélanges sont identifiés pour chaque plante dans la gamme de températures étudiée, entre 343 et 453 K, les composés étant les mêmes pour toutes les températures mais dans des proportions variables. Les évolutions des composés majoritaires de chaque espèce ainsi que de la somme de tous les COV émis sont tracées en fonction de la température, les composés majoritaires étant le thymol, le 1-fenchone, l' α -pinène, le 3-hexen-1-ol et le limonène pour respectivement *Thymus vulgaris*, *Lavandula stæchas*, *Rosmarinus officinalis*, *Cistus albidus* et *Pinus pinea*.

Nous avons étudié différentes espèces en fonction de la température pour des conditions données de luminosité, de types de sol, etc. Les quantités de COV émises sont largement dépendantes de ces deux paramètres mais aussi très liées aux aspects de compétitions intraspécifique et interspécifique. La compétition est donnée, en écologie, comme le fait que des individus d'une même espèce (compétition intraspécifique) ou d'espèces différentes (compétitions interspécifiques) se concurrencent ; cette concurrence peut ainsi entraîner des différences au niveau des émissions de COV entre une plante seule et une plante entourée de végétaux d'une même espèce ou d'une espèce différente. Les plantes que nous avons utilisées ont été élevées sous serre, dans des substrats de culture composés d'un tiers de tourbe, d'un tiers d'écorce et d'un tiers de terre, la variabilité des émissions en fonction de la teneur calcaire ou siliceuse du sol n'a pas été étudiée. La compétition intraspécifique peut entraîner une augmentation des émissions, soit de celles des sesquiterpènes soit de celles de monoterpènes selon les espèces, il peut donc s'agir d'un paramètre important dans le cadre de l'étude des AFF qui pourra être pris en compte dans un travail ultérieur.

Chapitre III

Propriétés de combustion des composés organiques volatils majoritaires

Chapitre III. Propriétés de combustion des composés organiques volatils majoritaires

L'étude présentée dans le Chapitre précédent a permis de déterminer les composés majoritaires émis par différents types de végétation. Des feuilles de *Thymus vulgaris*, *Lavandula stæchas*, *Rosmarinus officinalis*, *Cistus albidus* et *Pinus pinea* ont été étudiées. Ces composés sont le thymol, le 1-fenchone, l' α -pinène, le 3-hexen-1-ol et le limonène. Un premier pas vers la validation de l'hypothèse thermochimique d'explication des feux de forêts est la détermination des propriétés de combustion de ces gaz. Ces données sont aussi importantes pour une modélisation fine de la combustion dans les modèles de propagation des feux de forêts. La principale propriété de combustion est la vitesse fondamentale de flamme, que nous déterminerons dans ce Chapitre. Un autre paramètre important qui caractérise la stabilité des flammes est la longueur de Markstein, que nous évaluerons ainsi que l'épaisseur de flamme. Une dernière propriété de combustion est la limite inférieure d'inflammabilité, dont nous présenterons la détermination expérimentale en fonction de la température pour l' α -pinène dans le Chapitre suivant. Nous avons étudié ces propriétés en fonction de la température et de la richesse pour trois COV majoritaires, ceux émis par le thym, le romarin et le pin parasol. Le thymol est remplacé par le second composé majoritairement émis par *Thymus vulgaris*, le *p*-cymène, en raison du fait que le thymol

est solide à température ambiante, et donc inadapté à notre dispositif ; les deux autres composés étudiés sont l' α -pinène et le limonène.

III.1. Détermination expérimentale des propriétés de combustion : matériel et méthode

III.1.1. Choix de la technique expérimentale

Pour un prémélange combustible/air donné, il existe une vitesse fondamentale de flamme qui le caractérise. Celle-ci est définie comme la vitesse par rapport aux gaz frais et elle dépend du type de combustible (qui sera parfois appelé carburant dans ce Chapitre), de la richesse, de la pression et de la température initiale des réactifs (Borman et Ragland, 1998). Plusieurs techniques expérimentales existent pour déterminer la vitesse fondamentale de flamme : la technique du bec Bunsen (Bouvet et al. 2011, He et al. 2012), la technique des flammes de diffusion étirées à contre-courant (Huang et al. 2004, Veloo et al. 2010), la technique du brûleur à flamme plate (Dyakov et al. 2001 ; Bosschaart and de Goey 2003), et la technique des flammes à expansion sphérique ou bombe à volume constant (Tahtouh et al. 2009a, Razus et al. 2010). On peut aussi noter la technique des bulles de savon ou de la bombe à pression constante (Strehlow et Stuart, 1953).

Le premier brûleur de laboratoire pouvant produire des flammes de prémélange a été inventé par Bunsen vers 1855 (Kuo, 2005). La technique du bec Bunsen est une méthode de mesure des vitesses de flamme relativement simple à mettre en œuvre pour laquelle la vitesse est calculée en divisant le débit volumique des gaz par la surface de la zone de réaction. Les principaux avantages de cette méthode sont sa simplicité et sa flexibilité. Il existe néanmoins différents inconvénients qui entraînent une incertitude élevée sur les vitesses mesurées, de l'ordre de 20% (Kuo, 2005). Ces erreurs viennent des difficultés à connaître précisément la richesse du mélange étudiée et à définir une surface de zone de réaction (Bouvet, 2009). Notons que cette méthode est une méthode à flamme stationnaire et qu'elle ne permet pas l'observation de la propagation.

La technique des flammes de diffusion étirées à contre-courant consiste à injecter d'un côté un jet de combustible et de l'autre un jet de comburant pour obtenir

une flamme plane entre les deux écoulements. Cette méthode est adaptée aux mesures à pression élevées mais est assez difficile à mettre en place et nécessite une source permanente d'approvisionnement en gaz.

Un brûleur à flamme plate permet la stabilisation d'une flamme de prémélange dans un écoulement laminaire unidimensionnel (glossaire du Groupement Français de Combustion). Un disque en métal poreux est placé en sortie de l'arrivée des gaz. Selon Kuo (2005), la méthode du brûleur à flamme plate est très précise en raison de la simplicité du front de flamme mais qui n'est adaptée que pour de faibles vitesses (inférieures à 15 cm/s). Botha et Spalding (1954) ont étendu la méthode à des vitesses plus élevées en refroidissant le disque poreux. La vitesse est déterminée comme étant la valeur moyenne du débit de refroidissement nécessaire à la stabilisation de la flamme divisée par la surface du brûleur. Les principaux inconvénients de cette méthodologie sont la complexité du dispositif expérimental et, comme la précédente, la nécessité d'une source permanente d'approvisionnement en gaz.

Pour la méthode de la bulle de savon, un mélange homogène de combustible est contenu dans une bulle de savon autour de deux électrodes. L'allumage se produit au centre de la bulle et la propagation se déroule à pression constante. La vitesse fondamentale de flamme est ensuite déduite à partir de la vitesse linéaire de propagation du front de flamme (déterminée par une technique d'imagerie) et des diamètres initiaux et finaux de la bulle. Cette technique est simple à mettre en œuvre et nécessite peu de quantité de combustible, mais la mesure des diamètres de la sphère peut s'avérer difficile, principalement pour les faibles vitesses où la bulle n'est plus sphérique. On ne peut de plus éviter les effets de diffusion à travers le film de savon et l'étude de mélanges secs est impossible (eau dans la bulle).

La technique de la bombe sphérique, ou bombe à volume constant, consiste à enflammer un mélange au centre d'une enceinte sphérique. L'évolution temporelle du front de flamme, visualisée grâce à une technique d'imagerie, permet la détermination d'une vitesse de propagation étirée et de l'étirement à chaque pas de temps. Une extrapolation est ensuite utilisée pour extraire la vitesse non-étirée et enfin la vitesse

fondamentale. La propagation s'effectue dans un volume constant, ce qui entraîne une augmentation de la pression et de la température et ce qui impose de travailler sur des rayons peu élevés. Néanmoins, cette méthode permet une bonne reproductibilité des résultats, une faible consommation de gaz ainsi qu'un bon contrôle de la composition du mélange, de sa température et de sa pression (Jabbour, 2004). De plus, pour Bradley et al. (1996), la technique de la bombe sphérique est la plus adaptée aux mesures de vitesses de flamme. C'est donc cette méthode qui sera utilisée dans notre étude.

III.1.2. Descriptions du dispositif et du protocole expérimental

Les vitesses de propagation de flamme sont mesurées dans une chambre de combustion sphérique conçue en acier inoxydable, d'un volume de 4.2 L. Ce dispositif se situe dans les locaux du Laboratoire PRISME UPRES EA 4229 (axe thématique Energie, Combustion, Moteurs). Quatre hublots permettent un accès optique à l'intérieur de l'enceinte. Le protocole expérimental commence par la création du vide dans la sphère (avec une pompe à palettes) avant son remplissage. Les gaz sont introduits dans la chambre à l'aide d'un régulateur de débit massique thermique. De l'air synthétique (20.5 % d'O₂ et 79.5 % de N₂) est utilisé dans ces expériences. Le mélange est réalisé avec les COV achetés très purs dans le commerce (chez Sigma Aldrich) et qui sont injectés par un débitmètre massique Coriolis. Le mélange est chauffé pour garantir la vaporisation totale des liquides et la température minimale de la chambre fixée pour ces expériences est de 353 K pour éviter toute condensation des COV sur les parois de la sphère. Notons que cette température de 353 K sera la température minimale d'étude des composés ayant les températures d'ébullition les plus basses, c'est-à-dire l' α -pinène et le limonène. Pour le *p*-cymène, nous avons commencé notre étude pour une température légèrement plus élevée afin d'obtenir un mélange COV/air parfaitement vaporisé.

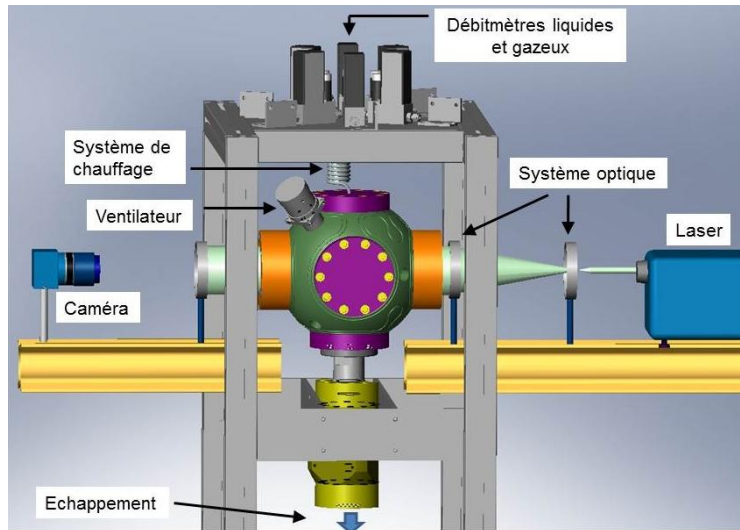


Figure III.1. Vue schématique du dispositif expérimental.

Les propriétés de combustion des COV sont étudiées en fonction de la température et de la richesse des mélanges COV/air. La plage de température choisie se situe entre 353 et 473 K et est du même ordre de grandeur que celle pour laquelle les émissions des COV ont été étudiées. Cinq températures sont étudiées pour le *p*-cymène, l' α -pinène et le limonène. Le *p*-cymène est étudié à 358, 373, 398, 423 et 453 K et l' α -pinène et le limonène sont étudiés à 353, 373, 398, 423 et 453 K. Les richesses des mélanges COV/air sont variées entre 0,7 et 1,4 pour l' α -pinène et le limonène et entre 0,8 et 1,4 pour le *p*-cymène, l'étude est faite avec un pas de 0,1. Dans ces conditions, les quantités de carburant injectées sont totalement vaporisées pour chaque cas. Un agitateur électrique, situé à l'intérieur de l'enceinte de combustion, permet d'obtenir des mélanges homogènes. Une vue schématique ainsi que des photographies du dispositif expérimental sont respectivement présentées sur les Figures III.1 et III.2.

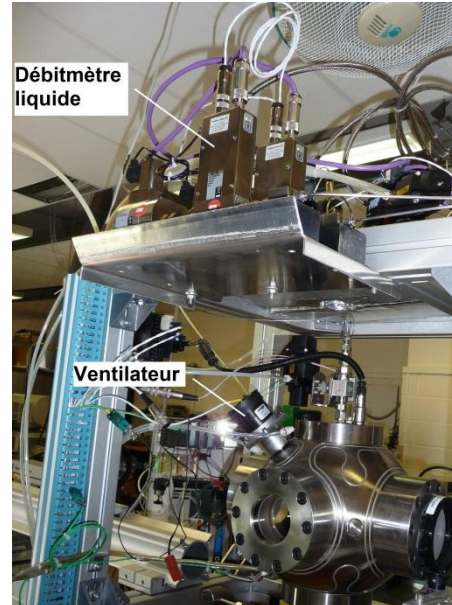
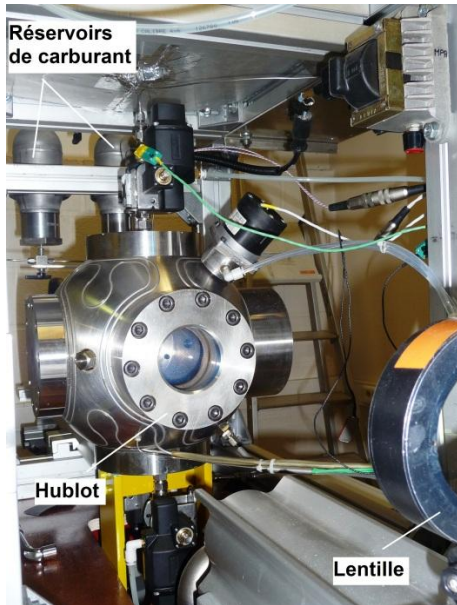


Figure III.2. Photographies du dispositif expérimental.

Deux électrodes en tungstène séparées d'un mm, connectées à un système conventionnel d'allumage à décharge capacitive sont utilisées pour produire l'étincelle d'inflammation au centre de la chambre. Les images de flamme sont obtenues par la technique d'ombroscopie basée sur la déviation de la trajectoire des rayons lumineux par la différence des indices de réfraction des gaz frais et brûlés. C'est une méthode optique non-intrusive qui permet la visualisation d'un écoulement. Un faisceau lumineux parallèle est créé à partir d'un laser Ar-Ion avec deux lentilles planes convergentes de longueurs focales 25 mm et 1000 mm. Les images ombroscopiques sont enregistrées à l'aide d'une caméra vidéo rapide CMOS (Photron APX) avec une vitesse d'acquisition de 10000 images/s et un temps d'exposition de 20 μ s.

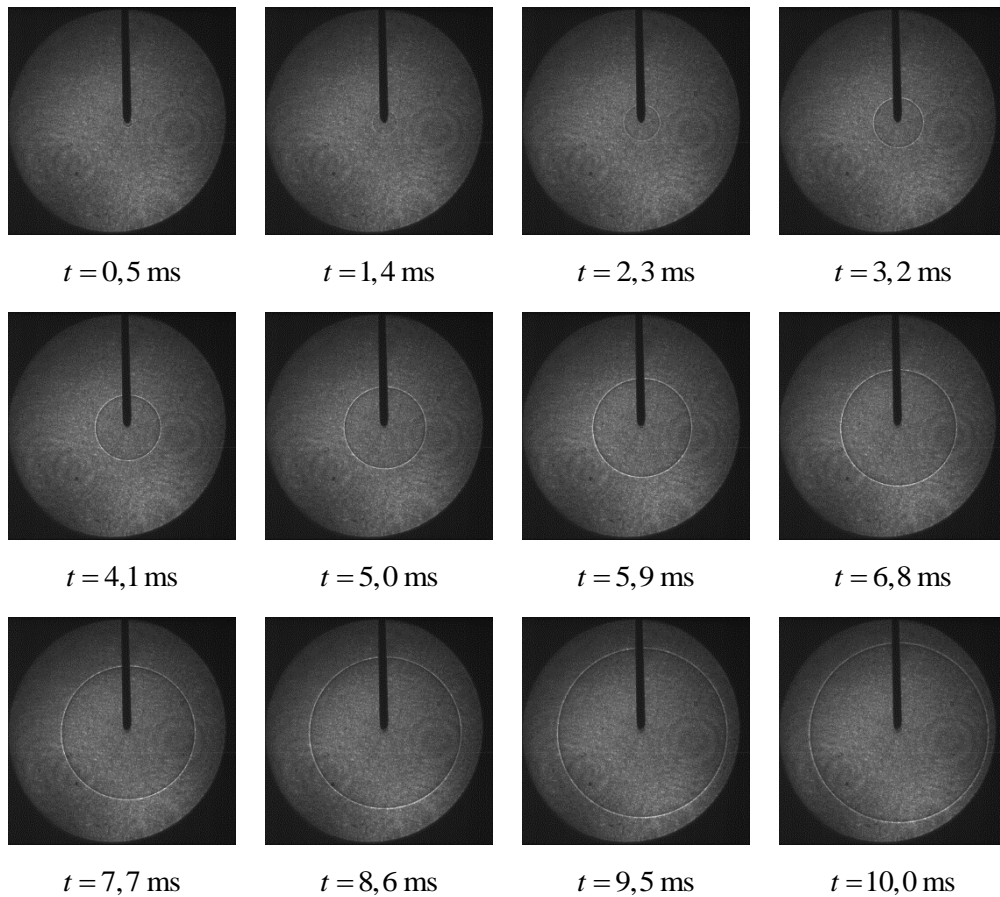


Figure III.3. Evolution temporelle du front de flamme d'un mélange stœchiométrique α -pinène/air ($T = 373\text{ K}$, 10000 images/s).

L'étincelle provoque une inflammation locale dans la bombe sphérique qui se propage à l'ensemble des mélanges COV/air sous forme d'une sphère dont le diamètre augmente avec le temps. La Figure III.3 illustre l'évolution du front de flamme sphérique d'un mélange stœchiométrique α -pinène/air à 373 K. Le rayon instantané du front de flamme est obtenu par un traitement d'images en soustrayant l'arrière-plan ; à chaque pas de temps la zone lumineuse est approximée par un cercle. La détermination de son rayon ainsi que des coordonnées de son centre est basée sur la minimisation de l'écart quadratique entre le cercle et les points lumineux. La très bonne qualité des images obtenues permet de s'affranchir des déformations du front de flamme dues au système d'allumage. Pour éliminer les effets de l'énergie d'allumage, seules les images où le rayon est supérieur à un rayon critique sont prises en compte dans l'estimation de

la vitesse de flamme étirée. Bradley et al. (1996, 1998) ont trouvé que la valeur de ce rayon critique est de 6 mm. Dans ce manuscrit, les rayons initiaux et finaux considérés dans le post-traitement sont respectivement 6,5 mm et 25 mm. Le volume total des gaz brûlés devient dès lors inférieur à 1,6 % du volume total de l'enceinte sphérique et la pression à l'intérieur de la chambre peut donc être considérée comme constante. Chaque mesure (pour chaque condition de température et de richesse) est répétée trois fois et les résultats présentés dans ce manuscrit sont une moyenne de ces trois essais. L'incertitude relative sur la richesse est de l'ordre de 2 % et l'erreur sur les vitesses de flamme n'excède pas 5 cm/s. Une description détaillée de l'extraction des propriétés de combustion est présentée dans la section suivante.

III.2. Modèle de flamme sphérique et méthodologie d'extraction des caractéristiques de combustion

Les flammes se propageant au cours de ces expériences sont soumises à des effets de contraintes et de courbures aboutissant à des modifications de leurs surfaces. Le taux de changement de la surface définit l'étirement de la flamme. Cet étirement joue un rôle important dans la propagation, la stabilité et la structure des flammes de prémélange.

Lorsque les flammes sont étirées, i.e. courbées, tendues ou les deux, les vitesses peuvent ne pas être uniques et être difficiles à évaluer, que ce soit expérimentalement ou numériquement (Poinsot et Veynante, 2001). On trouve dans la littérature différentes études théoriques à propos de la propagation sphérique des flammes (He, 2000 ; Bechtold et al. 2005 ; Chen et Ju, 2007). Dans cette étude, on considère l'évolution instationnaire d'une flamme sphérique avec une source d'inflammation au centre. Les équations de conservation de l'énergie et de la masse du combustible, en supposant constantes les propriétés thermiques, sont données par :

$$\tilde{\rho} \tilde{c}_p \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{t}} = \frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r}^2 \tilde{\lambda} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{r}} \right) - \tilde{H} + \tilde{q} \tilde{\omega} \quad (\text{III.1.a})$$

$$\tilde{\rho} \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial \tilde{t}} = \frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r}^2 \tilde{\rho} \tilde{D} \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial \tilde{r}} \right) - \tilde{\omega} \quad (\text{III.1.b})$$

où \tilde{t} , \tilde{r} , $\tilde{\rho}$, \tilde{T} et \tilde{Y} sont respectivement le temps, la coordonnée radiale, la masse volumique, la température et la fraction massique du combustible. \tilde{q} est la chaleur de réaction par unité de masse, \tilde{c}_p est la capacité calorifique à pression constante, $\tilde{\lambda}$ est la conductivité thermique et \tilde{D} est la diffusivité massique du combustible. $\tilde{\omega} = \tilde{\rho} \tilde{A} \tilde{Y} \exp(-\tilde{E} / \tilde{R}^0 \tilde{T})$ est le taux de réaction d'une réaction chimique irréversible à une seule étape dans lequel \tilde{A} est le facteur pré-exponentiel, \tilde{E} l'énergie d'activation et \tilde{R}^0 la constante des gaz parfaits. Les pertes radiatives volumiques sont estimées par la relation $\tilde{H} = \tilde{\sigma} \tilde{K}_p (\tilde{T}^4 - \tilde{T}_\infty^4)$ avec $\tilde{\sigma}$ la constante de Stefan-Boltzmann et \tilde{K}_p le coefficient d'absorption moyen du mélange.

En utilisant la vitesse de flamme plane adiabatique \tilde{S}_L^0 et l'épaisseur de flamme $\delta_f = \tilde{\lambda} / (\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{S}_L^0)$, la vitesse, la distance radiale, la température et la fraction massique du combustible peuvent s'écrire de la manière adimensionnelle suivante :

$$u = \frac{\tilde{u}}{\tilde{S}_L^0}, r = \frac{\tilde{r}}{\delta_f}, t = \frac{\tilde{t}}{\delta_f / \tilde{S}_L^0}, T = \frac{\tilde{T} - \tilde{T}_\infty}{\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty}, Y = \frac{\tilde{Y}}{\tilde{Y}_\infty} \quad (\text{III.2})$$

où \tilde{T}_∞ et \tilde{Y}_∞ sont respectivement la température et la fraction massique dans le mélange frais, et $\tilde{T}_{ad} = \tilde{T}_\infty + \tilde{Y}_\infty \tilde{q} / \tilde{c}_p$ est la température adiabatique de la flamme. En considérant le repère lié au front de flamme, $R = R(t)$, les équations (III.1) peuvent s'écrire sous forme adimensionnelle de la manière suivante :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - U(t) \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - H + \omega \quad (\text{III.3.a})$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} - U(t) \frac{\partial Y}{\partial r} = \frac{1}{Le} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Y}{\partial r} \right) - \omega \quad (\text{III.3.b})$$

où $Le = \frac{\tilde{\lambda}}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{D}}$ est le nombre de Lewis et U est la vitesse de propagation de front de flamme $U(t) = \frac{dR(t)}{dt}$. Les pertes radiatives et taux de réaction adimensionnels sont donnés respectivement par :

$$H = \frac{\tilde{H} \delta_f}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{S}_L^0 (\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)}, \quad \omega = \frac{\tilde{\omega} \delta_f}{\tilde{\rho} \tilde{S}_L^0 \tilde{Y}_\infty} \quad (\text{III.4})$$

Pour un noyau de flamme initial de rayon R , le centre du noyau de la flamme est situé à $r=0$ et $0 \leq r \leq R$ et $R \leq r < \infty$ sont respectivement les zones de gaz brûlés et frais. Le problème donné par les équations (III.3) ne peut pas être résolu analytiquement. Il a été démontré numériquement par Chen et Ju (2007) qu'il est raisonnable de considérer que la flamme est en état quasi-stationnaire. Cette hypothèse a été largement adoptée dans la littérature (Deshaies et Joulin 1984, Frankel et Shivashinsky 1984 et He 2000). En définissant la flamme comme la position où la concentration du combustible est nulle et en adoptant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, le système d'équations à résoudre ainsi que les conditions aux limites peuvent s'écrire :

$$-U \frac{dT}{dr} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) - h \cdot T + \omega \quad (\text{III.4.a})$$

$$-U \frac{dY}{dr} = \frac{1}{Le} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dY}{dr} \right) - \omega \quad (\text{III.4.b})$$

$$r=0, \quad r^2 \frac{dT}{dr} = -Q, \quad Y=0 \quad (\text{III.5.a})$$

$$r=R, \quad T=T_f, \quad Y=0 \quad (\text{III.5.b})$$

$$r = \infty, \quad T = 0, \quad Y = 1 \quad (\text{III.5.c})$$

Les équations (III.4) avec la prise en compte des conditions aux limites (III.5) et en négligeant les pertes radiatives (i.e. $h \approx 0$) peuvent se résoudre analytiquement et des solutions exactes de la température et de la fraction massique du combustible sont données par les relations :

- **Dans la zone des gaz brûlés : $0 \leq r \leq R$**

$$\begin{cases} T(r) = Q \int_r^R \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + T_f \\ Y(r) = 0 \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

- **Dans la zone des gaz frais : $r \geq R$**

$$\begin{cases} T(r) = T_f \int_r^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \bigg/ \int_R^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \\ Y(r) = 1 - \int_r^\infty \frac{e^{-ULe\eta}}{\eta^2} d\eta \bigg/ \int_R^\infty \frac{e^{-ULe\eta}}{\eta^2} d\eta \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

En se référant aux travaux de Joulin et Clavin (1979), les relations de saut à l'interface de la flamme peuvent s'écrire sous la forme :

$$\frac{dT}{dr} \bigg|_{R^-} - \frac{dT}{dr} \bigg|_{R^+} = \frac{1}{Le} \left(\frac{dY}{dr} \bigg|_{R^+} - \frac{dY}{dr} \bigg|_{R^-} \right) = \exp \left(\frac{Ze}{2} \frac{T_f - 1}{\sigma + (1 - \sigma)T_f} \right) \quad (\text{III.8})$$

où $Ze = \frac{\tilde{E}(1 - \sigma)}{\tilde{R}^0 \tilde{T}_{ad}}$ est le nombre de Zel'dovich et $\sigma = \frac{\tilde{T}_\infty}{\tilde{T}_{ad}}$ est le facteur d'expansion.

L'utilisation de cette équation avec les solutions analytiques (III.6) et (III.7) conduit à :

$$\begin{aligned}
T_f \frac{R^{-2} e^{-UR}}{\int_R^\infty \eta^{-2} e^{-U\eta} d\eta} - QR^{-2} e^{-UR} &= \frac{1}{Le} \frac{R^{-2} e^{-ULeR}}{\int_R^\infty \eta^{-2} e^{-ULe\eta} d\eta} \\
&= \exp\left(\frac{Ze}{2} \frac{T_f - 1}{\sigma + (1-\sigma)T_f}\right)
\end{aligned} \tag{III.9}$$

Sous l'hypothèse des grands rayons de flamme ($R = \frac{R_f}{\delta_f} \gg 1$) et avec le développement en série de Taylor du terme en exponentielle au voisinage de $T_f = 1$, à l'ordre 2, cette relation peut s'écrire :

$$\left(U + \frac{2}{R}\right) \ln\left(U + \frac{2}{R}\right) = \frac{Ze}{R} \left(\frac{1}{Le} - 1\right) - \frac{2}{R} \left(\frac{1}{Le} - 1\right) \tag{III.10}$$

Le calcul présenté ci-dessus est inspiré de celui de Chen et Ju (2007) et est détaillé en Annexe A.3. Pour des grandes énergies d'activation ($Ze \gg 2$) et des rayons de flamme très supérieurs à leurs épaisseurs ($R_f \gg \delta_f$), l'expression précédente peut s'écrire :

$$U \ln(U) = \frac{Ze}{R} \left(\frac{1}{Le} - 1\right) \tag{III.11}$$

En écrivant la longueur de Markstein $L_b = -\frac{Ze}{2} \left(\frac{1}{Le} - 1\right) \delta_f$, $U = \frac{s_b}{s_b^0}$ et l'étirement de la

flamme $\kappa = \frac{2s_b}{R_f}$ où $s_b = \frac{dR_f}{dt}$, s_b^0 et R_f étant respectivement le rayon de flamme et les

vitesses de flammes étirées et non-étirées, la relation (III.11) peut alors s'écrire :

$$\left(\frac{s_b}{s_b^0}\right)^2 \ln\left(\frac{s_b}{s_b^0}\right) = -2 \frac{L_b}{s_b^0} \kappa \tag{III.12}$$

Notons que l'étirement de la flamme κ , paramètre mesurant le taux de déformation de la surface d'une flamme, peut être donnée pour une configuration sphérique par la relation :

$$\kappa = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \frac{2}{R_f} \frac{dR_f}{dt} = \frac{2s_b}{R_f} \quad (\text{III.13})$$

avec $A = 4\pi R_f^2$ la surface de la flamme, dA étant un élément infinitésimal de A .

La relation (III.12) a été utilisée par de nombreux auteurs dans la littérature : Kelley and Law (2009), Halter et al. (2010) ou Zhou et al. (2011). Notons que dans la limite des faibles étirements, la vitesse de flamme non-étirée normalisée est proche de l'unité ($U = 1 + \varepsilon$ avec $\varepsilon \rightarrow 0$). Le développement en séries de Taylor de l'équation (III.12) conduit à la relation linéaire suivante :

$$U = 1 - \frac{L_b}{s_b^0} \kappa \quad (\text{III.14})$$

Cette relation a été obtenue dès les années 1970 par Bush et Fendell (1970) et Clavin (1985). Cette relation linéaire (III.14) a été largement utilisée dans la littérature (Bradley et al. 1998, Liao et al. 2006, Tahtouh et al. 2009a) pour déterminer la vitesse de propagation non-étirée de flamme à expansion sphérique. En effet, Bradley et al. (1998) ont étudié l'effet de la pression et de la température sur les vitesses fondamentales de flamme et les nombres de Markstein des mélanges iso-octane/air et iso-octane/n-heptane/air. Liao et al. (2006) ont déterminé la longueur de Markstein et la vitesse fondamentale de flamme du mélange méthanol/air en prenant en compte l'influence de la pression et de la température. Plus récemment, Tahtouh et al. (2009a) ont examiné les effets de l'ajout d'hydrogène et d'azote sur les propriétés caractéristiques des flammes de prémélange méthane/air à pression atmosphérique et température ambiante. Cependant, même si cette relation linéaire est facile à utiliser, un soin particulier doit être apporté pour s'assurer que les résultats obtenus sont cohérents. Par exemple, le nombre de données sur laquelle l'extrapolation linéaire est appliquée

doit être suffisamment grand alors que les valeurs des étirements associés doivent être suffisamment petites (pour que les hypothèses du développement asymptotique soit satisfaites) de manière à ce que l'écart entre la vitesse de flamme étirée et celle de flamme non-étirée reste petit. Mais dans certains cas cet écart peut être important, dû par exemple à de grandes valeurs d'étirement, et l'approximation linéaire devient dès lors peu précise (Kelley et Law 2009, Halter et al. 2010). Dans ce travail, les deux méthodologies d'extrapolation utilisant la relation linéaire (III.14) ou la relation non-linéaire (III.12) seront comparées.

En remplaçant $s_b = \frac{dR_f}{dt}$ dans l'équation (III.12) et en l'intégrant, la solution analytique du rayon de flamme peut être donnée par :

$$\begin{cases} t = \frac{2L_b}{s_b^0} \left[E_1(\ln \eta^2) - \frac{1}{\eta^2 \ln \eta} \right] + C \\ R_f = -\frac{2L_b}{\eta \ln \eta} \end{cases} \quad (\text{III.15})$$

où $E_1(\eta) = \int_{\eta}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx$ est la fonction exponentielle intégrale, $\eta \in [e^{-1}, 1]$ pour $L_b > 0$,

$\eta \in [1, \infty[$ pour $L_b < 0$ et C est une constante d'intégration.

La vitesse de propagation de flamme non-étirée s_b^0 et la longueur de Markstein L_b peuvent être déterminées à partir de la relation (III.12) en utilisant les évolutions temporelles de la vitesse de propagation étirée obtenues par la dérivation des rayons de flamme expérimentaux et par la solution analytique de l'équation (III.15). Le processus d'identification de ces deux paramètres se décompose alors en deux étapes. La première consiste à minimiser la fonction objectif suivante :

$$J_1(\xi) = \left\| \left(\frac{dR_f^{\text{exp}}(t)}{dt} \right)^2 \ln \left[\frac{1}{\xi_1^2} \left(\frac{dR_f^{\text{exp}}(t)}{dt} \right)^2 \right] + 2\xi_1\xi_2\kappa \right\| \quad (\text{III.16})$$

où $\xi = (\xi_1, \xi_2) = (s_b^0, L_b)$ est le vecteur de paramètres à déterminer, $R_f^{\text{exp}}(t)$ le rayon de flamme expérimental et $\| \cdot \|$ est la norme Euclidienne usuelle. Les résultats de cette optimisation serviront de paramètres initiaux pour une optimisation basée sur l'utilisation du rayon analytique. La fonction coût à minimiser peut alors s'écrire sous une forme analogue à la relation précédente :

$$J_2(\tilde{\xi}) = \left\| \left(\frac{dR_f^{\text{th}}(t, \xi_1, \xi_2, \xi_3)}{dt} \right)^2 \ln \left[\frac{1}{\tilde{\xi}_1^2} \left(\frac{dR_f^{\text{th}}(t, \xi_1, \xi_2, \xi_3)}{dt} \right)^2 \right] + 2\tilde{\xi}_1\tilde{\xi}_2\kappa \right\| \quad (\text{III.17})$$

avec $\tilde{\xi} = (\tilde{\xi}_1, \tilde{\xi}_2, \tilde{\xi}_3) = (s_b^0, L_b, C)$ le vecteur de paramètres à identifier et $R_f^{\text{th}}(t)$ le rayon de flamme théorique de l'équation (III.15).

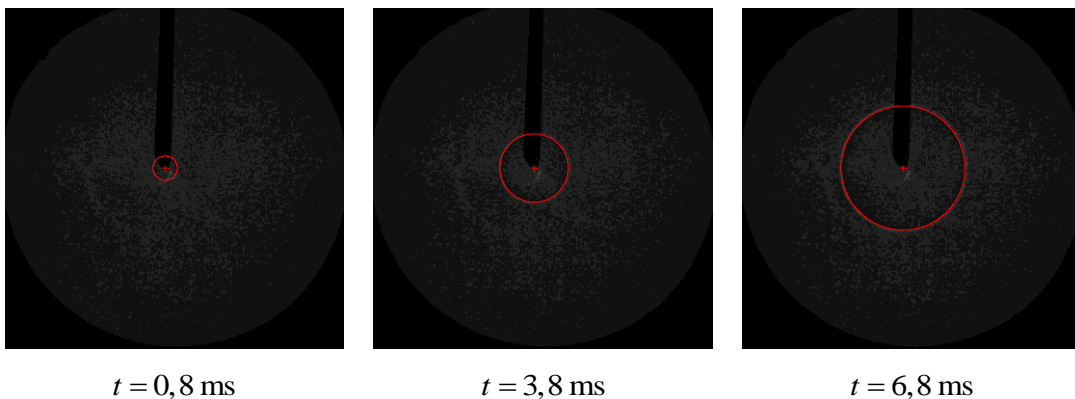
L'algorithme d'optimisation utilisé pour minimiser les deux fonctions objectifs (III.16) et (III.17) est l'algorithme du simplexe (Lagarias et al. 1998) qui est une méthode de recherche directe. Contrairement à d'autres méthodes d'optimisation plus traditionnelles qui nécessitent des informations sur le gradient de la fonction ou sur ses dérivées supérieures, la méthode utilisée dans cette étude ne requiert aucune information sur la dérivabilité de la fonction coût. En effet, à chaque étape de la recherche, un nouveau point dans ou proche du simplexe actuel est généré. La valeur de la fonction en ce nouveau point est comparée aux valeurs de la fonction aux sommets du simplexe et, généralement, un des sommets est remplacé par le nouveau point, ce qui donne un nouveau simplexe. Cette étape est répétée jusqu'à ce que le diamètre du simplexe soit inférieur à la tolérance souhaitée.

III.3. Rayons de flamme et vitesses de flamme étirée

Comme évoqué précédemment, l'étincelle provoque une inflammation locale dans la bombe sphérique qui se propage à l'ensemble des mélanges COV/air sous forme d'une boule dont le diamètre augmente avec le temps. Cette section présente les résultats obtenus pour les rayons de flamme et pour l'évolution des vitesses de flammes étirées des trois composés étudiés, à savoir le *p*-cymène, l' α -pinène et le limonène. Pour chaque composé nous présenterons un exemple de l'évolution temporelle du front de flamme obtenu par la technique d'ombroscopie, l'évolution temporelle du rayon de flamme pour différentes richesses et différentes températures ainsi que l'évolution de la vitesse étirée en fonction du rayon pour différentes richesses et températures.

III.3.1. Evolution des rayons de flamme

Les Figures III.4, III.5 et III.6 présentent respectivement les évolutions temporelles des fronts de flamme des mélanges stœchiométriques *p*-cymène/air, α -pinène/air et limonène/air à 453 K. Les gaz brûlés sont à l'intérieur du cercle rouge et les gaz frais à l'extérieur. Il apparaît clairement à la lecture de ces trois Figures que les vitesses de propagation des flammes α -pinène/air et limonène/air sont très proches, étant donnée la forte similitude entre la progression du front de flamme pour les deux carburants aux mêmes temps. En revanche, les vitesses des mélanges *p*-cymène/air seront inférieures, car pour atteindre une progression similaire à celle de l' α -pinène ou du limonène il faut un temps nettement plus élevé.



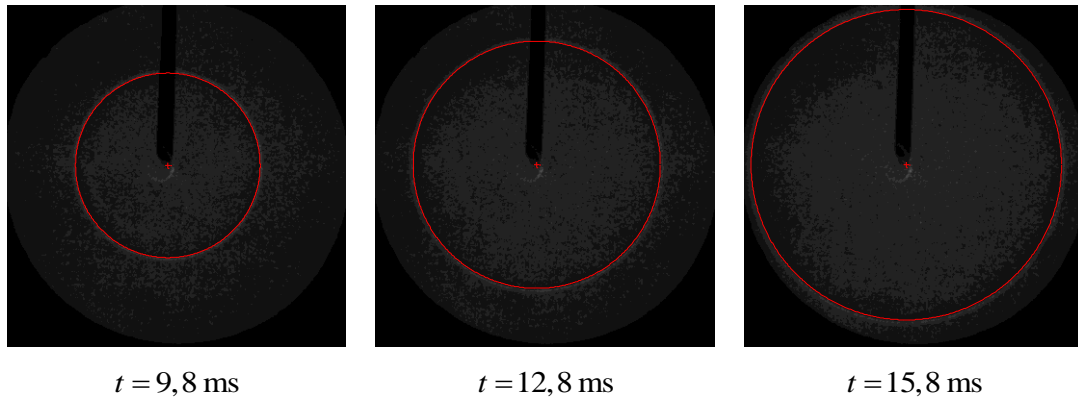


Figure III.4. Evolution temporelle du front de flamme d'un mélange *p*-cymène/air
 ($T = 453 \text{ K}$, $\Phi = 1$, 10000 images/s).

