



Influence de la végétation et du relief dans les feux de forêt extrêmes : étude de la dégradation, de l'accumulation et des propriétés de combustion des composés organiques volatils issus des feux de forêt

Bruno Coudour

► To cite this version:

Bruno Coudour. Influence de la végétation et du relief dans les feux de forêt extrêmes : étude de la dégradation, de l'accumulation et des propriétés de combustion des composés organiques volatils issus des feux de forêt . Physique [physics]. Université de Poitiers - Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, 2015. Français. NNT : . tel-01527270v2

HAL Id: tel-01527270

<https://theses.hal.science/tel-01527270v2>

Submitted on 31 May 2017

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

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



THÈSE

Pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique
Secteur de Recherche : Fluides, Thermique, Combustion

Présentée par :
Bruno COUDOUR

**Influence de la végétation et du relief dans les feux de forêt
extrêmes : étude de la dégradation, de l'accumulation et des
propriétés de combustion des composés organiques volatils issus des
feux de forêt**

Directeur de thèse : Jean Pierre GARO
Co-directeur de thèse : Khaled CHETEHOUNA

Soutenue publiquement le 1^{er} décembre 2015

Jean-Marie CASTELAIN	Professeur, Directeur de l'INSA Centre Val de Loire	Président
Jean-François BRILHAC	Professeur, Laboratoire GRE, Mulhouse	Rapporteur
Alexis COPPALLE	Professeur, CORIA, Rouen	Rapporteur
Carlos FERNANDEZ-PELLO	Professeur, University of California at Berkeley	Examineur
Laurent LEMÉE	Ingénieur de Recherche HDR, IC2MP, Poitiers	Examineur
Christophe LANDRIEU	Lieutenant-Colonel, SDIS 66, Perpignan	Examineur
Khaled CHETEHOUNA	Maître de Conférences HDR, PRISME, Bourges	Examineur
Jean Pierre GARO	Professeur, Institut P', Poitiers	Examineur

Remerciements

Je profite de cette occasion pour remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées pendant mes trois années de thèse et qui ont participé de façon directe ou indirecte à l'avancée de mes travaux.

Je remercie tous les membres du Jury pour avoir fait le déplacement afin de juger mes travaux de thèse et présider ma soutenance. Ils ont pu apporter leurs expériences respectives dans des domaines aussi variés que nécessaires dans le domaine complexe des feux de forêt. Merci à MM. Coppalle et Fernandez-Pello pour leur expertise dans le domaine de la combustion. Merci à Carlos pour avoir fait le déplacement de très loin malgré son planning chargé (muchas gracias) et merci à Alexis pour avoir été un rapporteur avisé de mon manuscrit de thèse. Merci à MM. Brilhac et Lemée pour leur expertise dans le domaine de la chimie, une expertise très utile dans les domaines des COV et de la combustion, merci à M. Brilhac pour avoir accepté d'être rapporteur de mon manuscrit de thèse et merci à Laurent pour m'avoir permis de réaliser les manip de pyrolyse flash au sein de l'IC2MP. Merci à M. Landrieau pour avoir fait le déplacement de loin malgré un second rendez-vous sur Toulouse par la suite, c'était important pour moi d'avoir une personne du terrain qui ait été confronté au phénomène étudié, encore merci et bonne continuation dans votre nouvelle caserne. Enfin merci à M. Castelain pour avoir présidé ma soutenance de thèse et avoir apporté son point de vue extérieur au sujet de thèse.

Bien sûr, je remercie particulièrement mes deux directeurs de thèse Jean-Pierre et Khaled. Deux personnes très complémentaires qui m'ont permis de poursuivre ces trois années de thèse avec sérénité ! Merci à Jean-Pierre pour m'avoir permis d'intégrer ce grand labo qu'est l'Institut P' et pour m'avoir suivi tout au long de ma thèse afin de me conseiller autant au niveau de la recherche que des démarches doctorales. Merci à Khaled pour la pertinence de ses idées et de ses questions qui m'ont permis de ne pas rester bloqué mais au contraire d'avancer rapidement en jonglant entre les manip, les traitements de résultats, les conférences et les articles. C'est toujours un plaisir d'échanger avec toi.

Un merci particulier à Léo et Véro qui m'ont permis d'être entouré dès mes débuts de thèse et de partir sur de bonnes bases. Merci Léo pour m'avoir mis à disposition ta biblio, j'ai pu m'immerger efficacement dans le domaine des accélérations de feux de forêt. Un grand merci pour le temps que tu as passé à répondre à mes (trop) nombreuses questions tout au long de ces 3 années malgré ta charge de recherche et d'enseignement. Un grand merci aussi à toi Véro, pour m'avoir intégré dans les locaux du CEAT, des locaux qui ont vécu ! Un plaisir d'écouter tes anecdotes, je pense que tu as de quoi écrire un livre si jamais tu manques d'occupation durant ta retraite ! Trêve de plaisanteries, merci aussi et surtout pour ton point de vue de chimiste qui fait souvent défaut aux combustionnistes ainsi que ta persévérance qui m'a permis de ne pas rester bloqué sur les manip lorsqu'il y avait un souci (et Dieu sait que tout ne roule pas toujours comme sur des roulettes dans l'expérimental). Je te souhaite une bonne retraite.

Un merci ensuite aux nombreuses personnes qui m'ont accueilli dans leur laboratoire et épaulé durant différentes études expérimentales :

- Un merci à Philippe, Steve et Nabil pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire PRISME de Bourges et permis d'effectuer les manipulations laser sur l'étude d'inflammabilité de mélanges de COV. Merci à Steve pour m'avoir présenté la manipulation et m'avoir permis d'être autonome ainsi que pour l'installation d'une nouvelle pompe qui a permis un gain de temps considérable, merci à Philippe pour ses connaissances dans le domaine de l'allumage (entre autres) et merci à Nabil pour ta relecture et pour les échanges que l'on a pu avoir sur l'allumage laser.
- Un merci à Sandrine et Boris pour m'avoir accueilli au laboratoire PRISME d'Orléans et m'avoir permis d'effectuer les manipulations en soufflerie pour étudier le potentiel d'accumulation de gaz dans une vallée. Un grand merci à Boris qui est, pour moi, un chercheur hors-pair maîtrisant autant le côté expérimental que théorique que numérique ! Merci pour ton important investissement dans ce projet. Projet qui n'aurait pas non plus pu aboutir sans Sandrine et Khaled, merci à vous pour avoir impulsé ce projet transversal réalisé entre vos deux axes respectifs ! Merci à Brady pour ta participation à l'étude numérique qui a été menée en parallèle et merci à Ahmed pour avoir pris la suite. Merci aussi à Martin Roessler de Tecplot qui m'a guidé dans le traitement des données expérimentales avec un logiciel que je ne maîtrisais pas à l'origine.
- Un merci à Fabien Halter pour m'avoir accueilli au laboratoire PRISME d'Orléans et m'avoir permis d'effectuer les manipulations sur la bombe sphérique pour déterminer les caractéristiques de combustion de nos mélanges de COV. Merci aussi à Salamah qui m'a présenté la manipulation et m'a permis d'être autonome par la suite.
- Et merci de nouveau à Véro pour son aide, son implication et sa maîtrise des chromatogrammes lors des manipulations du CEAT pour l'étude de la dégradation thermique de différents COV impliqués dans les feux de forêt. Et un grand merci à Pierre pour avoir pris le relais et m'avoir permis d'avancer dans les manipulations, surtout lorsque j'étais pris par l'enseignement. Merci aux personnes de l'atelier du CEAT qui nous ont donné un coup de main de temps en temps, je pense notamment à Dominique, Thomas et Aymeric, mais je remercie plus généralement tout le personnel du CEAT pour sa bonne humeur et les bons moments passés le midi, le vendredi soir ou à d'autres occasions !

Mais la recherche sur les feux de forêt nécessite aussi l'expérience de personnes du terrain ! Ainsi, un grand merci à mon ami Jérémie Juanole pour m'avoir mis en relation avec le Lieutenant Roy, un pompier passionné et très impliqué dans les phénomènes d'accélération de feux de forêt du fait de leur présence dans les Pyrénées-Orientales et pour y avoir été confronté. Merci Laurent pour m'avoir conduit sur le terrain à Opoul, Vingrau et Saint Genis, pour tes témoignages et pour m'avoir mis en relation avec les lieutenants Maurisard et Olive que je remercie aussi beaucoup pour leurs témoignages.

Merci à Nabil, Stan, Julien, Luis, Ausiàs, Neil, POG et bien sûr à mes deux directeurs pour leur relecture.

Et enfin merci à ma famille que j'aime, à mes parents, à ma sœur et à mes deux frères. Je pense en particulier à mon père qui a travaillé pour l'aménagement du territoire dans les Pyrénées-Orientales et notamment dans la lutte incendie, ce qui m'a permis de connaître quelques aspects techniques dont, entre autre, le sylvopastoralisme qu'il faudrait, j'en suis persuadé, réimplanter dans les territoires de montagnes.

Je profite de cette occasion pour remercier tous les pompiers qui œuvrent pour notre sécurité chaque jour, chaque heure.

Lexique

AFF : Accelération de Feux de Forêt (« Accelerating Forest Fire » en anglais.)

Aromatique : molécule contenant un ou plusieurs cycles benzéniques.

BTEX : Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes.

CCF : Camion Citerne Feux de forêt.

CG : Chromatographe à phase Gazeuse (GC en anglais).

CG/SM : Chromatographe à phase Gazeuse raccordé à un spectromètre de masse (GC/MS en anglais).

CODIS : Centre Opérationnel Départemental D'incendie et de Secours.

COSV : Composé Organique Semi-Volatil (SVOC en anglais).

COV : Composé Organique Volatil (VOC en anglais) (Définis section I.3.1).

COVa : Composé Organique Volatil anthropique (provenant de l'activité de l'homme) (AVOC en anglais).

COVb : Composé Organique Volatil biogénique (provenant de l'activité des plantes) BVOC en anglais.

C_p : Capacité thermique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$).

C_x : Molécule à « x » atome(s) de carbone.

Diels-Alder (réaction de Diels-Alder) : création d'une molécule cyclique à partir d'alcènes.

D.W. : Matière sèche (« Dry Weight » en anglais).

EF : Facteur d'Émission (« Emission Factor » en anglais).

EGE : Embrasement Généralisé Éclair.

EMI : Énergie Minimale d'Inflammation (MIE en anglais).

FID : Détecteur à Ionisation de Flamme (« Flame Ionisation Detector » en anglais).

GIFF : Groupe d'Intervention des Feux de Forêt.

ΔH_f : Enthalpie de formation ($kJ.mol^{-1}$).

$\Delta_c H$: Enthalpie de combustion ($kJ.mol^{-1}$).

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique.

IFM : Indice Forêt Météo (FWI en anglais, « Forest fire Weather Index »).

Isoprénoïde : Classe regroupant l'isoprène et les terpénoïdes.

L_b : Longueur de Markstein (« Markstein length en anglais »), elle caractérise la stabilité de la flamme.

LII : Limite Inférieure d'Inflammabilité (LFL en anglais, « Lower Flammability Limit »).

LSI : Limite Supérieure d'Inflammabilité (UFL en anglais, « Upper Flammability Limit »).

LWC Index : indice de contenu d'eau d'une feuille (« Leaf Water Content index » en anglais).

MCE : Efficacité de Combustion Modifiée (« Modified Combustion Efficiency » en anglais).

Monoterpènes : Famille de terpènes de formule $C_{10}H_{16}$.

MPE : Énergie de pulse minimal (« Minimum Pulse Energy » en anglais).

OVOC : COV autres de l'anglais « Other VOC »

PCI et PCS : Pouvoir Calorifique Inférieur et Pouvoir Calorifique Supérieur ($MJ.kg^{-1}$).

Pool de stockage : Stockage de COVb non-spécifique à l'intérieur des feuilles

Ppbv et pptv : Partie par billion volumique et partie par trillion volumique.

S_b : Vitesse de flamme non étirée ($m.s^{-1}$).

SDIS : Service Départemental d'Incendie et de Secours.

SM : Spectromètre de Masse

S_u : Vitesse fondamentale de flamme ($m.s^{-1}$).

TAI : Température d'Auto-Inflammation (AIT en anglais).

TCD : Détecteur de Conductivité Thermique, « Thermal Conductivity Detector » en anglais.

Terpènes : Classe de molécule de formule $(C_5H_8)_n$ produits par de nombreuses plantes, composant majeur de la résine ($n > 1$, entier).

Terpénoïdes : Classe large et diverse de terpènes substitués que l'on rencontre dans la nature.

VLTT : Véhicule Léger Tout Terrain.

Table des matières

Introduction générale.....	12
I - Mécanismes de propagation des feux de forêt et rôle des composés organiques volatils .	23
I.1. Introduction	24
I.2. Combustion	26
I.2.1. Introduction	26
I.2.2. Triangle du feu.....	28
I.2.3. Réactions et produits de combustion	33
I.2.4. Énergie libérée par la combustion	35
I.3. Composition des fumées de feux de forêt	38
I.3.1. Les Composés Organiques Volatils (COV).....	38
I.3.2. Dangerosité des imbrûlés.....	40
I.3.3. Composition de la biomasse	42
I.3.4. Identification et quantification des imbrûlés issus de feux de forêt	43
I.4. Convection et dynamique du feu.....	50
I.4.1. Introduction	50
I.4.2. Influence sur le comportement du feu	50
I.4.3. Dispersion des fumées	52
I.5. Rayonnement thermique	55
I.5.1. Introduction	55
I.5.2. Direction du rayonnement thermique	56
I.5.3. Puissance thermique du rayonnement	58
I.5.4. Influence du rayonnement lors d'un feu de forêt	60
I.6. La végétation face aux incendies	62
I.6.1. Les émissions biogéniques	62
I.6.2. Mécanismes de synthèse, stockage et émission.....	63
I.6.3. Facteurs d'influence des émissions et de la diffusion des COV biogéniques	69
I.6.4. Quantifications des émissions naturelles biogéniques (20 à 40°C).....	75
I.6.5. Chauffe et pyrolyse des plantes	76
II - Étude de la dégradation thermique de quatre COV biogéniques méditerranéens et choix du mélange d'étude	- 85 -

II.1. Introduction.....	86
II.2. Étude bibliographique de la dégradation thermique de l' α -pinène.....	88
II.2.1. Introduction	88
II.2.2. Synthèse des travaux de Gajewski <i>et al.</i> (2002).....	89
II.2.3. Synthèse des travaux de Kolicheski <i>et al.</i> (2007)	90
II.2.4. Synthèse des travaux de Stolle et Ondruschka (2008 et 2009)	95
II.3. Choix du matériel expérimental.....	98
II.4. Dégradation thermique de l' α -pinène par pyrolyse flash.....	99
II.4.1. Dispositif expérimental	99
II.4.2. Protocole expérimental.....	101
II.4.3. Résultats et discussions	103
II.5. Dégradation thermique de l' α -pinène, du limonène, de l'eucalyptol et du 3-hexen-1-ol dans un four tubulaire	108
II.5.1. Dispositif expérimental	108
II.5.2. Protocole expérimental.....	114
II.5.3. Dégradation de l' α -pinène.....	115
II.5.4. Dégradation du limonène, de l'eucalyptol et du 3-hexen-1-ol.....	123
II.6. Choix du mélange d'étude	131
III - Détermination expérimentale des propriétés de combustion de mélanges α-pinène/benzène.....	135
III.1. Détermination expérimentale de l'énergie minimale d'inflammation des mélanges α -pinène/benzène	136
III.1.1. Introduction.....	136
III.1.2. Choix de la technique expérimentale	140
III.1.3. Dispositif d'allumage par claquage laser non-résonant.....	145
III.1.4. Choix des paramètres d'étude.....	148
III.1.5. Protocole expérimental	150
III.1.6. Probabilité d'allumage	151
III.1.7. Énergie Minimale d'Inflammation (EMI)	153
III.1.8. Conclusion et perspectives.....	157
III.2. Détermination expérimentale des caractéristiques de flamme des mélanges α -pinène/benzène	159

III.2.1. Introduction.....	159
III.2.2 Choix de la technique expérimentale.....	160
III.2.3 Partie Expérimentale.....	163
IV - Étude de l'influence de la topographie sur l'accumulation gazeuse en forêt.....	176
IV.1. Introduction	177
IV.2. Choix du modèle expérimental.....	180
IV.3. Description du dispositif expérimental.....	182
IV.3.1. La soufflerie.....	182
IV.3.2. Modélisation de la forêt	183
IV.3.3. Dispositif d'émission	185
IV.4. Étude stationnaire des écoulements et de l'accumulation de gaz dans une vallée	187
IV.4.1. Mesures de vitesses.....	188
IV.4.2 Mesures de concentrations.....	197
IV.5. Conclusions et extrapolation à une forêt de taille réelle	207
IV.5.1. Conclusions des expérimentations.....	207
IV.5.2. Extrapolation à une forêt de taille réelle.....	208
IV.5.3. Extrapolation à un feu de forêt en saison estivale	209
IV.6. Conclusion et perspective.....	213
Conclusion générale et perspectives	214
Annexes	220
Annexe I : Témoignages de quatre phénomènes thermiques (AFF) qui ont eu lieu dans les Pyrénées-Orientales (66).....	221
Annexe II : Tableaux des limites inférieures et supérieures d'inflammabilité de COVb et de températures d'auto-inflammation de quelques COV principaux des feux de forêt.....	230
Annexe III : Schéma représentant les mécanismes pouvant mener à un AFF	232
Annexe IV : Tableaux des produits de décomposition du β -pinène (Kolicheski <i>et al.</i> 2007)	233
Annexe V : Tableau répertoriant la durée de propagation de différents feux de forêt avant leur accélération.....	234
Annexe VI : Questionnaire de retour d'expérience sur les phénomènes thermiques (AFF) mis au point par le lieutenant Laurent Roya (SDIS 66).....	236
Annexe VII : Publications et communications scientifiques	237
Bibliographie.....	239

« J'ai eu affaire au feu [...] ; c'était dans un fond de vallée, un endroit où l'on mettait les chevaux et il y a eu un feu. Quelques hectares ont brûlé [...]. Il y avait tout le fond de la vallée qui brûlait. Quand les pompiers sont arrivés, on leur a indiqué où se trouvait le bassin spécial pour eux. Ils n'étaient pas au courant, nous on connaissait parce qu'on allait s'y baigner. Oui, ça fait drôle. »

Atlas des garrigues, regards croisés. Le collectif des Garrigues. Éditions écologistes de l'Euzière.