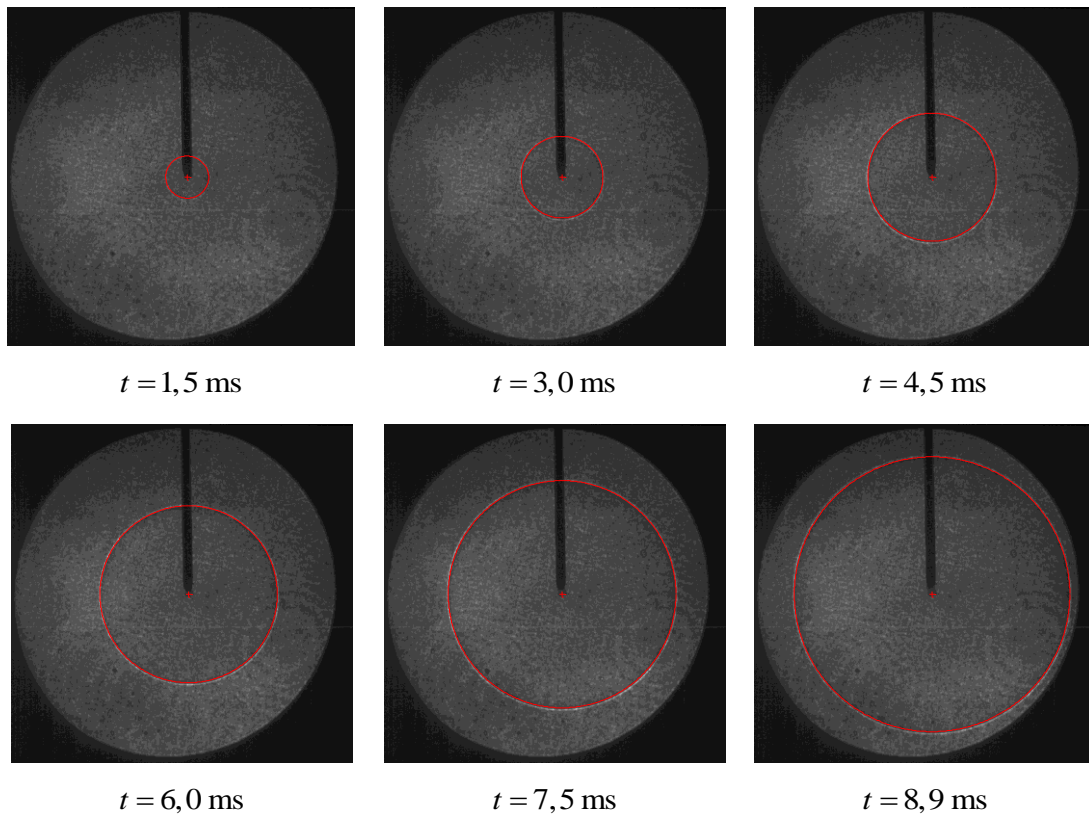


Figure III.5. Evolution temporelle du front de flamme d'un mélange α -pinène/air
 ($T = 453 \text{ K}$, $\Phi = 1$, 10000 images/s).

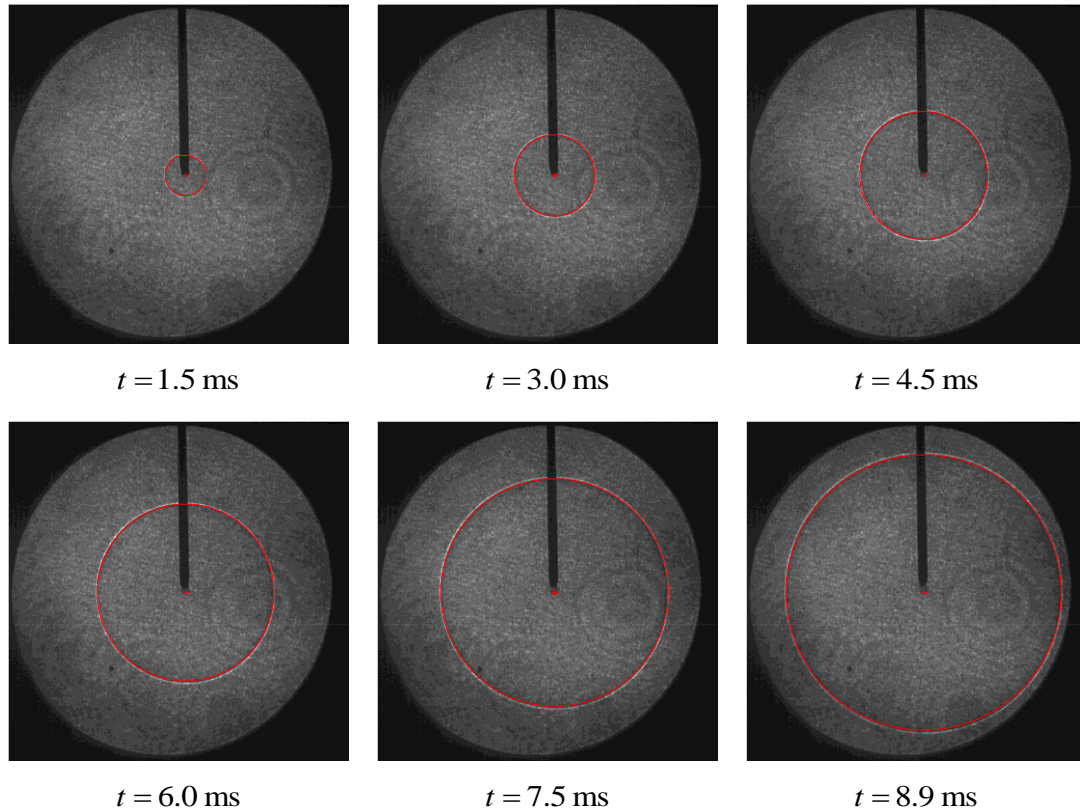


Figure III.6. Evolution temporelle du front de flamme d'un mélange limonène/air
 ($T = 453\text{ K}$, $\Phi = 1$, 10000 images/s).

Les évolutions temporelles du rayon de flamme de mélanges stœchiométriques *p*-cymène/air sont présentées sur la Figure III.7 pour différentes températures. Cette Figure indique qu'il existe une relation linéaire entre le rayon de flamme et le temps dans les conditions stœchiométriques à différentes températures pour le *p*-cymène. Cette tendance sera la même pour les trois combustibles étudiés. Les pentes des courbes rayon-temps augmentent avec la température, illustrant ainsi l'augmentation de la vitesse de propagation.

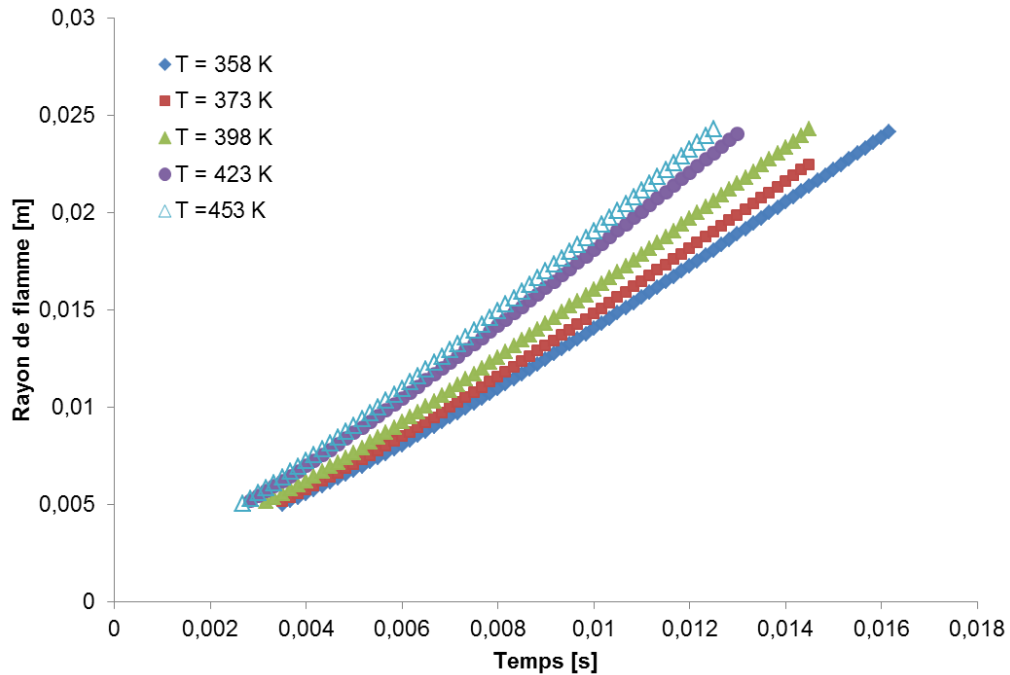


Figure III.7. Evolution temporelle du rayon de flamme pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges *p*-cymène/air.

De la même manière, les Figures III.8 et III.9 présentent les évolutions des rayons de flamme des mélanges stœchiométriques α -pinène/air et limonène/air à différentes températures. Les évolutions sont similaires à celles obtenues pour le *p*-cymène, à savoir que le rayon évolue linéairement en fonction du temps et que les pentes des droites rayon-temps augmentent avec la température. Remarquons ici les similitudes de comportement entre l' α -pinène et le limonène, comme cela a déjà été noté à la lecture des images obtenues par la technique d'ombroscopie. On s'aperçoit néanmoins que les pentes des droites rayon-temps du limonène sont légèrement supérieures à celles de l' α -pinène pour les différentes températures, alors que celles du *p*-cymène sont inférieures.

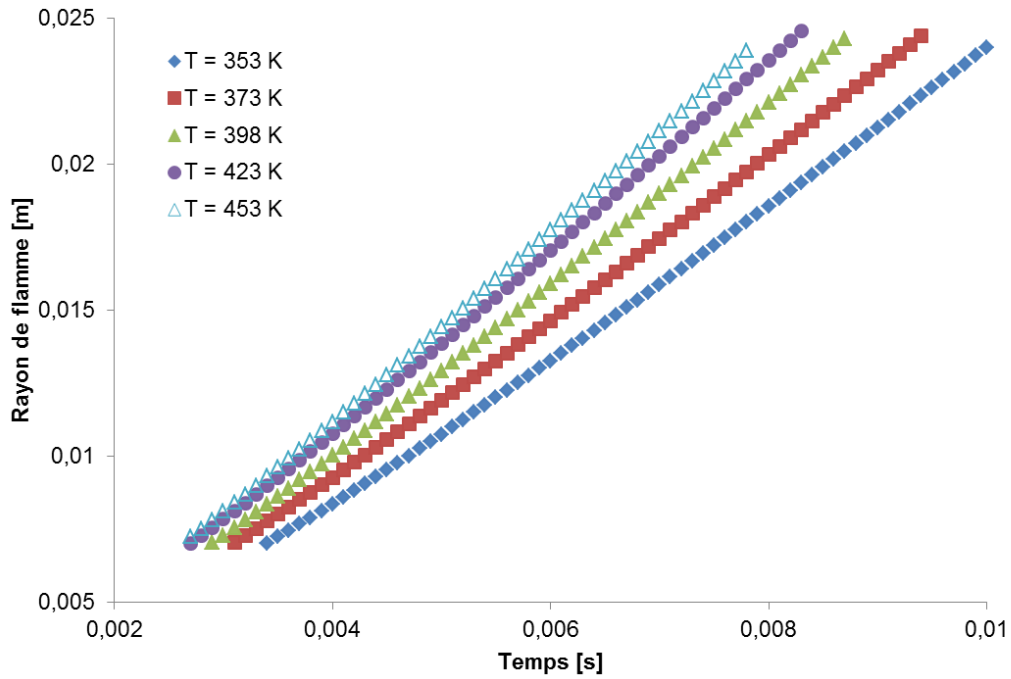


Figure III.8. Evolution temporelle du rayon de flamme pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges α -pinène/air.

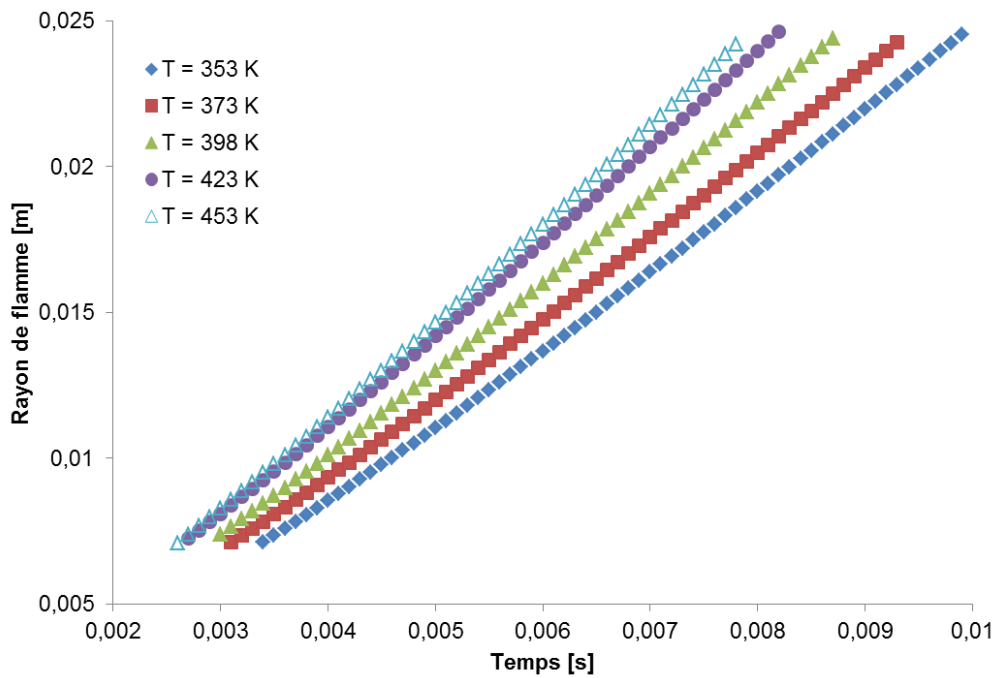


Figure III.9. Evolution temporelle du rayon de flamme pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges limonène/air.

Dans le Chapitre précédent, nous avons montré que l'émission maximale de COV par des aiguilles de *Thymus vulgaris* se situe autour de 453 K. A cette température, la Figure III.10 illustre l'effet de la richesse sur les évolutions temporelles du rayon de flamme de mélanges *p*-cymène/air et les Figures III.11 et III.12 illustrent l'effet de ce même paramètre pour les rayons de flamme de prémélange α -pinène/air et limonène/air respectivement.

Les résultats des Figures III.11 et III.12 montrent que pour les mélanges pauvres en α -pinène et limonène, le rayon de flamme augmente lentement durant une phase initiale, et plus rapidement au cours de la dernière phase de propagation. L'évolution globale du rayon de flamme pour la richesse 0,7 est plus lente pour le mélange α -pinène/air que pour celui limonène/air. Pour les mélanges stœchiométriques et riches, on observe une tendance linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,999. Notons que pour la richesse 1,4 la pente pour l' α -pinène est supérieure de 5 % à celle du limonène. On constate ici encore une grande similitude de comportement entre l' α -pinène et le limonène. Il apparaît clairement en revanche sur la Figure III.10 que le *p*-cymène a un comportement différent. Tout d'abord, l'évolution du rayon en fonction du temps est fortement linéaire, y compris pour les mélanges pauvres, où les droites de régression ont un coefficient de détermination R^2 supérieur à 0,999. Ensuite, la pente pour les mélanges pauvres est nettement plus faible que pour les mélanges riches, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres carburants ; l'écart entre une pente moyenne α -pinène/limonène et celle obtenue pour le *p*-cymène pour une richesse de 0,7 est de l'ordre de 60 %.

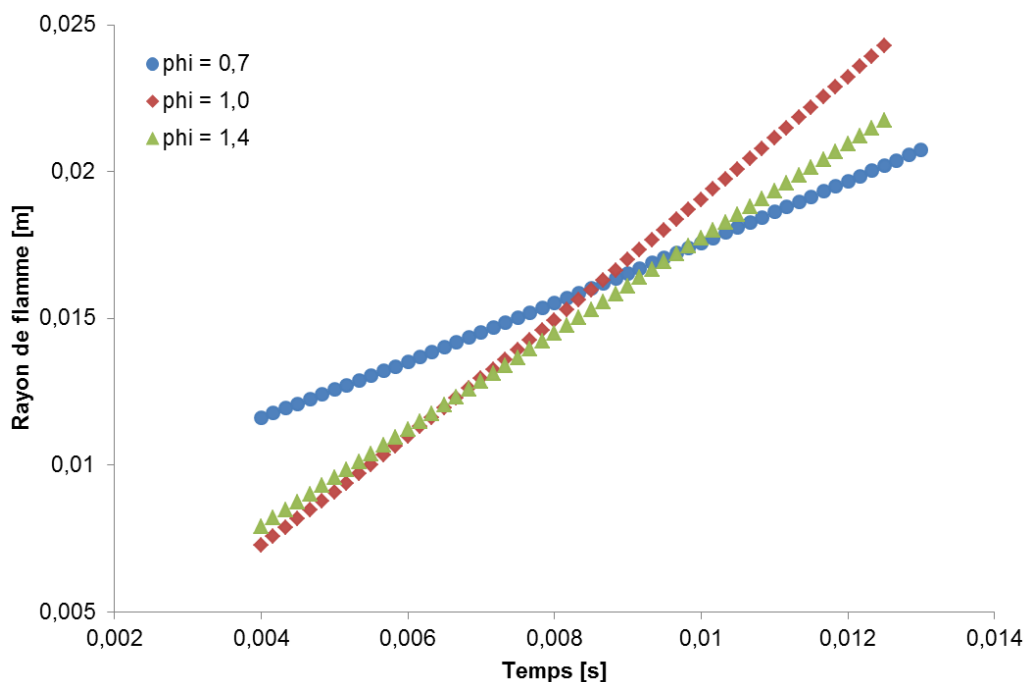


Figure III.10. Evolution temporelle du rayon de flamme à $T = 453$ K et pour différentes richesses de mélanges *p*-cymène/air.

Notons ici les travaux de Daly et al. (2001) et de Tahtouh et al. (2009b). Daly et ses coauteurs ont étudié les vitesses de combustion des mélanges diméthyléther/air. Ils présentent l'évolution du rayon de flamme en fonction du temps pour deux richesses, un mélange stœchiométrique et un mélange riche. L'évolution fortement linéaire du rayon est en accord avec nos résultats ainsi qu'une pente plus élevée à la stœchiométrie que pour un mélange riche. Dans le travail de Tahtouh et al. (2009b), on trouve l'évolution temporelle du rayon de flamme de mélanges méthane/air pour 3 richesses : 0,6 ; 1 et 1,3. Ils ont constaté une tendance opposée à celle de l' α -pinène et du limonène : pour les mélanges pauvres et stœchiométriques, une évolution linéaire est observée et pour les mélanges riches le rayon de flamme augmente lentement dans une première phase et plus rapidement dans la dernière phase de propagation de la flamme.

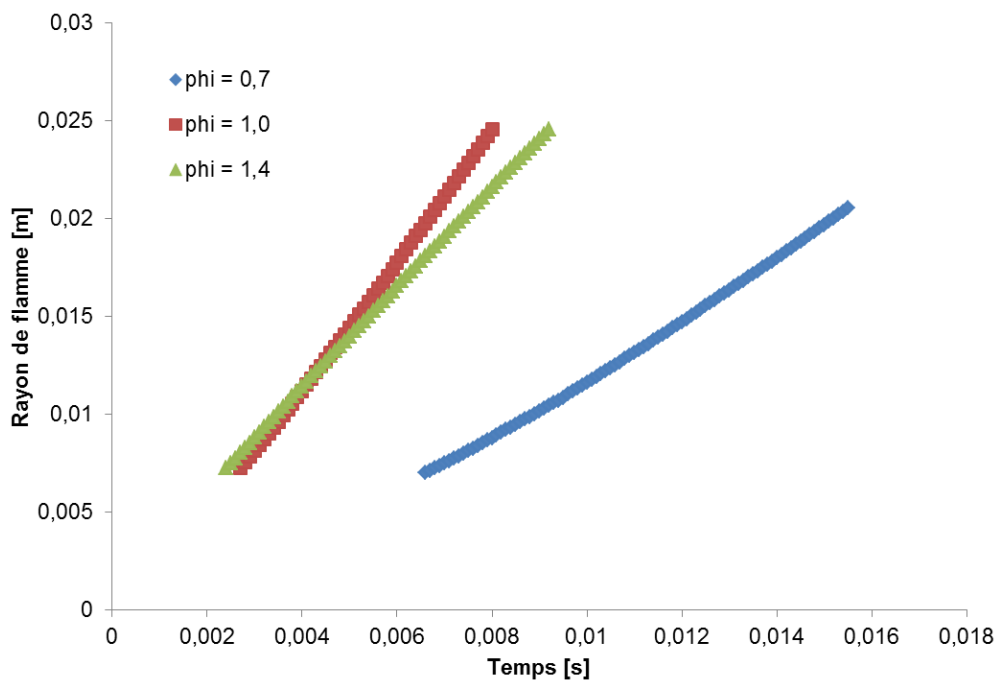


Figure III.11. Evolution temporelle du rayon de flamme à $T = 453 \text{ K}$ et pour différentes richesses de mélanges α -pinène/air.

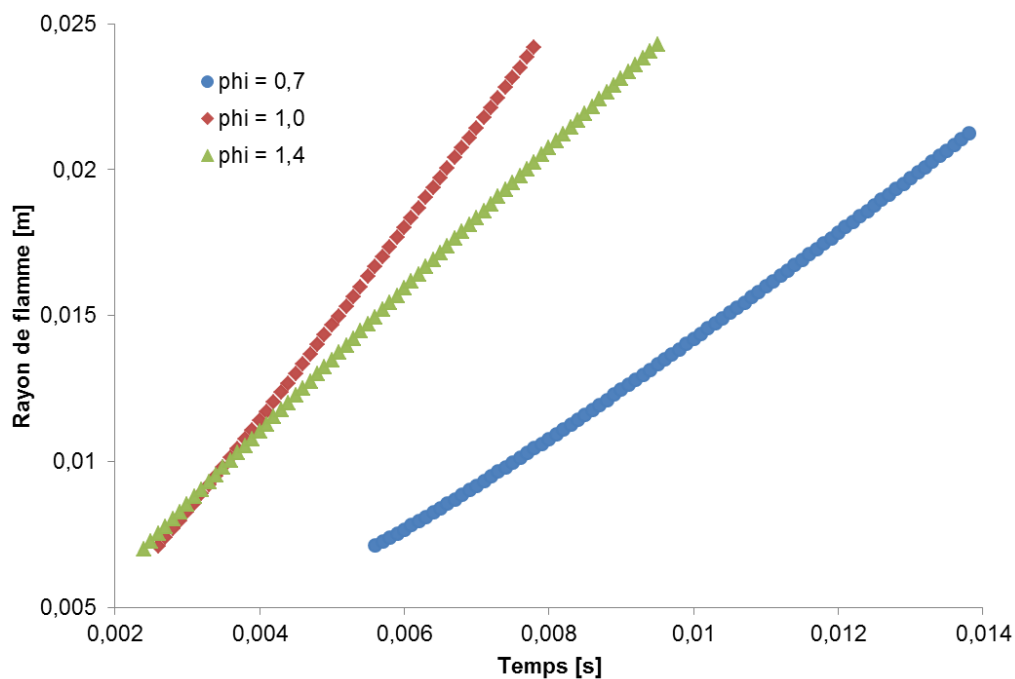


Figure III.12. Evolution temporelle du rayon de flamme à $T = 453 \text{ K}$ et pour différentes richesses de mélanges limonène/air.

III.3.2. Evolution des vitesses de flamme étirée en fonction du rayon de flamme

De manière à caractériser la propagation de la flamme par rapport à l'étirement qui lui est appliqué, on peut tracer l'évolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon de flamme pour les trois carburants étudiés, ce qui est fait sur les Figures III.13, III.14 et III.15 à une température initiale de 453 K pour différentes richesses.

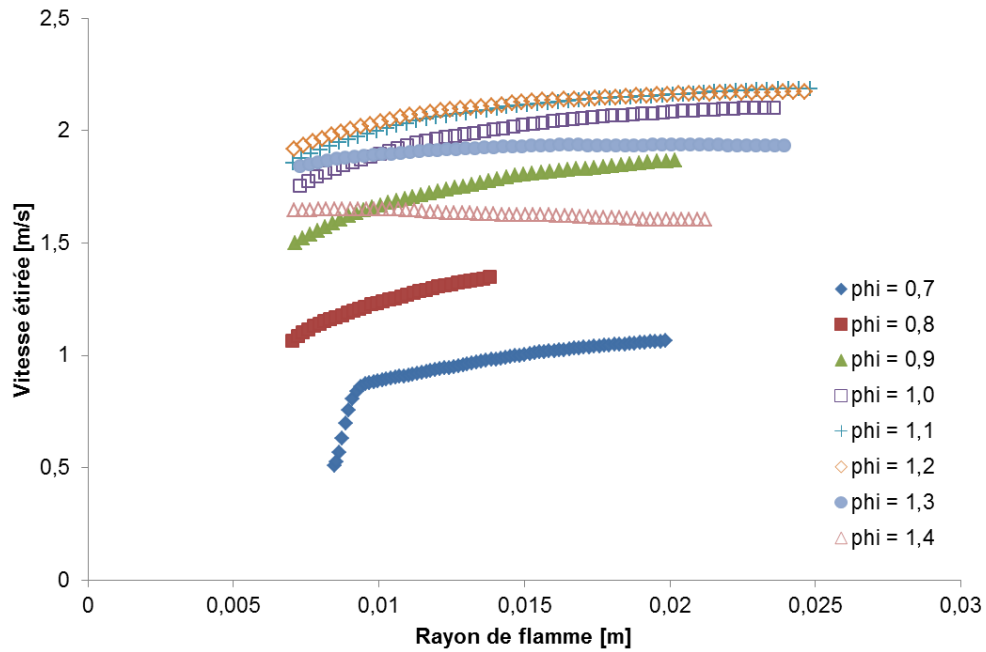


Figure III.13. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon à $T = 453 K$ et pour différentes richesses de mélanges *p*-cymène/air.

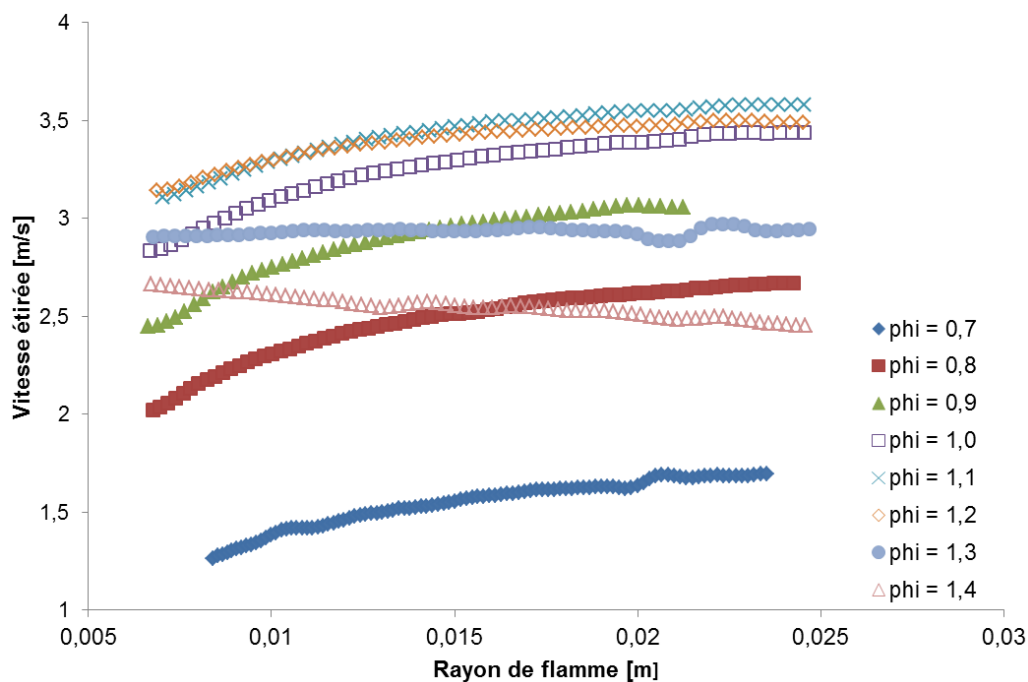


Figure III.14. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon à $T = 453 K$ et pour différentes richesses de mélanges α -pinène/air.

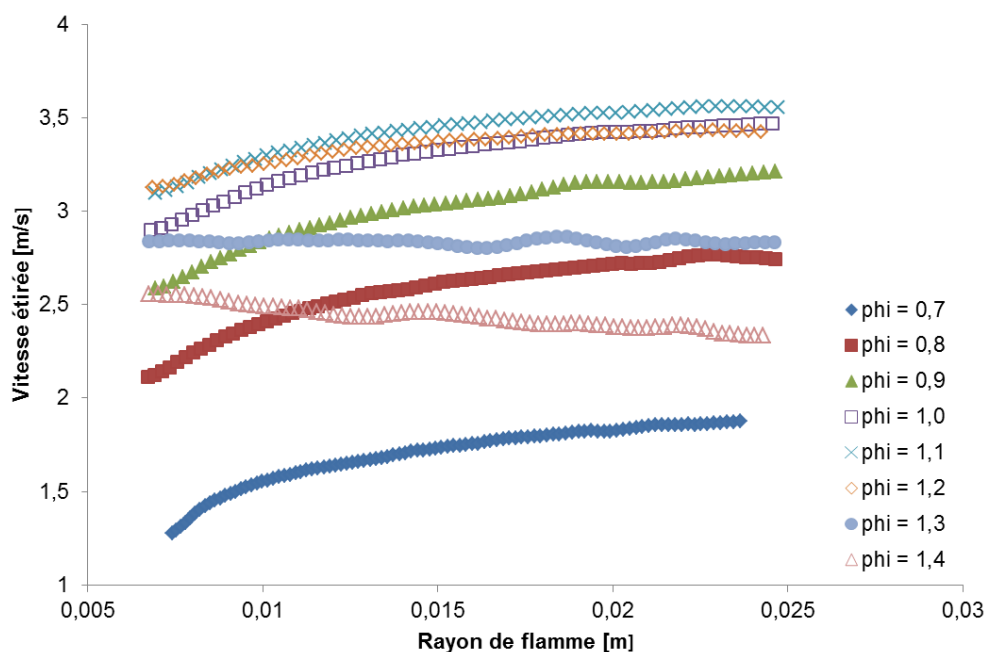


Figure III.15. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon à $T = 453 K$ et pour différentes richesses de mélanges limonène/air.

L'analyse des Figures III.13, III.14 et III.15 nous montre que selon la richesse, la vitesse de flamme étirée va croître ou décroître alors que son rayon augmente ; cette variation est un indicateur de la stabilité de la flamme. On remarque ici un comportement similaire pour les 3 COV étudiés ; les flammes de *p*-cymène, d' α -pinène et de limonène sont en effet stables à 453 K entre les richesses 0,7 et 1,3 et à partir de cette dernière valeur deviennent instables. Nous pouvons aussi signaler l'apparition de cellules sur les images à partir de la richesse 1,2. Les vitesses étirées ont des valeurs très proches pour l' α -pinène et le limonène, valeurs qui sont plus élevées que pour le *p*-cymène.

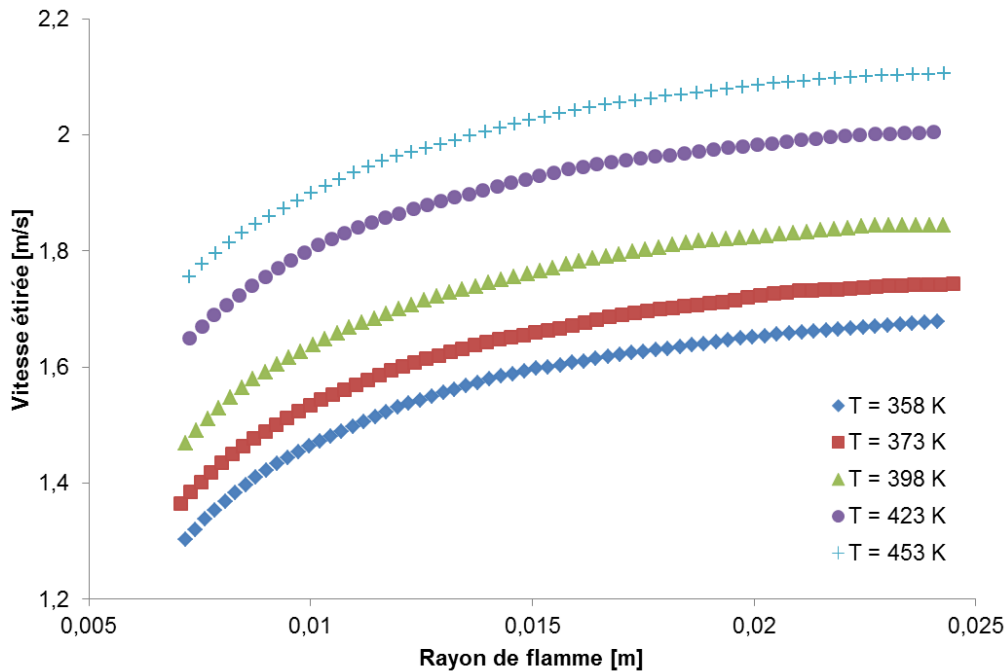


Figure III.16. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges *p*-cymène/air.

Les Figures III.16, III.17 et III.18 illustrent l'évolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon de flamme pour, respectivement, des mélanges stœchiométriques *p*-cymène/air, α -pinène/air et limonène/air à différentes températures. On voit clairement sur ces Figures que les flammes stœchiométriques des 3 COV sont stables pour différentes températures. On observe aussi que la vitesse de flamme étirée

augmente avec la température. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par Liao et al. (2006, 2007) pour des mélanges méthanol/air et éthanol/air dans la même gamme de température. Notons ici encore que l' α -pinène et le limonène présentent des évolutions très similaires, avec des légères différences au niveau des basses températures ; les valeurs du *p*-cymène sont, elles, toujours plus basses.

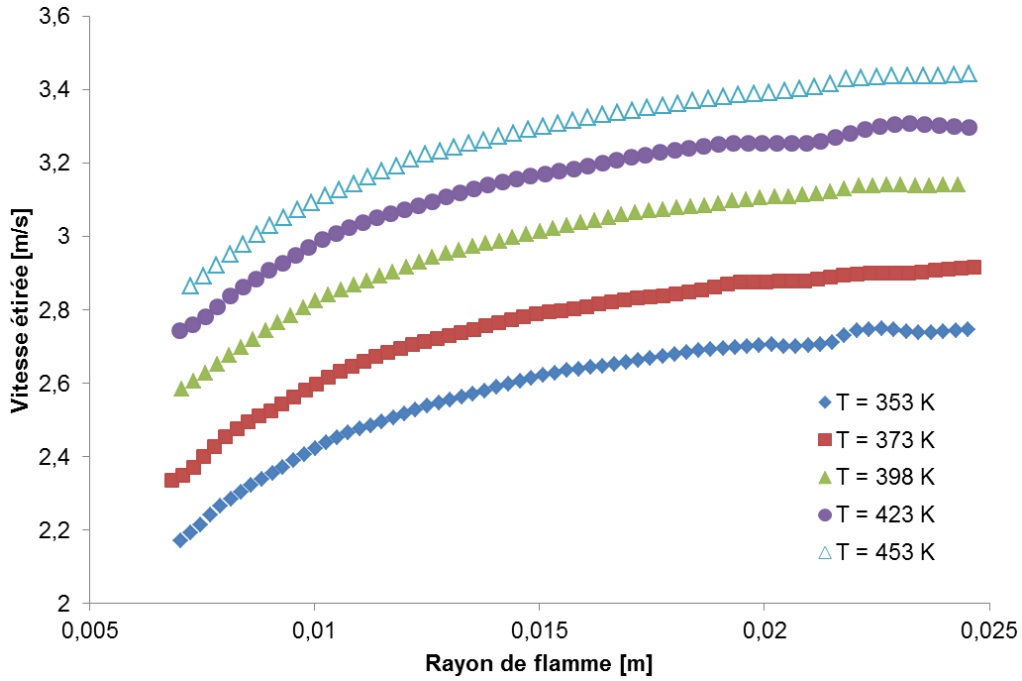


Figure III.17. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges α -pinène/air.

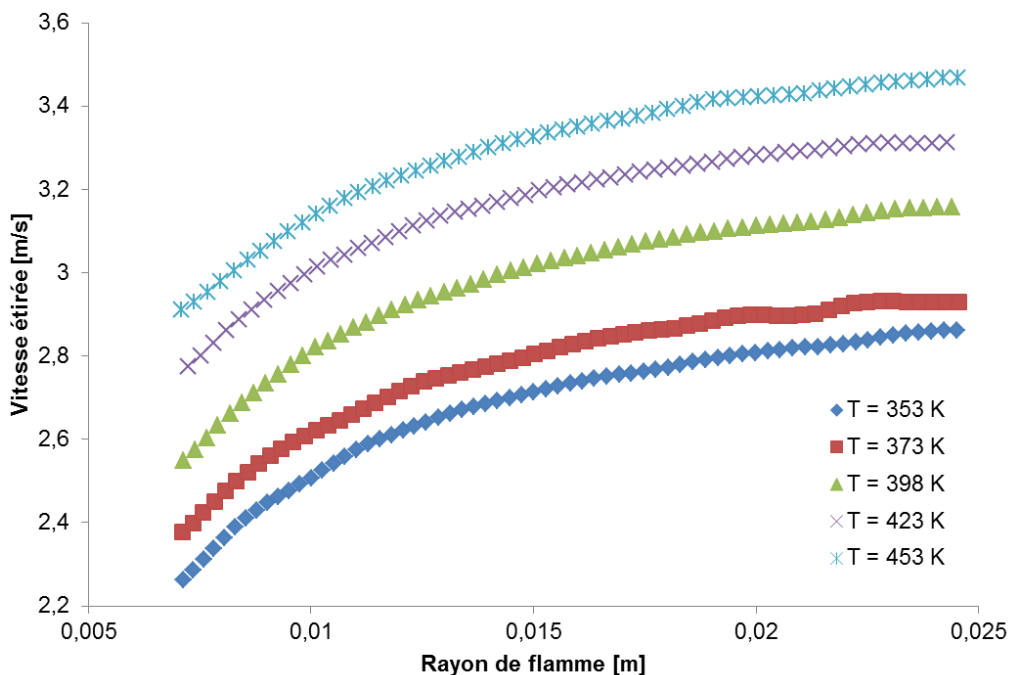


Figure III.18. Evolution de la vitesse de flamme étirée en fonction du rayon pour $\Phi = 1$ et différentes températures de mélanges limonène/air.

III.3.3. Vitesses de flamme étirée et modèle non-linéaire

Les Figures III.19, III.20 et III.21 illustrent, respectivement pour le *p*-cymène, l' α -pinène et le limonène, l'évolution des vitesses de flamme étirée s_b en fonction de l'étirement κ pour $T = 453\text{ K}$ et différentes richesses. Afin d'illustrer l'intérêt de l'utilisation de l'extrapolation utilisant la relation non-linéaire (équation III.12), les lignes continues sur le graphe de l' α -pinène présentent les vitesses étirées obtenues via la solution du modèle non-linéaire en prenant en compte les résultats de l'optimisation.