« Si l'on admet que sous le vent, à une certaine distance du front de feu, la végétation atteint son point de combustion, alors que s'accumulent les essences volatiles, il peut être plausible que le pelage roussi, avec des points d'ignition, transmette effectivement le feu qui semble donc exploser littéralement, loin du foyer principal et en l'absence de toute projection. »

Contribution à l'étude des feux de forêts : L'incendie de juillet 1976 dans les Aspres Pyrénées-Orientales. Broché – 1978 de Jean-Jacques Amigo (Auteur), Louis Trabaud (Auteur)

Introduction générale

Les feux de forêt sont des incendies en milieu ouvert se propageant librement grâce à la combustion de végétaux naturels. Ils sont comptabilisés comme tel à partir du moment où ils menacent une superficie de plus d'un hectare (Ministère de l'écologie 2011). Si certains endroits humides ou désertiques ne sont pas concernés par les feux de forêt, ils ont toujours été une préoccupation pour l'homme sur le pourtour méditerranéen, cette zone à risque pourrait d'ailleurs s'étendre progressivement à d'autres régions avec le réchauffement climatique. Le climat méditerranéen est chaud et sec et de nombreux vents y soufflent, à l'instar de la tramontane et du mistral en France. Cela y rend les incendies rapidement incontrôlables et dommageables pour la population comme pour l'environnement. Si nos connaissances sur les feux de forêt et les outils de lutte ont progressé, cela ne diminue pas pour autant les risques de pertes humaines qui ont, au contraire, tendance à augmenter depuis quelques années dû au mitage (étalement urbain dans les zones non urbanisées, montagnes, forêts, etc.) et au manque d'entretien des zones forestières. Cet entretien se faisait autrefois naturellement grâce au bétail qui paissait majoritairement dans les zones non urbanisées. De plus, la superficie des zones à risque est de plus en plus grande à cause de la déprise agricole observée en France depuis ces trente dernières années, c'est-à-dire l'abandon définitif ou pour une longue période de l'activité de culture ou d'élevage. Cet abandon des surfaces agricoles est particulièrement marqué en Corse, en Languedoc-Roussillon et en Bretagne (Ministère de l'écologie 2011) et conduit à la colonisation de ces surfaces par des friches très sensibles au feu.

En France, à peu près 30 % des origines de départs de feu restent encore indéterminées (Mangiavillano 2008) et 16 % des feux ont une cause certaine selon la base de données du site internet Prométhée. La majorité des feux de forêt dont la cause a été déterminée est d'origine humaine, 90 % selon le Ministère de l'écologie (2011) – cela comprend les feux causés de façon accidentelle et volontaire. Une classification des causes, similaire à celle qui était en vigueur au Portugal, a été adoptée en 1997 en séparant les causes : indéterminées, naturelles, accidentelles, de malveillance et d'imprudence (travaux, loisirs). Dans ce mémoire, nous ne nous intéresserons pas aux causes sinon au comportement des feux de forêt. En France, les statistiques révèlent que moins de 2 % des feux parcourent des surfaces supérieures à 100 ha, par contre ils représentent la majeure partie de la superficie totale brûlée (80 à 90 %, Ministère de l'écologie 2010). Ainsi, dans le Vaucluse, le plus gros incendie représente 22 % de la végétation de 1973 à 2007, 14 % dans les Pyrénées-Orientales et 10 % dans le Var (Mangiavillano 2008). Si les petits feux sont

souvent bénéfiques pour l'écosystème, les grands feux, eux, sont une grave menace à la fois pour l'homme et pour l'environnement. Or, depuis les années 80, ceux-ci se produisent de plus en plus fréquemment (Cayan *et al.* 2006, Mangiavillano 2008). Ils ont lieu principalement sur des sols et végétations secs à l'instar des zones à climat méditerranéen qui regroupent : le bassin méditerranéen (Fig. 1), certaines régions du continent américain (côte Ouest des États-Unis principalement) mais aussi 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).

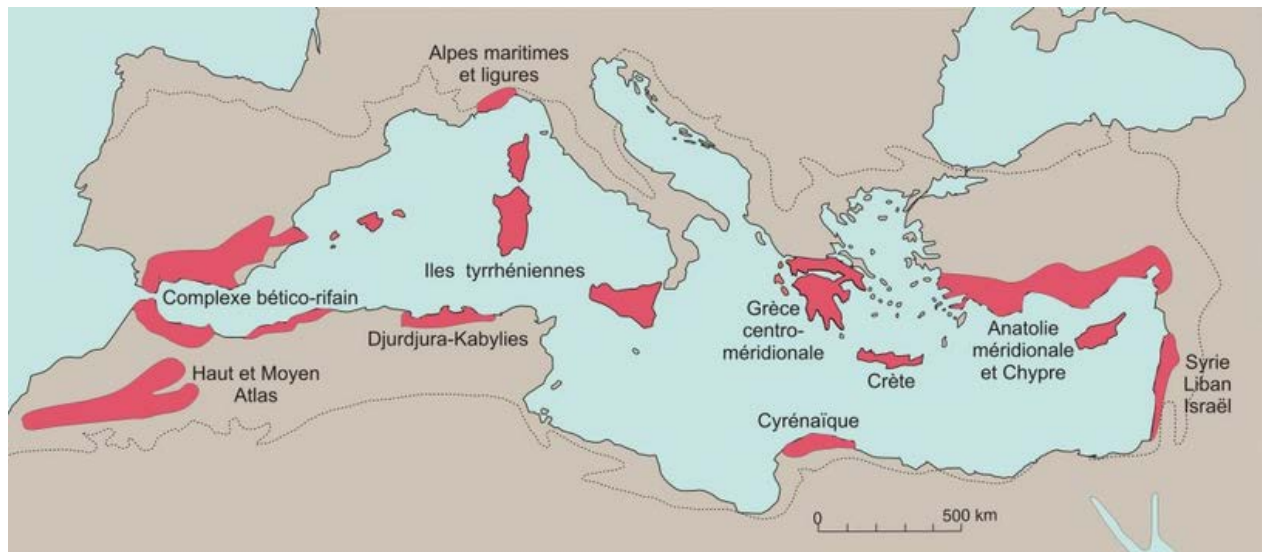


Fig. 1. Limites du bassin méditerranéen avec les points-chauds (hotspots) régionaux de biodiversité végétale de la région méditerranéenne (d'après Médail & Quézel 1997, complété Médail et al. 2012)

Si on se concentre sur le bassin méditerranéen, on y trouve plusieurs types de végétation en fonction de la région dans laquelle on se trouve. Les végétations les plus souvent impliquées dans les feux de forêt méditerranéens sont les pinèdes, les chênaies et le matorral qui regroupe la garrigue et le maquis. Les pinèdes sont des forêts où prédomine le pin (parasol, maritime, etc.) et les chênaies sont des forêts où prédomine le chêne à l'exemple de la suberaie où prédomine le chêne-liège. La garrigue est une formation plutôt ouverte sur sol calcaire et le maquis, une formation végétale fermée et dense sur sol siliceux. Ces différents termes font référence à une végétation basse et dense constituées de ligneux bas, de plantes épineuses, de buissons et de broussailles localisées dans des terres incultes. L'équivalent américain de ce type de végétation

est le chaparral (Californie, Mexique). On peut aussi citer la lande qui est une formation composée de genêts et de bruyères sur sols acides, assez spécifique de l'Ouest de la France (Vendée et Bretagne) et du Massif central. En France, la garrigue occupe environ 400 000 hectares, principalement en Provence et dans le Languedoc.

Les plantes méditerranéennes se sont adaptées au climat en possédant des feuilles charnues (plantes grasses), poilues/laineuses (protection), recouvertes de cire, des feuilles épineuses (pins, etc.). Ce type de feuilles leur permet entre autres de résister à la sécheresse, on parle d'adaptation morpho-anatomique. Il y a ensuite les adaptations phénologiques qui vont par exemple provoquer la perte des feuilles ou la mort de la plante (banque de graines) à l'arrivée de l'été. Certaines espèces favorisent ainsi le développement du feu : pin sylvestre, bruyères, cistes. D'autres sont pyrorésistantes ou pyrophytes, *i.e.* elles sont capables de résister aux incendies : bruyère arborescente, pin d'Alep, châtaignier, chêne-liège. D'autres plantes sont appelées pyrophiles, *i.e.* elles ont besoin de feu pour leur reproduction, c'est le cas des cistes par exemple.

Les statistiques montrent que les trois quarts des communes ayant subi un feu de forêt sont situées dans la moitié de sud de la France (Ministère de l'écologie 2011). Environ 50 000 départs de feux affectent 600 000 hectares de forêts chaque année autour du Bassin Méditerranéen (source Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement). Les feux de forêt sont dus à un ensemble de facteurs climatiques, physiques et humains répartis sur différentes échelles de temps et d'espace (Mangiavillano 2008). Trois types de facteurs naturels favorisent l'apparition et la propagation des feux de forêt : les conditions météorologiques, l'état de la végétation et le relief. Les fortes chaleurs dessèchent les végétaux par évaporation et peuvent favoriser la libération d'essences volatiles à l'origine de la propagation des flammes. Les vents forts accélèrent le dessèchement des sols et des végétaux et entraînent la dispersion des particules incandescentes lors d'un incendie. L'état de la végétation permettra ou non le départ du feu selon l'état de sécheresse et le type d'espèces présentes. Quant au relief, il accélère la propagation du feu et rend difficile l'accès aux équipes de lutte et de secours.

La dangerosité des feux méditerranéens oblige ainsi les collectivités territoriales et les pompiers à mettre les moyens nécessaires dans la prévention et la lutte contre les incendies. La prévention se répartit en plusieurs actions : la sensibilisation, la surveillance, l'aménagement et l'entretien de l'espace forestier et le retour d'expérience. Le but premier est d'éviter tout départ de feu, or, étant

donné que l'homme est le principal responsable, il s'agit d'éduquer le citoyen sur les comportements à risque, *i.e.* faire de la sensibilisation. De nombreuses personnes ne se rendent par exemple pas compte des conséquences graves que peut provoquer le jet d'un mégot de cigarette incandescent par la fenêtre de sa voiture. Des messages d'avertissement et de sensibilisation sont donc affichés sur les bords des routes ou dans la presse écrite pour avertir des comportements à risque. D'un autre côté, les pompiers se chargent d'informer les nouveaux élus des procédures et du cadre légal entourant les feux de forêt. Les services de l'État disposent, de plus, d'outils réglementaires, les Plans de Prévention des Risques d'Incendie de Forêt (PPRIF) permettant de délimiter les zones à risque, de définir des mesures de prévention et de protection pour les constructions existantes et de limiter les nouvelles constructions. Le préfet pourra, le cas échéant, réglementer l'emploi du feu et l'accès aux massifs forestiers.

Une autre partie de la prévention consiste à s'informer sur les zones à risque et à les surveiller. Les services météorologiques sont pour cela d'une grande aide avec la mise en place de l'IFM, l'Indice Forêt Météo (FWI en anglais Forest fire Weather Index) qui permet de connaître les périodes et les zones à risque. Cet indice utilise les paramètres de vent, de température, d'humidité, d'ensoleillement, de relief et d'état de sécheresse du sol et de la végétation pour établir le niveau de risque d'incendie. Il existe aussi plusieurs sous-indices tels que l'ICL (Indice du Combustible Léger) permettant d'évaluer la teneur en eau de la litière et autres combustibles légers et donc de leur inflammabilité et l'IH (Indice d'humidité de l'Humus) qui donnera une idée de l'inflammabilité des arbustes (matières ligneuses de taille moyenne). C'est à partir de ces différents sous-indices qu'est évaluée l'IFM (Fig. 2).

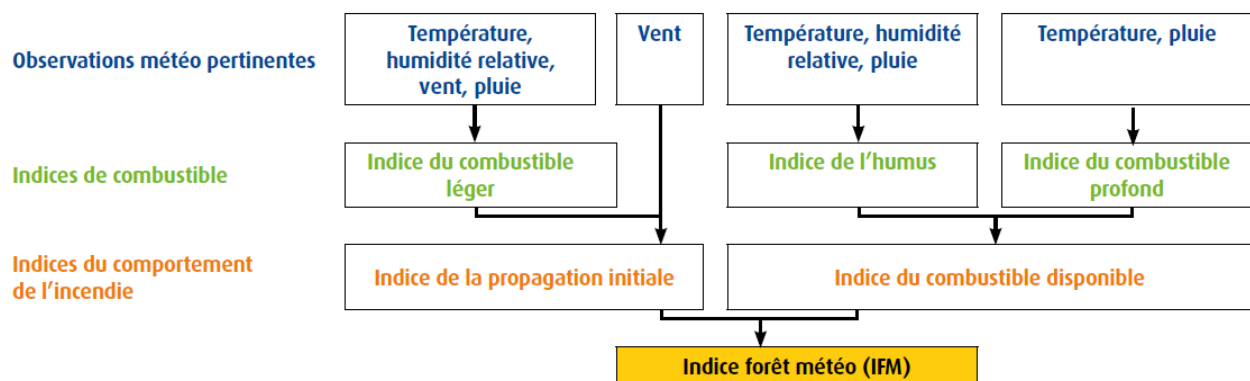


Fig. 2. Les paramètres pris en compte dans l'évaluation de l'IFM (Ministère de l'écologie 2011)

La surveillance des zones évaluées à risque se fait ensuite par différents moyens sur le pourtour méditerranéen : tours de guet (vigies en Provence), patrouilles et avions de surveillance/reconnaissance. Par ailleurs, une partie importante de la prévention consiste à limiter l'ampleur des départs de feu par l'aménagement et l'entretien de l'espace forestier. Éteindre un feu ne nécessite pas de gros moyens humains et techniques s'il est attaqué dans les premières minutes ou si des moyens ont été mis en œuvre pour limiter la propagation du feu. Pour cela, nous avons parlé de l'action bénéfique des troupeaux qui allaient majoritairement paître dans les zones non urbanisées il y a quelques dizaines d'années limitant ainsi la quantité de combustible disponible. De plus, l'été et l'hiver, le bétail traverse de grandes superficies lors de sa transhumance estivale et hivernale (alpage ou estivage selon la région). Ce sont des pratiques qui se perdent peu à peu aujourd'hui avec la généralisation de l'élevage intensif alors que l'on connaît pourtant ses bienfaits. Allier le pâturage des troupeaux et l'entretien des forêts est une technique reconnue et désignée par le terme « sylvopastoralisme ». L'entretien des zones forestières peut cependant se faire manuellement – donc de manière plus coûteuse – par débroussaillage de la part des collectivités mais aussi des particuliers habitant dans les zones à risque. Dans les 32 départements du Sud de la France (départements des régions Aquitaine, Corse, Languedoc-Roussillon, Midi-Pyrénées, Poitou-Charentes, Paca, ainsi qu'en Ardèche et dans la Drôme), le débroussaillage est réglementé. Il est le plus souvent réalisé par broyage mécanique (gyrobroyage) ou par brûlage dirigé, cette dernière méthode consiste à mettre le feu volontairement à un espace forestier de façon contrôlée. Le broyage mécanique va favoriser les espèces capables de rejeter et amoindrir le nombre des espèces se régénérant obligatoirement par semis. S'il est pratiqué trop fréquemment, il mettra en danger la régénération de la forêt. Le brûlage dirigé favorisera également les espèces à rejet mais aussi les espèces pyrophytes dont la germination est stimulée par le passage du feu (Étienne 2001). Les différentes techniques d'entretien des forêts sont regroupées dans ce qui est appelé l'agroforesterie. Par ailleurs, pour ralentir le feu et faciliter l'accès des pompiers aux zones à risque, des bandes coupe-feu/pare-feu et des pistes DFCI (Défense des Forêts Contre les Incendies) ont été créées en France. Empiriquement, il a été décidé aux États-Unis que la largeur d'un pare-feu doit être égale à au moins 1,5 fois la hauteur des flammes pour que les radiations thermiques ne transmettent pas le feu d'un côté à l'autre de la coupure de combustible (Pyne *et al.* 1996). Enfin, dans les zones à

risque, des points d'eau sont répartis dans les espaces forestiers de manière à ce que les pompiers puissent se réalimenter rapidement en cas de besoin.

Un dernier moyen de prévention utilisé est le retour d'expérience. Celui-ci permet d'améliorer nos connaissances des feux de forêt sachant que ces derniers se comportent de manière spécifique à chaque endroit (végétation, sol, relief, microclimat, etc.). Ainsi, en France, une base de données officielle pour les incendies de forêts ayant lieu dans la zone méditerranéenne française a été créée en 1973 sous le nom de Prométhée. Son but est de répertorier le maximum de données sur les feux de forêt passés. En plus de cette base de données, le SDIS 66 (Service Départemental d'Incendies et de Secours des Pyrénées-Orientales) a mis au point la Cellule REX66 qui permet un retour d'expérience sur les incendies de forêts dans les Pyrénées-Orientales. Il est aussi à noter qu'en 1992, l'équivalent de Prométhée a été créé pour la France métropolitaine avec la Base de Données sur les Incendies de Forêt en France (BDIFF).