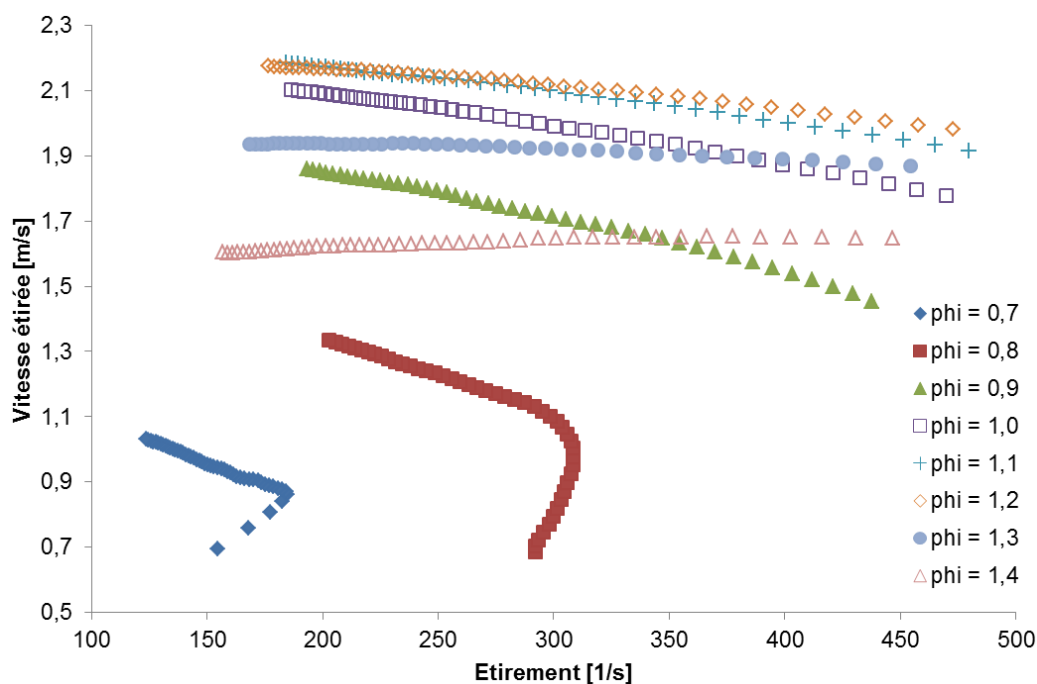


Figure III.19. Vitesse de flamme étirée en fonction de l'étirement de mélanges *p*-cymène/air pour $T = 453\text{ K}$ et différentes richesses.

Les résultats illustrés sur ces courbes montrent une fois encore la similarité dans le comportement des deux carburants α -pinène et limonène, cette fois en fonction de l'étirement. Le *p*-cymène présente un comportement similaire mais avec des valeurs de vitesses inférieures, celles-ci ne dépassant pas 2,2 m/s.

Le modèle non-linéaire décrit bien l'évolution de la vitesse expérimentale en fonction de l'étirement. Pour les mélanges riches, l'adéquation entre les résultats expérimentaux et le modèle non-linéaire est bonne sur la partie linéaire de ce dernier. On observe aussi un changement de pente pour ces richesses (à savoir les richesses 1,3 et 1,4) conduisant à des longueurs de Markstein négatives et indiquant l'instabilité de flamme des carburants *p*-cymène, α -pinène et limonène. La transition se fait clairement pour l' α -pinène et le limonène à partir de la richesse 1,3, richesse pour laquelle la vitesse de propagation du front de flamme est quasi constante, quel que soit l'étirement qui lui est appliqué ; cette vitesse est indépendante de l'étirement, ce qui correspond à une longueur de Markstein très proche de zéro. Cette tendance est la même pour le *p*-

cymène, avec un changement de pente moins marqué entre les richesses 1,3 et 1,4, la pente à 1,4 étant quasi nulle.

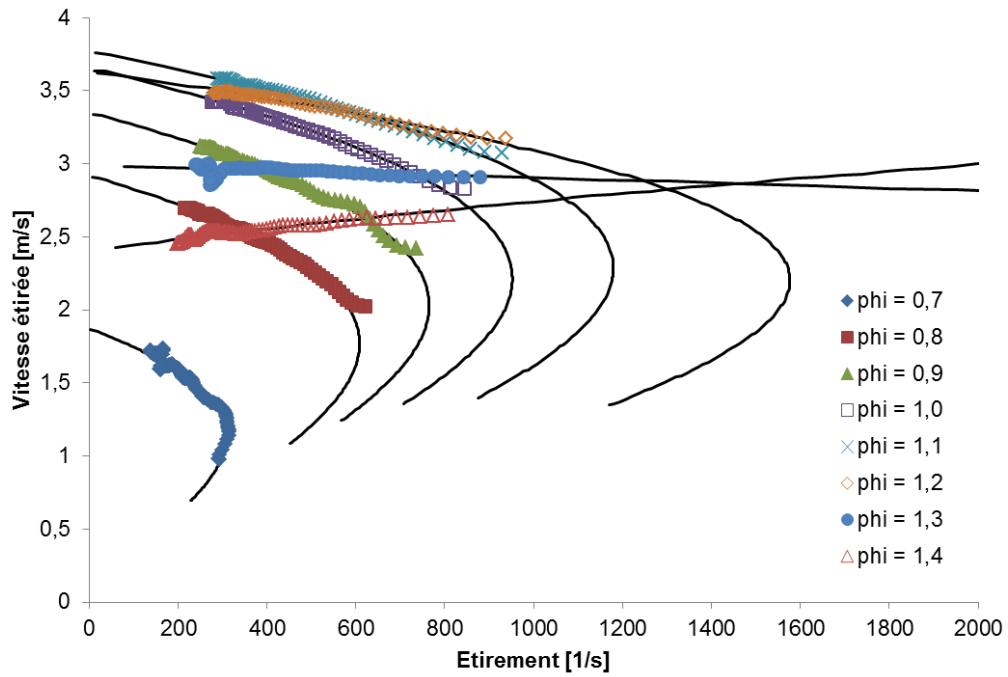


Figure III.20. Vitesse de flamme étirée en fonction de l'étirement de mélanges α -pinène/air pour $T = 453 K$ et différentes richesses. Symboles : résultats expérimentaux.

Lignes continues : solutions du modèle non-linéaire.

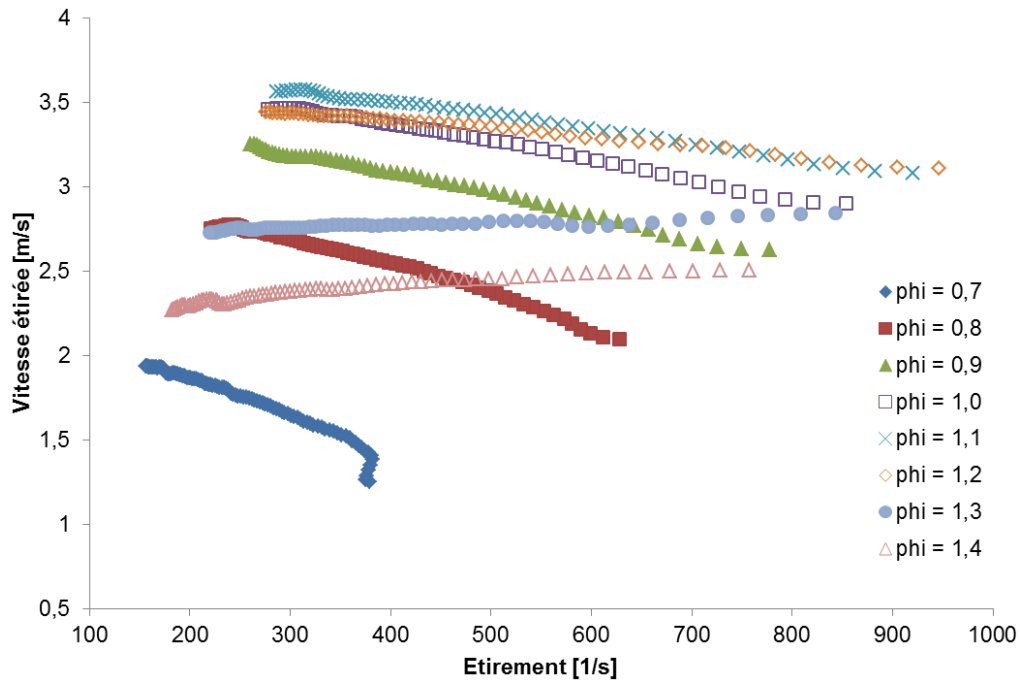


Figure III.21. Vitesse de flamme étirée en fonction de l'étirement de mélanges limonène/air pour $T = 453\text{ K}$ et différentes richesses.

Pour des mélanges pauvres et pour les trois COV étudiés, on observe une forte non-linéarité ; ces mélanges sont donc très influencés par l'étirement et nécessitent bien l'extrapolation non-linéaire. La non-linéarité est très flagrante pour la richesse 0,7 pour l' α -pinène et le limonène et pour les richesses 0,7 et 0,8 pour le p -cymène. Le même type de tendance a été constaté pour l'iso-octane aux températures 400 K (Halter et al. 2010) et 353 K (Kelley et al. 2010) en utilisant la technique des flammes à expansion sphérique.

Les Figures III.22, III.23 et III.24 illustrent, respectivement pour le p -cymène, l' α -pinène et le limonène, l'évolution des vitesses de flamme étirée s_b en fonction de l'étirement κ pour $\Phi = 1$ et différentes températures. Les lignes continues sur le graphe de l' α -pinène présentent les vitesses étirées obtenues via la solution du modèle non-linéaire (équation III.12) en prenant en compte les résultats de l'optimisation.

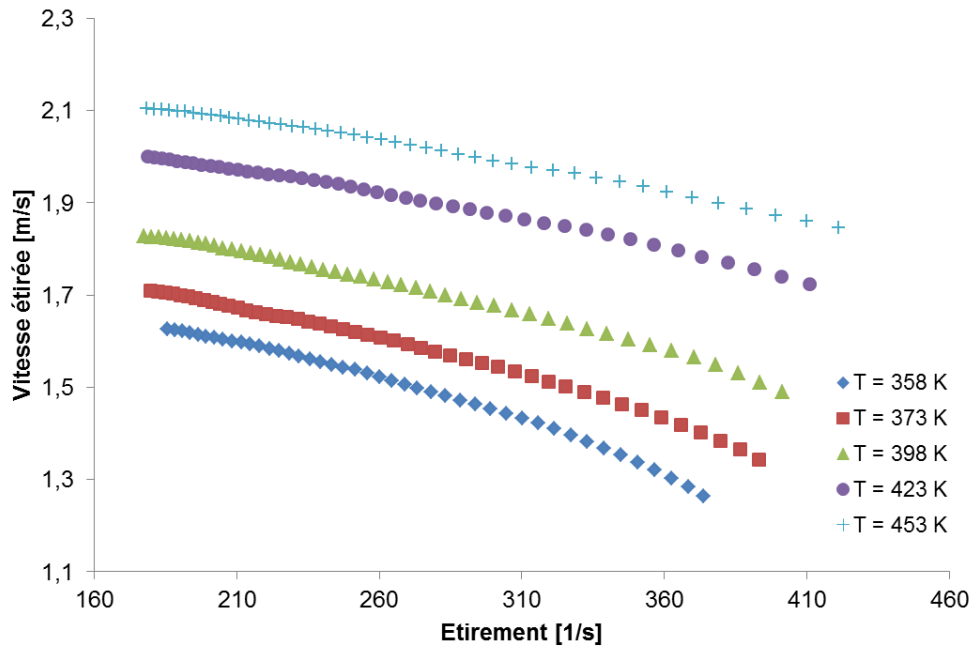


Figure III.22. Vitesse de flamme étirée de mélanges *p*-cymène/air en fonction de l'étirement pour $\Phi = 1$ et différentes températures.

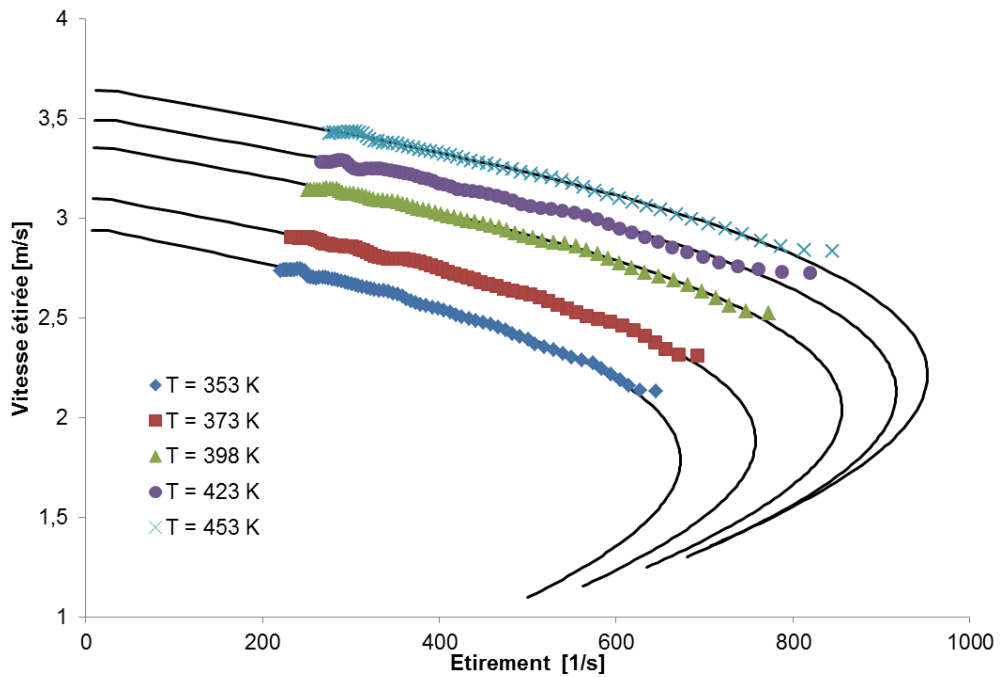


Figure III.23. Vitesse de flamme étirée de mélanges α -pinène/air en fonction de l'étirement pour $\Phi = 1$ et différentes températures. Symboles : résultats expérimentaux. Lignes continues : solutions du modèle non-linéaire.

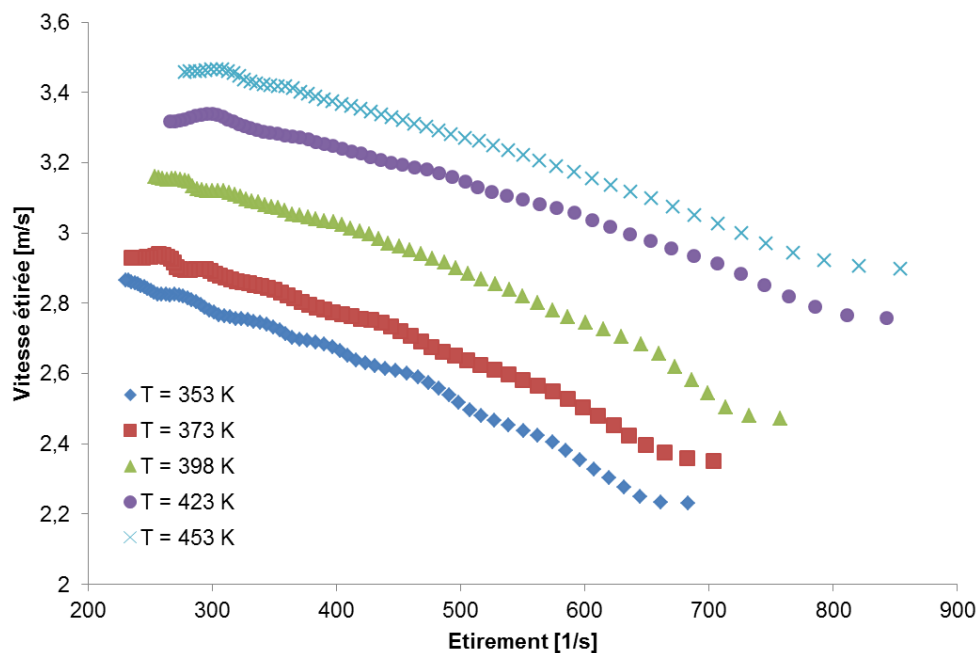


Figure III.24. Vitesse de flamme étirée de mélanges limonène/air en fonction de l'étirement pour $\Phi = 1$ et différentes températures.

L'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de propagation de flamme étirée en fonction de l'étirement est mise en évidence sur les Figures III.22, III.23 et III.24 pour, respectivement, des mélanges stœchiométriques *p*-cymène/air, α -pinène/air et limonène/air. Il apparaît clairement que la vitesse augmente quand la température augmente pour les trois carburants. Pour les mélanges stœchiométriques et quelle que soit la température, la vitesse du front de flamme diminue quand l'étirement augmente. Des tendances similaires ont été observées pour le mélange iso-octane/air aux températures 358 K, 400 K et 450 K (Bradley et al. 1998), pour le mélange méthanol/air aux températures 310 K, 360 K et 410 K (Zhang et al. 2009) et pour le mélange propane/air aux températures 300 K, 370 K et 440 K (Tang et al. 2010). Notons ici encore, comme pour l'évolution de la vitesse étirée en fonction du rayon, que les deux combustibles α -pinène et limonène affichent des évolutions semblables, avec de légères différences entre les températures 353 et 373 K. Le comportement du *p*-cymène est très semblable, avec un caractère non-linéaire pour les températures les plus basses plus marqué que pour les deux autres carburants.

Afin de montrer l'importance de l'utilisation de la relation non-linéaire (III.12) pour caractériser les flammes de prémélange, il est intéressant de tracer l'évolution des écarts relatifs entre les vitesses de flamme non-étirées obtenues par cette relation et par la relation linéaire habituellement utilisée (relation III.14). La Figure III.25 présente l'évolution de l'écart relatif $E = 100 \times \frac{|s_b^{0NL} - s_b^{0L}|}{s_b^{0NL}}$ en fonction de la richesse à 453 K où s_b^{0NL} et s_b^{0L} sont les vitesses de flamme non-étirée données respectivement par les formulations non-linéaire et linéaire. A la lecture de cette Figure, on constate que l'écart relatif entre les deux vitesses a un comportement non-monotone en fonction de la richesse : il commence par décroître avant de ré-augmenter ; il diminue des mélanges pauvres jusqu'à $\Phi = 1,3$. Par conséquent, et si l'on admet qu'un écart de 3 % est acceptable, le modèle non-linéaire doit être appliqué avant la stœchiométrie ainsi que pour les richesses supérieures à 1,3. Remarquons qu'un comportement semblable a été noté par Chen (2011) pour des mélanges méthane/air.

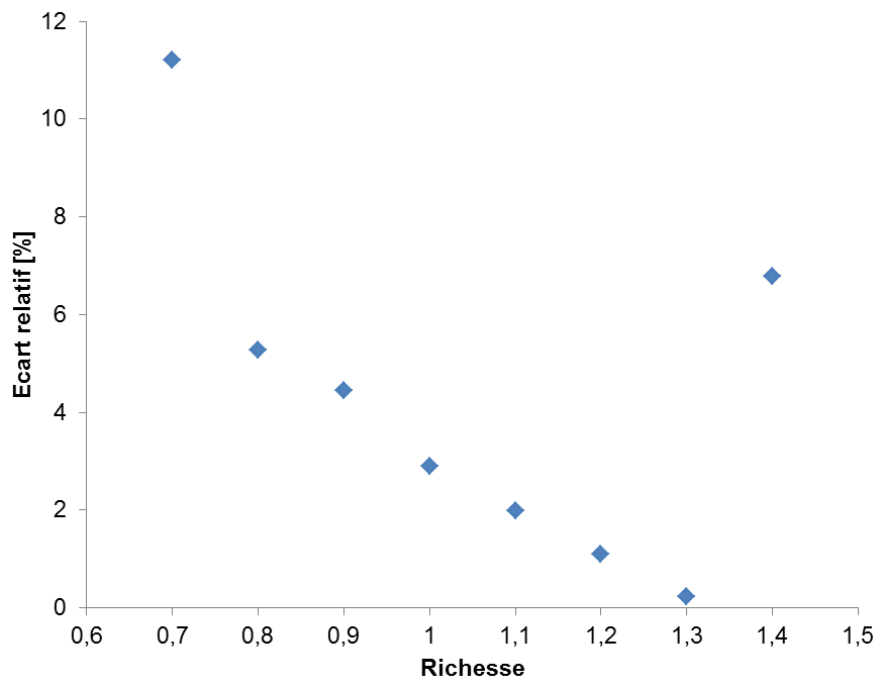


Figure III.25. Evolution de l'écart relatif entre les méthodes linéaire et non-linéaire en fonction de la richesse pour des mélanges α -pinène/air à la température 453 K.

Les rayons de flamme expérimentaux et théoriques donnés par la relation (III.15) ainsi que l'étirement (relation III.13) seront utilisés dans un double processus d'optimisation, basé sur un algorithme de minimisation direct, afin de déterminer la vitesse de flamme non-étirée et la longueur de Markstein. La vitesse de flamme non-étirée sera présentée dans le dernier Chapitre où elle sera comparée à des vitesses de propagation relevées lors de feux de forêts accélérés ; elle permet de déterminer la vitesse fondamentale de flamme qui est présentée dans la partie III.4.

III.4. Vitesses fondamentales de flamme

Dans cette section, nous allons nous intéresser à la détermination de la vitesse fondamentale de flamme à partir de la vitesse de propagation de flamme non-étirée et du facteur d'expansion σ . En effet, la relation reliant ces trois paramètres peut s'écrire sous la forme :

$$s_u^0 = \sigma \cdot s_b^0 \quad (\text{III.18})$$

avec s_u^0 la vitesse fondamentale de flamme et $\sigma = \frac{\rho_b}{\rho_u}$ le facteur d'expansion où ρ_b et

ρ_u sont respectivement les masses volumiques des gaz brûlés et frais. Ces masses volumiques sont données par la loi des gaz parfaits :

$$\rho_k = \frac{PW_{mix}^k}{RT_k}, \quad k = u \text{ (gaz frais) ou } b \text{ (gaz brûlés)} \quad (\text{III.19})$$

où $P = 1,01325 \times 10^5$ Pa est la pression atmosphérique qui règne dans l'enceinte sphérique entre les rayons initiaux et finaux utilisés dans la procédure d'extraction, W_{mix}^k est la masse molaire des mélanges *p*-cymène/air, α -pinène/air et limonène/air et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante universelle des gaz parfaits. T_u est la température des gaz frais qui est la température initiale du mélange gazeux mesurée expérimentalement et T_b celle des gaz brûlés. Cette dernière est la température

adiabatique de flamme et est évaluée grâce au code de calcul d'équilibre EQUIL de la bibliothèque de logiciels de simulation de cinétique CHEMKIN (Kee et al. 1996). Les valeurs intermédiaires de s_b^0 et σ , nécessaires au calcul de la vitesse fondamentale de flamme, sont données dans l'Annexe A.4 pour les trois COV. Les résultats vont être donnés, discutés et comparés avec des données expérimentales de la littérature ainsi qu'avec des simulations effectués avec le code PREMIX, issu de la bibliothèque CHEMKIN pour des molécules proches de celles étudiées.

III.4.1. Le code PREMIX

La description fine des mécanismes de combustion des hydrocarbures conduit à la résolution de systèmes complexes d'équations cinétiques, qui correspondent à des schémas cinétiques détaillés pouvant contenir plusieurs centaines d'espèces et de réactions. Des codes de calcul, tel CHEMKIN III, sont disponibles pour résoudre les systèmes cinétiques. CHEMKIN III est constitué d'une bibliothèque de programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse et de divers utilitaires écrits en langage de programmation Fortran. Parmi ces programmes, le code PREMIX est très utilisé pour simuler des profils de températures et de concentrations d'espèces de flammes laminaires de prémélange à l'équilibre. C'est aussi un outil mis en œuvre dans de nombreuses études visant à développer de nouveaux mécanismes cinétiques détaillés afin de prévoir avec précision les caractéristiques de combustion de nombreux mélanges carburant/air (Bouvet, 2009). Le logiciel PREMIX résout un système d'équations basé sur les équations de conservation de la masse (III.20), de conservation des espèces (III.21), de conservation de l'énergie (III.22) et l'équation d'état des gaz parfaits (III.23), dans le cas d'une flamme unidimensionnelle sans gradient de pression. Parmi les données de sortie, on trouve les masses volumiques des mélanges brûlés et frais ainsi que la vitesse de flamme non-étirée, qui permettent de calculer la vitesse fondamentale de flamme.

Les équations de base utilisées dans le code PREMIX pour des écoulements réactifs mettant en jeu N espèces sont les suivantes :

$$\rho u = \text{constante} \quad (\text{III.20})$$

$$\rho u \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} \rho Y_k V_k = \dot{\omega}_k \quad k = 1, \dots, N \quad (\text{III.21})$$

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - \rho u C_p \frac{dT}{dx} - \left(\rho \sum_{k=1}^N C_{p,k} Y_k V_k \right) \frac{dT}{dx} = \sum_{k=1}^N h_k \dot{\omega}_k \quad (\text{III.22})$$

$$P = \rho \frac{R}{W} T \quad (\text{III.23})$$

Dans les quatre équations précédentes, ρ désigne la masse volumique du mélange, u la vitesse de l'écoulement, Y_k la fraction molaire de l'espèce k , V_k la vitesse de diffusion de l'espèce k , h_k l'enthalpie standard de formation de l'espèce k , λ la conductivité thermique du mélange, T la température du mélange, C_p la capacité thermique massique à pression constante du mélange, $C_{p,k}$ la capacité thermique massique à pression constante de l'espèce k , P la pression, R la constante universelle des gaz parfaits et W la masse molaire moyenne du mélange. Les résultats des simulations seront présentés dans la suite de ce travail.

III.4.2. Résultats et discussions pour l' α -pinène

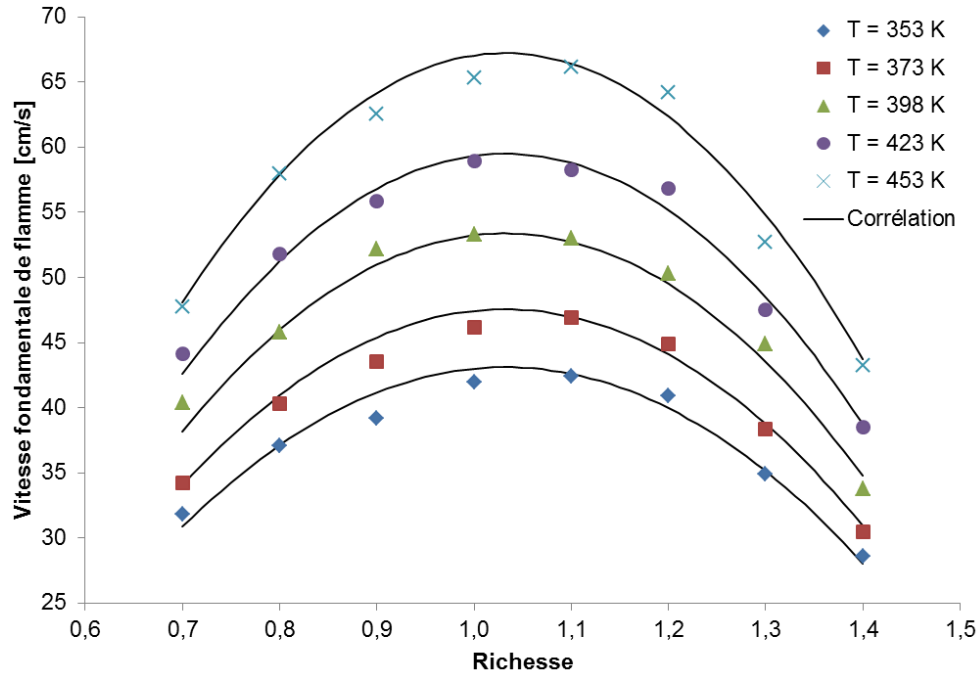


Figure III.26. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange α -pinène/air. Symboles : résultats expérimentaux, lignes continues : corrélations.

Comme évoqué ci-avant, la vitesse fondamentale de flamme est une caractéristique fondamentale de combustion nécessaire aussi bien pour caractériser les flammes laminaires de prémélange que celles turbulentes. Leurs déterminations mènent ainsi à une meilleure compréhension du processus de combustion des COV impliqués dans les feux de forêts et possiblement impliqués dans les feux de forêts accélérés. Nous allons ici annoncer les vitesses fondamentales de flamme du composé majoritairement émis par *Rosmarinus officinalis*, à savoir l' α -pinène, pour différentes températures initiales simulant l'effet sur les plantes d'un feu approchant. Les caractéristiques de combustion de l' α -pinène ont été publiées dans les Actes du 5th *European Combustion Meeting* (Courty et al. 2011a) ainsi que dans *Combustion and Flame* (Courty et al. 2012a).

Ces vitesses peuvent être estimées grâce à des corrélations en forme de loi de puissance, en fonction de la température et de la richesse. Le terme mettant en jeu la température est basé sur la corrélation de Metghalchi et Keck (1982), auquel est ajouté un terme dépendant de la richesse. La forme finale de l'expression de la corrélation donnant les vitesses fondamentales de flamme en fonction de la température et de la richesse a la forme suivante :

$$s_u^0 [\text{cm/s}] = s_u^{0\text{ref}} \left(1 + a_1 (1 - \Phi) + a_2 (1 - \Phi)^2 \right) \left(\frac{T_u}{T_u^{\text{ref}}} \right)^\alpha \quad (\text{III.24})$$

où $s_u^{0\text{ref}}$ est la vitesse fondamentale de flamme à un point de référence ($\Phi = 1$ et $T_u^{\text{ref}} = 353 \text{ K}$) donnée en centimètres par seconde, Φ est la richesse du mélange, T_u est la température initiale des gaz frais en K et a_1 , a_2 et α sont des constantes. Notons que des corrélations ayant exactement la même forme seront développées pour les trois carburants, seules les trois constantes, caractéristiques du COV étudié, diffèreront.

Les coefficients des courbes représentant le mieux les points expérimentaux ont été obtenus par la méthode des moindres carrés. Cette méthode repose sur le fait que la courbe qui approxime le mieux une plage de données est la courbe pour laquelle la somme des écarts au carré entre les données et la courbe est minimale. L'algorithme d'optimisation utilisée pour minimiser cette somme est un algorithme génétique (Goldberg, 1989). Ces algorithmes utilisent la notion de sélection naturelle ; la solution est approchée par « bonds » successifs. Le Tableau III.1 donne les résultats de cette optimisation en présentant les valeurs de ces trois coefficients.

Coefficient	a_1	a_2	α
Valeur	-0,17	-2,59	1,78

Tableau III.1. Constantes de la corrélation en loi de puissance donnant la vitesse fondamentale de flamme de l' α -pinène.

La Figure III.26 présente les vitesses fondamentales de flamme de mélanges α -pinène/air en fonction de la richesse et pour différentes températures initiales. Les corrélations en forme de loi de puissance sont aussi représentées. On voit sur cette Figure que les vitesses fondamentales de flamme évoluent en forme de cloche en fonction de la richesse, avec un maximum à $\Phi = 1,1$. Ces vitesses augmentent avec la température, les maximales vont de 42,4 à 66,2 cm/s entre 353 et 453 K. La même tendance a été observée par Murat Altay et al. (2009) pour des mélanges propane/hydrogène à 300 et 500 K. Cette Figure met aussi en valeur le fait que la corrélation (III.24) est une bonne approximation des résultats expérimentaux de l' α -pinène pour différentes températures initiales. Le coefficient de détermination obtenu est en effet de $R^2 = 0,9968$.

Peu de travaux de recherche (Purushothaman and Nagarajan 2009, Tracy et al. 2009) portent sur la combustion des COVs et il n'existe dans la littérature aucune étude sur les vitesses fondamentales de flamme de l' α -pinène. Cette remarque est aussi valable pour le limonène et le p-cymène. Les valeurs obtenues seront donc comparées à celles du JP-10 et du n-décane. Le JP-10 (Jet Propellant) est un isomère de l' α -pinène (Bruno et al. 2006), ces molécules ont la même formule brute. Parsinejad et al. (2006) donnent des valeurs expérimentales des vitesses laminaires de mélanges JP-10/air entre 1 et 55 atm et pour une gamme de température allant de 450 à 700 K. Il existe également un mécanisme cinétique détaillé de ce composé, appelé mécanisme de *San Diego* (Seiser et al. 2010, UCSD 2010) qui nous permettra de faire des simulations avec le code de calcul PREMIX. Le n-décane ($C_{10}H_{22}$) est une molécule proche de celles auxquelles nous nous intéressons en raison du fait qu'elle possède également dix atomes de carbone. Kumar et Sung (2007) donnent des valeurs expérimentales des vitesses fondamentales de flamme de mélanges n-décane/air à 400 K et 470 K ainsi que Singh et al. (2010) à 400 K. Il existe également un mécanisme cinétique détaillé de cette molécule (Honnet et al. 2009) qui nous permettra de comparer nos valeurs expérimentales à des valeurs du n-décane simulées avec le code PREMIX. D'autres mécanismes, tels celui de You et al. (2009), sont disponibles mais Singh et al. (2010) ont montré que les résultats expérimentaux étaient mieux prédits par celui de Honnet et al. (2009) et c'est donc ce dernier que nous utiliserons dans nos simulations. Des

simulations à différentes richesses sont donc faites pour le n-décane à 398 et 453 K, ainsi que pour le JP-10 avec le mécanisme de *San Diego*.

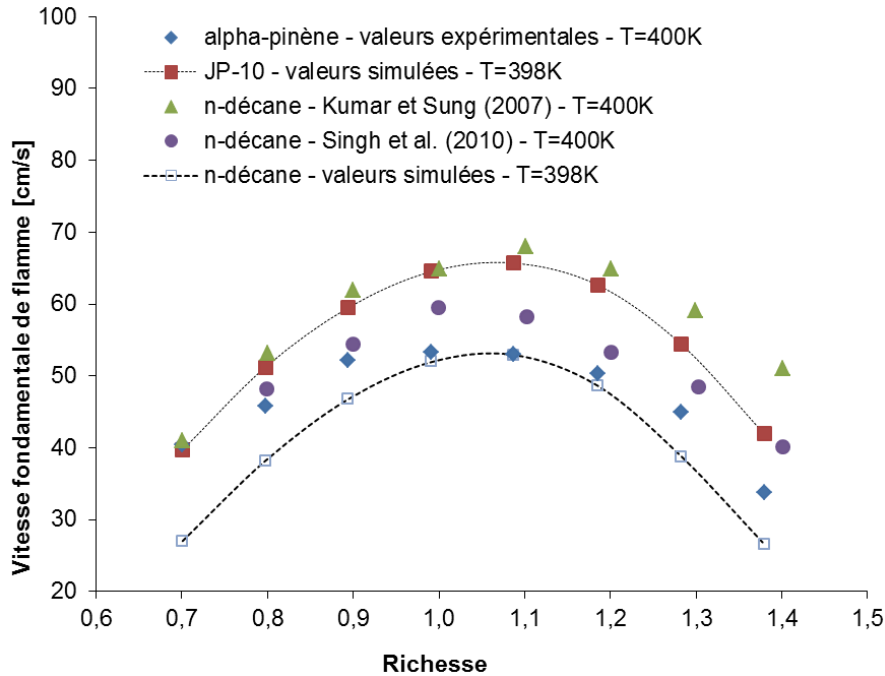


Figure III.27. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : résultats expérimentaux de l' α -pinène à 398 K comparés à ceux du n-décane à 400 K (Kumar et Sung 2007 ainsi que Singh et al. 2010), également comparés aux valeurs simulées du JP-10 et du n-décane à 398 K.

La Figure III.27 compare les valeurs mesurées de l' α -pinène à 398 K à celles simulées du JP-10 et du n-décane à la même température, ainsi qu'aux résultats expérimentaux du n-décane à 400 K. Cette Figure nous montre clairement que les valeurs mesurées de l' α -pinène sont très proches des valeurs expérimentales du n-décane (Singh et al. 2010) pour des mélanges pauvres. Elles sont aussi très proches des valeurs simulées du JP-10 et du n-décane, respectivement à $\Phi = 0,7$ et $\Phi = 1; 1,1$ et $1,2$. Remarquons aussi que nos mesures sont en bon accord avec celles de Kumar and Sung (2007) pour la seule richesse 0,7. L'important écart entre les résultats expérimentaux de Singh et al. (2010) et de Kumar and Sung (2007) pour la plupart des richesses peut être expliqué par les différents dispositifs expérimentaux utilisés,

respectivement une bombe sphérique et une configuration de flamme à contre-courant. Remarquons aussi que les valeurs expérimentales du n-décane de Kumar and Sung (2007) sont très proches des valeurs simulées du JP-10 entre les richesses 0,7 et 1,2

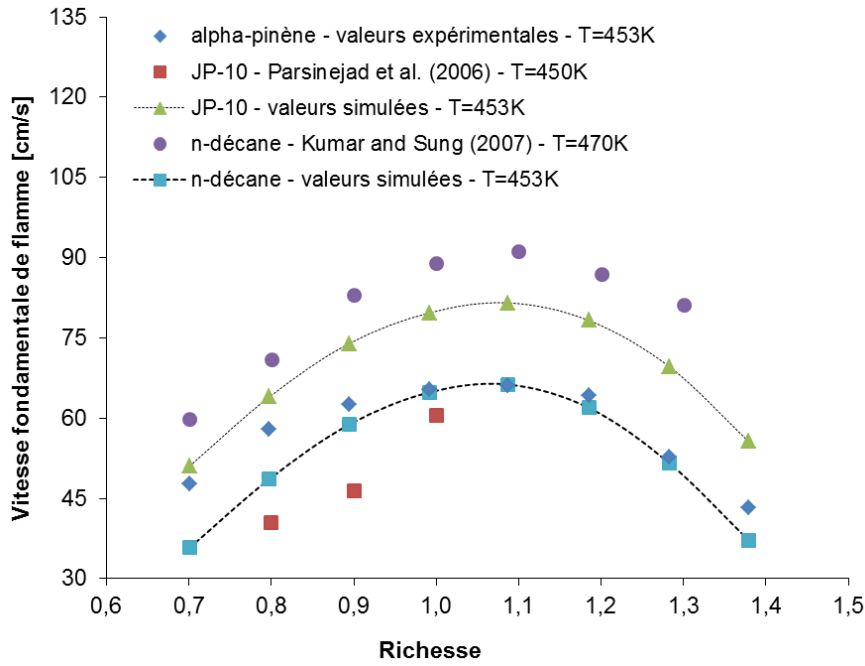


Figure III.28. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : résultats expérimentaux de l' α -pinène à 453 K comparés à ceux du JP-10 (Parsinejad et al. 2006) à 450 K, à ceux du n-décane (Kumar Sung 2007) à 470 K ainsi qu'aux valeurs numériques du JP-10 et du n-décane à 453 K.

Afin de mieux situer nos résultats parmi ceux de la littérature, une comparaison à une autre température est présentée. Nos résultats expérimentaux sont confrontés à des résultats expérimentaux de molécules proches à des températures voisines ainsi qu'à des valeurs issues de simulations avec le code PREMIX. La Figure III.28 illustre cette comparaison pour nos résultats expérimentaux à 453 K qui sont illustrés avec ceux expérimentaux et numériques du JP-10 et du n-décane. On peut observer sur cette Figure que nos valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs numériques du JP-10 pour des mélanges pauvres. A partir d'une richesse de 0,9, ces valeurs numériques surestiment les résultats de l' α -pinène. Les valeurs expérimentales de

Parsinejad et al. (2006) sont inférieures à celles de l' α -pinène pour des mélanges pauvres et proches d'elles à la stœchiométrie. La différence entre les résultats de l' α -pinène et du JP-10 peut s'expliquer par la différence entre les structures moléculaires des deux espèces et par la méthode expérimentales utilisée, méthode basée sur la montée en pression pour les valeurs du JP-10. L'écart entre les valeurs expérimentales et numériques du JP-10 peut s'interpréter par le fait que le mécanisme de *San Diego* est un mécanisme semi-détaillé et que toutes les espèces intermédiaires ne sont pas prises en compte. Les valeurs expérimentales de Kumar et Sung (2007) sont plus élevées que les valeurs numériques du JP-10 quelle que soit la richesse, ce qui peut être expliqué par la différence de température. Nos vitesses expérimentales sont très proches des valeurs numériques du n-décane obtenues avec le mécanisme de Honnet et al. (2009) pour des richesses s'étendant de 0,9 à 1,4.

III.4.3. Résultats et discussions pour le limonène

Dans cette partie sont présentés les résultats de vitesses fondamentales de flamme de mélange limonène/air, le limonène étant le composé majoritaire émis par *Pinus pinea*. Tout comme pour le précédent COV, l' α -pinène, les coefficients de la corrélation en forme de loi de puissance (III.24) sont déterminés grâce à la méthode des moindres carrés et présentés dans le Tableau III.2. La pertinence de l'approximation des vitesses de flamme par la corrélation est évaluée grâce au coefficient de détermination, pour lequel nous trouvons une valeur de $R^2 = 0,9968$. Cette corrélation permet donc de bien estimer les vitesses de flamme en fonction de la température et de la richesse, comme ce sera aussi vu sur la Figure III.29. Les vitesses de flamme et caractéristiques de combustion du limonène ont été publiées dans les Actes du 7th *Mediterranean Combustion Symposium* (Courty et al. 2011b) ainsi que dans *International Journal of Thermal Sciences* (Courty et al. 2012b).