Cependant, malgré ces différents moyens de prévention, les départs de feu continuent à faire le quotidien des pompiers méditerranéens en été. Il s'agit alors de mettre au point des moyens de lutte efficaces pour éviter que les feux ne prennent de l'ampleur et ne créent des dommages aux personnes et aux biens matériels. Les SDIS des départements méditerranéens possèdent pour cela divers outils dont certains ont déjà été cités car faisant partie autant de la prévention que de la lutte. Ainsi, les pistes DFCI permettent de lutter plus facilement et rapidement contre le feu en facilitant l'accès des pompiers aux zones à risque ainsi qu'aux points d'eau. De même, la surveillance par les tours de guet, les patrouilles et les avions permettent aux pompiers d'être très vite sur les lieux après un départ de feu et peuvent lutter ainsi plus efficacement. Sur le terrain, différentes techniques décrites par Chevrou (1998) sont utilisées pour lutter contre le feu. Le moyen de lutte le plus utilisé une fois sur place reste l'aspersion d'eau pour refroidir le milieu et chasser l'oxygène nécessaire à la combustion. L'eau utilisée lors des incendies provient généralement des camions-citernes (CCF) ou est prélevée dans les étendues d'eau prévues à cet effet ou les étendues d'eau naturelles les plus proches. Il existe ainsi des bassins artificiels et des cuves d'eau enterrées dans les zones à risque sans points d'eau naturels. Quand un feu prend de l'ampleur, une technique de lutte – qui peut paraître paradoxale – consiste à mettre volontairement le feu sur une zone située dans la direction du feu afin de canaliser l'incendie ou lui couper la route en supprimant une partie du combustible. Cette technique, dont plusieurs

méthodes sont proposées par Pyne et al.. (1996), est appelée « feu tactique » ou « contre-feu ». Elle doit s'appuyer sur un pare-feu existant ou créé sur place, et doit être étroitement surveillé. Le « feu tactique » est une technique difficile à mettre en œuvre qui existait déjà comme manœuvre des sapeurs-pompiers communaux en 1978, connue sous le nom de « contre-feux ». Cependant, elle n'a été reconnue juridiquement que récemment dans l'article 26 de la loi n° 2004-811 du 13 août 2004 (Info DFCI 2004, Le Sapeur-Pompier 2005). Son efficacité s'explique par le fait que, lorsqu'un feu prend de l'ampleur, l'air chaud qui monte à l'avant du front des flammes engendre une dépression de sorte que se crée un « contre-vent », *i.e.* un vent de sens contraire de celui de la propagation du feu. Le contre-feu consiste alors à allumer un feu qui, aspiré par ce vent contraire, ira à la rencontre de l'incendie laissant derrière lui un « vide » de combustible et devant lui un appauvrissement en oxygène. Ainsi, plus l'incendie sera violent, plus le contre-feu devrait être efficace au contraire des autres moyens de prévention et de lutte connus (Benoît de Coignac 1988).

Pour la lutte contre les feux de forêt, les SDIS méditerranéens possèdent des groupes spécialisés en intervention dans les feux de forêt (GIFF) dont les moyens permettent de lutter plus efficacement pour ce type de feux. Dans les Pyrénées-Orientales et dans de plus en plus de départements méditerranéens, les pompiers ont aussi à disposition une cellule de crise. Lorsqu'un départ de feu est observé dans une zone à haut risque ou quand un feu prend trop d'ampleur, les personnes les plus expertes se réunissent dans une salle de gestion et étudient le terrain grâce à des cartes topographiques spécialement prévues pour la DFCI (Défense de la Forêt contre les Incendies). Ces cartes sont incluses dans un logiciel dans lequel ils rentrent les données météorologiques qui sont suivies en continu. Ils peuvent ainsi prévoir avec une assez bonne précision où le feu se propagera en fonction des vents, du relief et des différents types de végétation. Les soldats du feu pourront alors déterminer les zones stratégiques où se placer pour être le plus efficace contre le feu. Cette cellule de crise appartient au CODIS (Centre Opérationnel Départemental D'incendie et de Secours) qui est dirigé par un sapeur-pompier professionnel. Le CODIS est expert dans la gestion opérationnelle des opérations importantes et exceptionnelles (Fig. 3). L'article r. 1424-45 du code général des collectivités territoriales oblige chaque département à la création d'un unique CODIS. La cellule de crise n'est quant à elle, pas obligatoire mais de plus en plus présente dans les départements méditerranéens français dont les Pyrénées-Orientales ont été un des précurseurs.

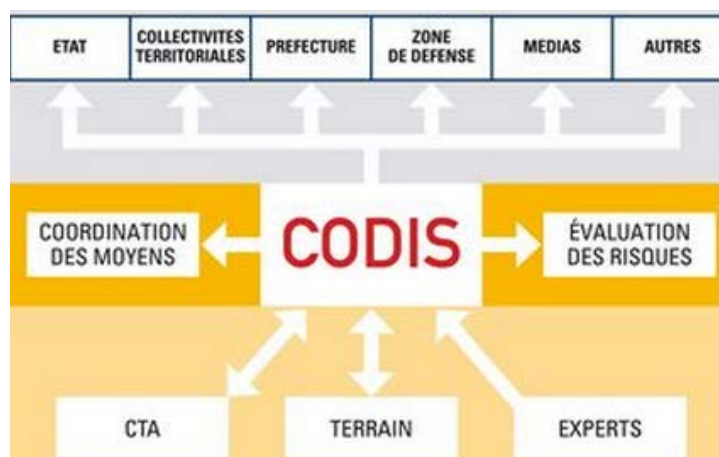


Fig. 3. Missions du CODIS (Source : SDIS 38) (CTA : Centre de Traitement de l'Alerte)

Ainsi, l'arrivée de l'informatique a permis le développement de logiciels de modélisation de la progression de feux de forêt afin de pouvoir anticiper et lutter plus efficacement contre le feu. Firetactic utilisé par les pompiers français (Bouches du Rhône et Pyrénées Orientales), Cardin utilisé en Espagne et Farsite aux États-Unis font partie des logiciels les plus utilisés. L'avancée du feu est intégrée aux systèmes d'informations géographiques (SIG) et est modélisée grâce à une méthode de contagion basée sur le principe de Huygens. Dans le monde de la recherche, qui nécessite plus de précision mais a la possibilité de travailler sur plusieurs jours, Fire Dynamics Simulator et Firefoam sont quelques exemples des logiciels utilisés.

La lutte contre les feux de forêt a connu d'autres avancées techniques. La maîtrise du transport aérien a ainsi permis la création d'hydravions – dont le célèbre Canadair. Ce sont des avions bombardiers d'eau amphibies, pouvant se déplacer dans l'air comme sur l'eau. Les connaissances en chimie ont permis la création de retardants qui, une fois mélangés à l'eau contenue dans les hydravions et largués sur la zone incendiée, permet de freiner la propagation du feu. Les avancées dans le domaine de la résistance des matériaux ont permis d'améliorer les combinaisons des pompiers afin de trouver un bon compromis entre leurs poids, leurs résistances au rayonnement thermique et la protection qu'elles fournissent aux pompiers. Les diverses avancées technologiques ont aussi permis d'améliorer les véhicules des pompiers comme les CCF (Camion-Citerne Feux de forêts) avec l'ajout d'une autoprotection, de la suppression de la cabine, d'une réserve d'air ou encore d'un film protecteur sur les vitres (Herblay 2010).

Les différents moyens de lutte et de prévention permettent ainsi de circonscrire assez vite la grande majorité des feux de forêt puis de les éteindre sans causer de victimes humaines. Il arrive cependant que les feux se comportent de manière imprévisible prenant de court les pompiers sur place et ceux réunis en salle de gestion. Si tous les pompiers sur le terrain sont hors d'atteinte, il convient alors d'élaborer une nouvelle stratégie mais il arrive malheureusement que le feu change trop rapidement et brûle grièvement les personnes sur place. C'est le cas d'accélération soudaines et inexplicables du feu que nous appellerons ici Accélération de Feux de Forêt (AFF, de l'anglais « Accelerating Forest Fires »), d'autres les appellent embrasements généralisés éclair, feux éruptifs, phénomènes thermiques ou encore blow-up et firestorms en anglais. Nous pourrions décrire ces AFF comme un emballement du feu, un embrasement soudain et/ou très fortement accéléré de la végétation sur une distance d'une à plusieurs centaines de mètres alors qu'il se comportait jusqu'à présent de manière prévisible. Généralement, cet emballement aura soit l'aspect d'une violente boule de feu avec les exemples d'Arnold et Buck (1954), le feu de Gordes en 1987 présenté par Carbonell et al. (2004) ou encore les feux de Saint Génis en 2005, Opoul et Vingrau en 2011 présentés en Annexe I ; soit cet emballement aura l'aspect d'un lac de flamme avec des accélérations sur plusieurs centaines de mètres avec les exemples de Storm King Mountain 1994 et Palasca 2000 reportés par Carbonell *et al.* (2004) ou encore Freixo de Espada-à-Cinta 2003 reporté par Viegas (2005). Jusqu'à présent, ces accélérations ont uniquement été observées dans des zones à climat méditerranéen. Ce phénomène a été discuté en détail par quelques ouvrages dont on peut citer : le rapport du SDIS 13 de Carbonell *et al.* (2004), les articles de presse spécialisée de Carbonell *et al.* (2005) et de Herblay (2010), les thèses de Barboni (2006) et de Léo Courty (2012a), le rapport de Acheritogaray *et al.* (2013) ou encore l'article de Chatelon *et al.* (2014).

Les collectivités ainsi que d'autres groupes de recherche continuent à œuvrer pour éviter que ces phénomènes fassent de nouvelles victimes. La recherche, aidée par le retour d'expérience des pompiers permet de progresser dans la compréhension des mécanismes en jeu. Le but de ce mémoire sera donc de mettre en œuvre des études expérimentales originales afin de mieux comprendre comment une propagation des feux de forêt si rapide est possible et pour pouvoir anticiper leurs éventuels changements de comportement qui mettent la vie des hommes en danger.

Dans un premier chapitre, nous ferons l'état de l'art des différents mécanismes de propagation des feux de forêt. Les AFF ayant des vitesses de propagation très grandes, estimées entre 5 et 40 m/s et les gaz étant le vecteur de propagation d'un feu, nous avons listé, dans ce même chapitre, les différents gaz présents durant un feu de forêt à partir de la littérature. En période de stress hydrique, la végétation méditerranéenne a un fort potentiel de stockage de gaz volatils aussi appelés essences des plantes ou encore COVb (Composés Organiques Volatils biogéniques). Or, pendant l'arrivée du front de flamme, les plantes sont soumises à de très fortes températures et ces COVb sont libérés en grande quantité. Les gaz les plus lourds libérés par les plantes ainsi que ceux présents dans les fumées et les gaz de pyrolyse peuvent alors s'accumuler dans des reliefs accidentés de type thalweg ou canyons créant un nuage de gaz inflammables qui pourrait être un des éléments clés de la vitesse et la direction de propagation de certains feux de forêt. Ainsi, dans le deuxième chapitre, nous regarderons en détail comment quatre des principaux COVb se comportent face à des températures comprises entre 300 et 900 °C. En effet, les COVb subissent une dégradation thermique durant l'approche du front de flamme, or, la dégradation des COVb est peu documentée dans la littérature. À partir de ces expérimentations et de la littérature, nous choisirons un mélange de COV représentatifs de ceux émis durant les feux de forêt. Après avoir choisi l' α -pinène – COV majoritaire des plantes – et le benzène – COV majoritaire des fumées de feu de forêt, nous étudierons expérimentalement quelques-unes des caractéristiques de combustion de ces mélanges dans le troisième chapitre. Nous nous concentrerons sur l'Énergie Minimale d'Inflammation (EMI) et la vitesse fondamentale de flamme S_u^0 . Ces données nous permettront d'améliorer nos connaissances sur le rôle de ces gaz dans les feux de forêt et pourront aussi être intégrées dans des logiciels de simulation de propagation de feux de forêt dans le but de prévoir les changements brusques de comportement du feu. Les cas d'AFF recensés dans la littérature ayant lieu quasiment exclusivement dans des canyons ou des thalwegs, la topographie semble aussi jouer un rôle important. Par conséquent, nous étudierons dans un dernier chapitre l'influence de la topographie sur l'accumulation de gaz.

I - Mécanismes de propagation des feux de forêt et rôle des composés organiques volatils

I.1. Introduction

Les feux de forêt ont toujours fait partie intégrante de la vie de l'homme mais face à l'expansion des habitations dans les zones rurales (mitage) et à l'abandon progressif du pastoralisme qui entretenait les sous-bois, les hommes doivent porter de plus en plus d'attention aux dépôts de feux pour éviter qu'ils ne prennent trop d'ampleur et/ou qu'ils n'atteignent les résidences construites en zones à risque (forêts, montagnes, etc). Comme nous l'avons vu en introduction, une attention particulière doit être portée dans les régions méditerranéennes qui sont un terrain de jeu pour les incendies du fait de la sécheresse du climat et de la nature de la végétation. Pour pouvoir lutter efficacement contre les feux de forêt, il faut bien appréhender leur comportement et les différents mécanismes qui le composent. Or, nous avons vu que certains phénomènes extrêmes comme les AFF restent encore imprévisibles et mettent la vie des hommes en danger dont celle des pompiers.

Les feux de forêt sont pourtant assez bien documentés et les mécanismes généraux assez bien compris. Des ouvrages détaillés et accessibles au grand public existent déjà dans ce domaine. Nous pouvons citer Dupuy (2000) ou encore le Manuel International pour la Protection des forêts contre l'incendie (Colin *et al.* 2001a) écrit par le CEMAGREF (Centre national du Machinisme AGRicole du génie rural, des Eaux et des Forêts, actuellement IRSTEA) du groupement d'Aix-en-Provence en 2001. Ce dernier ouvrage a bénéficié de l'appui financier de la France dont celui du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. Ce manuel est pertinent pour cette étude car il concerne particulièrement les pays entourant le bassin méditerranéen. L'équivalent en anglais existe sous la dénomination : International Handbook on Forest Fire Protection (Colin *et al.* 2001b). Commençons par décrire brièvement les mécanismes généraux d'un feu de forêt lui permettant de se propager.

Une source chaude, naturelle (foudre,...) ou anthropique (mégot,...), va enflammer la végétation qui va monter en température et devenir à son tour une source de chaleur pour la végétation environnante. Tout au long de l'incendie, la végétation va se consumer en libérant des fumées à très hautes températures contenant des particules incandescentes, mais va aussi libérer de l'énergie sous forme convective et radiative principalement. Cette énergie faible au départ deviendra importante lorsque le feu sera pleinement développé. La partie convective va jouer

plusieurs rôles détaillés dans ce chapitre (I.4). Elle va, entre autres, permettre à des particules incandescentes (*i.e.* brandons) de se déplacer sur de grandes distances durant un feu de forêt. Cette convection sera alors, pour le feu, un premier mécanisme de propagation dans le cas où ces particules incandescentes atteignent des zones propices à s'enflammer (litière végétale, herbes sèches, végétaux pyrophytes, etc.). Cependant, la propagation des feux de forêt se traduit principalement par l'énergie libérée sous forme radiative. En effet, l'action du rayonnement thermique va provoquer la déshydratation puis la pyrolyse des végétaux de proche en proche. La pyrolyse implique la dégradation thermique puis la gazéification de la phase solide des végétaux. À partir d'une certaine température et d'une certaine concentration, les gaz ainsi créés vont s'enflammer pour rayonner, à leur tour, de l'énergie à la végétation environnante et ainsi de suite (Fig. I.1). En se plaçant à l'échelle de la végétation, le feu ne se propage donc généralement pas de manière continue sinon de façon saltatoire et nous allons essayer de savoir dans ce mémoire si les AFF font exception ou non.

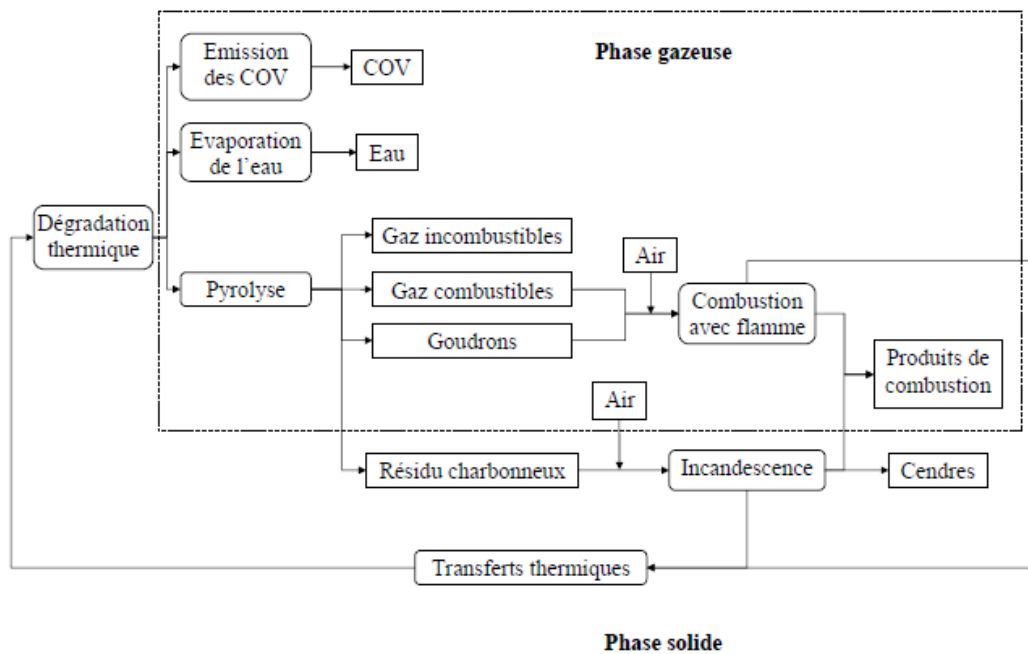


Fig. I.1. Diagramme de la combustion d'un végétal (Tihay 2007)

Détaillons donc plus précisément chacun de ces mécanismes schématisés Fig. I.2, à savoir, la combustion, élément central qui va permettre au feu de se développer, le rayonnement moyen principal de propagation du feu, et la convection qui joue un rôle de transports des fumées mais

aussi d’approvisionnement du feu en dioxygène. Nous ne parlerons pas de la conduction qui joue un rôle mineur dans la propagation des feux de forêt extrêmes. Par contre, une fois le passage du front de flamme de l’incendie, elle permet de conserver la chaleur au niveau du sol et des végétaux imbrûlés qui auront ainsi plus de facilités pour continuer à se consumer lentement. Un autre moyen de propagation dont nous ne parlerons pas dans ce mémoire se fait par les animaux en feu qui tentent de fuir l’incendie pour survivre, principalement les lapins. On pourra se référer au feu des Aspres de 1976 dans les Pyrénées-Orientales (Amigo 1978) ou plus récemment au feu d’Odena du 26 juillet 2015 (Catalogne espagnole) (Navarro 2015).