Coefficient	a_1	a_2	α
Valeur	-0,15	-2,80	1,63

Tableau III.2. Constantes de la corrélation en loi de puissance donnant la vitesse fondamentale de flamme du limonène.

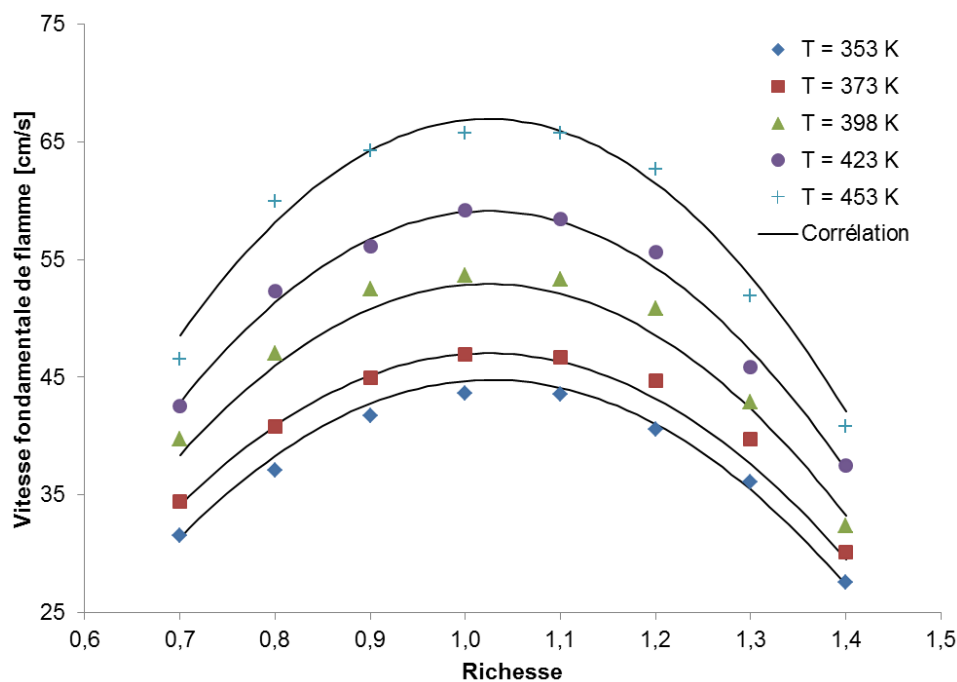


Figure III.29. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange limonène/air. Symboles : résultats expérimentaux, lignes continues : corrélations.

La Figure III.29 illustre les vitesses fondamentales de flamme expérimentales de mélanges limonène/air en fonction de la richesse pour différentes températures initiales ainsi que les corrélations correspondantes. Comme attendu et de la même manière que pour l' α -pinène, les vitesses évoluent en forme de cloche avec un maximum pour une richesse de 1,1 et une augmentation de la température implique une augmentation des vitesses de flamme. Citons ici encore Murat Altay et al. (2009) qui ont trouvé une tendance similaire pour des mélanges propane/hydrogène à 300 et 500 K. Pour la température 373 K, les valeurs varient entre 34,5 cm/s à $\Phi = 0,7$, 46,7 cm/s à $\Phi = 1,1$

et un minimum de 30,2 cm/s pour $\Phi = 1,4$. Les valeurs pour l' α -pinène et le limonène sont très proches, mais on note une augmentation plus importante de la vitesse pour la plupart des richesses entre les températures 373 K et 398 K ainsi qu'entre 398 K et 423 K pour l' α -pinène que pour le limonène.

La Figure III.30 compare les valeurs mesurées du limonène à 398 K à celles numériques du JP-10 et du n-décane à la même température, ainsi qu'aux résultats expérimentaux du n-décane à 400 K. Nous pouvons tirer les mêmes conclusions que pour l' α -pinène, à savoir que nos valeurs sont très proches des résultats de Singh et al. (2010) et des valeurs simulées du JP-10 pour les mélanges pauvres, elles sont aussi en bon accord avec les résultats numériques du n-décane à la stœchiométrie ainsi qu'aux richesses 1,1 et 1,2. La similarité entre les comportements de l' α -pinène et du limonène est encore une fois mise en valeur.

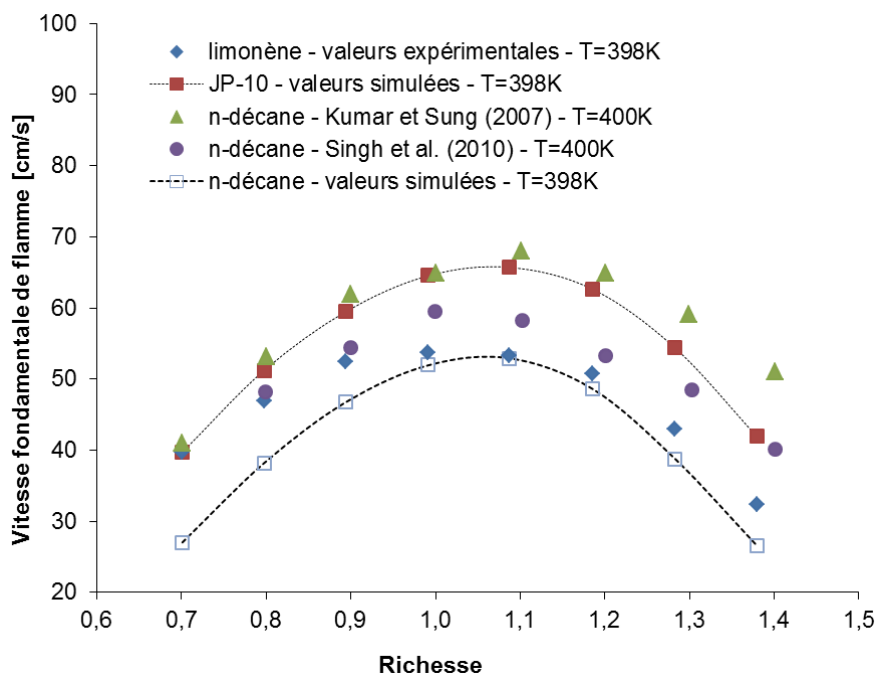


Figure III.30. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : résultats expérimentaux du limonène à 398 K comparés à ceux du n-décane à 400 K (Kumar et Sung 2007 ainsi que Singh et al. 2010), également comparés aux valeurs simulées du JP-10 et du n-décane à 398 K.

Une autre comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux numériques et expérimentaux de molécules proches est présentée sur la Figure III.31 à une autre température. Cette Figure montre nos résultats expérimentaux à 453 K ainsi que ceux expérimentaux et numériques du JP-10 et du n-décane. De même que pour la Figure III.30, des conclusions similaires à celles déjà développées pour l' α -pinène peuvent être tirées. Les valeurs expérimentales du limonène sont en bon accord avec les valeurs simulées du JP-10 pour des mélanges pauvres. Les valeurs expérimentales du JP-10 (Parsinejad et al. 2006) ne sont proches de celles du limonène qu'à la stœchiométrie et inférieures pour les mélanges pauvres. Les valeurs expérimentales du n-décane sont supérieures pour toutes les richesses aux valeurs du JP-10 obtenues par des simulations à l'aide du code de calcul PREMIX, ce qui peut s'expliquer par le fait que ces expériences sont réalisées à 17 K de plus que les simulations. Enfin, les valeurs expérimentales du limonène sont en très bon accord avec celles obtenues numériquement pour le n-décane avec le mécanisme de Honnet et al. (2009), et ce des richesses proches de la stœchiométrie jusqu'aux mélanges riches.

III.4.4. Résultats et discussions pour le *p*-cymène

Les vitesses fondamentales de flamme laminaire de prémélanges *p*-cymène/air sont présentées dans cette partie. De la même manière que pour les deux carburants précédents, les trois constantes de la corrélation en loi de puissance estimant les vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse et de la température sont déterminées à l'aide de la méthode des moindres carrés en utilisant un algorithme génétique (Goldberg, 2009). Les valeurs de ces constantes sont données dans le Tableau III.3.

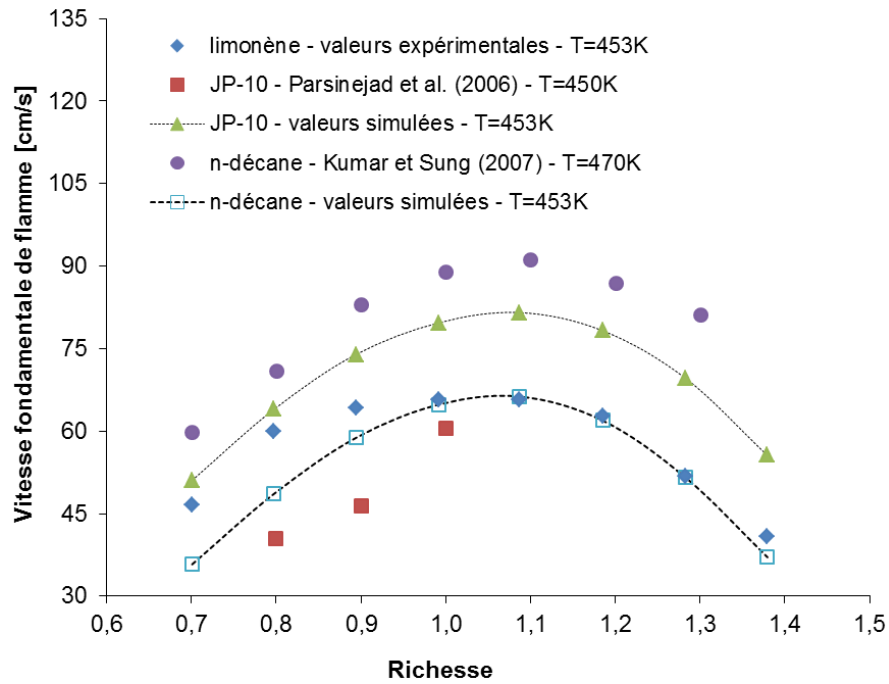


Figure III.31. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : résultats expérimentaux du limonène à 453 K comparés à ceux du JP-10 (Parsinejad et al. 2006) à 450 K, à ceux du n-décane (Kumar Sung 2007) à 470 K ainsi qu'aux valeurs numériques du JP-10 et du n-décane à 453 K.

Coefficient	a_1	a_2	α
Valeur	-0,47	-2,36	1,91

Tableau III.3. Constantes de la corrélation en loi de puissance donnant la vitesse fondamentale de flamme de mélanges *p*-cymène/air.

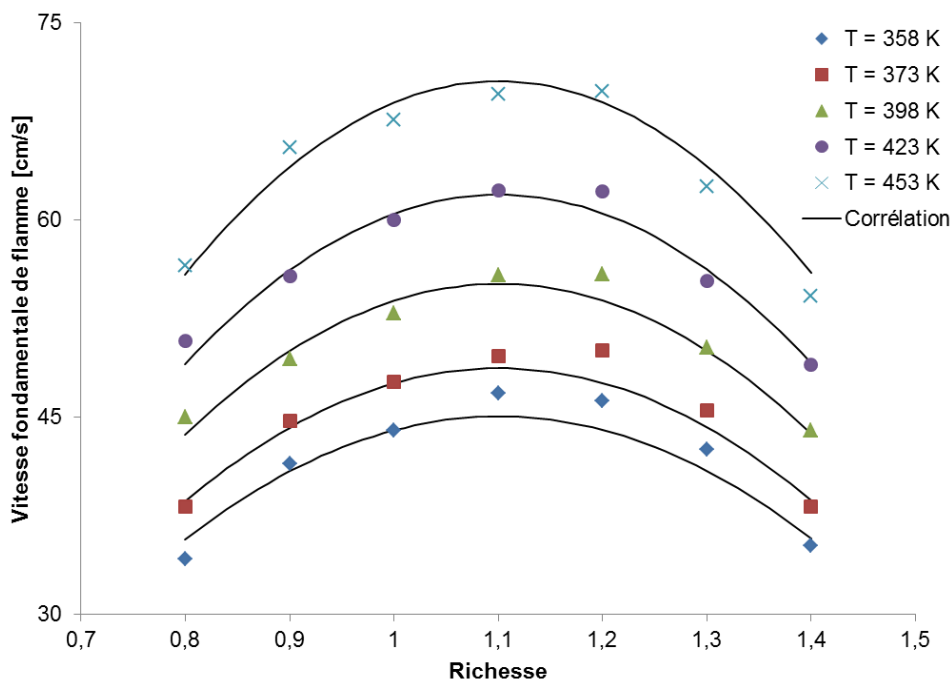


Figure III.32. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange *p*-cymène/air. Symboles : résultats expérimentaux, lignes continues : corrélations.

La Figure III.32 présente les vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse de mélanges *p*-cymène/air pour différentes températures initiales ainsi que les corrélations associées. On remarque que ces corrélations sont une bonne approximation des vitesses expérimentales avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.9929$. Les vitesses fondamentales de flamme des mélanges *p*-cymène/air, tout comme celles des prémélanges créés avec les deux autres COV, évoluent en forme de cloche et augmentent avec l'augmentation de la température de préchauffage.

Contrairement aux deux autres carburants, le maximum n'est pas à $\Phi = 1,1$ pour toutes les températures, il se décale en effet vers $\Phi = 1,2$ pour les températures élevées. Une tendance similaire est observée pour l'éthylbenzène par Marshall et al. (2011). Il est intéressant de signaler que ce n'est pas le cas pour les vitesses de flamme non-étirées (i.e. avant multiplication par le facteur d'expansion) où les vitesses sont maximales à

$\Phi = 1,1$ quelle que soit la température initiale. On note ici encore un comportement différent du *p*-cymène par rapport aux deux autres COV ; ce composé présente en revanche des valeurs de vitesses du même ordre de grandeur, et parfois même légèrement supérieures, que celles de l' α -pinène et du limonène. En effet, et par exemple à 373 K, le maximum est atteint avec 46,9 cm/s pour les mélanges α -pinène/air, avec 47,0 cm/s pour le *p*-cymène et avec 50,0 cm/s pour le *p*-cymène.

Les valeurs obtenues pour le *p*-cymène sont ici comparées, à et aux alentours de 398 K, à des valeurs expérimentales de différentes molécules ayant des masses molaires assez proches de celles du *p*-cymène. Marshall et al. (2011) donnent les vitesses de mélanges iso-octane/air et éthylbenzène/air à 398 K à l'aide d'une corrélation. L'iso-octane est un hydrocarbure de formule brute C_8H_{18} et l'éthylbenzène un composé organique aromatique de formule brute C_8H_{10} .

La Figure III.33 présente les vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse du *p*-cymène à 398 K, de l'iso-octane à 398 K, de l'éthylbenzène à 398 K et du n-décane à 400 K. Cette Figure montre que les flammes laminaires de prémélange d'éthylbenzène sont en bon accord avec nos valeurs expérimentales aux richesses 1, 1,1 et 1,2. Avant ces richesses, i.e. pour les mélanges pauvres, elles sous-estiment les valeurs du *p*-cymène et les surestiment aux richesses supérieures à 1,2. Les valeurs de l'iso-octane sont très proches de celles du *p*-cymène à la richesse 1,4 et inférieures pour les autres richesses. Les valeurs du n-décane de Singh et al. (2011) surestiment les valeurs du *p*-cymène jusqu'à $\Phi = 1,1$ et les sous-estiment pour les richesses supérieures, les valeurs à $\Phi = 1,1 ; 1,2$ et $1,3$ étant proches pour ces deux composés. Remarquons ici que la vitesse fondamentale de flamme maximale est atteinte à la stœchiométrie pour le n-décane, à $\Phi = 1,1$ pour l'iso-octane et à $\Phi = 1,2$ pour l'éthylbenzène et le *p*-cymène.

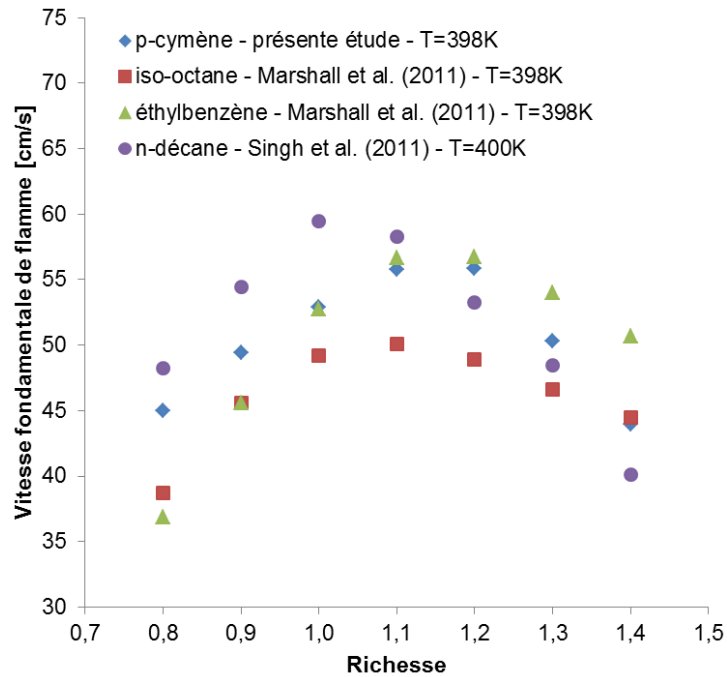


Figure III.33. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : résultats expérimentaux du *p*-cymène à 398 K comparés à ceux de l'iso-octane à 398 K (Marshall et al. 2011), à ceux de l'éthylbenzène à 398 K (Marshall et al. 2011) et à ceux du n-décane à 400 K (Singh et al. 2011).

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre précédent, le *p*-cymène est l'un des composés majoritairement émis par *Thymus vulgaris* et le pic d'émission se situe autour de 450 K. A cette température, la Figure III.34 illustre les vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse du *p*-cymène, de l' α -pinène et du limonène obtenues grâce aux corrélations empiriques développées ci-avant et celles du n-décane et du JP-10 obtenues par simulations numériques. Il est intéressant de comparer ici les valeurs obtenues expérimentalement pour le *p*-cymène à celles des deux autres COV et à des simulations effectuées pour des molécules proches.

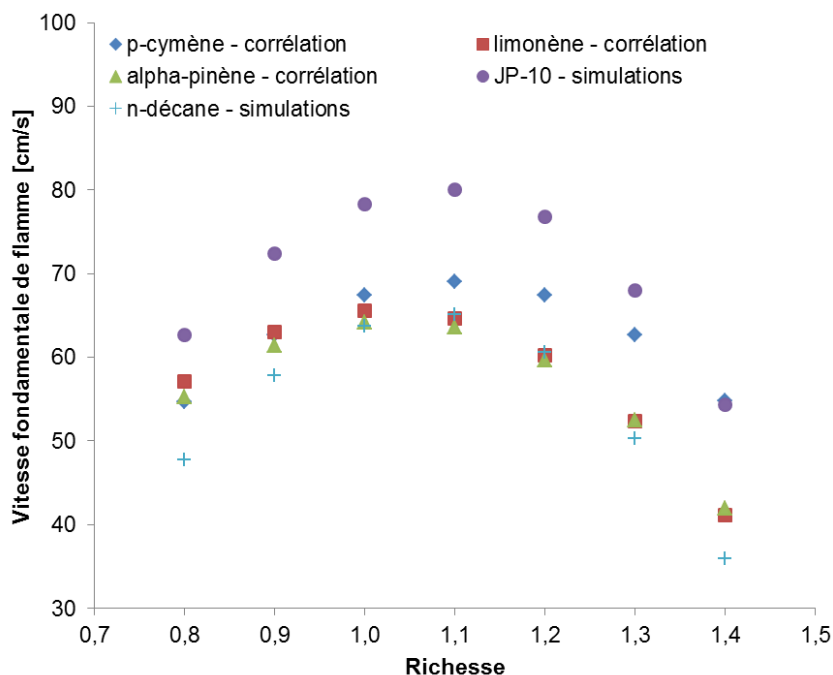


Figure III.34. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse : corrélations issues des résultats expérimentaux du *p*-cymène, de l' α -pinène et du limonène à 450 K comparées aux résultats issus de simulations du n-décane et du JP-10 à 450 K.

La Figure III.34 montre que nos mesures sont proches des valeurs simulées du n-décane pour des richesses autour de la stœchiométrie et sont en très bon accord avec les valeurs simulées du JP-10 pour les mélanges riches. En ce qui concerne les mélanges pauvres, nos mesures sont en meilleur accord avec les simulations du JP-10 qu'avec celles du n-décane. Comme déjà évoqué précédemment, les valeurs de l' α -pinène et du limonène sont très proches pour toutes les richesses, l'écart le plus grand étant de 3 % obtenu à $\Phi = 0,8$. Les valeurs les plus élevées quelle que soit la richesse sont celles du JP-10, issues des simulations avec le mécanisme de *San Diego* ; notons néanmoins que la valeur à $\Phi = 1,4$ est en bon accord avec celle du *p*-cymène. Remarquons également qu'aux richesses 0,8; 0,9 et 1 les valeurs de l' α -pinène, du limonène et du *p*-cymène sont très proches, le *p*-cymène ayant des vitesses supérieures à celles des deux autres pour les mélanges riches. Signalons aussi qu'à la stœchiométrie l' α -pinène, le limonène, le *p*-cymène ainsi que le n-décane ont des valeurs quasi-égales. Le n-décane est très

proche de nos valeurs expérimentales de l' α -pinène et du limonène aux richesses 1;1,1;1,2 et 1,3 et a des valeurs plus faibles aux autres richesses. Concluons avec un mot sur l'écart relatif entre les vitesses obtenues pour le *p*-cymène et celles de l' α -pinène. Cet écart s'élève à environ 20 % aux températures 373, 398, 423 et 453 K pour les mélanges riches.

Les vitesses fondamentales de flamme de trois COV sont données ici pour la première fois. La disponibilité d'un schéma cinétique détaillé de la combustion de ces COV permettrait de simuler finement la combustion de ces COV et ainsi d'améliorer les modèles de propagation des feux de forêts, voire de prendre en compte les AFF dans ces modèles.

III.5. Longueurs de Markstein

Comme nous l'avons évoqué auparavant, la longueur de Markstein est un paramètre clé pour caractériser la stabilité des flammes de prémélange. Sa détermination pour les mélanges α -pinène/air, limonène/air et *p*-cymène/air en fonction de la richesse pour différentes températures est basée sur la méthodologie décrite dans la section III.2. Cette section présente les résultats en fonction de la richesse et pour différentes températures initiales des longueurs de Markstein obtenues pour des prémélanges avec de l'air des trois COV étudiés, permettant ainsi de quantifier l'interaction flamme/étirement pour les trois carburants.

III.5.1. Résultats et discussions pour l' α -pinène

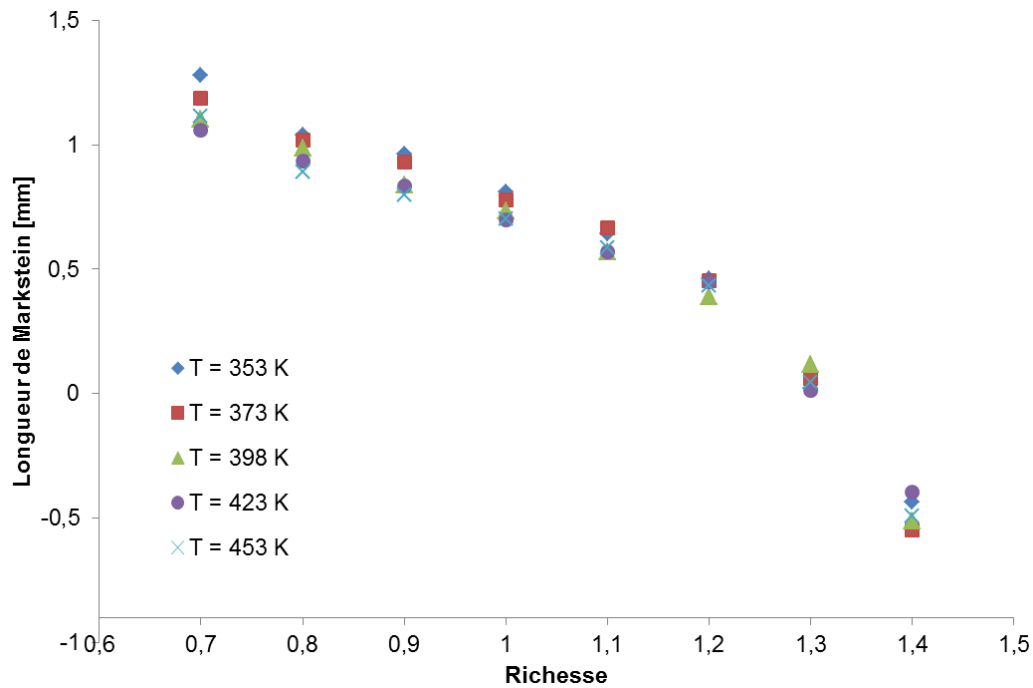


Figure III.35. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges α -pinène/air.

La Figure III.35 présente les longueurs de Markstein en fonction de la richesse de mélanges α -pinène/air pour différentes températures initiales. Très peu de données sont rapportées dans la littérature sur cette grandeur pour des molécules lourdes (nombre d'atomes de carbone ≥ 10). On peut néanmoins noter la contribution de Singh et al. (2010) sur la longueur de Markstein pour le mélange n-décane/air à 400 K pour des richesses allant de 0,7 à 1,6. Les résultats expérimentaux de cette Figure montrent que la longueur de Markstein décroît quand la richesse augmente avec une décroissance plus raide pour des richesses supérieures ou égales à 1,1. L'effet de la température initiale sur L_b peut être négligé car les valeurs de cette longueur varient très peu pour les différentes températures. Ce type d'influence a été aussi constaté par Liao et al. (2006, 2007) pour des mélanges méthanol/air et éthanol/air ainsi que par Gu et al. (2011) pour des mélanges tert-butanol/air. On observe le changement de signe de L_b entre les richesses 1,3 et 1,4 qui correspond à la transition des flammes stables vers des

flammes instables. Ce résultat corrobore celui de la Figure III.13 présentée dans la section III.3. Une tendance semblable a été remarquée par Singh et al. (2010) pour le n-décane avec une transition entre les richesses 1,2 et 1,3.

III.5.2. Résultats et discussions pour le limonène

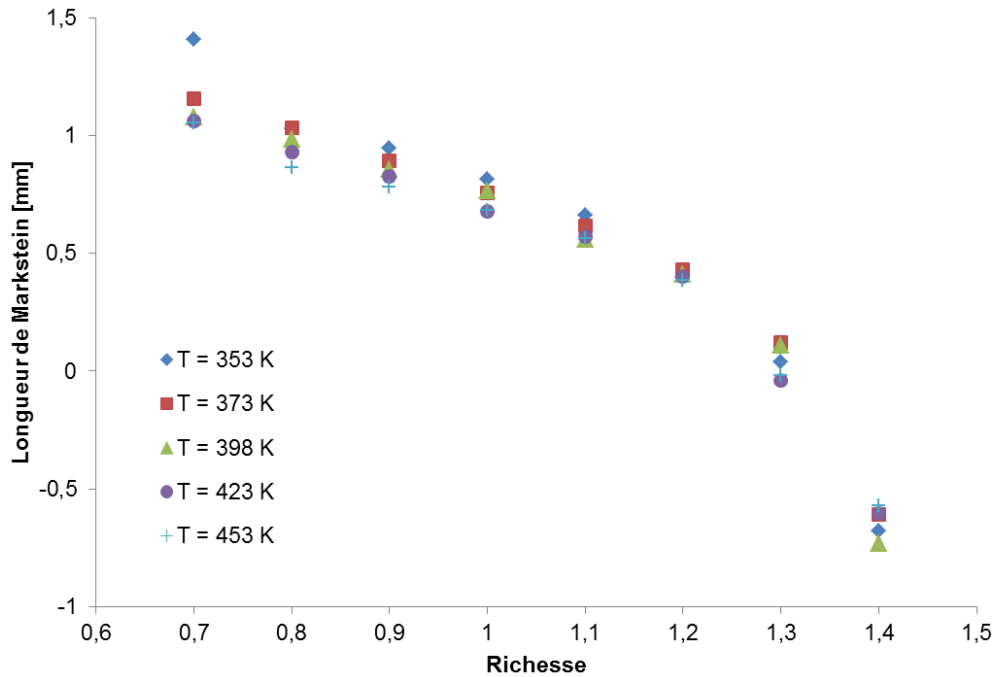


Figure III.36. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges limonène/air.

La Figure III.36 présente les longueurs de Markstein en fonction de la richesse de mélanges limonène/air pour différentes températures initiales. Les mêmes conclusions que pour l' α -pinène peuvent être tirées, à savoir que la transition entre les flammes stables et instables se situe entre les richesses 1,3 et 1,4 et que l'effet de la température sur les longueurs de Markstein peut être négligé. Remarquons aussi que l' α -pinène et le limonène ont des valeurs très proches et des évolutions très similaires avec une valeur de L_b pour le limonène supérieure à celle de l' α -pinène à 353 K.

III.5.3. Résultats et discussions pour le *p*-cymène

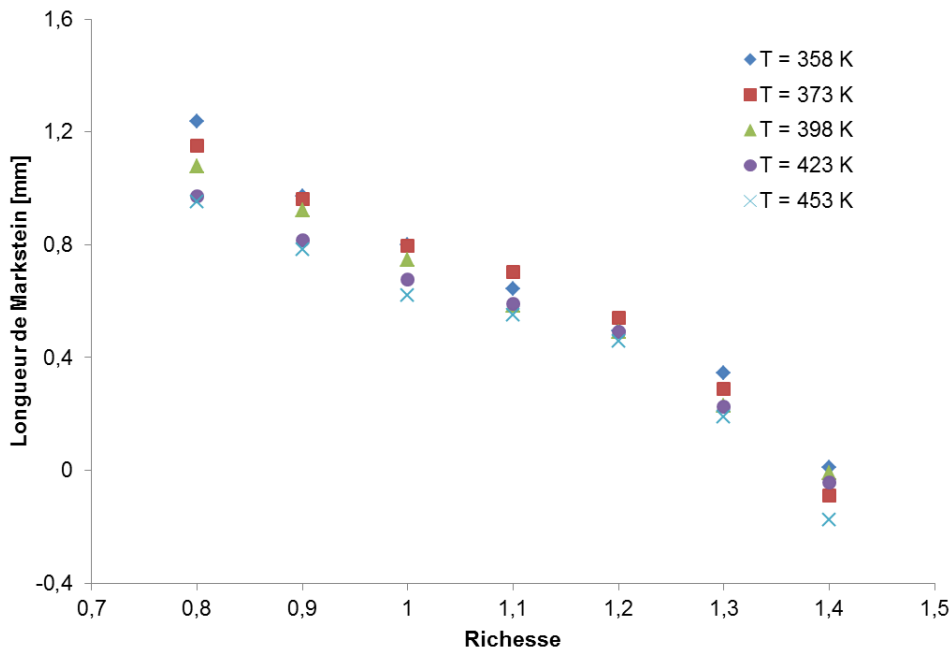


Figure III.37. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges *p*-cymène/air.

La Figure III.37 présente les longueurs de Markstein en fonction de la richesse de mélanges *p*-cymène/air pour différentes températures initiales. Il est encore une fois clair à la lecture de cette Figure que les longueurs de Markstein diminuent avec l'augmentation de la richesse et qu'il n'y a qu'un très faible effet de la température initiale. Il est maintenant intéressant de comparer ces trois COV entre eux et avec des molécules proches disponibles dans la littérature.

III.5.4. Comparaison entre les trois COV

Peu de travaux de la littérature rapportent les longueurs de Markstein de molécules lourdes. On peut néanmoins noter les contributions d'Halter et al. (2010) pour l'iso-octane et de Singh et al. (2011) pour le n-décane. La Figure III.38 présente les longueurs de Markstein des trois COV étudiés dans le présent manuscrit à 398 K

comparées à celles de l'iso-octane et du n-décane à 400 K. Rappelons ici que nous avons vu que l'effet de la température initiale peut être négligé.

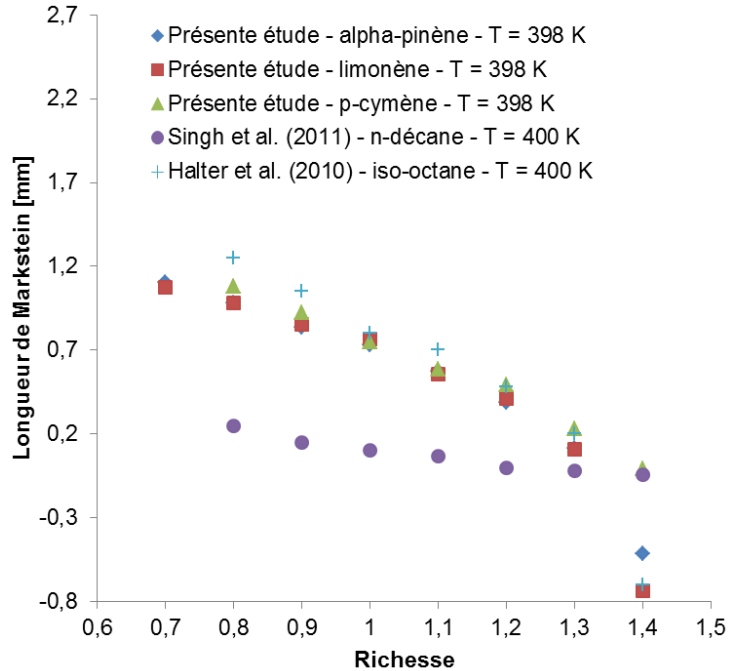


Figure III.38. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour des mélanges α -pinène/air, limonène/air et *p*-cymène/air à 398 K comparées à celles du n-décane (Singh et al. 2011) à 400 K et à celles de l'iso-octane (Halter et al. 2010) à 400 K.

Cette Figure met clairement en évidence le fait qu'hormis la richesse 1,4, les valeurs pour les deux carburants α -pinène et limonène sont quasiment égales. Les résultats du *p*-cymène sont également très proches de ceux des deux autres COV. Excepté pour les mélanges très riches (richesse de 1,4), les valeurs de l'iso-octane sont également en très bon accord avec celles des trois COV, même si elles les surestiment légèrement pour les mélanges pauvres. A la richesse 1 (stœchiométrie), les valeurs pour ces trois carburants sont même quasiment égales. Les valeurs du n-décane sont en revanche inférieures à toutes les autres, depuis les mélanges pauvres jusqu'à $\Phi = 1,3$. Le cas de la richesse 1,4 est particulier : les valeurs du n-décane et du *p*-cymène sont extrêmement proches et surestiment toutes les autres, les plus basses étant celles - quasiment égales - du limonène et de l'iso-octane.

Les longueurs de Markstein décroissent en fonction de la richesse pour ces cinq carburants, avec une décroissance plus raide à partir de $\Phi = 1,3$ pour l' α -pinène, le limonène et l'iso-octane. L'effet de la richesse est beaucoup moins important pour le n-décane que pour les quatre autres carburants, les longueurs de Markstein ne diminuant que très faiblement lorsque la richesse augmente. Contrairement à l' α -pinène, au limonène et à l'iso-octane, le *p*-cymène et le n-décane décroissent linéairement en fonction de la richesse, la pente étant beaucoup plus importante pour le *p*-cymène. A 398 K, les longueurs de Markstein des mélanges *p*-cymène/air en fonction de la richesse peuvent être données par la relation linéaire suivante :

$$L_b [\text{mm}] = 0,75 - 1,75(\Phi - 1) \quad (\text{III.19})$$

avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9857$.

La transition entre les flammes stables et instables se produit après $\Phi = 1,3$ pour le *p*-cymène, le limonène, l'iso-octane et l' α -pinène mais après $\Phi = 1,1$ pour le n-décane. On peut donc dire que le *p*-cymène, le limonène, l'iso-octane et l' α -pinène ont des valeurs de longueurs de Markstein proches dans le domaine des flammes stables et qu'elles sont supérieures à celles du n-décane.

III.6. Epaisseurs de flamme

L'épaisseur laminaire de flamme est un paramètre important à déterminer car elle fournit une échelle de longueur de la zone de réaction (combustion) et qu'elle joue un rôle important dans la modélisation et les simulations numériques. Sa détermination pour les différents mélanges COV/air permettra donc de mieux comprendre la combustion des COV et de l'intégrer dans les modèles de propagation des feux de forêts.

L'épaisseur de flamme δ est définie dans ce travail de la même manière que Law et al. (2005) :

$$\delta = \frac{\lambda_u}{\rho_u C_{p,u} s_u^0} \quad (\text{III.20})$$

où λ_u et $C_{p,u}$ sont respectivement la conductivité thermique du mélange de gaz frais et la capacité thermique massique à pression constante du mélange de gaz frais. Ces propriétés physiques sont données en Annexe (A.5) pour différentes richesses et températures initiales de prémélanges avec l'air des trois COV étudiés.

III.6.1. Résultats et discussions pour l' α -pinène

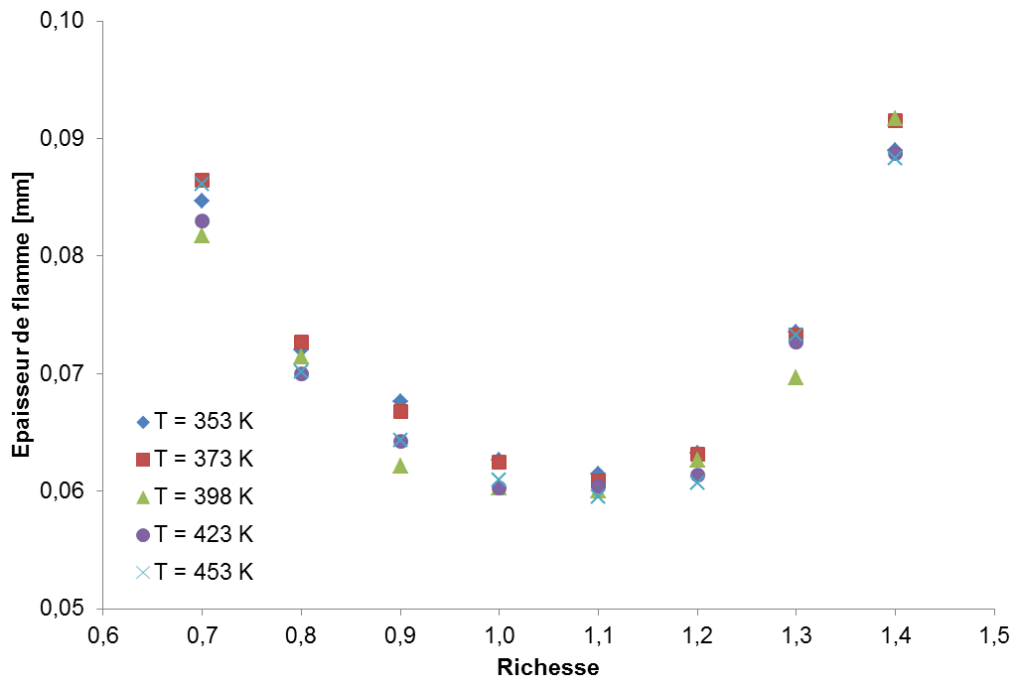


Figure III.39. Epaisseurs de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges α -pinène/air.