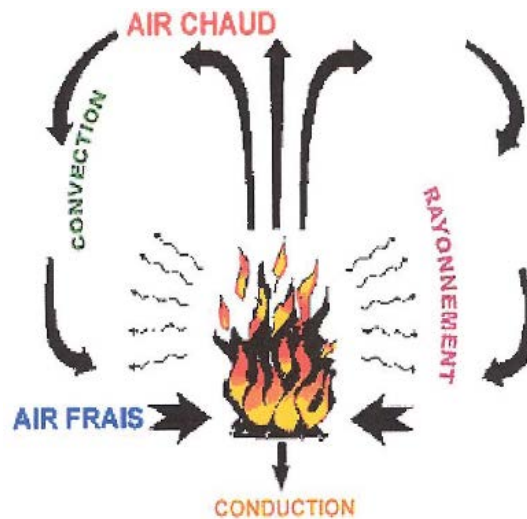


Fig. I.2. Mécanismes de transferts de chaleur lors d’un feu (Barboni 2006)

I.2. Combustion

I.2.1. Introduction

La combustion est une des technologies les plus anciennes apprivoisées par l’homme, elle apporte actuellement 90 % de l’énergie dont nous nous servons. La flamme a d’abord été considérée par l’homme comme un état de la matière à part entière, l’un des quatre éléments de base dont l’univers était constitué. La compréhension de la combustion et du rôle du dioxygène par Lavoisier est assez récente – fin du XVIII^e siècle – et vient remplacer les anciennes théories (phlogistique). La combustion a alors été expliquée à l’aide de la mécanique des fluides en y incluant, à l’aide de la thermodynamique, un dégagement de chaleur causé par des réactions chimiques considérées comme infiniment rapides. Depuis, la combustion est devenue une

discipline à part entière dont on prend aussi en compte la cinétique chimique (mécanismes et vitesses des réactions) et le transport (de masse et de chaleur) (Fig. I.3).

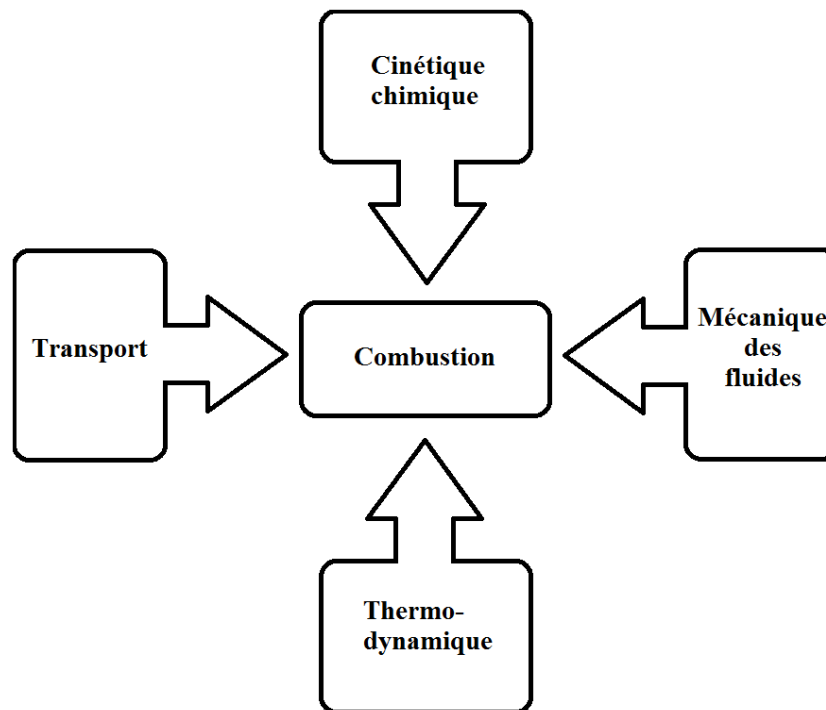


Fig. I.3. Schéma de la combustion et des disciplines scientifiques auxquelles elle se rapporte (Candel 2014)

L'exemple d'une bougie permet d'illustrer la complexité des phénomènes mis en jeu (Fig. I.4). La difficulté réside dans le couplage de ces différentes disciplines notamment pour les numériciens qui essaient de se rapprocher de la réalité de la flamme sans nécessiter des calculs trop coûteux. Une grande partie de la recherche est vouée aux moteurs à combustion interne et aux moteurs-fusées (rendement, polluants, etc.) mais il existe aussi d'autres secteurs d'étude comme celui de la sécurité incendie avec l'étude du comportement des feux.

Nous allons d'abord définir les éléments nécessaires à la combustion et donc au départ du feu pour définir ensuite, dans les parties I.3 à I.6, les mécanismes qui lui permettent de s'entretenir.

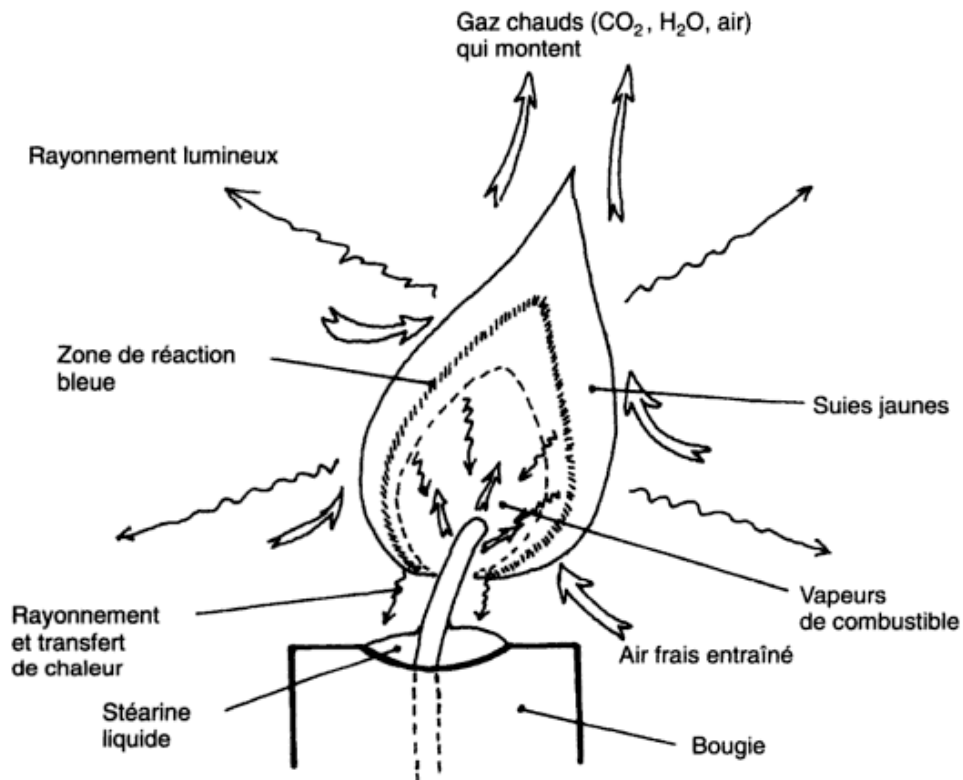


Fig. I.4. Phénomènes en jeu lors de la combustion d'une bougie (Borghi et Destriau 1995)

I.2.2. Triangle du feu

Pour qu'une combustion ait lieu, il faut réunir ce qu'on appelle « le triangle du feu » qui comprend un comburant, un combustible et une source d'énergie (Fig. I.5).



Fig. I.5. Les trois éléments constituant le triangle du feu

Le comburant est presque exclusivement représenté par le dioxygène présent naturellement dans l'air à 20,95 %. Nous pourrions cependant citer l'ozone, le dichlore et les nitrates comme autres comburants possibles. Le nitrate d'ammonium, non inflammable, a ainsi causé l'incident d'AZF à Toulouse en 2001 et a servi aux attentats d'Oklahoma-City en 1995 d'Oslo en 2011, une fois mélangé avec du fioul.

Le combustible peut être représenté par tout corps inflammable. Pour mieux lutter contre les feux, l'Europe, l'Australie les répartissent en cinq classes : les feux dits « secs » ou « braisants » provenant de combustibles ordinaires (bois, papier, tissu, plastique, etc.) de classe A, les feux dits « gras » provenant de combustibles liquides ou solides liquéfiables amenant (hydrocarbure, goudron, peinture, huiles, solvants, etc.) de classe B, les feux de gaz provenant de combustibles directement sous forme gazeuse (biogaz, propane, butane, etc.) de classe C, les feux de métaux provenant de combustibles métalliques (limaille de fer, poudre d'aluminium, phosphore, sodium, etc.) de classe D et les feux d'huiles et graisses végétales ou animales de classe F. Dans un feu de forêt nous pouvons distinguer quatre strates de combustibles :

- La litière : très inflammable du fait de sa siccité, elle est à l'origine d'un grand nombre de départs de feux dont certains sont difficiles à détecter du fait de la lenteur de leur combustion (feux couvants, feux de sol).
- La strate herbacée : sa très faible épaisseur la rend facilement inflammable mais sa combustion dégage peu d'énergie (peu de matière brûlée), par contre, le vent peut y propager le feu sur de grandes superficies (feux de surface).
- La strate des ligneux bas (maquis, garrigue) : elle comporte de nombreuses plantes aromatiques hautement inflammables du fait de leur faible épaisseur et aux essences aromatiques qu'elles contiennent. Elle transmet rapidement le feu aux strates supérieures (feux de surface)
- La strate des ligneux hauts : rarement à l'origine d'un feu, elle permet cependant la propagation rapide des flammes lorsqu'elle est atteinte, voire très rapide en cas de vent (feux de cimes).