La Figure III.39 présente les épaisseurs de flamme de mélanges α -pinène/air en fonction de la richesse pour différentes températures initiales. On peut constater que, pour chaque température de préchauffage, l'épaisseur de flamme décroît jusqu'à $\Phi = 1,1$ et augmente ensuite. Une tendance similaire a été observée par Tang et al. (2010) pour des flammes de prémélange propane/air. Concernant l'effet de la température initiale, on peut dire que les épaisseurs ne varient que très faiblement en fonction de ce paramètre et que, comme pour les longueurs de Markstein, l'influence de la température des gaz frais pourra être négligée sur les épaisseurs de flamme de ces mélanges α -pinène/air. Notons que l'effet de la température est le plus faible à la richesse 1,1 où les épaisseurs sont minimales. Cette non-influence de la température a aussi été remarquée par Gu et al. (2011) pour le tert-butanol préchauffé entre 428 et 488 K. L'épaisseur minimale trouvée par ces auteurs est autour de 0,06 mm, ce qui est proche de nos valeurs expérimentales.

III.6.2. Résultats et discussions pour le limonène

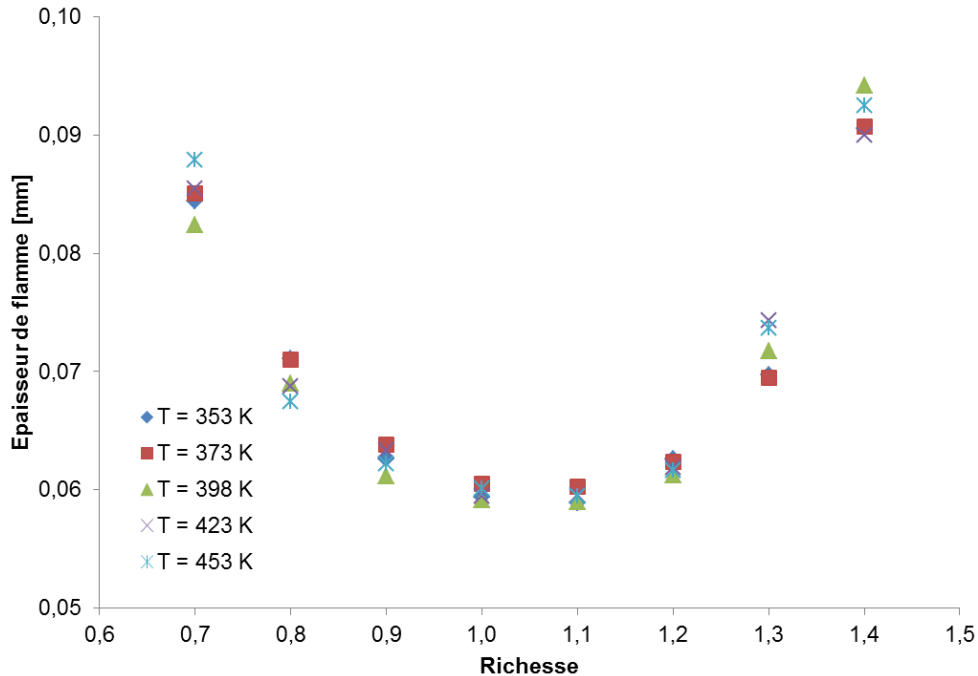


Figure III.40. Epaisseurs de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges limonène/air.

La Figure III.40 présente les épaisseurs de flamme de mélanges limonène/air en fonction de la richesse pour différentes températures initiales. Des conclusions similaires à celles de l' α -pinène peuvent être tirées de cette Figure. Les épaisseurs évoluent comme l'inverse de la vitesse fondamentale de flamme avec un minimum à $\Phi = 1,1$. L'effet de la température initiale peut être négligée et il est le plus faible aux richesses 0,9 ; 1 ; 1,1 et 1,2.

III.6.3. Résultats et discussions pour le *p*-cymène

La Figure III.41 présente les épaisseurs de flamme de mélanges *p*-cymène/air en fonction de la richesse pour différentes températures initiales. On constate une fois encore une évolution en $\frac{1}{s_u^0}$ et des épaisseurs de flamme peu sensibles à l'effet de la température, principalement autour de la stœchiométrie ; pour les mélanges pauvres ($\Phi = 0,7$) où l'effet est le plus important, l'écart le plus grand (entre 328 et 423 K) n'excède pas 10 %.

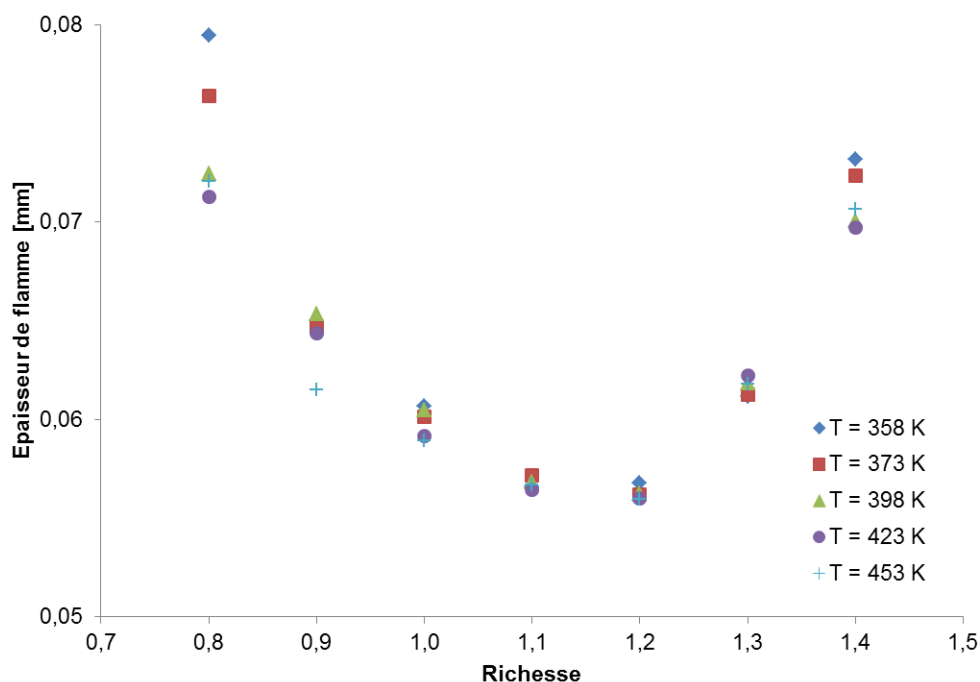


Figure III.41. Epaisseurs de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures initiales de mélanges *p*-cymène/air.

III.6.4. Comparaison entre les trois COV

Il est maintenant intéressant de comparer les valeurs d'épaisseurs laminaires de flamme obtenues pour les trois COV étudiés entre elles et avec des données de la littérature à une température proche. La Figure III.42 présente les épaisseurs de flamme en fonction de la richesse à 398 K de l' α -pinène, du limonène et du *p*-cymène et celles de mélanges 2,5-diméthylfuran/iso-octane/air à 393 K (Wu et al. 2011). Le 2,5-diméthylfuran (DMF) est un biocarburant de formule C_6H_8O , il est mélangé à l'iso-octane (C_8H_{18}) à hauteur de 20 % dans 80 % d'iso-octane.

La Figure III.42 met en valeur le fait que pour des mélanges pauvres et jusqu'à la stœchiométrie, les épaisseurs de flamme des trois COV étudiés sont très proches. Au-delà, les valeurs pour le *p*-cymène sont inférieures à celles de l' α -pinène et du limonène. Pour toutes les richesses, l' α -pinène et le limonène ont des valeurs très proches, l'écart s'accroissant très légèrement pour les mélanges riches. Notons que le

minimum est atteint à $\Phi = 1,1$ pour l' α -pinène et le limonène et à $\Phi = 1,2$ pour le p -cymène, ce qui correspond pour chaque carburant à la richesse pour laquelle la vitesse fondamentale de flamme est maximale. Les valeurs de Wu et al. (2011) pour des mélanges DMF/iso-octane/air sont toutes inférieures à celles des trois COV étudiés, l'allure de la courbe étant la même ainsi que les ordres de grandeur des épaisseurs de flamme. Notons que, comme pour le p -cymène, le minimum se situe à $\Phi = 1,2$.

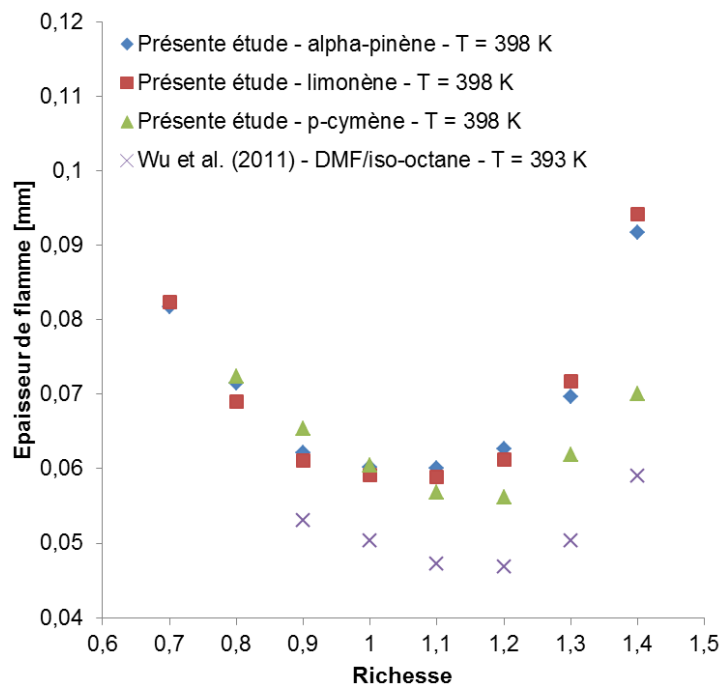


Figure III.42. Epaisseurs de flamme en fonction de la richesse pour des mélanges α -pinène/air, limonène/air et p -cymène/air à 398 K comparées à celles de mélanges DMF/iso-octane/air à 393 K.

III.7. Conclusion

Les caractéristiques de combustion, à savoir la vitesse fondamentale de flamme, la longueur de Markstein et l'épaisseur de flamme, de trois composés organiques volatils parmi les majoritaires émis par la végétation méditerranéenne sont étudiées. Ces trois COV sont l' α -pinène, composé majoritairement émis par *Rosmarinus officinalis*, le limonène, composé majoritaire des émissions de *Pinus pinea*, et le p -cymène, deuxième

composé majoritairement émis par *Thymus vulgaris*. La détermination expérimentale des caractéristiques de combustion s'effectue dans une chambre de combustion sphérique en utilisant la méthode des flammes à expansion sphérique. L'effet de la richesse et de la température est étudié. Une méthodologie d'extraction non-linéaire des propriétés de combustion est utilisée. Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux de la littérature pour des molécules proches et aux résultats numériques de molécules possédant le même nombre d'atomes de carbone que les COV étudiés, le JP-10 et le n-décane. Des simulations avec le code PREMIX de la bibliothèque de programmes CHEMKIN sont ainsi effectuées pour différentes richesses et températures initiales. L'étude expérimentale des deux autres COV majoritaires identifiés dans le Chapitre précédent, 3-hexen-1-ol pour le ciste blanc et l-fenchone pour la lavande, a été menée mais le manque de données thermodynamiques sur ces molécules ne permet pas de déterminer avec précision la vitesse fondamentale de flamme. La détermination de ces grandeurs fondamentales de combustion pour l' α -pinène, le limonène et le *p*-cymène permettra de prendre en compte la combustion des COV dans les modèles de propagation des feux de forêts, mais également de savoir si un prémélange inflammable COV/air peut expliquer les feux de forêts accélérés. Différentes études expérimentales et théoriques sont menées pour vérifier la vraisemblance de la formation d'un tel prémélange, elles sont présentées dans le Chapitre suivant.

Chapitre IV

Ouverture : vers une validation de l'hypothèse thermochimique d'explication des feux de forêts accélérés

Chapitre IV. Ouverture : vers une validation de l'hypothèse thermochimique d'explication des feux de forêts accélérés

L'objectif de ce travail est de fournir des données bibliographiques, expérimentales et numériques permettant d'améliorer la prise en compte de la combustion dans les modèles de propagation des feux de forêts afin de pouvoir mieux les prévoir et les contrôler. Une attention particulière est portée à un type d'accidents précis, les feux de forêts accélérés (AFF), caractérisés par une soudaine accélération de la vitesse de propagation et de l'énergie libérée, et largement décrits dans le premier Chapitre. Nous souhaitons étudier en détail l'hypothèse thermochimique d'explication de ces accidents, qui repose sur le fait que les composés organiques volatils (COV) émis par la végétation chauffée pourraient s'accumuler près du sol en formant un prémélange inflammable ; ces accidents seraient alors causés par l'inflammation de ces nuages de gaz. L'identification des différents composés émis par des espèces végétales typiques des régions où les AFF se produisent est présentée dans le Chapitre II. Différentes caractéristiques de combustion de ces COV sont déterminées expérimentalement et données dans le Chapitre III. Le présent Chapitre a pour but d'expliquer les études expérimentales et théoriques que nous avons menées afin de montrer que l'inflammation des COV accumulés dans un canyon est vraisemblable. Le premier dispositif détaillé ici a pour but de mettre en évidence le fait que les gaz émis par la

végétation diffusent principalement en direction du sol. Le second permet de mettre en évidence le fait que les gaz émis par une plante peuvent s'enflammer. Une réflexion sera ensuite menée sur la quantification des émissions à l'échelle réelle et sur leur comparaison avec les limites inférieures d'inflammabilité des mélanges de COV. Enfin, les vitesses de flamme de COV obtenues dans le Chapitre précédent seront comparées à celles d'accidents réels. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, l'hypothèse thermochimique est un sujet de controverse dans la communauté scientifique. Le présent Chapitre se veut une ouverture pour de futurs travaux visant à valider cette approche d'explication mais n'a aucunement vocation à apporter des arguments définitifs.

IV.1. Sens de diffusion et inflammation des composés organiques volatils

IV.1.1. Sens de diffusion des composés organiques volatils

La principale question à laquelle nous souhaitons apporter des éléments de réponse afin d'accréditer ou non l'hypothèse thermochimique d'explication des feux de forêts accélérés est celle de savoir si à l'échelle du terrain les COV émis peuvent s'accumuler en concentration suffisante pour créer un prémélange inflammable. Une des conditions nécessaires à la création de ce nuage de gaz inflammable est que les gaz émis diffusent en direction du sol et ne se dispersent pas dans l'air. En effet, si tel est le cas et dans des géométries de terrains escarpées, principalement dans des canyons, il n'est pas absurde qu'au ras du sol la concentration atteigne localement la limite inférieure d'inflammabilité des COV, celle-ci étant très faible, de l'ordre d'1 % volumique dans l'air. Nous avons vu dans le Chapitre II que les quantités de COV émises augmentent avec la température. Il est donc important de montrer ici que le caractère « lourd » de ces molécules est prépondérant sur le caractère « chaud » qui laisserait penser que les gaz s'élèvent. Pour ce faire, un dispositif original a été utilisé.

Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'une enceinte hermétique cubique en béton cellulaire Siporex, d'un volume légèrement supérieur à un mètre cube, équipé d'un panneau radiant simulant un front de flamme ainsi que de deux électrodes

fournissant une énergie d'inflammation. Le panneau radiant est constitué de 16 plaques en céramique noire, fournissant chacune une puissance thermique d'1,2 kW. La puissance maximale par unité de surface pouvant être fournie par le panneau est d'environ 83 kW.m². L'enceinte cubique utilisée pour cette campagne est la même que celle utilisée par Chetehouna et al. (2009) pour l'étude des émissions gazeuses de la végétation à l'échelle d'une plante, à laquelle deux électrodes ont été ajoutées.

Différents COV, sous forme initialement liquide, achetés purs chez Sigma Aldrich, sont placés dans une coupelle en différentes quantités à l'intérieur de l'enceinte, à 50 cm de distance du panneau et environ à mi-hauteur de celui-ci ; la coupelle est dans ces conditions placée environ au centre de l'enceinte cubique. Différents essais sont effectués, la coupelle étant placée soit au-dessus de la source d'inflammation (électrodes), soit en-dessous. La distance coupelle-électrode ainsi que la quantité de COV placée dans la coupelle sont variées. La Figure IV.1 présente une vue schématique du dispositif utilisé.

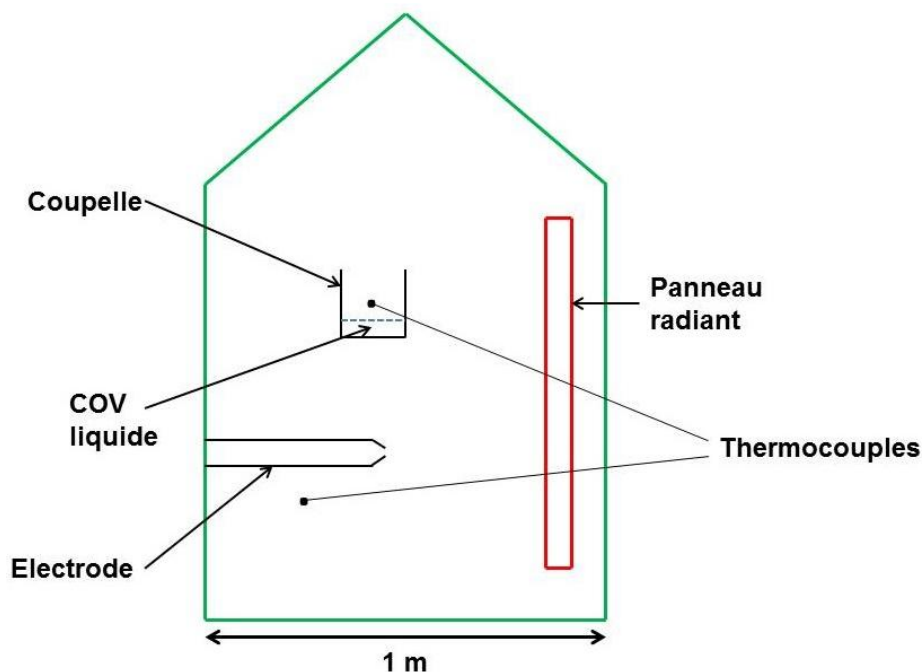


Figure IV.1. Vue schématique du dispositif expérimental permettant de déterminer la direction de diffusion des COV.

Deux thermocouples placés au niveau de l'étincelle et au niveau du combustible permettent de suivre l'évolution de la température au cours du temps. Après plusieurs essais préliminaires, nous avons déterminé un point de fonctionnement avec une température de consigne du panneau radiant de 873 K et 7 mL de COV liquide placés dans la coupelle. Les échantillons sont introduits à froid puis l'évolution de la température est suivie au cours du temps. Lorsque la température atteint celle où le maximum de COV est émis, autour de 443 K, nous déclenchons l'étincelle. Le caisson cubique étant équipé d'un hublot, il est aisé de voir s'il y a inflammation. Différents composés, parmi les majoritaires identifiés dans le Chapitre II, sont testés : l' α -pinène, le limonène, le *p*-cymène, le 3-hexen-1-ol et le l-fenchone.

Le principal résultat obtenu, quel que soit le composé utilisé, est que lorsque l'étincelle est placée sous la coupelle, nous avons réussi à enflammer jusqu'à une distance électrodes-coupelle de 40 cm alors qu'il n'y a plus inflammation dans le cas où l'étincelle se produit à une distance supérieure à 14,5 cm au-dessus de la coupelle. Ceci met bien en évidence le fait que les COV chauds diffusent principalement en direction du sol, une quantité suffisante à l'inflammation se dégageant néanmoins vers le haut. Des résultats similaires sont obtenus avec des quantités moindres de COV placées dans la coupelle ; des essais ont été réalisés avec 5, 3 et 1 mL. Une caméra rapide Photron Fastcam APX RS réglée à 2000 images/seconde a été utilisée pour mettre en évidence ce phénomène. La Figure IV.2 illustre l'inflammation de l' α -pinène pour une coupelle placée 3 cm au-dessus des électrodes. Il est clair en regardant ces images que les vapeurs descendent : la flamme se propage plus vers le bas que vers le haut, signifiant ainsi que les vapeurs de COV diffusent vers le sol.

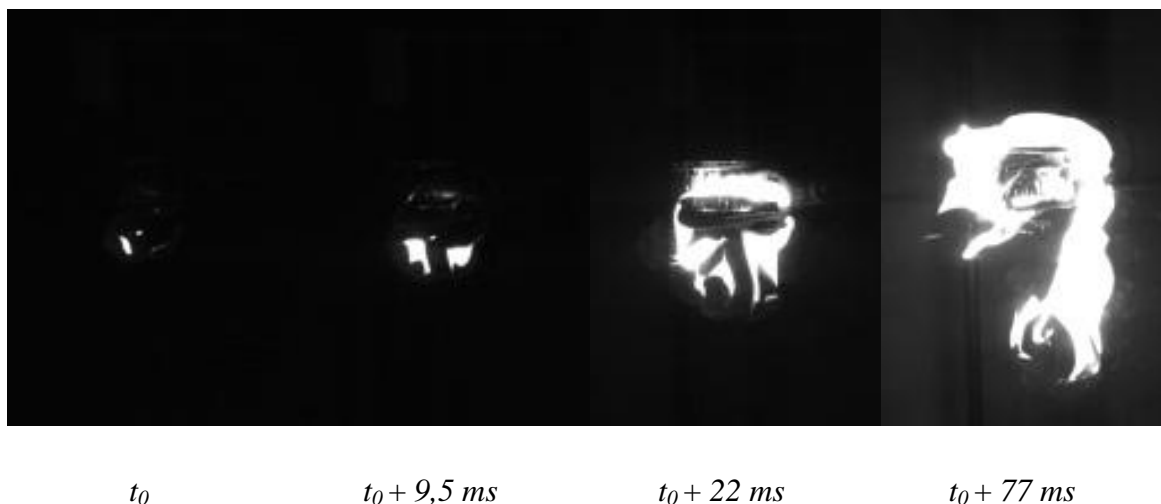


Figure IV.2. Inflammation des vapeurs d' α -pinène diffusées dans l'enceinte chauffée.

Une autre série d'essais a été menée, cette fois en canalisant les vapeurs émises dans une boîte métallique (équipée d'un hublot) à l'aide d'un cône. Maintenant que l'on sait que les vapeurs diffusent principalement en direction du sol, il est intéressant de voir la différence de comportement de la flamme selon que l'on concentre les vapeurs (présente étude) ou non (dispositif précédent). L'étincelle se trouve au milieu de la boîte et le tout à l'intérieur de l'enceinte hermétique précédemment décrite. La Figure IV.3 représente schématiquement ce nouveau dispositif, l'intérêt par rapport au précédent étant de pouvoir concentrer les COV dans un volume réduit maintenant que l'on sait que les vapeurs se dispersent vers le bas. Le COV utilisé est l' α -pinène. Le présent dispositif permet également de réaliser des expériences avec des plantes en remplaçant la coupelle par une grille sur laquelle on peut disposer des végétaux.

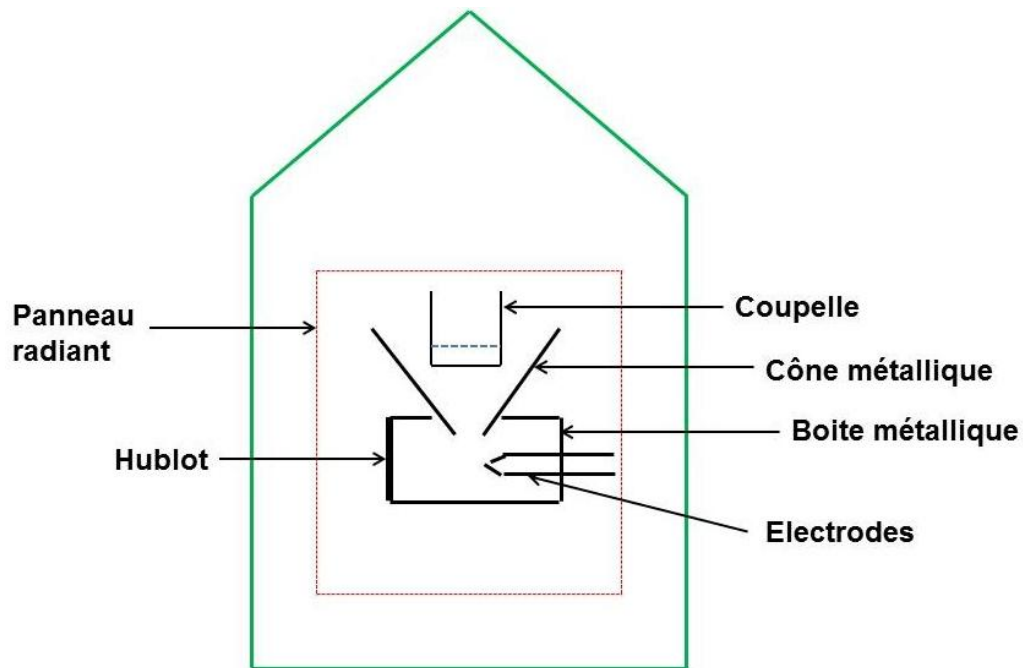


Figure IV.3. Vue schématique du dispositif permettant de canaliser et de concentrer les gaz pour les enflammer.

Une caméra rapide couleur Phantom V310 réglée à 400 images par seconde a été utilisée pour suivre l'évolution de la flamme et un exemple de propagation est présenté sur la Figure IV.4. Le phénomène mis en évidence étant peu lumineux et très fugace, l'utilisation d'une caméra couleur a été nécessaire. La propagation sphérique et la couleur bleue de la flamme correspondent aux caractéristiques d'une flamme de prémélange : on a donc créé « par diffusion » un prémélange inflammable α -pinène/air.

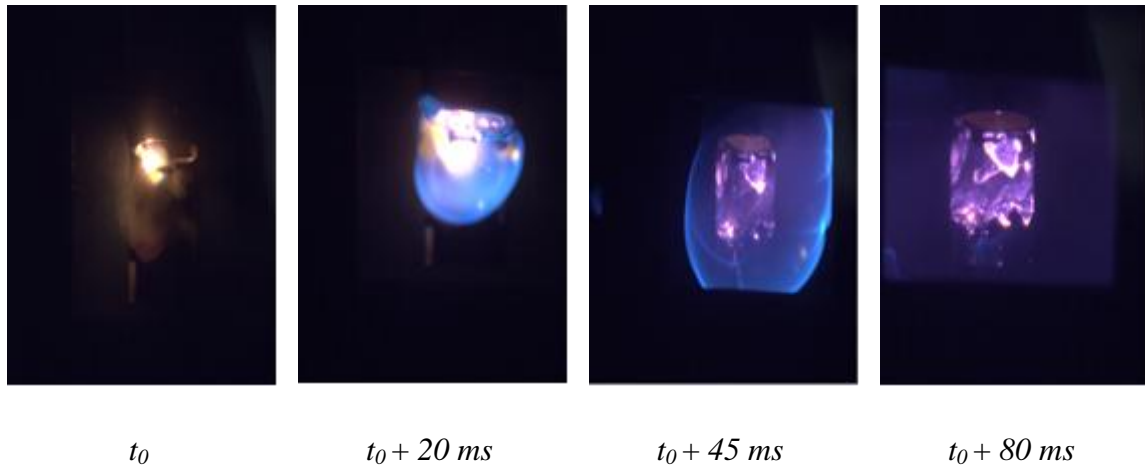


Figure IV.4. Inflammation des vapeurs d' α -pinène concentrées dans une boîte métallique.

Nous avons dès lors mis en évidence le fait que les COV diffusent vers le bas et qu'ils peuvent dès lors dévaler une pente pour s'accumuler au bas d'un canyon. Nous avons aussi montré que les COV liquides chauffés peuvent créer un prémélange inflammable avec l'air. Il est maintenant intéressant de tester l'inflammation directe des mélanges de COV émis par les plantes.

IV.1.2. Mise en évidence de l'inflammation

Cette partie a pour objectif de mettre en évidence à l'aide d'une simple expérience que les mélanges de gaz émis par les plantes peuvent s'enflammer, en utilisant quelques aiguilles chauffées. Le dispositif consiste en un ballon tricol de 500 mL monté sur un chauffe-ballon. Des aiguilles de *Rosmarinus officinalis* (50 g) sont placées à l'intérieur du ballon et chauffées jusqu'à une température avoisinant les 443 K ; la température est contrôlée grâce à un thermocouple placé dans le lit des aiguilles. Les gaz émis sont alors recueillis dans un bécher par un flexible relié à un col du ballon. Le bécher est ensuite approché d'une bougie faisant office de flamme pilote. Le dispositif est illustré par un schéma et une photographie sur la Figure IV.5.

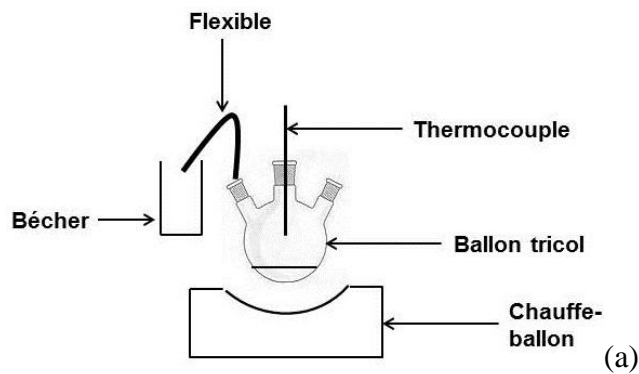


Figure IV.5. Illustrations du dispositif d'inflammation des COV : (a) vue schématique, (b) photographie.

Le troisième col du ballon est ouvert en début de chauffe pour permettre à la vapeur d'eau de quitter le ballon et est fermé au-delà de 393 K pour canaliser les gaz vers le flexible au bout duquel est placé un bécher. Une inflammation se produit dès que l'on approche le bécher de la bougie, ceci est illustré sur la Figure IV.6.

Les gaz sont concentrés dans un bécher et les effets de diffusion ou de dispersion que l'on peut avoir à l'échelle d'un canyon ne sont bien évidemment pas pris en compte. On voit cependant que des aiguilles chauffées peuvent produire une quantité de gaz suffisamment importante pour donner lieu à une inflammation.



Figure IV.6. Photographie de l'inflammation des COV émis par des aiguilles de *Rosmarinus officinalis*.

IV.2. Quantification des émissions à l'échelle réelle et limites d'inflammabilité

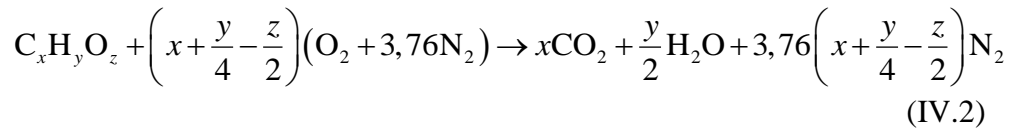
Dans une étude antérieure déjà présentée dans le Chapitre I, Chetehouna et al. (2009) ont étudié qualitativement et quantitativement les émissions de *Rosmarinus officinalis* pour une échelle supérieure à celle étudiée dans le Chapitre II : ces auteurs ont effet chauffé des plantes entières. A l'aide d'une simple extrapolation, ils ont ensuite estimé les concentrations émises par la même espèce pour une charge donnée (choisie à $1,5 \text{ kg.m}^{-2}$) dans un canyon d'une surface égale à 1 hectare. Ces concentrations estimées à l'échelle réelle sont comparées aux limites inférieures et supérieures d'inflammabilité du composé majoritaire émis par le romarin, à savoir l' α -pinène. Cette première approche a permis d'émettre l'hypothèse que le mélange émis était inflammable pour la plupart des températures d'étude (entre 309 et 475 K). On propose de comparer dans cette section les concentrations estimées par Chetehouna et al. (2009) aux limites inférieures d'inflammabilité des mélanges émis aux différentes températures, et non aux limites du seul composé majoritaire. Pour ce faire, les limites inférieures d'inflammabilité de chaque COV seront déterminées à l'aide de deux méthodes empiriques.

Comme déjà évoqué dans l'introduction, plusieurs méthodes existent pour estimer les limites inférieures d'inflammabilité (LII) de composés purs. Elles peuvent

être divisées en différentes catégories : les corrélations empiriques (Catoire et Naudet, 2005 ; Gharagheizi, 2008 ; Gharagheizi, 2009), les corrélations de température critique de flamme (Vidal et al. 2006, Zhao et al. 2010), les méthodes structurales de contribution de groupe (High et Danner, 1987) et les méthodes de réseau de neurones (Suzuki et Ishida, 1995). Puisque les corrélations empiriques sont faciles à mettre en œuvre (en effet, la formule brute du composé suffit) et donnent des résultats satisfaisants d'après les auteurs précédents, elles seront choisies pour notre étude. Dans la plupart des formules empiriques, les LII ne sont données qu'à certaines valeurs de température, à l'exception notable de celle de Catoire et Naudet (2005) qui donne une corrélation en fonction de la température. D'après ces auteurs, la dépendance en température de la LII est donnée pour un COV i par :

$$LII_i [\%] = 519,957 X^{0,70936} n^{-0,197} T^{-0,51536} \quad (IV.1)$$

où X est la fraction molaire d'un COV dans le mélange stœchiométrique COV/air correspondant, n est le nombre d'atomes de carbone dans ce COV et T est la température (en K). La réaction de combustion du mélange stœchiométrique COV/air est définie par l'équation :



et

$$X = \frac{1}{1 + 4,76 \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} \right)} \quad (IV.3)$$

Une autre méthode empirique permettant d'estimer les limites inférieures d'inflammabilité de composés à une température de référence de 298 K est celle

proposée par Gharagheizi (2008). La limite inférieure d'inflammabilité en pourcentage molaire (ou volumique) LFL_i [%] d'un COV i , est donnée par

$$LFL_i [\%] = 0.76022 - 3.57754PW5 - 1.47971AAC + 8.57528SIC0 - 0.01981MLOGP \quad (IV.4)$$

Les différents paramètres dans cette relation sont des descripteurs moléculaires (quantités caractéristiques d'une structure chimique donnée) associés à chaque COV, définis et consultables sur le site Internet du Milano Chemometrics and QSAR Research Group⁵. Les valeurs numériques de ces paramètres pour les 14 COV identifiés par Chetehouna et al. (2009) sont présentées dans le Tableau IV.1.

Composé	Formule brute	Descripteurs moléculaires			
		PW5	AAC	SIC0	MLOGP
α -Pinène	C ₁₀ H ₁₆	0,077	0,961	0,204	3,374
Limonène	C ₁₀ H ₁₆	0,072	0,961	0,204	3,267
Camphène	C ₁₀ H ₁₆	0,071	0,961	0,204	3,374
Filifolone	C ₁₀ H ₁₄ O	0,082	1,183	0,255	2,250
β -Pinène	C ₁₀ H ₁₆	0,077	0,961	0,204	3,374
Myrcène	C ₁₀ H ₁₆	0,039	0,961	0,204	3,562
<i>p</i> -Cymène	C ₁₀ H ₁₄	0,072	0,980	0,214	3,562
Thuja-2,4-(10)-diène	C ₁₀ H ₁₄	0,072	0,980	0,214	3,562
Verbénone	C ₁₀ H ₁₄ O	0,082	1,183	0,255	2,250
Terpinolène	C ₁₀ H ₁₆	0,072	0,961	0,204	3,267

⁵ http://michem.disat.unimib.it/mole_db

Sabinène	C ₁₀ H ₁₆	0,070	0,961	0,204	3,374
α-Terpinène	C ₁₀ H ₁₆	0,070	0,961	0,204	3,374
γ-Terpinène	C ₁₀ H ₁₆	0,072	0,961	0,204	3,267
Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	0,070	1,154	0,243	2,357

Tableau IV.1. Valeurs des descripteurs moléculaires pour les différents COV.

La dépendance en température des LII calculées à partir de la relation (IV.4) et des valeurs des descripteurs moléculaires peut être assurée par l'introduction des valeurs obtenues dans la relation d'Arnaldos et al. (2001) :

$$LII_i [\%] = LII_{i(298K)} [\%] (1 - 7.8 \times 10^{-4} (T - 298)) \quad (IV.5)$$

Les limites d'inflammabilité pour les différents COV, données par la relation de Catoire et Naudet (2005) ainsi que par celle de Gharagheizi (2008) couplée à celle d'Arnaldos (2001) sont présentées dans le Tableau IV.2. On remarque que comme la relation de Catoire et Naudet (2005) ne dépend que de la formule brute, les valeurs pour tous les monoterpènes sont identiques. En revanche, la corrélation proposée par Gharagheizi (2008) prend en compte la forme géométrique de la molécule et dépend de cinq descripteurs moléculaires optimaux. Les isomères limonène et α-pinène ont ainsi des valeurs de *PW5*, *MLOGP* et *Jhetv* différentes et donc des LII différentes.

Limites inférieures d'inflammabilité LII_i [%]			
Composé	Relation de Gharagheizi (2008)	Relation de Gharagheizi (2008) couplée à celle d'Arnaldos et al. (2001)	Relation de Catoire et Naudet (2005)
α-Pinène	0,75	$0,75 - 5,9 \times 10^{-4} (T - 298)$	$16,62242 \times T^{-0,51536}$
Limonène	0,77	$0,77 - 6,0 \times 10^{-4} (T - 298)$	$16,62242 \times T^{-0,51536}$

Camphène	0,77	$0,77 - 6,0 \times 10^{-4} (T - 298)$	$16,62242 \times T^{-0,51536}$
Filifolone	0,86	$0,86 - 6,7 \times 10^{-4} (T - 298)$	$17,50550 \times T^{-0,51536}$
β -Pinène	0,75	$0,75 - 5,9 \times 10^{-4} (T - 298)$	$16,62242 \times T^{-0,51536}$
Myrcène	0,88	$0,88 - 6,9 \times 10^{-4} (T - 298)$	$16,62242 \times T^{-0,51536}$
<i>p</i> -Cymène	0,82	$0,82 - 6,4 \times 10^{-4} (T - 298)$	$17,05020 \times T^{-0,51536}$
Thuja-2,4-(10)-diène	0,82	$0,82 - 6,4 \times 10^{-4} (T - 298)$	$17,05020 \times T^{-0,51536}$
Verbénone	0,86	$0,86 - 6,7 \times 10^{-4} (T - 298)$	$17,50550 \times T^{-0,51536}$
Terpinolène	0,77	$0,77 - 6,0 \times 10^{-4} (T - 298)$	$16,62242 \times T^{-0,51536}$
Sabinène	0,77	$0,77 - 6,0 \times 10^{-4} (T - 298)$	$16,62242 \times T^{-0,51536}$
α -Terpinène	0,77	$0,77 - 6,0 \times 10^{-4} (T - 298)$	$16,62242 \times T^{-0,51536}$
γ -Terpinène	0,77	$0,77 - 6,0 \times 10^{-4} (T - 298)$	$16,62242 \times T^{-0,51536}$
Camphor	0,84	$0,84 - 6,6 \times 10^{-4} (T - 298)$	$17,05020 \times T^{-0,51536}$

Tableau IV.2. Limites inférieures d'inflammabilité des différents COV obtenues avec deux corrélations en fonction de la température.

Les limites inférieures d'inflammabilité des mélanges $LII_{mél}$ émis aux différentes températures peuvent alors se calculer grâce à la relation suivante (Le Chatelier et Boudouard, 1898, Mashuga et Crowl, 2000) :

$$LII_{mél} [\%] = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{LII_i [\%]}} \quad (IV.6)$$

	Température [K]										
	309	312	328	353	388	411	424	444	448	450	474
Relations de Gharagheizi (2008) et Arnaldos et al. (2001)	0,77	0,76	0,76	0,75	0,73	0,74	0,74	0,72	0,70	0,73	0,72
Relation de Catoire et Naudet (2005)	0,87	0,86	0,84	0,81	0,77	0,75	0,74	0,72	0,72	0,72	0,69

Tableau IV.3. Limites inférieures d’inflammabilité des mélanges de COV obtenues avec deux corrélations en fonction de la température.

Le Tableau IV.3 présente les valeurs de LII obtenues pour les mélanges à chaque température pour les deux corrélations empiriques utilisées. Ce Tableau met en évidence le fait que les LII des mélanges diminuent quand la température augmente et que leurs valeurs sont faibles, inférieures à 1 % volumique dans l’air même aux faibles températures.

Il est maintenant intéressant de comparer nos valeurs calculées pour les mélanges aux valeurs expérimentales et théoriques, calculées à l’aide des deux corrélations empiriques citées ci-dessus, du composé majoritaire. En effet, la bombe sphérique décrite dans le Chapitre III permet aussi la mesure de LII en fonction de la température. Le mode opératoire consiste à introduire dans la sphère une certaine quantité du COV que l’on étudie, à compléter avec de l’air jusqu’à la pression atmosphérique (même procédure que pour les mesures de vitesses de flamme des COV) et à produire une énergie d’inflammation à l’aide d’une décharge électrique entre deux électrodes. On peut alors voir si le mélange ainsi formé s’enflamme (à l’œil nu, pas besoin de dispositif optique pour ces essais). Les LII sont ensuite déterminées par dichotomie, elles correspondent à la quantité la plus basse pour laquelle le mélange s’enflamme. Ces mesures sont faites en fonction de la température. La Figure IV.7

compare les valeurs calculées des LII des mélanges de COV à celles expérimentales et calculées de l' α -pinène.

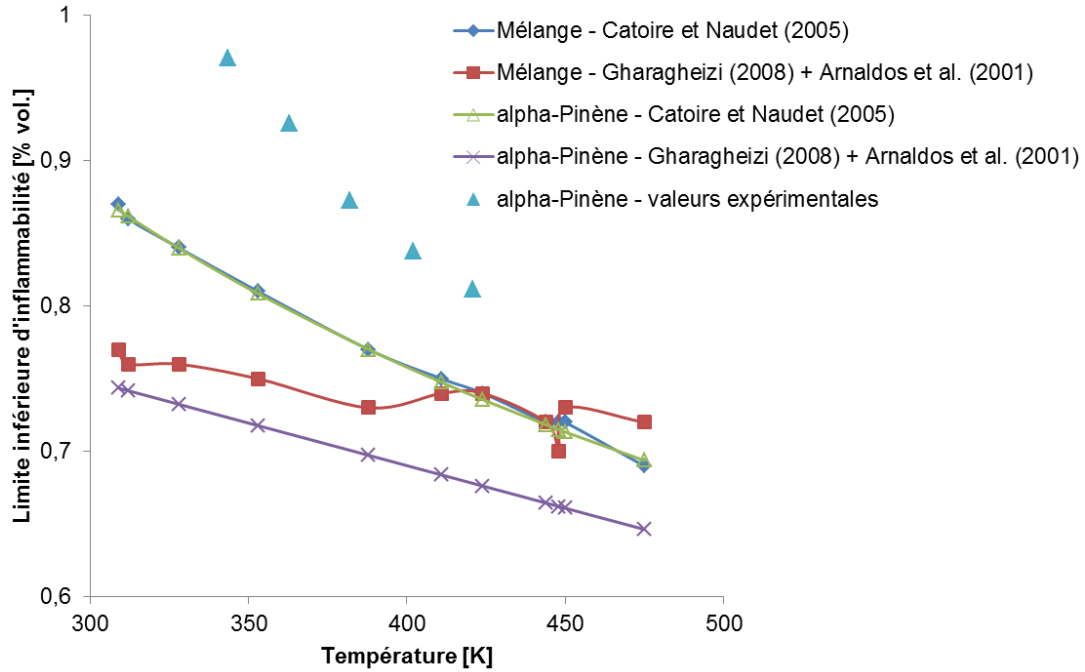


Figure IV.7. Limites inférieures d'inflammabilité des mélanges de COV et de l' α -pinène en fonction de la température calculée avec deux corrélations différentes. Comparaison avec les valeurs expérimentales de l' α -pinène.

La Figure IV.7 montre qu'à partir de 450 K la LII donnée par la méthode de Catoire et Naudet (2005) donne des valeurs inférieures à celles obtenues par la méthode de Gharagheizi (2008) couplée à la relation d'Arnaldos et al. (2001). Comme nous sommes dans un contexte de sécurité incendie, il est nécessaire de toujours prendre en compte la valeur de LII la plus faible. Par conséquent, dans le cas d'une comparaison des émissions dans un canyon aux LII, il est nécessaire d'utiliser la relation de Gharagheizi (2008) couplée à celle d'Arnaldos et al. (2001) jusqu'à 450 K et la relation de Catoire et Naudet (2005) au-delà de 450 K.

Un deuxième résultat mis en évidence sur la Figure IV.7 est le fait que les valeurs calculées pour l' α -pinène par les deux méthodes sont inférieures à celles

déterminées expérimentalement. La relation de Catoire et Naudet (2005) a été développée à partir des valeurs de LII de 40 composés et validés sur plus de 200, mais sans prendre en compte les valeurs de l' α -pinène. On remarque de plus que même si cette relation ne dépend que de la formule brute des composés, elle donne des résultats meilleurs que celle de Gharagheizi. On remarque aussi que la LII de l' α -pinène a une évolution linéaire en fonction de la température, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.98$. Son expression est la suivante :

$$LII_{\alpha\text{-pinene}} [\%] = 1,6838 - 2,1 \times 10^{-3} T \quad (\text{IV.7})$$

Une troisième conclusion peut être tirée de la Figure IV.7. On remarque que les valeurs calculées de l' α -pinène et du mélange avec la méthode de Catoire et Naudet (2005) sont très proches pour toutes les températures et quasiment égales pour la plupart. Les valeurs de l' α -pinène et du mélange calculées avec la relation de Gharagheizi sont également très proches ; l'écart augmente avec la température, allant de 3 à 10 % entre 309 et 475 K. La difficulté pour la suite de ce travail sera de déterminer avec précision les émissions à l'échelle réelle. Les calculs de limites d'inflammabilité ont été publiés dans les Actes de la *2nd International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Forest Fires* (Courty et al. 2010a) et dans ceux de la *6th International Conference on Forest Fire Research* (Courty et al. 2010b).

IV.3. Comparaison des vitesses obtenues avec celles de trois accidents réels

Afin d'apporter de nouveaux éléments à l'étude de l'approche thermochimique des AFF, il est intéressant de comparer les vitesses de flamme des mélanges COV/air aux vitesses de propagation reportées lors d'accidents réels. Un même ordre de grandeur de ces deux vitesses permettrait ainsi d'apporter un élément de validité de l'hypothèse thermochimique d'explication des feux de forêts accélérés. La détermination des vitesses de flamme des prémélanges COV/air a été présentée dans le Chapitre III ; parmi toutes les vitesses déterminées (étirée, non-étirée et fondamentale), celles qui est la plus représentative de la vitesse de propagation apparente d'un front de flamme est la vitesse

non-étirée et c'est à cette dernière que seront comparées les vitesses de propagation des accidents.

De nombreux accidents ont été analysés au cours des dernières décennies comme cela a été vu dans le Chapitre I, mais pour très peu d'entre eux une vitesse de propagation a été reportée. Nous avons relevé des valeurs numériques pour les accidents de Palasca en Corse (2000), de Freixo au Portugal (2003) et d'Artemida en Grèce (2007). Ces trois accidents sont ici brièvement présentés.

IV.3.1. Description des trois accidents

Un feu se propageant sur la commune de Palasca (Haute Corse) a été signalé un peu avant 7 heures le 17 septembre 2000. La zone est classée en risque maximum en raison des très faibles réserves en eau (Barboni, 2006). Elle se trouve en bord de mer et présente un relief assez escarpé avec la présence de collines. La végétation est principalement composée de ciste. Environ une demi-heure après le signalement du feu, les pompiers le considère comme banal et de faible importance et souhaite le canaliser au-delà du talweg. A 8h15, un feu de forêt accéléré se produit, enflammant subitement quasiment 6 hectares de végétation. Le phénomène dure moins de 50 secondes et l'intensité du feu diminue ensuite progressivement. Le bilan écologique est très lourd et celui humain est catastrophique, avec 5 pompiers décédés et 10 brûlés dont 5 gravement.

Durant l'été 2003, de nombreux accidents mortels ont frappé le Portugal. Parmi eux, un feu de forêt accéléré est survenu sur la commune de Freixo de Espada-à-Cinta le 5 août (Viegas, 2005), il sera désigné sous le nom d'accident de Freixo par souci de simplicité. L'accélération du feu est survenue sur un terrain en pente, couvert principalement d'une végétation herbacée et de buissons, avec quelques champs cultivés. Les pompiers ont essayé de maintenir le feu au bas de la pente et de le laisser progresser en direction d'une rivière proche. Le feu était pratiquement contrôlé, il restait juste une ligne d'une cinquantaine de mètres à éteindre, lorsque la vitesse de propagation se mit subitement à augmenter ; les flammes ont alors atteint très

rapidement le haut du canyon. Un couple de civils qui contrôlait l'avancée du feu pour la sécurité de leur habitation mais qui se trouvait loin du feu et normalement hors de danger, fut encerclé par les flammes et ils périrent tous les deux.

L'accident d'Artemida en Grèce est l'un des exemples d'AFF le plus meurtrier (cf. Chapitre I). L'été 2007 est d'ailleurs reconnu comme l'un des pires de l'histoire récente de la Grèce en raison des nouveaux records de dégâts et de pertes de vies humaines qui ont été enregistrées (Xanthopoulos et al. 2009) : plus de 270.000 hectares de végétation ont été ravagés et 78 personnes tuées dans différents accidents. Le plus meurtrier de ces accidents est celui survenu près du village d'Artemida, dans la région d'Elide en Grèce, à l'Ouest de la péninsule de Péloponnèse, bordée par la mer Ionienne. Le départ du feu a été déclaré un peu après 14h30 le 24 août 2007, la cause du départ étant d'origine humaine et près d'une habitation. Le feu s'est ensuite propagé suivant une direction Sud-Ouest, poussé par un vent relativement fort soufflant à 12 km/h avec des rafales à 29 km/h. Deux Canadair se sont attaqués au feu mais ont dû aller rechercher de l'eau avant de pouvoir l'éteindre complètement. A leur retour une dizaine de minutes plus tard, le périmètre du feu était supérieur à 1000 mètres et ils étaient totalement incapables de le contrôler. Moins d'un quart d'heure après le départ de feu, les premières victimes se sont retrouvées encerclées et on totalisera 24 morts lors de cet accident.

IV.3.2. Comparaison des vitesses non-étirées avec les vitesses de propagation

Une vitesse de propagation de 3,9 m/s a été rapportée par Dold et al. (2009) pour l'accident de Palasca. Xanthopoulos et al. (2009) ont estimé à 1,4 m/s la vitesse lors de l'accident d'Artemida. Ces valeurs données dans la littérature sont généralement estimées par les auteurs ou par les pompiers ; elles sont données comme le rapport entre une distance estimée de propagation et un temps et ne peuvent bien entendu être que peu précises. Elles peuvent néanmoins donner une estimation intéressante. La troisième valeur utilisée dans notre comparaison est de 3,3 m/s pour l'accident de Freixo, celle-ci a été déterminée numériquement avec le modèle de feu éruptif développé par Viegas (2005).

Comme nous l'avons vu précédemment, l' α -pinène est le COV le plus émis par la végétation (Owen et al. 2001). C'est donc avec les vitesses obtenues pour ce composé que nous allons comparer les vitesses de propagation reportées pour les trois accidents auxquels nous nous intéressons. Cette comparaison permet d'avoir une première idée-certaines grossière- des ordres de grandeur considérés ; l'idéal étant bien sûr de comparer les vitesses de propagation aux vitesses non-étirées de mélanges de COV.

L'approche étudiée dans cette thèse pour expliquer les feux de forêts accélérés repose sur le fait que l'on est en présence, dans le canyon où a lieu l'accident, d'une accalmie de vent, de manière à ce que l'accumulation de COV ne soit modifiée ni par le vent atmosphérique ni par celui induit par les flammes (cf. Chapitre I). Comme la densité des COV est supérieure à celle de l'air lorsque la végétation est chauffée par un feu approchant (ceci a été mis en évidence dans la première partie de ce Chapitre), les COV émis par les plantes peuvent alors s'accumuler près du sol et sous (ou dans) la couche végétale au bas du canyon, en descendant la pente. Un régime laminaire d'écoulement est alors possible et les valeurs mesurées peuvent être confrontées à celles des cas réels.

Les vitesses de flamme non-étirées en fonction de la richesse des mélanges α -pinène/air sont illustrées sur la Figure IV.8 pour différentes températures. Les vitesses de propagation des trois accidents présentés ci-avant sont représentées par des lignes parallèles à l'axe des abscisses.

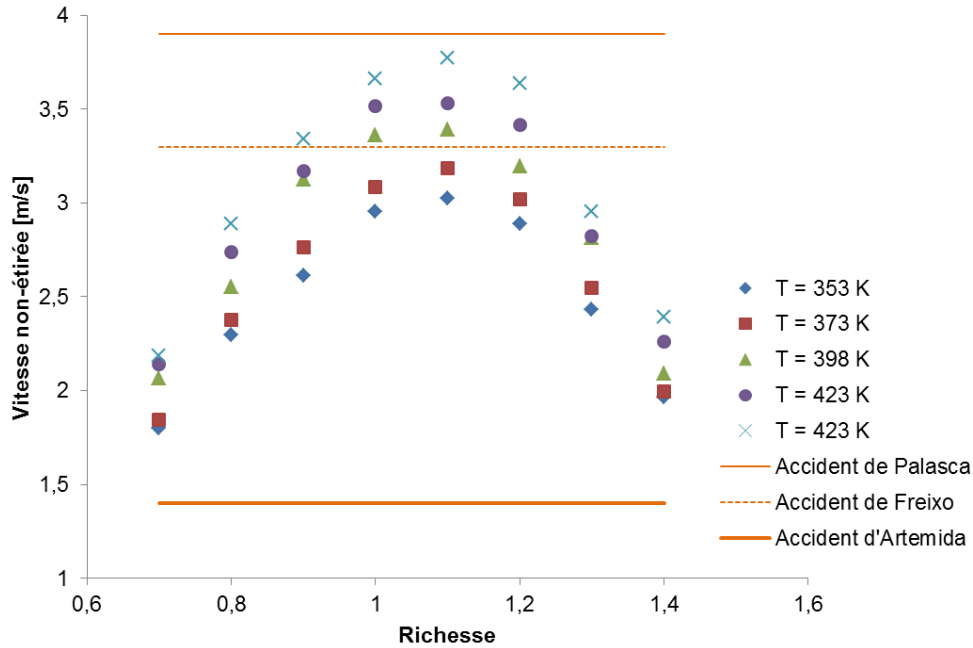


Figure IV.8. Vitesses de flamme non-étirées de mélanges α -pinène/air en fonction de la richesse pour différentes températures et vitesses de propagation reportées dans trois accidents réels.

Les évolutions des vitesses de flamme des prémélanges α -pinène/air ont été commentées et discutées dans le Chapitre III du présent manuscrit. Les résultats présentés sur la Figure IV.8 montrent que les vitesses de flammes non-étirées expérimentales sont du même ordre de grandeur que les vitesses de propagation reportées lors d'accidents réels. En effet, si l'on admet qu'un écart de 10 % est acceptable, les vitesses de flamme de l' α -pinène sont comparables à la vitesse relevée lors de l'accident de Palasca pour des richesses comprises entre 1 et 1,2 à 453 K et entre 1 et 1,1 à 423 K. Concernant l'accident de Freixo, nous pouvons dire que la vitesse de propagation déterminée avec le modèle de Viegas (2005) est en parfait accord avec nos mesures autour de la stœchiométrie à 398 K, et pour des richesses comprises entre 0,9 et 1,2 aux températures 423 et 453 K. En raison de l'imprécision des valeurs rapportées dans la littérature, nous pouvons dire que nos valeurs expérimentales à 353 K pour des mélanges pauvres sont en accord raisonnable avec la vitesse de l'accident d'Artemida. Cette Figure montre ainsi la similarité entre les vitesses de propagation de l' α -pinène et celles de ces trois accidents.

Le Tableau IV.4 rapporte les vitesses de propagation des accidents et les plus proches valeurs des vitesses obtenues pour l' α -pinène. Les valeurs entre parenthèses sont respectivement la température initiale et la richesse des mélanges COV/air. Pour l'accident de Palasca, l'écart entre la valeur la plus proche et la vitesse de propagation est d'environ 4 % ; cet écart est inférieur à 2 % pour le cas de Freixo. L'écart est plus important pour le cas de l'accident d'Artemida mais étant donné le caractère approximatif des vitesses rapportées dans la littérature, nous pouvons dire que l'ordre de grandeur est respecté. Il ne s'agit bien sûr que d'une comparaison grossière mettant en évidence la similarité des ordres de grandeur ; même si un écoulement laminaire est possible près du sol, il pourra être intéressant dans un prochain travail de comparer les vitesses de propagation des accidents réels à des vitesses turbulentes, qui sont liées selon certaines relations (Turns, 2000 ; Poinso et Veynante, 2001) à la vitesse laminaire et au taux de turbulence. Cette comparaison a été publiée dans *Combustion Science and Technology* (Courty et al. 2012c).

Accident	Valeur rapportée [m/s]	Valeur pour l'α-pinène [m/s]
Palasca	3,90	3,77 (453 K, 1,1)
Freixo	3,30	3,34 (453 K, 0,9)
Artemida	1,40	1,80 (353 K, 0,7)

Tableau IV.4. Vitesses de propagation de trois accidents réels et valeurs les plus proches des vitesses de prémélange α -pinène/air non-étirées.

Différentes études ont été menées dans ce Chapitre afin d'apporter des éléments à une éventuelle validation de l'hypothèse thermochimique d'explication des feux de forêts accélérés. On retiendra principalement que les COV purs ainsi que les mélanges de COV ont des limites inférieures d'inflammabilité très faibles, de l'ordre de 1 % volumique dans l'air ; ces LII ont été déterminées expérimentalement pour le composé majoritaire et par le calcul à l'aide de corrélations empiriques. Nous avons aussi montré que les COV diffusent en direction du sol et que les émissions d'une petite masse d'aiguilles peuvent produire un mélange inflammable. Enfin, les vitesses de propagation rapportées lors des AFF sont du même ordre de grandeur que les vitesses de flamme de

l' α -pinène. De nombreux éléments sont désormais connus sur l'inflammabilité, la diffusion et la combustion des COV émis par la végétation chauffée. Des expériences visant à quantifier les émissions de COV à l'échelle réelle pourront être envisagées afin de vérifier si la création d'un prémélange COV/air inflammable au bas d'un canyon est possible.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Différentes études ont montré que la plupart des espèces végétales impliquées dans les feux de forêts produisent et émettent des composés organiques volatils (COV). L'objectif de cette thèse a été de fournir des données expérimentales et numériques nécessaires à la prise en compte de la combustion de ces COV dans les modèles de propagation des feux. Quatre types de comportements extrêmes des feux ont été présentés : les feux accélérés (AFF), les feux de cimes, les sautes de feu et les feux couvants. Les nombreuses tentatives d'explication des AFF ont été décrites et discutées, une attention particulière étant portée à l'approche thermochimique, les données présentées dans ce travail pouvant en effet servir de support afin de vérifier la validité de cette approche. Cette explication repose sur le fait que l'accélération du feu peut être due à l'inflammation d'un prémélange COV/air formé au bas d'un canyon.

Cinq espèces végétales typiques des régions où ces accidents ont lieu ont été choisies : *Thymus vulgaris*, *Lavandula stœchas*, *Rosmarinus officinalis*, *Cistus albidus* et *Pinus pinea*. Un dispositif expérimental permettant l'étude en fonction de la température des gaz émis par ces plantes, un pyrolyseur flash couplé à des analyseurs chimiques, a été sélectionné. Différents mélanges sont identifiés pour chaque plante dans la gamme de températures étudiée, entre 343 et 453 K, les composés étant les mêmes pour toutes les températures mais dans des proportions variables. Les évolutions

des composés majoritaires de chaque espèce ainsi que de la somme de tous les COV émis sont tracées en fonction de la température, les composés majoritaires étant le thymol, le 1-fenchone, l' α -pinène, le 3-hexen-1-ol et le limonène pour respectivement *Thymus vulgaris*, *Lavandula stæchas*, *Rosmarinus officinalis*, *Cistus albidus* et *Pinus pinea*. Notre étude a été faite pour différentes espèces en fonction de la température pour des conditions données de luminosité, de types de sol, etc. Les quantités de COV émises sont largement dépendantes de ces deux paramètres mais aussi très liées aux aspects de compétitions intraspécifique et interspécifique, comme déjà évoqué dans le Chapitre II. L'influence de ces paramètres pourra être étudiée dans un travail ultérieur, les quantités et la composition des mélanges de COV émis pouvant en effet sensiblement varier.

Les caractéristiques de combustion, à savoir la vitesse fondamentale de flamme, la longueur de Markstein et l'épaisseur de flamme, de trois composés organiques volatils parmi les majoritaires émis par la végétation méditerranéenne ont été étudiées. Ces trois COV sont l' α -pinène, composé majoritairement émis par *Rosmarinus officinalis*, le limonène, composé majoritaire des émissions de *Pinus pinea*, et le *p*-cymène, deuxième composé majoritairement émis par *Thymus vulgaris*. La détermination expérimentale des caractéristiques de combustion s'est effectuée dans une chambre de combustion sphérique en utilisant la méthode des flammes à expansion sphérique. Les effets de la richesse et de la température ont été étudiés. Une méthodologie d'extraction non-linéaire des propriétés de combustion a été utilisée. Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux de la littérature pour des molécules proches et aux résultats numériques de molécules possédant le même nombre d'atomes de carbone que les COV étudiés, le JP-10 et le n-décane. Des simulations avec le code PREMIX de la bibliothèque de programmes CHEMKIN ont ainsi été effectuées pour différentes richesses et températures initiales.

Différentes études ont aussi été menées afin d'apporter des éléments de réponse aux questions liées à la validation de l'hypothèse thermochimique d'explication des feux de forêts accélérés. L'un des principaux résultats est que les COV purs ainsi que les mélanges de COV ont des limites inférieures d'inflammabilité (LII) très faibles, de

l'ordre de 1 % volumique dans l'air ; ces LII ont été déterminées expérimentalement pour le composé majoritaire et par le calcul à l'aide de corrélations empiriques pour les mélanges. Il est donc possible d'atteindre localement ces limites d'inflammabilité à l'échelle du terrain. Nous avons aussi montré que les COV diffusent en direction du sol et que les émissions d'une petite masse d'aiguilles peuvent produire un mélange inflammable. Un autre résultat important est que les vitesses de propagation rapportées lors des AFF sont du même ordre de grandeur que les vitesses de flamme de l' α -pinène. La comparaison a été faite avec les vitesses laminaires obtenues dans le Chapitre III. Même si un régime laminaire est possible près du sol, il pourra être intéressant dans un prochain travail de comparer les vitesses des AFF aux vitesses de flamme turbulentes des COV. Le travail présenté ici sur la détermination des vitesses laminaires est primordial car elles peuvent, selon des corrélations disponibles dans la littérature, permettre d'obtenir les vitesses turbulentes grâce à un facteur multiplicatif dépendant du taux de turbulence.

Les résultats de ce travail de thèse ont permis d'accroître de manière significative la base de données sur les émissions de COV des espèces végétales chauffées et de créer celle sur les propriétés de combustion de ces COV. De nombreux éléments sont désormais également connus sur l'inflammabilité, la diffusion et la combustion des COV émis par la végétation chauffée. Des expériences visant à quantifier les émissions de COV à l'échelle réelle pourront être envisagées afin de vérifier si la création d'un prémélange COV/air inflammable au bas d'un canyon est possible.

Le transport des COV dans l'air lors de leur émission est également un facteur qu'il est nécessaire d'étudier afin d'apporter des éléments à l'approche thermochimique d'explication des AFF. Un projet transversal au sein du Laboratoire PRISME, impliquant les axes « Combustion et Explosions » et « Ecoulements et Systèmes Aérodynamiques », vient d'être accepté. L'objectif est de mesurer à l'échelle du laboratoire, en soufflerie, la distribution des concentrations de COV dans une géométrie de canyon et d'étudier les effets des paramètres géométriques liés à la végétation et à la topographie des terrains. D'un point de vue aérodynamique, la création de poches de

gaz suffisamment concentrées en COV, i.e. d'une concentration dépassant la limite inférieure d'inflammabilité, peut reposer sur deux types de causes : géométriques ou dynamiques. Les causes géométriques (stationnaires) font référence à la topographie du site qui peut générer des phénomènes propices à la stagnation des émissions (zones de recirculation) et les causes dynamiques à la présence d'instabilités aérodynamiques à la frontière entre la canopée et l'atmosphère, engendrant des mécanismes instationnaires de transport de masse. Ces deux causes de transport turbulent peuvent tout à fait coexister et participer à la survenue d'un AFF. Ce projet, qui fera partie de la thèse de Bruno Coudour (début octobre 2012), sera basé sur la reproduction en soufflerie à échelle réduite (entre $1/200^{\text{ème}}$ et $1/600^{\text{ème}}$) de la partie inférieure de la couche limite atmosphérique, du couvert forestier, de la topographie et de la source d'émissions biogéniques. Les concentrations émises à l'échelle réelle seront ensuite déterminées à l'aide de lois de similitude.

Annexes

Annexe A.1. Spectres de masses des principaux composés organiques volatils obtenus

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse physique permettant d'identifier des molécules. Le spectromètre de masse est un appareil qui sert à établir les masses moléculaires et la structure des substances. L'identification se fait en analysant les ions formés à partir de la substance à identifier (Constantin, 1996). Un spectromètre de masse est composé d'une source d'ions, d'un analyseur en masse et d'un détecteur qui fonctionnent dans des conditions de vide poussé (Gross, 2004). Un schéma général d'un spectromètre de masse est présenté sur la Figure A.1.1.

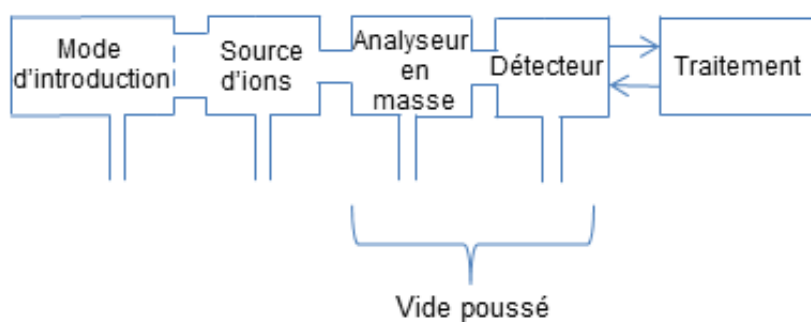


Figure A.1.1. Schéma général d'un spectromètre de masse.

Un spectre de masse est la représentation en deux dimensions de l'intensité relative du signal électrique recueilli pour chaque ion en fonction de leur rapport masse/charge, noté m/z . Le rapport m/z est sans dimension par définition, il est en effet calculé par le rapport du nombre de masse m (nombre sans dimension) d'un ion donné et de son nombre de charges élémentaires z .

La formation des ions a lieu dans une chambre d'ionisation faisant partie de la « source d'ions ». Plusieurs méthodes d'ionisation existent, on distingue généralement les ionisations douces (qui permettent d'obtenir la masse moléculaire des composés) et les ionisations dures (qui permettent en plus d'obtenir des informations sur la structure des composés). Nous avons travaillé avec la méthode la plus ancienne et la plus utilisée : l'ionisation (dure) par impact électronique. Les particules du produit A à

identifier sont soumises au bombardement électronique et transformées en ions moléculaires selon la réaction suivante :



L'analyseur en masse est un système séparatif qui permet ensuite une séparation des ions en fonction de leur rapport m/z , et le détecteur collecte enfin les ions en amplifiant leur signal associé. Il existe différents analyseurs, comme le quadripôle, le piège ionique (ion trap) ou l'analyseur à temps de vol (TOF). Nous avons utilisé celui qui est le plus compact, le plus accessible et le plus utilisé, à savoir le quadripôle.

Un spectre de masse est caractéristique d'une molécule, en comparant les spectres obtenus avec ceux des bases de données (base NIST principalement) et avec les spectres obtenus par injection de produits purs, il est alors possible d'identifier les molécules. Les Figures suivantes présentent les spectres de masse obtenus qui ont permis l'identification des différents composés majoritaires.

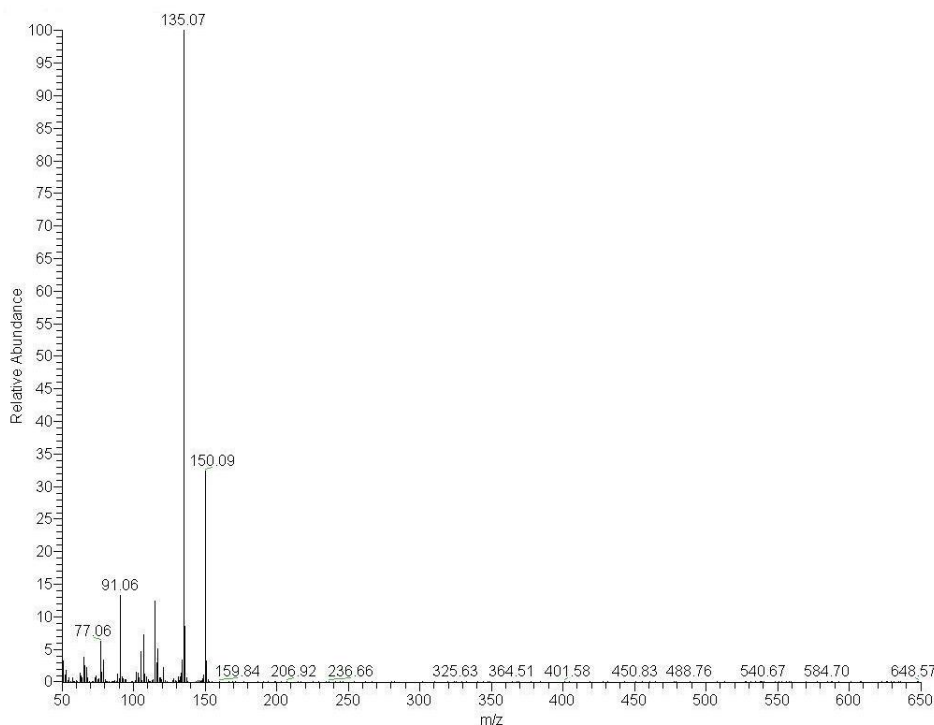


Figure A.1.2. Spectre de masse du thymol.

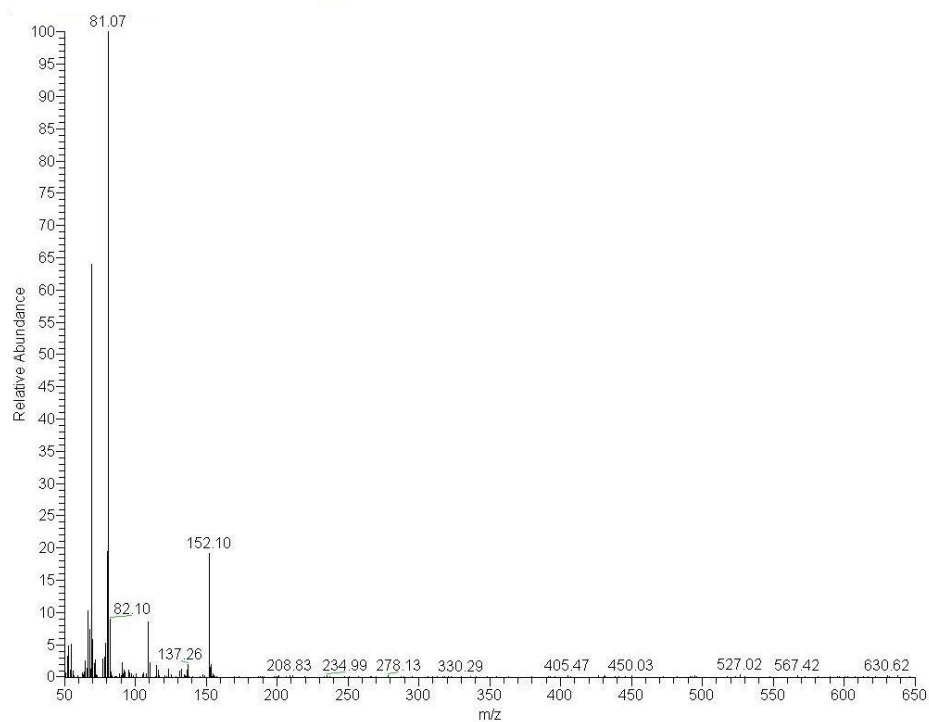


Figure A.1.3. Spectre de masse du l-fenchone.

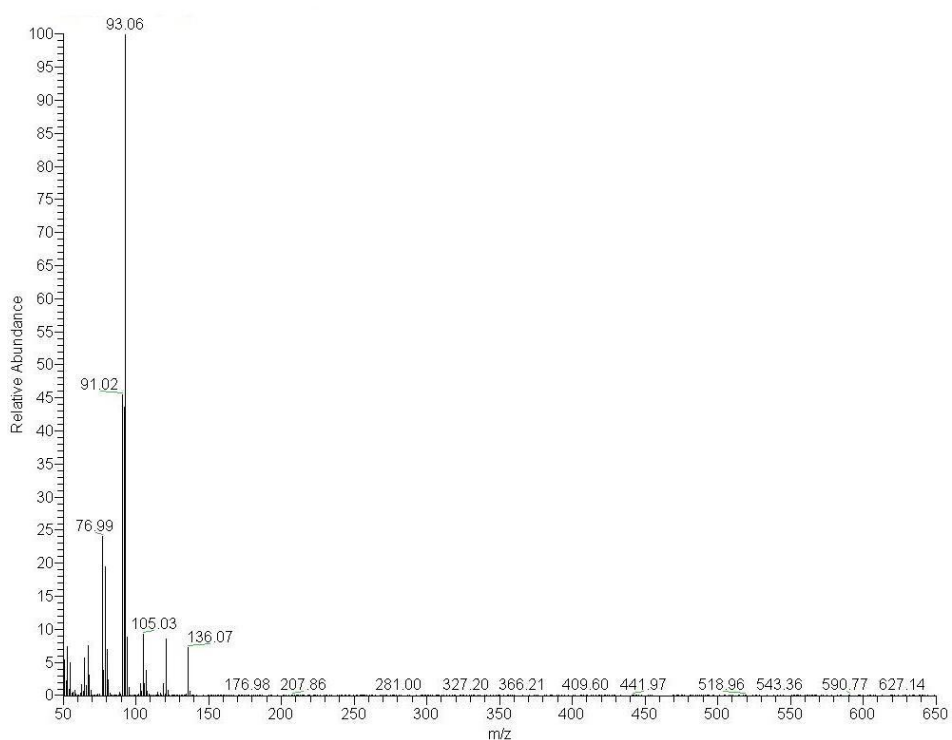


Figure A.1.4. Spectre de masse de l' α -pinène.

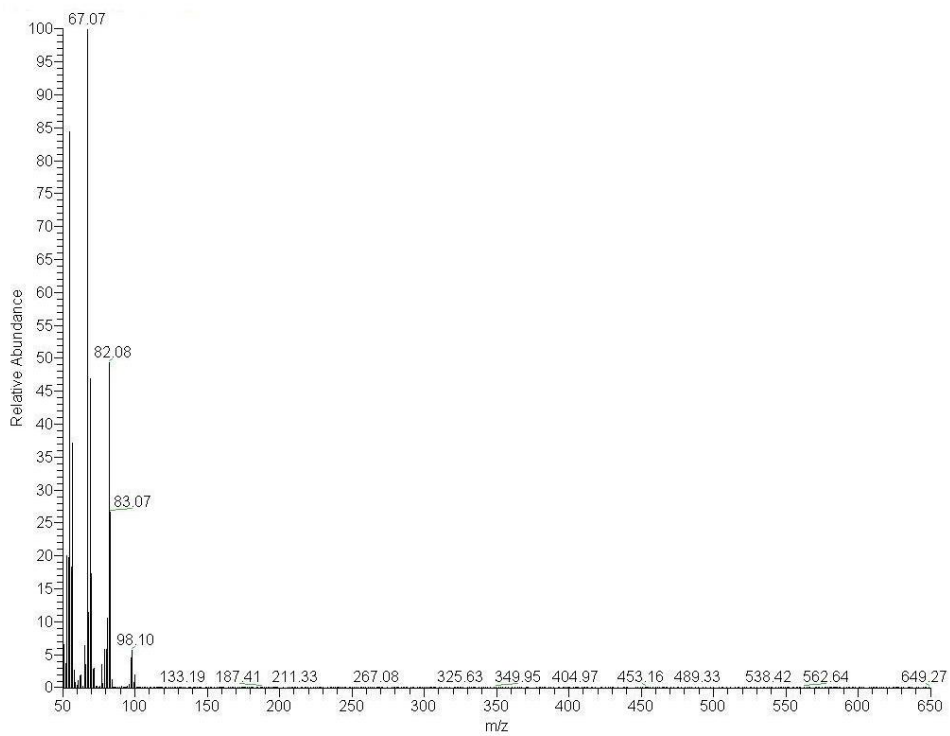


Figure A.1.5. Spectre de masse du 3-hexen-1-ol.

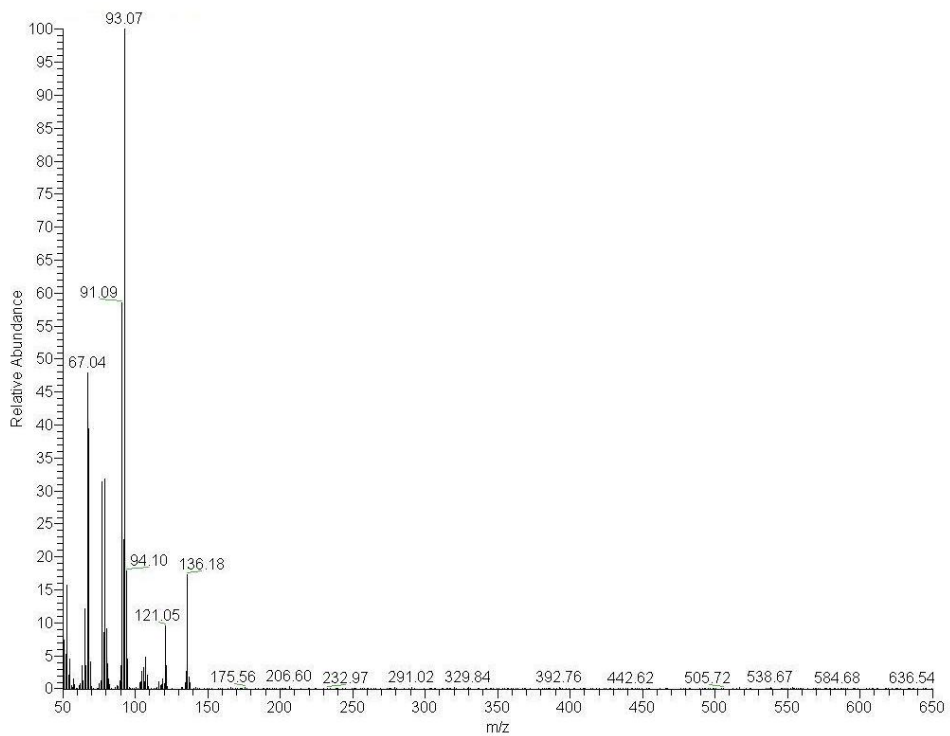


Figure A.1.6. Spectre de masse du limonène.

Annexe A.2. Détermination expérimentale de la teneur en eau des végétaux

La teneur en eau des végétaux est un facteur très important qu'il faut absolument prendre en compte en raison du fait qu'il joue un rôle déterminant dans le départ et la propagation des feux, raison pour laquelle il apparaît dans la plupart des calculs d'indice de risque et de modèles de propagation (Rothermel et al. 1986 ; Séro-Guillaume et al. 2008). Une teneur en eau élevée augmente l'énergie nécessaire à l'inflammation des combustibles car une partie de cette énergie est utilisée pour l'évaporation. Plus la teneur en eau des végétaux est élevée, plus la propagation du feu sera lente en raison du fait qu'une partie de l'énergie dégagée par le front de flamme sera utilisée par les combustibles non-brulés pour évaporer l'eau. La teneur en eau a aussi été directement corrélée à la possibilité pour un feu de surface de se transformer en feu de cime (Van Wagner, 1967).

Dans le cadre de notre étude, ce paramètre a été fixé afin de s'affranchir de son effet sur les émissions de COV par les cinq espèces végétales étudiées. L'objectif de cette Annexe est de présenter la technique de mesure de la teneur en eau de ces différentes plantes. L'effet de l'humidité relative de la végétation sur les émissions de COV pourra faire l'objet d'une étude ultérieure. Les essais permettant la mesure de la teneur en eau sont bien évidemment destructifs (on sèche la plante), les échantillons utilisés sont donc différents de ceux dont on mesure les émissions. Les échantillons d'une masse fraîche m_i sont placés à l'étuve pendant au moins 24 heures (Barboni, 2006) à 313 K puis pesés pour obtenir la masse sèche m_f . La teneur en eau H_u en pourcentage est ensuite calculée grâce à la formule suivante :

$$H_u [\%] = 100 \cdot \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (\text{A.2.1})$$

Cette technique de mesure est la plus utilisée dans la littérature des feux de forêts (Chuvieco et al. 2002). Trois échantillons d'environ 8 grammes sont mis à l'étuve

pour chaque espèce végétale et la valeur moyenne trouvée pour tous les végétaux est de 62 %. Le Tableau A.2.1 ci-dessous présente les résultats obtenus pour *Rosmarinus officinalis*.

	m_i	m_f	Teneur en eau
Echantillon 1	8,03 g	2,98 g	62,89 %
Echantillon 2	8,00 g	3,06 g	61,75 %
Echantillon 3	8,00 g	3,09 g	61,38 %

Tableau A.2.1. Résultats de la détermination expérimentale de la teneur en eau d'échantillons d'aiguilles de *Rosmarinus officinalis*.

Annexe A.3. Détails de calcul du modèle non-linéaire

Dans cette Annexe, on se propose de détailler les calculs permettant d'obtenir le modèle non-linéaire de propagation d'une flamme sphérique, présentés dans la section 2 du Chapitre III et basés sur les travaux de Chen et Ju (2007). On considère l'évolution instationnaire d'une flamme sphérique avec une source d'inflammation au centre. Les équations de conservation de l'énergie et de la masse du combustible, en supposant constantes les propriétés thermiques, sont données par :

$$\tilde{\rho}\tilde{c}_p \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{t}} = \frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r}^2 \tilde{\lambda} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{r}} \right) - \tilde{H} + \tilde{q}\tilde{\omega} \quad (\text{A.3.1.a})$$

$$\tilde{\rho} \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial \tilde{t}} = \frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r}^2 \tilde{\rho} \tilde{D} \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial \tilde{r}} \right) - \tilde{\omega} \quad (\text{A.3.1.b})$$

où \tilde{t} , \tilde{r} , $\tilde{\rho}$, \tilde{T} et \tilde{Y} sont respectivement le temps, la coordonnée radiale, la masse volumique, la température et la fraction massique du combustible. \tilde{q} est la chaleur de réaction par unité de masse, \tilde{c}_p est la capacité calorifique à pression constante, $\tilde{\lambda}$ est la conductivité thermique et \tilde{D} est la diffusivité massique du combustible. $\tilde{\omega} = \tilde{\rho} \tilde{A} \tilde{Y} \exp(-\tilde{E} / \tilde{R}^0 \tilde{T})$ est le taux de réaction d'une réaction chimique irréversible à une seule étape dans lequel \tilde{A} est le facteur pré-exponentiel, \tilde{E} l'énergie d'activation et \tilde{R}^0 la constante des gaz parfaits. Les pertes radiatives volumiques sont estimées par la relation $\tilde{H} = \tilde{\sigma} \tilde{K}_p (\tilde{T}^4 - \tilde{T}_\infty^4)$ avec $\tilde{\sigma}$ la constante de Stefan-Boltzmann et \tilde{K}_p le coefficient d'absorption moyen du mélange.

En utilisant la vitesse de flamme plane adiabatique \tilde{S}_L^0 et l'épaisseur de flamme $\tilde{\delta}_f^0 = \tilde{\lambda} / (\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{S}_L^0)$, la vitesse, la distance radiale, la température et la fraction massique du combustible peuvent s'écrire de la manière adimensionnelle suivante :

$$u = \frac{\tilde{u}}{\tilde{S}_L^0}, r = \frac{\tilde{r}}{\tilde{\delta}_f^0}, t = \frac{\tilde{t}}{\tilde{\delta}_f^0/\tilde{S}_L^0}, T = \frac{\tilde{T} - \tilde{T}_\infty}{\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty}, Y = \frac{\tilde{Y}}{\tilde{Y}_\infty} \quad (\text{A.3.2})$$

où \tilde{T}_∞ et \tilde{Y}_∞ sont respectivement la température et la fraction massique dans le mélange frais, et $\tilde{T}_{ad} = \tilde{T}_\infty + \tilde{Y}_\infty \tilde{q}/\tilde{c}_p$ est la température adiabatique de la flamme.

L'application du changement de variables (A.3.2) aux équations (A.3.1) permet d'écrire :

$$\tilde{\rho} \tilde{c}_p \frac{\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty}{\tilde{\delta}_f^0/\tilde{S}_L^0} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\tilde{\lambda}(\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)}{(\tilde{\delta}_f^0)^2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \tilde{H} + \tilde{q} \tilde{\omega}$$

$$\tilde{\rho} \frac{\tilde{Y}_\infty}{\tilde{\delta}_f^0/\tilde{S}_L^0} \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\tilde{Y}_\infty}{(\tilde{\delta}_f^0)^2} \tilde{\rho} \tilde{D} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Y}{\partial r} \right) - \tilde{\omega}$$

ou encore :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\tilde{\delta}_f^0/\tilde{S}_L^0}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p (\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)} \frac{\tilde{\lambda}(\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)}{(\tilde{\delta}_f^0)^2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \tilde{H} \frac{\tilde{\delta}_f^0/\tilde{S}_L^0}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p (\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)} + \tilde{q} \tilde{\omega} \frac{\tilde{\delta}_f^0/\tilde{S}_L^0}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p (\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\tilde{\delta}_f^0/\tilde{S}_L^0}{\tilde{\rho} \tilde{Y}_\infty} \frac{\tilde{Y}_\infty}{(\tilde{\delta}_f^0)^2} \tilde{\rho} \tilde{D} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Y}{\partial r} \right) - \tilde{\omega} \frac{\tilde{\delta}_f^0/\tilde{S}_L^0}{\tilde{\rho} \tilde{Y}_\infty}$$

Si l'on remplace \tilde{T}_{ad} et $\tilde{\delta}_f^0$ par leurs définitions et que l'on introduit le nombre de Lewis

$Le = \frac{\tilde{\lambda}}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{D}}$, ces relations deviennent :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\tilde{H} \tilde{\delta}_f^0}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{S}_L^0 (\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)} + \frac{\tilde{\omega} \tilde{\delta}_f^0}{\tilde{\rho} \tilde{S}_L^0 \tilde{Y}_\infty}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\tilde{D}}{\tilde{S}_L^0 \tilde{\delta}_f^0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Y}{\partial r} \right) - \tilde{\omega} \frac{\tilde{\delta}_f^0 / \tilde{S}_L^0}{\tilde{\rho} \tilde{Y}_\infty^0} = \frac{1}{Le} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Y}{\partial r} \right) - \frac{\tilde{\omega} \tilde{\delta}_f^0}{\tilde{\rho} \tilde{S}_L^0 \tilde{Y}_\infty^0}$$

Posons $H = \frac{\tilde{H} \tilde{\delta}_f^0}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{S}_L^0 (\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)}$ et $\omega = \frac{\tilde{\omega} \tilde{\delta}_f^0}{\tilde{\rho} \tilde{S}_L^0 \tilde{Y}_\infty^0}$, ces relations deviennent alors :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - H + \omega \quad (\text{A.3.3.a})$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{1}{Le} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Y}{\partial r} \right) - \omega \quad (\text{A.3.3.b})$$

En considérant le repère lié au front de flamme, $R = R(t)$, on effectue les changements de variables suivants : $\bar{r} = r - R(t)$ et $\bar{t} = t$. On note $\bar{T}(\bar{r}, \bar{t}) = T(r, t)$ et $\bar{Y}(\bar{r}, \bar{t}) = Y(r, t)$ (**remarque** : r et t sont les variables spatiale et temporelle indépendantes et $R = R_f / \tilde{\delta}_f^0$ avec R_f le rayon de la flamme), il vient alors pour la température $dT = \frac{\partial T}{\partial r} dr + \frac{\partial T}{\partial t} dt$ et $d\bar{T} = \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} d\bar{r} + \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} d\bar{t}$ et pour la fraction massique $dY = \frac{\partial Y}{\partial r} dr + \frac{\partial Y}{\partial t} dt$ et $d\bar{Y} = \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{r}} d\bar{r} + \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{t}} d\bar{t}$.

On a également $d\bar{r} = \frac{\partial \bar{r}}{\partial r} dr + \frac{\partial \bar{r}}{\partial t} dt = dr - \frac{dR(t)}{dt} dt$. On pose $U(t) = \frac{dR(t)}{dt}$ (

$U = S_L / \tilde{S}_L^0$ avec $S_L = dR_f(t)/dt$) et on remplace la différentielle $d\bar{r}$ dans celle de \bar{T} et \bar{Y} en gardant à l'esprit les égalités $dT = d\bar{T}$ et $dY = d\bar{Y}$, on obtient alors :

$$dT = \frac{\partial T}{\partial t} dt + \frac{\partial T}{\partial r} dr = \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} d\bar{t} + \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} (dr - U(t) dt) = \left(\frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} - U(t) \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} \right) dt + \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} dr$$

$$dY = \frac{\partial Y}{\partial t} dt + \frac{\partial Y}{\partial r} dr = \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{t}} d\bar{t} + \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{r}} (dr - U(t) dt) = \left(\frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{t}} - U(t) \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{r}} \right) dt + \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{r}} dr$$

Par identification on écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} - U(t) \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} \quad \text{et} \quad \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{t}} - U(t) \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{r}} \quad \text{et} \quad \frac{\partial Y}{\partial r} = \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{r}}$$

Les équations (A.3.3) deviennent :

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} - U(t) \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} = \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r}^2 \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} \right) - H + \omega \quad (\text{A.3.4.a})$$

$$\frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{t}} - U(t) \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{r}} = \frac{1}{Le} \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r}^2 \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \bar{r}} \right) - \omega \quad (\text{A.3.4.b})$$

Pour un noyau de flamme initial de rayon R , le centre du noyau de la flamme est situé à $r=0$ et $0 \leq r \leq R$ et $R \leq r < \infty$ sont respectivement les zones de gaz brûlés et frais. Le problème posé par les équations (A.3.4) ne peut pas être résolu analytiquement. Il a été démontré numériquement par Chen et Ju (2007) qu'il est raisonnable de considérer que la flamme est en état quasi-stationnaire. Cette hypothèse a été largement adoptée dans la littérature (Deshaies et Joulin 1984, Frankel et Shivashinsky 1984 et He 2000).

En définissant la flamme comme la position où la concentration du combustible est nulle, en adoptant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire et en supprimant les barres, le système d'équations à résoudre ainsi que les conditions aux limites peuvent s'écrire :

$$-U \frac{dT}{dr} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) - h \cdot T + \omega \quad (\text{A.3.5.a})$$

$$-U \frac{dY}{dr} = \frac{1}{Le} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dY}{dr} \right) - \omega \quad (\text{A.3.5.b})$$

$$r = 0, \quad r^2 \frac{dT}{dr} = -Q, \quad Y = 0 \quad (\text{A.3.6.a})$$

$$r = R, \quad T = T_f, \quad Y = 0 \quad (\text{A.3.6.b})$$

$$r = \infty, \quad T = 0, \quad Y = 1 \quad (\text{A.3.6.c})$$

Dans l'équation (A.3.5.a), le terme $h \cdot T$ a remplacé H en faisant l'approximation suivante :

$$\begin{aligned} h = \frac{H}{T} &= \frac{\tilde{H} \tilde{\delta}_f^0}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{S}_L^0 (\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)} \times \frac{(\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)}{(\tilde{T} - \tilde{T}_\infty)} = \frac{\tilde{\delta}_f^0 \tilde{\sigma} \tilde{K}_p (\tilde{T}^4 - \tilde{T}_\infty^4)}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{S}_L^0 (\tilde{T} - \tilde{T}_\infty)} \\ &= \frac{\tilde{\delta}_f^0 \tilde{\sigma} \tilde{K}_p (\tilde{T}^4 - \tilde{T}_\infty^4)}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{S}_L^0 (\tilde{T} - \tilde{T}_\infty)} = \frac{\tilde{\delta}_f^0 \tilde{\sigma} \tilde{K}_p (\tilde{T}^3 + \tilde{T}^2 \tilde{T}_\infty + \tilde{T} \tilde{T}_\infty^2 + \tilde{T}_\infty^3) (\tilde{T} - \tilde{T}_\infty)}{\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{S}_L^0 (\tilde{T} - \tilde{T}_\infty)} \approx \frac{4 \tilde{\lambda} \tilde{\sigma} \tilde{K}_p}{(\tilde{\rho} \tilde{c}_p \tilde{S}_L^0)^2} \tilde{T}_m^3 \end{aligned}$$

Dans ce calcul, $\tilde{T}^3 \approx \tilde{T}^2 \tilde{T}_\infty \approx \tilde{T} \tilde{T}_\infty^2 \approx \tilde{T}_\infty^3$ et leur somme vaut $4 \tilde{T}_m^3$ où \tilde{T}_m est une température moyenne $\tilde{T}_m = \frac{\tilde{T} + \tilde{T}_\infty}{2}$ choisie égale à \tilde{T}_{ad} . La puissance d'allumage

adimensionnelle Q vient de l'égalité suivante : $4\pi \tilde{r}^2 \tilde{\lambda} \frac{d\tilde{T}}{d\tilde{r}} \Big|_{\tilde{r}=0} = -\tilde{Q}$ où \tilde{Q} est la

puissance nécessaire à allumer le mélange des gaz frais. En adoptant les changements de

variables ci-dessus, il vient : $Q = \frac{\tilde{Q}}{4\pi \tilde{\lambda} \tilde{\delta}_f^0 (\tilde{T}_{ad} - \tilde{T}_\infty)}$ et $r^2 \frac{dT}{dr} \Big|_{r=0} = -Q$.

Les équations (A.3.5.a) et (A.3.5.b) avec la prise en compte des conditions aux limites (A.3.6) et en négligeant les pertes radiatives (i.e. $h \approx 0$) peuvent se résoudre analytiquement de la manière détaillée ci-dessous.

Les équations (A.3.5.a) et (A.3.5.b) deviennent :

$$-\left(U + \frac{2}{r}\right) \frac{dT}{dr} = \frac{d^2T}{dr^2} \quad \text{et} \quad -\left(U + \frac{2}{rLe}\right) \frac{dY}{dr} = \frac{1}{Le} \frac{d^2Y}{dr^2}. \quad \text{En remplaçant } \frac{dT}{dr} \quad \text{et} \quad \frac{dY}{dr}$$

respectivement par $f(r)$ et $g(r)$, on peut écrire :

$$\frac{df}{f} = -\left(U + \frac{2}{r}\right) dr \quad \text{et} \quad \frac{dg}{g} = -\left(ULe + \frac{2}{r}\right) dr$$

L'intégration de ces équations différentielles mène à :

$$f(r) = K_1 \frac{e^{-Ur}}{r^2} \quad \text{et} \quad g(r) = C_1 \frac{e^{-LeUr}}{r^2}$$

Une deuxième intégration conduit aux expressions suivantes :

$$T(r) = K_1 \int \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + K_2 \quad \text{et} \quad Y(r) = C_1 \int \frac{e^{-ULe\eta}}{\eta^2} d\eta + C_2.$$

Les constantes K_1, K_2, C_1 et C_2 sont déterminées à l'aide des conditions aux limites des relations (A.3.6.a) à (A.3.6.c).

Dans la zone des gaz brûlés : $0 \leq r \leq R$

$$T(r) = K_1 \int_0^r \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + K_2 \quad \text{et} \quad Y(r) = C_1 \int_0^r \frac{e^{-ULe\eta}}{\eta^2} d\eta + C_2.$$

En $r = 0$: $r^2 \frac{dT}{dr} = -Q$, $Y = 0$, on obtient alors :

$$r^2 \frac{dT}{dr} \Big|_{r=0} = K_1 \cancel{r^2} \frac{e^{-Ur}}{\cancel{r^2}} \Big|_{r=0} = -Q, \quad \text{ce qui donne } \underline{K_1 = -Q} \cdot \underline{Y(0) = C_2 = 0}.$$

En $r = R$: $T = T_f$, $Y = 0$, on écrit :

$$T_f = -Q \int_0^R \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + K_2 \quad \text{ce qui donne } \underline{K_2 = T_f + Q \int_0^R \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta}.$$

De même, $Y(R) = C_1 \int_0^R \frac{e^{-ULe\eta}}{\eta^2} d\eta = 0$, alors $C_1 = 0$

Finalement on écrit dans la zone des gaz brûlés, les relations suivantes :

$$\begin{cases} T(r) = Q \int_r^R \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + T_f \\ Y(r) = 0 \end{cases} \quad (\text{A.3.7})$$

Dans la zone des gaz frais : $r \geq R$

$$T(r) = K_1 \int_R^r \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + K_2 \quad \text{et} \quad Y(r) = C_1 \int_R^r \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + C_2.$$

En $r = R$: $T = T_f$, $Y = 0$, on peut écrire :

$$T_f = K_1 \int_R^R \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + K_2, \text{ ce qui donne } \underline{K_2 = T_f} \quad \text{et} \quad 0 = C_1 \int_R^R \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + C_2 \text{ permet d'avoir :}$$

$$\underline{C_2 = 0}$$

En $r = \infty$: $T = 0$, $Y = 1$, on obtient :

$$0 = K_1 \int_R^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + T_f, \text{ ce qui donne } \underline{K_1 = -T_f / \int_R^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta} \quad \text{et} \quad 1 = C_1 \int_R^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \text{ permet}$$

$$\text{d'obtenir : } \underline{C_1 = 1 / \int_R^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta}$$

Les profils de température et de fraction massique dans la zone des gaz frais s'écrivent alors :

$$\begin{cases} T(r) = \left(-T_f / \int_R^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \right) \int_R^r \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + T_f \\ Y(r) = \left(1 / \int_R^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \right) \int_R^r \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \end{cases}, \text{ ou encore sous les formes :}$$

$$\begin{cases} T(r) = T_f \int_r^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta / \int_R^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \\ Y(r) = 1 - \int_r^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta / \int_R^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \end{cases} \quad (\text{A.3.8})$$

En se référant aux travaux de Joulin et Clavin (1979), les relations de saut à l'interface de la flamme peuvent s'écrire sous la forme :

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{R^-} - \left. \frac{dT}{dr} \right|_{R^+} = \frac{1}{Le} \left(\left. \frac{dY}{dr} \right|_{R^+} - \left. \frac{dY}{dr} \right|_{R^-} \right) = \exp \left(\frac{Z}{2} \frac{T_f - 1}{\sigma + (1 - \sigma) T_f} \right)$$

(A.3.9)

où $Z = \frac{\tilde{E} (1 - \sigma)}{\tilde{R}^0 \tilde{T}_{ad}}$ est le nombre de Zel'dovich et $\sigma = \frac{\tilde{T}_\infty}{\tilde{T}_{ad}}$ est le facteur d'expansion

(Attention à la définition de σ ; ce n'est pas celle qu'on utilise habituellement).

L'utilisation de cette équation avec les solutions analytiques (A.3.7) et (A.3.8) conduit à :

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{R^-} = \left. \frac{d}{dr} \left(Q \int_r^R \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta + T_f \right) \right|_{R^-} = -Q \left. \frac{d}{dr} \left(\int_r^R \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \right) \right|_{R^-} = -QR^{-2} e^{-UR} \text{ et } \left. \frac{dY}{dr} \right|_{R^-} = 0,$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dT}{dr} \right|_{R^+} &= \left. \frac{d}{dr} \left(T_f \int_r^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \right) \right|_{R^+} = - \left(T_f \int_r^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \right) \left. \frac{d}{dr} \left(\int_r^\infty \frac{e^{-U\eta}}{\eta^2} d\eta \right) \right|_{R^+} \\ &= -T_f R^{-2} e^{-UR} \int_R^\infty \eta^{-2} e^{-U\eta} d\eta, \end{aligned}$$

car si $F(x) = \int_a^x f(s) ds$ alors $\frac{dF(x)}{dx} = f(x)$. Quant à $\left. \frac{dY}{dr} \right|_{R^+}$, on écrit :

$$\begin{aligned} \left. \frac{dY}{dr} \right|_{R^+} &= \left. \frac{d}{dr} \left(1 - \int_r^\infty \frac{e^{-UL\eta}}{\eta^2} d\eta \right) \right|_{R^+} = \left(1 - \int_r^\infty \frac{e^{-UL\eta}}{\eta^2} d\eta \right) \left. \frac{d}{dr} \left(\int_r^\infty \frac{e^{-UL\eta}}{\eta^2} d\eta \right) \right|_{R^+} \\ &= R^{-2} e^{-ULR} \int_R^\infty \eta^{-2} e^{-UL\eta} d\eta \end{aligned}$$

Les relations de saut à l'interface de la flamme deviennent alors :

$$\begin{aligned} T_f \frac{R^{-2} e^{-UR}}{\int_R^\infty \eta^{-2} e^{-U\eta} d\eta} - QR^{-2} e^{-UR} &= \frac{1}{Le} \frac{R^{-2} e^{-ULR}}{\int_R^\infty \eta^{-2} e^{-UL\eta} d\eta} \\ &= \exp \left(\frac{Z}{2} \frac{T_f - 1}{\sigma + (1 - \sigma) T_f} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.3.10})$$

Pour $R \gg 1$, les intégrales exponentielles peuvent être représentées par les séries asymptotiques suivantes :

$$-QR^{-2}e^{-UR} \approx 0, \quad \frac{R^{-2}e^{-UR}}{\int_R^\infty \eta^{-2}e^{-U\eta}d\eta} \approx U + \frac{2}{R} \quad \text{et} \quad \frac{R^{-2}e^{-ULeR}}{\int_R^\infty \eta^{-2}e^{-ULe\eta}d\eta} \approx ULe + \frac{2}{R}.$$

La relation (A.3.10) s'écrit maintenant comme :

$$T_f \left(U + \frac{2}{R} \right) = \left(U + \frac{2}{R} \right) + \frac{2}{R} \left(\frac{1}{Le} - 1 \right) = \exp \left(\frac{Z}{2} \frac{T_f - 1}{\sigma + (1 - \sigma)T_f} \right) \quad (\text{A.3.11})$$

On pose $V = U + \frac{2}{R}$, $a = \frac{2}{R} \left(\frac{1}{Le} - 1 \right)$ et $b = \frac{Z}{2} \left(\frac{T_f - 1}{\sigma + (1 - \sigma)T_f} \right)$, l'expression (A.3.11)

devient: $T_f V = V + a = \exp(b)$. Donc $T_f V \exp(-b) = 1$, en passant au logarithme, on

obtient : $\ln V = b - \ln T_f$, de même $V = \frac{a}{T_f - 1}$. Il vient :

$$V \ln V = \frac{a}{T_f - 1} [b - \ln T_f] = \frac{2}{R} \left(\frac{1}{Le} - 1 \right) \left(\frac{Z}{2} \frac{1}{\sigma + (1 - \sigma)T_f} - \frac{\ln T_f}{T_f - 1} \right)$$

Le développement en série de Taylor du membre de droite au voisinage de $T_f = 1$, à l'ordre 2, donne :

$$V \ln V = \frac{Z}{R} \left(\frac{1}{Le} - 1 \right) - \frac{2}{R} \left(\frac{1}{Le} - 1 \right) \quad (\text{A.3.12})$$

Annexe A.4. Vitesses non-étirées et facteurs d'expansion des mélanges COV/air

Dans cette Annexe sont présentées les valeurs de la vitesse de flamme non-étirée s_b^0 de mélanges COV/air ainsi que du facteur d'expansion σ . La vitesse non-étirée est obtenue à partir des résultats expérimentaux et du modèle non-linéaire présentés dans le Chapitre III et le facteur d'expansion est déterminé à l'aide du code de calcul EQUIL. Ces deux paramètres permettent de déterminer les vitesses fondamentales de flamme. Les résultats sont présentés pour chacun des COV étudiés, α -pinène, limonène et *p*-cymène pour différentes températures à différentes richesses.

Richesse	Température (K)				
	353	373	398	423	453
0,7	1,80	1,85	2,06	2,14	2,19
0,8	2,30	2,39	2,55	2,74	2,89
0,9	2,61	2,76	3,13	3,19	3,34
1,0	2,96	3,09	3,36	3,52	3,66
1,1	3,03	3,18	3,39	3,53	3,77
1,2	2,89	3,02	3,19	3,42	3,64
1,3	2,43	2,55	2,81	2,82	2,95
1,4	1,97	1,99	2,09	2,26	2,39

Tableau A.4.1. Vitesses de flamme non-étirées s_b^0 en cm/s de mélanges α -pinène/air pour différentes richesses et températures.

Richesse	Température (K)				
	353	373	398	423	453
0,7	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22
0,8	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20
0,9	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19
1,0	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
1,1	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
1,2	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
1,3	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
1,4	0,15	0,15	0,16	0,17	0,18

Tableau A.4.2. Facteurs d'expansion σ de mélanges α -pinène/air pour différentes richesses et températures.

Richesse	Température (K)				
	353	373	398	423	453
0,7	1,79	1,86	2,03	2,06	2,13
0,8	2,30	2,41	2,62	2,76	2,98
0,9	2,79	2,86	3,14	3,18	3,43
1,0	3,07	3,14	3,38	3,53	3,68
1,1	3,11	3,17	3,41	3,54	3,75
1,2	2,86	3,01	3,22	3,35	3,55
1,3	2,52	2,64	2,69	2,73	2,91
1,4	1,89	1,97	2,00	2,20	2,26

Tableau A.4.3. Vitesses de flamme non-étirées s_b^0 en cm/s de mélanges limonène/air pour différentes richesses et températures.

Richesse	Température (K)				
	353	373	398	423	453
0,7	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22
0,8	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20
0,9	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19
1,0	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
1,1	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
1,2	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
1,3	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
1,4	0,15	0,15	0,16	0,17	0,18

Tableau A.4.4. Facteurs d'expansion σ de mélanges limonène/air pour différentes richesses et températures.

Richesse	Température (K)				
	358	373	398	423	453
0,8	1,19	1,28	1,43	1,53	1,61
0,9	1,57	1,63	1,70	1,82	2,02
1,0	1,79	1,87	1,96	2,11	2,24
1,1	1,88	1,93	2,04	2,16	2,28
1,2	1,84	1,92	2,03	2,14	2,26
1,3	1,68	1,73	1,81	1,89	2,01
1,4	1,38	1,44	1,57	1,65	1,72

Tableau A.4.5. Vitesses de flamme non-étirées s_b^0 en cm/s de mélanges *p*-cymène/air pour différentes richesses et températures.

Richesse	Température (K)				
	358	373	398	423	453
0,8	0,16	0,16	0,17	0,18	0,19
0,9	0,15	0,15	0,16	0,17	0,18
1,0	0,14	0,14	0,15	0,16	0,17
1,1	0,14	0,14	0,15	0,16	0,17
1,2	0,14	0,14	0,15	0,16	0,17
1,3	0,14	0,14	0,15	0,16	0,17
1,4	0,14	0,15	0,15	0,16	0,17

Tableau A.4.6. Facteurs d'expansion σ de mélanges *p*-cymène/air pour différentes richesses et températures.

Annexe A.5. Conductivités thermiques et capacités thermiques massiques à pression constante des mélanges COV/air

Les épaisseurs laminaires de flamme des mélanges α -pinène/air, limonène/air et p -cymène/air sont calculées grâce à la formule présentée dans le Chapitre III et les résultats sont donnés dans ce même Chapitre. Leurs déterminations reposent sur les conductivités thermiques λ_u et les capacités thermiques massiques à pression constante $C_{p,u}$ des mélanges frais COV/air. Les valeurs numériques de ces deux paramètres sont données dans la présente Annexe pour différentes richesses et températures initiales. Elles sont calculées à partir des corrélations proposées par Yaws (1996). Les conductivités thermiques en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ sont données par :

$$\lambda_{\alpha\text{-pinène}} = -0,02514 + 1,0151 \cdot 10^{-4} T - 7,1878 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (\text{A.5.1})$$

$$\lambda_{\text{limonène}} = -0,02197 + 9,3562 \cdot 10^{-5} T + 7,4279 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (\text{A.5.2})$$

$$\lambda_{p\text{-cymène}} = -0,01029 + 6,7187 \cdot 10^{-5} T + 1,3232 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (\text{A.5.3})$$

Les capacités thermiques massiques à pression constante en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ sont données par les corrélations suivantes :

$$C_{p,\alpha\text{-pinène}} = -200,422 + 1,4834 T - 1,2692 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,4464 \cdot 10^{-7} T^3 - 9,4071 \cdot 10^{-11} T^4 \quad (\text{A.5.4})$$

$$C_{p,\text{limonène}} = -75,119 + 1,1283 T - 9,4007 \cdot 10^{-4} T^2 + 4,2286 \cdot 10^{-7} T^3 - 7,9691 \cdot 10^{-11} T^4 \quad (\text{A.5.5})$$

$$C_{p,p\text{-cymène}} = 36,759 + 4,6194 \cdot 10^{-1} T + 1,6776 \cdot 10^{-4} T^2 - 3,7638 \cdot 10^{-7} T^3 + 1,2734 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (\text{A.5.6})$$

Richesse	Température (K)				
	353	373	398	423	453
0,7	0,02874	0,03010	0,03178	0,03344	0,03541
0,8	0,02872	0,03007	0,03175	0,03341	0,03538
0,9	0,02869	0,03004	0,03172	0,03339	0,03536
1,0	0,02866	0,03002	0,03170	0,03336	0,03534
1,1	0,02863	0,02999	0,03167	0,03334	0,03531
1,2	0,02861	0,02997	0,03165	0,03331	0,03529
1,3	0,02858	0,02994	0,03162	0,03329	0,03527
1,4	0,02855	0,02991	0,03160	0,03327	0,03525

Tableau A.5.1. Conductivités thermiques (en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) de mélanges α -pinène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Richesse	Température (K)				
	353	373	398	423	453
0,7	30,93	31,16	31,43	31,71	32,03
0,8	31,15	31,40	31,71	32,01	32,36
0,9	31,38	31,65	31,98	32,31	32,69
1,0	31,60	31,90	32,25	32,60	33,01
1,1	31,83	32,14	32,53	32,90	33,34
1,2	32,05	32,39	32,80	33,19	33,66
1,3	32,28	32,63	33,07	33,49	33,98
1,4	32,50	32,88	33,34	33,78	34,30

Tableau A.5.2. Capacités thermiques massiques à pression constante (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) de mélanges α -pinène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Richesse	Température (K)				
	353	373	398	423	453
0,7	0,02877	0,03012	0,03180	0,03346	0,03543
0,8	0,02874	0,03010	0,03178	0,03344	0,03541
0,9	0,02872	0,03007	0,03175	0,03342	0,03539
1,0	0,02869	0,03005	0,03173	0,03340	0,03537
1,1	0,02867	0,03003	0,03171	0,03338	0,03536
1,2	0,02865	0,03000	0,03169	0,03336	0,03534
1,3	0,02862	0,02998	0,03167	0,03334	0,03532
1,4	0,02860	0,02996	0,03164	0,03332	0,03530

Tableau A.5.3. Conductivités thermiques (en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) de mélanges limonène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Richesse	Température (K)				
	353	373	398	423	453
0,7	31,29	31,49	31,73	31,97	32,25
0,8	31,57	31,78	32,04	32,30	32,61
0,9	31,85	32,08	32,36	32,63	32,96
1,0	32,12	32,37	32,67	32,97	33,32
1,1	32,40	32,66	32,98	33,30	33,67
1,2	32,67	32,95	33,30	33,63	34,03
1,3	32,95	33,24	33,61	33,96	34,38
1,4	33,22	33,53	33,92	34,29	34,73

Tableau A.5.4. Capacités thermiques massiques à pression constante (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) de mélanges limonène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Richesse	Température (K)				
	358	373	398	423	453
0,8	0,02911	0,03012	0,03180	0,03345	0,03542
0,9	0,02909	0,03010	0,03178	0,03343	0,03540
1,0	0,02907	0,03008	0,03176	0,03341	0,03538
1,1	0,02905	0,03006	0,03174	0,03339	0,03536
1,2	0,02903	0,03004	0,03172	0,03338	0,03534
1,3	0,02901	0,03002	0,03170	0,03336	0,03533
1,4	0,02899	0,03000	0,03168	0,03334	0,03531

Tableau A.5.5. Conductivités thermiques (en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) de mélanges *p*-cymène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Richesse	Température (K)				
	358	373	398	423	453
0,8	31,49	31,63	31,86	32,09	32,37
0,9	31,75	31,90	32,15	32,40	32,70
1,0	32,02	32,18	32,44	32,71	33,03
1,1	32,28	32,45	32,73	33,01	33,35
1,2	32,55	32,72	33,02	33,32	33,68
1,3	32,81	33,00	33,31	33,62	34,00
1,4	33,07	33,27	33,60	33,93	34,32

Tableau A.5.6. Capacités thermiques massiques à pression constante (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) de mélanges *p*-cymène/air pour différentes richesses et températures initiales.

Annexe A.6. Publications et communications scientifiques

Ce travail de thèse a donné lieu à différentes publications et communications scientifiques, qui sont présentées ici selon la classification de l'Agence de l'Evaluation de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur (AERES).

ACL : Articles dans des revues internationales ou nationales avec comité de lecture répertoriées par l'AERES ou dans les bases de données internationales ISI Web of Knowledge, Pub Med, ... :

ACL 1. L. Courty, K. Chetehouna, F. Halter, F. Foucher, J.P. Garo, C. Mounaïm-Rousselle, Experimental determination of emission and laminar burning speeds of α -pinene, *Combustion and Flame*, 159, pp. 1385-1392, 2012.

ACL 2. L. Courty, K. Chetehouna, L. Lemée, C. Mounaïm-Rousselle, F. Halter, J.P. Garo, Pinus pinea emissions and combustion characteristics of limonene potentially involved in accelerating forest fires, *International Journal of Thermal Sciences*, 57, pp. 92-97, 2012.

ACL 3. L. Courty, K. Chetehouna, F. Halter, F. Foucher, J.P. Garo, C. Mounaïm-Rousselle, Flame speeds of α -pinene/air and limonene/air mixtures involved in accelerating forest fires, *Combustion Science and Technology*, 184, pp. 1397-1411, 2012.

INV : Conférences données à l'invitation du Comité d'organisation dans un congrès national ou international :

INV 1. K. Chetehouna, L. Courty, L. Lemée, J.P. Garo, P. Gillard, Experimental determination of volatile organic compounds emitted by *Thymus vulgaris*, 3rd International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Forest Fires, New Forest, Royaume-Uni, 2012.

INV 2. L. Courty, K. Chetehouna, J. Goulier, L. Catoire, J.P. Garo, N. Chaumeix, Etude de l'émission, de l'inflammabilité et des propriétés thermodynamiques des composés organiques volatils impliqués dans les feux de forêts accélérés, Conférence Internationale Stop Feux 2010, Oran, Algérie, 2010.

INV 3. L. Courty, K. Chetehouna, J.P. Garo and D.X. Viegas, A volatile organic compounds flammability approach for accelerating forest fires, Modelling, Monitoring and Management of Forest Fires II, ed. Perona&Brebbia, WIT Transactions on Ecology and the Environment, Vol. 137, 2010.

ACTI : Communications avec actes dans un congrès international :

ACTI 1. L. Courty, K. Chetehouna, F. Halter, V. Bertin, J.P. Garo, C. Mounaïm-Rousselle, On the emission and combustion characteristics of limonene involved in Accelerating Forest Fires, 7th Mediterranean Combustion Symposium, Sardaigne, Italie, 2011.

ACTI 2. L. Courty, K. Chetehouna, F. Halter, F. Foucher, J.P. Garo, C. Mounaïm-Rousselle, Determination of α -pinene/air premixed flame speeds involved in Accelerating Forest Fires and real accidents, 23rd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Irvine, Etats-Unis, 2011.

ACTI 3. L. Courty, K. Chetehouna, F. Halter, F. Foucher, J.P. Garo, C. Mounaïm-Rousselle, On the laminar burning speeds and Markstein lengths of α -pinene/air premixed flames involved in Accelerating Forest Fires, 5th European Combustion Meeting, Cardiff, Royaume-Uni, 2011.

ACTI 4. L. Courty, K. Chetehouna, J. Goulier, L. Catoire, J.P. Garo, N. Chaumeix, On the emission, flammability and thermodynamic properties of volatile organic compounds involved in Accelerating Forest Fires, 6th International Conference on Forest Fire Research, Coimbra, Portugal, 2010.

COM : Communications orales sans actes dans un congrès international ou national :

COM 1. K. Chetehouna, L. Courty, J.P. Garo Etude de l'émission et des propriétés de combustion de l' α -pinène, GDR Feux (GDR CNRS 2864), CORIA, Rouen, France, juin 2012.

COM 2. L. Courty, K. Chetehouna, J. Goulier, L. Catoire, J.P. Garo, N. Chaumeix, Etude de l'émission, de l'inflammabilité et des propriétés thermodynamiques des composés organiques volatils impliqués dans les feux de forêts accélérés, GDR Feux (GDR CNRS 2864), Laboratoire National d'Essais, Paris, France, janvier 2011.

Références bibliographiques

- F.A. Albin, Response of free-burning fires to nonsteady wind, *Combustion Science and Technology*, 29(3-6), pp. 225-241, 1982.
- A. Alvarez, M. Gracia, J. Vayreda, J. Retana, Patterns of fuel types and crown fire potential in *Pinus halepensis* forests in the western Mediterranean Basin, *Forest Ecology and Management*, 270, pp. 282-290, 2012.
- H.F. Anderson, R.C. Rothermel, Influence of moisture and wind upon the characteristics of free burning fires, *Proceedings of the Tenth International Symposium on Combustion*, 10, pp. 1009-1019, 1965.
- A.A. Arif, S.M. Shah, Association between personal exposure to volatile organic compounds and asthma among US adult population, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 80, pp. 711-719, 2007.
- J. Arnaldos, J. Casal, E. Planas-Cuchi, Prediction of flammability limits at reduced pressures, *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 3829-3843, 2001.
- K. Arnold, C.C. Buck, Blowup fire-silvicultural or weather problems?, *Journal of Forestry*, 56, pp. 408-411, 1954.
- B.B. Aronovitch, Forecasting wildfire “blowup”, *Proceedings of 10th Conference on Fire and Forest Meteorology*, Ottawa, Canada, 17-21 avril, 1989.
- G.T. Atkinson, D.D. Drysdale, Y. Wu, Fire driven flow in an inclined trench, *Fire Safety Journal*, 25, pp. 141-158, 1995.
- V. Babrauskas, *Ignition Handbook*, Fire Science Publishers/Society of Fire Protection Engineers (ed.), 2003.
- J.H. Balbi, J.L. Rossi, T. Marcelli, P.A. Santoni, A 3D physical real-time model of surface fires across fuel beds, *Combustion Science and Technology*, 179 (12), pp. 2511-2537, 2007.

- J.H. Balbi, F. Morandini, X. Silvani, J.B. Filippi, F. Rinieri, A physical model for wildland fires, *Combustion and Flame*, 156, pp. 2217-2230, 2009.
- J.H. Balbi, J.L. Rossi, T. Marcelli, F.J. Chatelon, Physical modeling of surface fire under nonparallel wind and slope conditions, *Combustion Science and Technology*, 182 (7), pp. 922-939, 2010.
- T. Barboni, Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité de fruits et à la détermination de mécanismes (EGE) et de risques d'incendie, Thèse de Doctorat, Université de Corse, 2006.
- T. Barboni, M. Cannac, E. Leoni, N. Chiamonti, Emission of biogenic volatile organic compounds involved in eruptive fire, implications for the safety of firefighters, *International Journal of Wildland Fire*, 20, pp. 152-161, 2011.
- T. Barboni, F. Morandini, L. Rossi, T. Molinier, P.A. Santoni, Relationship between flame length and fireline intensity obtained by calorimetry at laboratory scale, *Combustion Science and Technology*, 184(2), pp. 186-204, 2012.
- J.K. Bechtold, C. Cui, M. Matalon, The role of radiative losses in self-extinguishing and self-wrinkling flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, pp. 177-184, 2005.
- M. Beighley, J. Bishop, Fire behavior in high elevation timber, *Fire Management Notes*, 51(2), pp. 23-28, 1990.
- J.A. Bernstein, N. Alexis, H. Bacchus, I.L. Bernstein, P. Fritz, E. Horner, N. Li, S. Mason, A. Nel, J. Oullette, K. Reijula, T. Reponen, J. Seltzer, A. Smith, S.M. Tarlo, The health effects of non-industrial indoor air pollution, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 121, pp. 585-591, 2008.
- C. Billionnet, E. Gay, S. Kirchner, B. Leynaert, I. Annesi-Maesano, Quantitative assessments of indoor air pollution and respiratory health in a population-based sample of French dwellings, *Environmental Research*, 111, pp. 425-434, 2011.

- G.L. Borman, K.W. Ragland, Combustion Engineering, McGraw-Hill International Editions (ed.), 1998.
- K.J. Bosschaart, L.P.H. de Goey, Detailed analysis of the heat flux method for measuring burning velocities, Combustion and Flame, 132, pp. 170-180, 2003.
- J.P. Botha, D.B. Spalding, The laminar flame speed of propane/air mixtures with heat extraction from the flame, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 225, pp. 71-96, 1954.
- N. Bouvet, Experimental and numerical studies of the fundamental flame speeds of methane/air and syngas (H₂/CO)/air mixtures, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2009.
- N. Bouvet, C. Chauveau, I. Gökalp, S.Y. Lee, R.J. Santoro, Characterization of syngas laminar flames using the Bunsen burner configuration, International Journal of Hydrogen Energy, 36, pp. 992-1005, 2011.
- D. Bradley, P. Gaskell, X. Gu X, Burning velocities, Markstein lengths and flamequenching for spherical methane-air flames: a computational study, Combustion and Flame, 104, pp. 176-198, 1996.
- D. Bradley, R.A. Hicks, M. Lawes, C.G.W. Sheppard, R. Woolley, The measurement of laminar burning velocities and Markstein numbers for iso-octane-air and iso-octane-n-heptane-air mixtures at elevated temperatures and pressures in an explosion bomb, Combustion and Flame, 115, pp. 126-144, 1998.
- A.S. Bradley, Organic geochemical biosignatures in alkaline hydrothermal ecosystems, Thèse de Doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 2008.
- T.J. Bruno, M.L. Huber, A. Laesecke, E.W. Lemmon, R.A. Perkins, Thermochemical and thermophysical properties of JP- 10, NISTIR 6640, National Institute of Standards and Technology, 2006.
- W. Bush, F. Fendell, Asymptotic analysis of laminar flame propagation for general Lewis numbers, Combustion Science and Technology, 1, pp. 421-428, 1970.

- B.W. Butler, R.A. Bartlette, L.S. Bradshaw, J.D. Cohen, P.L. Andrews, T. Putnam, R.J. Mangan, Fire behavior associated with the 1994 South Canyon Fire on Storm King Mountain, U.S. Department of Agriculture, Research Paper RMRS-RP-9, Colorado, Etats-Unis, 1998.
- G.M. Byram, Atmospheric conditions related to blowup fires, U.S. Forest Service, Southeastern Forest Experiment Station, Asheville, Etats-Unis, Station Paper 35, 1954.
- G.M. Byram, Combustion of forest fuels, Chapitre de Forest Fire: Control and Use, K.P. Davis (ed.), McGraw-Hill, 1959.
- D. Cancellieri, V. Leroy-Cancellieri, E. Leoni, A. Simeoni, A.Y. Kuzin, A.I. Filkov, G. Rein, Kinetic investigation on the smouldering combustion of boreal peat, Fuel, 93, pp. 479-485, 2012.
- G. Carbonell, J.P. Monet, J.J. Bozabalina, G. Dusserre, L. Jorda, Embrassement généralisé éclair lors de feux de forêt, Face au Risque, 410, 2005.
- F.X. Castro, A. Tudela, M.T. Sebastia, Modeling moisture content in shrubs to predict fire risk in Catalonia (Spain), Agricultural and Forest Meteorology, 116, pp. 49-59, 2003.
- L. Catoire, V. Naudet, Estimation of temperature-dependent lower flammability limit of pure organic compounds in air at atmospheric pressure, Process Safety Progress, 24, pp. 130-137, 2005.
- F.J. Chatelon, J.H. Balbi, B. Moretti, T. Marcelli, J.L. Rossi, Fast and slow regimes of fire propagation, Proceedings of the 6th International Conference on Forest Fire Research, Coimbra, Portugal, Paper 122, 2010.
- F.J. Chatelon, J.H. Balbi, J.L. Rossi, J.B. Filippi, T. Marcelli, C. Rossa, D.X. Viegas, The importance of fire front width in the anticipation of eruptive fires, Proceedings of the 7th Mediterranean Combustion Symposium, Sardaigne, Italie, 2011.

- Z. Chen, Y. Ju, Theoretical analysis of the evolution from ignition kernel to flame ball and planar flame, *Combustion Theory and Modelling*, 11, pp. 427-453, 2007.
- Z. Chen, M.P. Burke, Y. Ju, Effects of Lewis number and ignition energy on the determination of laminar flame speed using propagating spherical flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, 32, pp. 1253-1260, 2009.
- Z. Chen, On the extraction of laminar flame speed and Markstein length from outwardly propagating spherical flames, *Combustion and Flame*, 158, pp. 291-300, 2011.
- K. Chetehouna, Contribution à la métrologie des feux de végétation, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002.
- K. Chetehouna, T. Barboni, I. Zarguili, E. Leoni, A. Simeoni, A.C. Fernandez-Pello, Investigation on the emission of Volatile Organic Compounds from heated vegetation and their potential to cause an eruptive forest fire, *Combustion Science and Technology*, 181(10), pp. 1273- 1288, 2009.
- K. Chetehouna, L. Courty, L. Lemée, J.P. Garo, P. Gillard, Experimental determination of volatile organic compounds emitted by *Thymus vulgaris*, *Proceedings of the 3rd International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Forest Fires*, New Forest, Royaume Uni, 2012.
- E. Chuvieco, D. Riaño, I. Aguado, D. Cocero, Estimation of fuel moisture content from multitemporal analysis of Landsat Thematic Mapper reflectance data : application in fire danger assessment, *International Journal of Remote Sensing*, 23(11), pp. 2145-2162.
- P. Clavin, Dynamic behavior of premixed flame front in laminar and turbulent flows, *Progress in Energy and Combustion Science*, 11, pp. 1-59, 1985.
- E. Constantin, *Spectrométrie de masse, principes et applications*, Tec&Doc (ed.), 1996.
- M.A. Contreras, R.A. Parsons, W. Chung, Modeling tree-level fuel connectivity to evaluate the effectiveness of thinning treatments for reducing crown fire potential, *Forest Ecology and Management*, 264, pp. 134-149, 2012.

- C.M. Countryman, M.A. Fosberg, R.C. Rothermel, M.J. Schroeder, Fire weather and fire behaviour in the 1966 loop fire, *Fire Technology*, 4(2), pp. 126-141, 1968.
- L. Courty, K. Chetehouna, J.P. Garo and D.X. Viegas, A volatile organic compounds flammability approach for accelerating forest fires, *Modelling, Monitoring and Management of Forest Fires II*, Perona&Brebba (ed.), WIT Transactions on Ecology and the Environment, 137, 2010a.
- L. Courty, K. Chetehouna, J. Goulier, L. Catoire, J.P. Garo, N. Chaumeix, On the emission, flammability and thermodynamic properties of volatile organic compounds involved in accelerating forest fires, 6th International Conference on Forest Fire Research, Coimbra, Portugal, 2010b.
- L. Courty, K. Chetehouna, F. Halter, F. Foucher, J.P. Garo, C. Mounaïm-Rousselle, On the laminar burning speeds and Markstein lengths of α -pinene/air premixed flames involved in accelerating forest fires, 5th European Combustion Meeting, Cardiff, Grande Bretagne, 2011a.
- L. Courty, K. Chetehouna, F. Halter, V. Bertin, J.P. Garo, C. Mounaïm-Rousselle, On the emission and combustion characteristics of limonene involved in accelerating forest fires, 7th Mediterranean Combustion Symposium, Sardaigne, Italie, 2011b.
- L. Courty, K. Chetehouna, F. Halter, F. Foucher, J.P. Garo, C. Mounaïm-Rousselle, Experimental determination of emission and laminar burning speeds of α -pinene, *Combustion and Flame*, 159, pp. 1385-1392, 2012a.
- L. Courty, K. Chetehouna, L. Lemée, C. Mounaïm-Rousselle, F. Halter, J.P. Garo, Pinus pinea emissions and combustion characteristics of limonene potentially involved in accelerating forest fires, *International Journal of Thermal Sciences*, 57, pp. 92-97, 2012b.
- L. Courty, K. Chetehouna, F. Halter, F. Foucher, J.P. Garo, C. Mounaïm-Rousselle, Flame speeds of α -pinene/air and limonene/air mixtures involved in accelerating forest fires, *Combustion Science and Technology*, 184, pp. 1397-1411, 2012c.

- C.A. Daly, J.M. Simmie, J. Würmel, N. Djebaïli, C. Paillard, Burning velocities of dimethyl ether and air, *Combustion and Flame*, 125, pp. 1329-1340, 2001.
- M. De Luis, J. Raventos, J.C. Gonzalez-Hidalgo, Factors controlling seedling germination after fire in Mediterranean gorse shrublands, Implication for fire prescription, *Journal of Environmental Management*, 76, pp. 159-166, 2005.
- L.F. DeBano, D.G. Neary, P.F. Folliot, Fire effects on ecosystems, John Wiley and Sons (ed.), 1998.
- J.P. Dedieu, Points fixes, zéros et la méthode de Newton, Springer (ed.), 2006.
- B. Deshaies, G. Joulin, On the initiation of a spherical flame kernel, *Combustion Science and Technology*, 37, pp. 99-116, 1984.
- J. Dold, R. Weber, R. Gill, R. McRae, N. Cooper, Unusual phenomena in an extreme Bushfire, 5th Asia-Pacific Conference on Combustion, Adelaide, Australie, 2005.
- J. Dold, A. Simeoni, A. Zinoviev, R. Weber, The Palasca fire, September 2000: Eruption or Flashover?, Recent forest fire accidents in Europe, Viegas (ed.), 2009.
- J. Dold, A. Zinoviev, Fire eruption through intensity and spread rate interaction mediated by flow attachment, *Combustion Theory and Modeling*, 13, pp. 763-793, 2009.
- L. Donoghue, G. Jackson, R. Angel, G. Beebe, K. Bishop, K. Close, R. Moore, E. Newman, M. Schmidt, C. Whitlock, Cramer fire fatalities, Accident investigation factual report, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, North Fork Ranger District, Slamon-Challis National Forest, Region 4, Salmon, Etats-Unis, 2003.
- D.D. Drysdale, A.J.R. Macmillan, D. Shilitto, The King's Cross fire: experimental verification of the 'Trench effect', *Fire Safety Journal*, 18(1), pp. 75-82, 1992.

- D.D. Drysdale, An introduction to fire dynamics, John Wiley & Sons (ed.), 1998.
- J.L. Dupuy, Mieux comprendre et prédire la propagation des feux de forêts : expérimentation, test et proposition de modèles, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 1997.
- I.V. Dyakov, A.A. Konnov, J. De Ruyck, K.J. Bosschaart, E.C.M. Brock, L.P.H. De Goey, Measurement of adiabatic burning velocity in methaneoxygen-Nitrogen mixtures, *Combustion Science and Technology*, 172, pp. 81-96, 2001.
- M. Frankel, G. Sivashinsky, On quenching of curved flames, *Combustion Science and Technology*, 40, pp. 257-268, 1984.
- J. Furnish, A. Chockie, L. Anderson, K. Connaughton, D. Dash, J. Duran, B. Graham, G. Jackson, T. Kern, R. Lasko, J. Prange, J. Pincha-Tulley, C. Withlock, Thirtymile Fire Investigation, Factual Report and Management Evaluation Report, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, 2001.
- F. Gharagheizi, Quantitative structure-property relationship for prediction of the lower flammability limit of pure compounds, *Energy and Fuels*, 22, pp. 3037-3039, 2008.
- F. Gharagheizi, Prediction of upper flammability limit percent of pure compounds from their molecular structures, *Journal of Hazardous Materials*, 167, pp. 507-510, 2009.
- D.W. Goens, P.L. Andrews, Weather and fire behaviour factors related to the 1990 Dude fire near Payson, Second Symposium on Fire and Forest Meteorology, pp. 153-158, Phoenix, Etats-Unis, 1998.
- D.E. Goldberg, Genetic algorithms in search, *Optimization & Machine Learning*, Addison-Wesley Longman Publishing (ed.), 1989.
- K. Granström, Emission of monoterpenes and VOCs during drying of sawdust in a spouted bed, *Forest Products Journal*, 53, pp. 48-56, 2003.

- J.H. Gross, Mass spectrometry, a textbook, Springer (ed.), 2004.
- X. Gu, Q. Li, Z. Huang, N. Zhang, Measurement of laminar flame speeds and flame stability analysis of tert-butanol–air mixtures at elevated pressures, *Energy Conversion and Management*, 52, pp. 3137-3146, 2011.
- F. Halter, Tahtouh, C. Mounaïm-Rousselle, Nonlinear effects of stretch on the flame front propagation, *Combustion and Flame*, 157, pp. 1825-1832, 2010.
- C.H. Hassiotis, E.I. Dina, The influence of aromatic plants on microbial biomass and respiration in a natural ecosystem, *Israel Journal of Ecology and Evolution*, 56(2), pp. 181-196, 2010.
- L. He, Critical conditions for spherical flame initiation in mixtures with high Lewis numbers, *Combustion Theory and Modelling*, 4, pp. 159-172, 2000.
- Y. He, Z. Wang, L. Yang, R. Whiddon, Z. Li, J. Zhou, K. Cen, Investigation of laminar flame speeds of typical syngas using laser based Bunsen method and kinetic simulation, *Fuel*, 95, pp. 206-213, 2012.
- M.S. High, R.P. Danner, Prediction of upper flammability limit by a group contribution method, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26, pp. 1395-1399, 1987.
- K. Himoto, T. Tanaka, Transport of disk-shaped firebrands in a turbulent boundary layer, *Proceedings of the 8th International Symposium on Fire Safety Science*, Pékin, Chine, pp. 433-444, 2005.
- S. Honnet, K. Seshadri, U. Niemann, N. Peters, A surrogate fuel for kerosene, *Proceedings of the Combustion Institute*, 32, pp. 485-492, 2009.
- Y. Huang, C.J. Sung, J.A. Eng, Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures, *Combustion and Flame*, 139, pp. 239-251, 2004.

- T. Jabbour, Classification de l'inflammabilité des fluides frigorigènes basée sur la vitesse fondamentale de flamme, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.
- G. Joulin, P. Clavin, Linear stability analysis of non-adiabatic flames: diffusional-thermal model, *Combustion and Flame*, 35, pp. 139-153, 1979.
- J. Kaloustian, H. Portugal, A.M. Pauli, J. Pastor, Chemical, chromatographic and thermal analysis of rosemary (*Rosmarinus officinalis*), *Journal of Applied Polymer Science*, 83(4), pp. 747-756, 2002.
- J. Kaloustian, T.F. El-Moselhy, H. Portugal, Chemical and thermal analysis of the biopolymers in thyme (*Thymus vulgaris*), *Thermochimica Acta*, 401, pp. 77-86, 2003.
- R.J. Kee, F.M. Rupley, E. Meeks, J.A. Miller, CHEMKIN-III. A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical and Plasma Kinetics, Sandia report SAND 96-8216, Sandia International Laboratories, 1996.
- A.P. Kelley, C.K. Law, Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames, *Combustion and Flame*, 156, pp. 1844-1851, 2009.
- A.P. Kelley, W. Liu, Y.X. Xin, A.J. Smallbone, C.K. Law, Laminar flame speeds, nonpremixed stagnation ignition, and reduced mechanisms in the oxidation of iso-octane, *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1), pp. 501-508, 2011.
- K. Kumar, C.J. Sung, Laminar flame speeds and extinction limits of preheated n-decane/O₂/N₂ and n-dodecane/O₂/N₂ mixtures, *Combustion and Flame*, 151, pp. 209-224, 2007.
- K.K. Kuo, *Principles of Combustion*, John Wiley & Sons (ed.), 2005.
- J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright, Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions, *SIAM Journal of Optimization*, 9, pp. 112-147, 1998.

- C. Lampin-Cabaret, M. Jappiot, N. Alibert, R. Manlay, R. Guillande, Une échelle d'intensité pour le phénomène incendie de forêts, Journée pour la Prévention des Risques Naturels, Systèmes d'Information et Risques Naturels, Orléans, France, 2003.
- J. Laothawornkitkul, J.E. Taylor, N.D. Paul, C.N Hewitt, Biogenic volatile organic compounds in the Earth system, *New Phytologist*, 183, pp. 27-51, 2009.
- J. Lassus, Risque d'inflammation de gaz imbrûlés au cours d'un incendie en milieu confiné-ventilé, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2009.
- B.K. Lavine, N. Mirjankar, R. Lebouf, A. Rossner, Prediction of mold contamination from microbial volatile organic compound profiles using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Microchemical Journal*, 103, pp. 119-124, 2012.
- C.K. Law, G. Jomaas, J.K. Bechtold, Cellular instabilities of expanding hydrogen/propane spherical flames at elevated pressures: theory and experiment, *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, pp. 159-67, 2005.
- H. Le Chatelier, O. Boudouard, Sur les limites d'inflammabilité de l'oxyde de carbone, *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 126, pp. 1344-1349, 1898.
- S.Y. Liao, D.M. Jiang, Z.H. Huang and K. Zeng, Characterization of laminar premixed methanol-air flames, *Fuel*, 85, pp. 1346-1353, 2006.
- S.Y. Liao, D.M. Jiang, Z.H. Huang, K. Zeng, Q. Cheng, Determination of the laminar burning velocities for mixtures of ethanol and air at elevated temperatures, *Applied Thermal Engineering*, 27, pp. 374-380, 2007.
- J. Llusia, J. Peñuelas, *Pinus halepensis* and *Quercus ilex* terpene emission as affected by temperature and humidity, *Biologia Plantarum*, 42, pp. 317-320, 1999.

- R. Lou, S.B. Wu, G.J. Lv, Effect of conditions on fast pyrolysis of bamboo lignin, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, pp. 191-196, 2010.
- F. Macchioni, P. L. Cioni, G. Flamini, I. Morelli, S. Maccioni, M. Ansaldi, Chemical composition of essential oils from needles, branches and cones of *Pinus pinea*, *P. halepensis*, *P. pinaster* and *P. nigra* from central Italy, *Flavour and Fragrance Journal*, 18, pp. 139-143, 2003.
- S.D. Maleknia, T.M. Vail, R.B. Cody, D.O. Sparkman, T.L. Bell, M.A. Adams, Temperature-dependent release of volatile organic compounds of eucalypts by direct analysis in real time (DART) mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, pp. 2241-2246, 2009.
- S.L. Manzello, S.H. Park, S. Suzuki, J.R. Shields, Y. Hayashi, Experimental investigation of structure vulnerabilities to firebrand showers, *Fire Safety Journal*, 46, pp. 568-578, 2011.
- G.H. Markstein, J. De Ris, Upward fire spread over textiles, *Proceedings of the 14th International Symposium on Combustion*, pp. 1085-1097, 1972.
- S.P. Marshall, S. Taylor, C.R. Stone, T.J. Davies, R.F. Cracknell, Laminar burning velocity measurements of liquid fuels at elevated pressures and temperatures with combustion residuals, *Combustion and Flame*, 158, pp. 1920-1932, 2011.
- C.V. Mashuga, D.A. Crowl, Derivation of Le Chatelier's mixing rule for flammable limits, *Process Safety Progress*, 19, pp. 112-117, 2000.
- W. Mell, A. Maranghides, R. McDermott, S.L. Manzello, Numerical simulation and experiments of burning douglas fir trees, *Combustion and Flame*, 156, pp. 2023-2041, 2009.
- J.M.C. Mendes-Lopes, J.M.P. Ventura, Flame characteristics in fires propagating in beds of *Pinus halepensis* needles, *Forest Ecology and Management*, 234(1), pp. 116, 2006.

- M. Metghalchi, J.C. Keck, Burning velocities of mixtures of air with methanol, isooctane, and indolene at high pressure and temperature, *Combustion and Flame*, 48, pp. 191-210, 1982.
- J.P. Monet, G. Dusserre, L. Verneuil, L. Jorda, Unconfined Generalized Flashover: a story of a “rare disease” of safety in forest fire fighting, 11th International Wildland Fire Safety Summit, Missoula, Montana, Etats-Unis, 2011.
- H. Murat Altay, R.L. Speth, D.E. Hudgins, A.F. Ghoniem, Flame–vortex interaction driven combustion dynamics in a backward-facing step combustor, *Combustion and Flame*, 156, pp. 1111-1125, 2009.
- R.M. Jr. Nelson, C.A. Adkins, Flame characteristics of wind-driven surfaces fires, *Canadian Journal of Forest Research*, 16, pp. 1293-1300, 1986.
- R.M. Nelson, An effective wind speed for models of fire spread, *International Journal of Wildland Fire*, 11, pp.153-161, 2002.
- M. Newman, Toward a common language for aerial delivery mechanics, *Fire Management Notes*, 35, pp. 18-19, 1974.
- A. Nezhadali, M. Akbarpour, B.Z. Shirvan, M. Mousavi, Comparison of volatile organic compounds of *Thymus vulgaris* using hydrodistillation and headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, pp. 40-43, 2010.
- P.T. Ngo, C. Rumpel, M.F. Dignac, D. Billou, T.T. Duc, P. Jouquet, Transformation of buffalo manure by composting or vermicomposting to rehabilitate degraded tropical soils, *Ecological Engineering*, 37, pp. 269-276, 2011.
- L. Nuñez-Regueira, J.A. Rodriguez-Anon, J. Proupin, B. Mourino, R. Artiaga-Diaz, Energetic study of residual forest biomass using calorimetry and thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, pp. 457-464, 2005.

- R. Olivier, Emissions de composés organiques volatils (COV) par quatre espèces végétales méditerranéennes ligneuses, Thèse de Doctorat, Université de Provence, 2010.
- E. Ormeño, A. Bousquet-Mélou, J.P. Mévy, S. Greff, C. Robles, G. Bonin, C. Fernandez, Effect of intraspecific competition and substrate type on terpene emissions from some Mediterranean plant species, *Journal of Chemical Ecology*, 33, pp. 277-286, 2007a.
- E. Ormeño, C. Fernandez, A. Bousquet-Mélou, S. Greff, E. Morin, C. Robles, B. Vila, G. Bonin, Monoterpene and sesquiterpene emissions of three Mediterranean species through calcareous and siliceous soils in natural conditions, *Atmospheric Environment*, 41, pp. 629-639, 2007b.
- E. Ormeño, B. Céspedes, I.A. Sanchez, A. Velasco-Garcia, J.M. Moreno, C. Fernandez, V. Baldy, The relationship between terpenes and flammability of leaf litter, *Forest Ecology and Management*, 257, pp. 471-482, 2009.
- S.M. Owen, C. Boissard, C.N. Hewitt, Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species: VOC speciation and extrapolation to habitat scale, *Atmospheric Environment*, 35, pp. 5393-5409, 2001.
- R. Parra, S. Gasso, J.M. Baldasano, Estimating the biogenic emissions of non-methane volatile organic compounds from the North Western Mediterranean vegetation of Catalonia, Spain, *Science of the Total Environment*, 329, pp. 241-259, 2004.
- F. Parsinejad, C. Arcari, H. Metghalchi, Flame structure and burning speed of JP-10 air mixtures, *Combustion Science and Technology*, 178, pp. 975-1000, 2006.
- R. Parsons, Fuels 3-D: a spatially explicit fractal fuel distribution model, *Proceedings of Fuels Management – How to Measure Success Conference*, Andrews and Butler (eds.), March 2006, Portland, Etats-Unis, 2006.
- E. Pastor, L. Zarate, E. Planas, J. Arnaldos, Mathematical models and calculations systems for the study of wildland fire behaviour, *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, pp. 139-153, 2003.

- H.G. Pearce, R.W. Hamilton, R.I. Millman, Fire behaviour and firefighter safety implications associated with the Bucklands Crossing Fire burnover of 24 March 1998, Forest Research Bulletin 197, Forest and Rural Fire Scientific and Technical Series, Report 4, Nouvelle Zélande, 2004.
- J. Peñuelas, J. Lluisia, Seasonal patterns of non-terpenoid C₆-C₁₀ VOC emission from seven Mediterranean woody species, *Chemosphere*, 45, pp. 237-244, 2001.
- E. Peuch, Wildfire safety: feedback on sudden ignitions causing fatalities, 4th International Wildland Fire Conference, Séville, Espagne, 2007.
- T. Poinot, D. Veynante, Theoretical and numerical combustion, R.T. Edwards (ed.), 2001.
- K. Purushothaman, G. Nagarajan, Experimental investigation on a C.I. engine using orange oil and orange oil with DEE, *Fuel*, 88, pp. 1732-1740, 2009.
- N. Raffalli, C. Picard, F. Giroud, Safety and awareness of people involved in forest fires suppression, Proceedings of the 4th International Conference on Forest Fire Research, Coimbra, Portugal, 2002.
- S. Rambal, Hierarchy and productivity of Mediterranean-type ecosystems, Chapitre de "Terrestrial Global Productivity", J. Roy, B. Saugier, H.A. Mooney (eds.), Academic Press, San Diego, Etats-Unis, pp. 315-344, 2001.
- J.C. Rameau, D. Mansion, G. Dumé, C. Gauberville, Flore forestière française tome 3 : région méditerranéenne, Institut pour le développement forestier (ed.), France, 2009.
- D. Razus, D. Oancea, V. Brinzea, M. Mitu, C. Movileanu, Experimental and computed burning velocities of propane-air mixtures, *Energy Conversion and Management*, 51, pp. 2979-2984, 2010.
- G. Rein, N. Cleaver, C. Ashton, P. Pironi, J.L. Torero, The severity of smouldering peat fires and damage to the forest soil, *Catena*, 74, pp. 304-309, 2008.

- Christine ROBLES, Claude PICARD, Suzanne GARZINO, Frédérique GIROUD, Nathalie KORBOULEWSKY, Nicolas RAFFALI, Gilles BONIN, Inflammabilité et émission de composés organiques volatils par des formations végétales méditerranéennes : implications dans les incendies de forêt, Forêt Méditerranéenne, XXIV, n°4, 2003.
- R.C. Rothermel, A mathematical model for predicting fire spread in wildland fuels, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Research Paper INT-RP-115, 1972.
- R.C. Rothermel, R.A. Wilson, G.A. Morris, S.S. Sackett, Modelling moisture content of fine dead wildland fuels: input to BEHAVE fire prediction system, US Department of Agriculture, Forest Service Intermountain Research Station, Research Paper INT-359, 1986.
- R.C. Rothermel, Mann Gulch fire: a race that couldn't be won, General Technical Report INT-299, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Intermountain Research Station, Ogden, Etats-Unis, 1993.
- K. Rumchev, J. Spickett, M. Bulsara, M. Phillips, S. Stick, Association of domestic exposure to volatile organic compounds with asthma in young children, Thorax, 59, pp. 746-751, 2004.
- J. Sardans, F. Roda, J. Penuelas, Effects of water and a nutrient pulse supply on *Rosmarinus officinalis* growth, nutrient content and flowering in the field, Environmental and Experimental Botany, 53, pp. 1-11, 2005.
- N. Sardoy, J.L. Consalvi, B. Porterie, C. Fernandez-Pello, Modeling transport and combustion of firebrands from burning trees, Combustion and Flame, 150, pp. 151-169, 2007.
- N. Sardoy, Transport et combustion de particules générées par un feu de végétation, Thèse de Doctorat, Université de Provence, 2007.
- M.J. Schroeder, C.C. Buck, Fire weather: a guide for application of meteorological information to forest fire control operations, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Agriculture Handbook 360, NFES 1174, 1970.

- J.H. Scott, E.D. Reinhardt, Assessing crown fire potential by linking models of surface and crown fire behavior, USDA Forest Service, Research Paper RMRS-RP-29, Rocky Mountain Research Station, p. 59, 2001.
- R. Seiser, U. Niemann, K. Seshadri, Experimental study of combustion of n-decane and JP-10 in nonpremixed flows, Proceedings of the Combustion Institute, 33, pp. 1045-1052, 2011.
- O. Séro-Guillaume, S. Ramezani, J. Margerit, D. Calogine, On large scale forest fires propagation models, International Journal of Thermal Sciences, 47, pp. 680-694, 2008.
- V. Simon, L. Luchetta, L. Torres, Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem, Atmospheric Environment, 35 Supplement 1, pp. S115-S126, 2001.
- D. Singh, T. Nishiie, L. Qiao, Laminar burning speeds and Markstein length of n-decane/air, jet-A/air and S-8/air flames, 48th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, Etats-Unis, 2010.
- D. Singh, T. Nishiie, L. Qiao, Experimental and kinetic modeling study of the combustion of n-decane, jet-A, and S-8 in laminar premixed flames, Combustion Science and Technology, 183, pp. 1002-1026, 2011.
- M. Staudt, N. Bertin, U. Hansen, G. Seufert, L P. Ciccioli, T P. Foster, B. Frenzel, J.L. Fugit, Seasonal and diurnal patterns of monoterpene emissions from pinus pinea (L.) under field conditions, Atmospheric Environment, 31, pp. 145-156, 1997.
- M. Staudt, N. Bertin, B. Frenzel, G. Seufert, Seasonal variation in amount and composition of monoterpenes emitted by young Pinus pinea trees– implications for emission modeling, Journal of Atmospheric Chemistry, 35, pp. 77-99, 2000.
- J.T. Steiner, Blowup fires - The Byram wind profile, New Zealand Meteorological Service, Wellington, 1976.

- D. Stipanicev, D.X. Viegas, The accident of Kornati (Croatia), In: Viegas (ed) Recent forest fire accidents in Europe, JRC-IES, European Commission, Ispra, Italie, ISBN 978-92-79-14604-6, 2009.
- R.A. Strehlow, J.G. Stuart, An improved soap bubble method of measuring flame velocities, Symposium (International) on Combustion, 4(1), pp. 329-336, 1953.
- T. Suzuki, M. Ishida, Neural network techniques applied to predict flammability limits of organic compounds, Fire Materials, 19, pp. 179-189, 1995.
- T. Tahtouh, F. Halter, E. Samson, C. Mounaïm-Rousselle, Effects of hydrogen addition and nitrogen dilution on the laminar flame characteristics of premixed methane-air flames, International Journal of Hydrogen Energy, 34, pp. 8329-8338, 2009a.
- T. Tahtouh, F. Halter, C. Mounaïm-Rousselle, Measurement of laminar burning speeds and Markstein lengths using a novel methodology, Combustion and Flame, 156, pp. 1735-1743, 2009b.
- C. Tang, J. Zheng, Z. Huang, J. Wang, Study on nitrogen diluted propane-air premixed flames at elevated pressures and temperatures, Energy Conversion and Management, 51, pp. 288-295, 2010.
- C.S. Tarifa, P.P. del Notario, F.G. Moreno, On the flight paths and lifetimes of burning particles of wood, Proceedings of the Combustion Institute, 10(1), pp. 1021-1037, 1965.
- H. Thomas, The size of flames from natural fire, Proceedings of the Combustion Institute, 9, pp. 844-859, 1963.
- V. Tihay, Contribution expérimentale et théorique pour la modélisation de la combustion dans les feux de forêts, Thèse de Doctorat, Université de Corse, 2007.
- N.I. Tracy, D. Chen, D.W. Crunkleton, G.L. Price, Hydrogenated monoterpenes as diesel fuel additives, Fuel, 88, pp. 2238-2240, 2009.

- S.R. Turns, An introduction to combustion: concepts and applications, McGraw-Hill (ed.), 2000.
- UCSD, The San Diego mechanism, version 20051201, JP-10 chemistry version 20021001, URL <http://maeweb.ucsd.edu/combustion/>, 2010.
- D. Vakalis, H. Sarimveis, C. Kiranoudis, A. Alexendridis, G. Bafas, A GIS based operational system for wildland fire crisis management I. Mathematical modeling and simulation, Applied Mathematical Modelling, 28, pp. 389-410, 2004.
- C.E. Van Wagner, Seasonal variation in moisture content of Eastern Canadian tree foliage and the possible effect on crown fires, Forestry Branch Canada, Department Publication 1204, 1967.
- P.S. Veloo, Y.L. Wang, F.N. Egolfopoulos, C.K. Westbrook, A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames, Combustion and Flame, 157, pp. 1989-2004, 2010.
- M. Vidal, W. Wong, W.J. Rogers, M.S. Mannan, Evaluation of lower flammability limits of fuel-air-diluent mixtures using calculated adiabatic flame temperatures, Journal of Hazardous Materials, 130, pp. 21-27, 2006.
- D.X. Viegas, On the existence of a steady-state regime for slope and wind driven fire, International Journal of Wildland Fire, 13, pp.101-117, 2004.
- D.X. Viegas, A mathematical model for forest fires blowup, Combustion Science and Technology, 177, pp. 1-25, 2005.
- D.X. Viegas, Parametric study of an eruptive fire behaviour model, International Journal of Wildland Fire, 15, pp.169-177, 2006.
- D.X. Viegas, D. Caballero, The accident of Guadalajara (Spain), Recent forest fire accidents in Europe, Viegas (ed.), 2009.

- D.X. Viegas, A. Simeoni, Eruptive behaviour of forest fires, *Fire Technology*, 47, pp. 303-320, 2011.
- D. Vokou, D. Chalkos, G. Karamanlidou, M. Yiangou, Activation of soil resepiration and shift of the microbial population balance in soil as a response to *Lavandula stæchas* essential oil, *Journal of Chemical Ecology*, 28(4), pp. 755-768, 2002.
- K.E. Weick, South Canyon revisited: lessons from high reliability organizations, Decision Workshop on Improving Wildland Firefighter Performance Under Stressful, Risky Conditions: Toward Better Decisions on the Fireline and More Resilient Organizations, Montana, Etats-Unis, 1995.
- D.R. Weise, G.S. Biging, Effects of wind velocity and slope on flame properties, *Canadian Journal of Forest Research*, 26, pp. 1849-1858, 1996.
- G. Xanthopoulos, D.X. Viegas, D. Caballero, The fatal fire Entrapment of Artemida (Greece) 2007, Recent forest fire accidents in Europe, Viegas (ed.), 2009.
- N. Yassaa, J. Williams, Analysis of enantiomeric and non-enantiomeric monoterpenes in plant emissions using portable dynamic air sampling/solid-phase microextraction (PDAS-SPME) and chiral gas chromatography/mass spectrometry, *Atmospheric environment*, 39, pp. 4875-4884, 2005.
- C.L. Yaws, Handbook of thermodynamic diagrams, Volume 3: organic compounds C8 to C28, Gulf Publishing Company (ed.), 1996.
- X. You, F.N. Egolfopoulos, H. Wang, Detailed and simplified kinetic models of n-dodecane oxidation: the role of fuel cracking in aliphatic hydrocarbon combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, 32, pp. 403-410, 2009.
- X. Zhang, Z. Huang, Z. Zhang, J. Zheng, W. Yu, D. Jiang, Measurements of laminar burning velocities and flame stability analysis for dissociated methanol-air-diluent mixtures at elevated temperatures and pressures, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp. 4862-4875, 2009.

- F. Zhao, W.J. Rogers, M.S. Mannan, Calculated flame temperature (CFT) modeling of fuel mixture lower flammability limits, *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), pp. 416-423, 2010.
- F.J. Zhao, L.F. Shu, Q.H. Wang, M.Y. Wang, X.R. Tian, Emissions of volatile organic compounds from heated needles and twigs of *Pinus pumila*, *Journal of Forestry Research*, 22(2), pp. 243-248, 2011.
- F.J. Zhao, L.F. Shu, Q.H. Wang, Terpenoid emissions from heated needles of *Pinus sylvestris* and their potential influences on forest fires, *Acta Ecologica Sinica*, 32, pp. 33-37, 2012.
- J.X. Zhou, M. Cordier, C. Mounaïm-Rousselle, F. Foucher, Experimental estimate of the laminar burning velocity of iso-octane in oxygen-enriched and CO₂-diluted air, *Combustion and Flame*, 158, pp. 2375-2383, 2011.

Etude de l'émission et des propriétés de combustion des composés organiques volatils potentiellement impliqués dans les feux de forêts accélérés

Résumé

La plupart des espèces végétales impliquées dans les feux de forêts produisent et émettent des composés organiques volatils (COV). Les modèles physiques de propagation des feux n'intègrent pas jusqu'à présent la combustion de ces composés et l'objectif de cette étude est de fournir des données expérimentales et numériques afin d'améliorer ces modèles pour mieux prévoir et contrôler les incendies. Les émissions de cinq espèces végétales ont été analysées en fonction de la température à l'aide d'un pyrolyseur flash : *Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis*, *Lavandula stæchas*, *Cistus albidus* et *Pinus pinea*. Les vitesses fondamentales de flamme, longueurs de Markstein et épaisseurs de flamme de mélanges avec l'air de trois COV majoritaires (α -pinène, limonène et *p*-cymène) sont déterminées expérimentalement en fonction de la richesse et de la température à l'aide de la technique des flammes à expansion sphérique. Des simulations numériques avec le code PREMIX de la bibliothèque CHEMKIN sont également effectuées pour des molécules proches. Différentes études ont montré que les feux de forêts peuvent se comporter de manière surprenante, la vitesse de propagation et l'énergie libérée augmentant brutalement. Ce phénomène est connu sous le nom de feux de forêts accélérés. Une approche d'explication thermochimique, basée sur l'inflammation d'un prémélange COV/air accumulé au bas d'un canyon, a été proposée. Les données présentées dans ce travail permettent aussi d'étudier la validité de cette hypothèse. Des études expérimentales et théoriques sur le sens de diffusion des COV et leurs limites d'inflammabilité sont également menées afin d'étudier en détail cette hypothèse.

Mots clés : COV, pyrolyse flash, bombe sphérique, vitesse de flamme, longueur de Markstein

Study on the emission and combustion characteristics of volatile organic compounds potentially involved in accelerating forest fires

Abstract

Most of the vegetal species involved in forest fires produce and emit volatile organic compounds (VOCs). Physical forest fire propagation models do not take into account the combustion of these compounds and the objective of this study is to provide experimental and numerical data in order to better foresee and control fires. The emissions of five vegetal species have been analyzed for different temperatures using a flash pyrolysis apparatus: *Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis*, *Lavandula stæchas*, *Cistus albidus* and *Pinus pinea*. Laminar burning speeds, Markstein lengths and flame thicknesses of three major VOCs (α -pinene, limonene and *p*-cymene) are determined using the spherical expanding flame technique. Numerical simulations are also performed with the PREMIX code of the CHEMKIN package for similar molecules. Several studies have shown that forest fires can behave in a surprising way, with a sudden increase of the rate of spread and of the released energy. This phenomenon is called accelerating forest fire. A thermochemical explanation, based on the ignition of a premixed VOCs/air mixture accumulated in a canyon, has been proposed. The different experimental data presented in this work can also be useful to study the validity of this approach. Other experimental and theoretical studies on the diffusion direction of VOCs and on their flammability limits are performed to investigate in detail this approach.

Keywords: VOC, flash pyrolysis, spherical bomb, flame speed, Markstein length