Cependant, les combustibles et le comburant, naturellement présents autour de nous, ne s'enflamment pas sans le dernier élément permettant de compléter le triangle du feu : une source d'énergie. Celle-ci va augmenter la température du mélange comburant/combustible jusqu'à une

température critique provoquant sa combustion. La source d'énergie peut être une flamme, une étincelle, une particule incandescente ou encore un réchauffement du mélange par frottements ou rayonnement thermique. Ainsi, l'énergie apportée au mélange de comburant et de combustible, vient augmenter le nombre et l'énergie des collisions des molécules entre molécules de combustible et d'air. Ces molécules vont alors majoritairement se casser en molécules plus stables (dégradation thermique) et libérer de l'énergie (réactions exothermiques). À partir du moment où les réactions exothermiques produisent plus de chaleur qu'il ne s'en dissipe – par convection notamment, celles-ci vont faire augmenter la température du mélange jusqu'à l'apparition d'une flamme (emballement thermique). Pour plus de détail, nous pourrions nous référer aux travaux de Nicolas Nicolaïevitch Semenov qui publia un diagramme en 1928 dont l'intérêt ne fut reconnu que bien plus tard en 1993 (Fig. I.6).

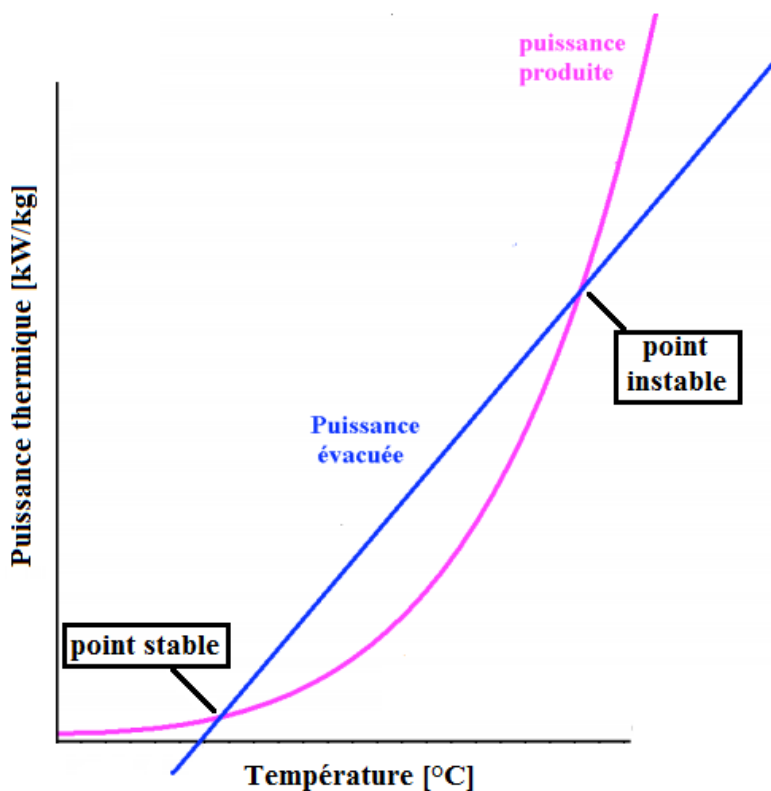


Fig. I.6. Diagramme de Semenov

Si nous analysons brièvement ce diagramme dont les valeurs sont prises arbitrairement et seront particulières à chaque cas, nous avons deux points où les deux courbes de dissipation et de production thermiques se croisent. Entre ces deux points la dissipation est plus importante et

donc la réaction va se réguler jusqu'à redescendre à l'intersection du bas, qui est le point de fonctionnement stable de la combustion. Au-delà du point de fonctionnement instable, la dissipation n'est plus assez importante et on aboutit à l'emballlement thermique, *i.e.* à un feu dans le cas d'une forêt.

Le feu se propagera au reste du combustible présent à condition que ce dernier soit dans le domaine d'inflammabilité. Ce dernier est fonction de la nature et de la température du mélange combustible/comburant. Dans le cas d'un liquide ou d'un solide, l'air n'est en contact qu'avec la surface de ces derniers et ne forme donc pas un mélange homogène inflammable avec le dioxygène. Il faut donc fournir une énergie suffisante pour les faire passer sous forme gazeuse (changement d'état) et obtenir un mélange combustible/comburant homogène qui pourra s'enflammer grâce aux mécanismes précités. Ainsi, la combustion d'un mélange entraînant une flamme se fait presque préférentiellement à l'état gazeux. Dans le cas de la végétation, composée principalement de cellulose et de lignine, des températures de 200 à 350 °C seront suffisantes pour atteindre la pyrolyse de cette dernière puis son inflammation. La propagation du feu dépendra ensuite d'un très grand nombre de paramètres, parmi lesquels nous pouvons citer la taille et la teneur en eau des combustibles, le climat ou encore la topographie du terrain

L'inflammation initiale a lieu si on se situe dans le domaine d'inflammabilité. Celui-ci étant complexe car dépendant de plusieurs paramètres, il est nécessaire de définir quelques grandeurs qui permettent de déterminer si un mélange de combustible/comburant est inflammable ou non. Parmi ces grandeurs, celles qui semblent les plus importantes sont les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité (LII et LSI). Ce sont les concentrations minimales et maximales de combustible mélangées à un comburant en dehors desquelles il ne peut y avoir inflammation du mélange. Plus la température du mélange sera importante, plus le domaine d'inflammabilité sera grand (LII plus faible et LSI plus grande), il en est de même pour la pression. L'effet de la température a entre autres été étudié par Mason et Wheeler (1918), Rowley *et al.* (2010) et Chetehouna *et al.* (2014a). Par ailleurs, tout mélange possède une température critique à partir de laquelle il s'enflamme, cette température est appelée Température d'Auto-Inflammation (TAI). Si la TAI n'est pas atteinte, il sera alors intéressant d'étudier l'énergie nécessaire au mélange pour s'enflammer, l'Énergie Minimale d'Inflammation (EMI) présentée dans le Chapitre III. À noter que la TAI est différente du point d'inflammation qui est la température la plus basse pour

laquelle un liquide émet suffisamment de vapeurs pour former avec l'air ambiant un mélange inflammable. La combustion une fois débutée s'entretient alors d'elle-même après retrait de la source d'allumage. Si les vapeurs s'enflamment mais ne peuvent continuer à brûler sans apport extérieur d'énergie, il s'agit du point d'éclair (flash point).

D'un point de vue pragmatique, on pourra noter que le triangle du feu implique que, pour éteindre un feu, il existe trois actions possibles :

- suppression du combustible : débroussaillage de la végétation, contre-feu par brûlage tactique (cf. Introduction). Pour les bâtiments : fermeture d'une vanne ou d'un robinet qui alimente la combustion (industrie), éloignement de combustibles à proximité du feu, exutoire pour chasser la fumée (celle-ci contient en effet des imbrûlés inflammables détaillés par la suite), etc.
- suppression du comburant (étouffement) : Aspersion d'eau sur un combustible solide. La vapeur d'eau formée chasse l'air et si la projection d'eau est pointée vers le bas, l'évaporation d'eau va aussi empêcher l'air de réalimenter le feu par le bas (la convection ascendante d'un feu crée un appel d'air par le bas). Un contre-feu placé dans la direction du feu permettra aussi d'empêcher le feu de se réalimenter en air lorsque ces derniers seront proches. Pour les petits feux on utilisera un extincteur au dioxyde de carbone ou encore une couverture.
- modification de l'énergie d'activation (refroidissement) : grille absorbant la chaleur (lampe Davy utilisée par les mineurs), exutoire pour chasser la fumée (source chaude) ou, plus couramment, pulvérisation d'eau (l'eau va récupérer une partie de l'énergie pour passer sous forme gazeuse) mais attention ! À proscrire dans le cas d'un feu de combustible liquide (huile, essence) où l'ébullition de l'eau risque au contraire d'augmenter la surface de contact du combustible avec l'air si elle se mélange à la phase liquide du combustible (phénomène de boilover/explosion par vaporisation), etc.

L'eau peut ainsi avoir deux rôles différents (Nelson 2001) :

- dans le cas d'un combustible solide, elle limite l'apport en comburant (air) par dégagement de vapeur qui évacue l'air et empêche l'alimentation en dioxygène
- dans le cas d'une atmosphère prémélangée, nous ne pouvons pas séparer le combustible du comburant, la seule action possible consiste à refroidir l'atmosphère pour empêcher la

flamme de se propager. 3 L d'eau froide absorbent environ 1 MJ (mégajoule) pour atteindre 100°C, et ensuite plus de 6 MJ pour se vaporiser entièrement. La vapeur d'eau joue également un rôle de diluant pouvant jouer sur la LII.

Le triangle du feu nous a permis de nous représenter la combustion au niveau macro, cependant, c'est l'aspect chimique qui se trouve à la base du phénomène de combustion. Analysons donc maintenant les réactions qui ont lieu.

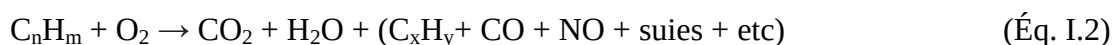
I.2.3. Réactions et produits de combustion

La combustion est actuellement définie comme une réaction exothermique d'oxydoréduction. « Oxydoréduction » car elle comporte un oxydant (le dioxygène) qui va capter les électrons d'un réducteur (combustible), et « exothermique » (qui dégage de la chaleur) car les réactifs passent à un niveau beaucoup plus stable d'un point de vue thermochimique. La lumière émise par la flamme est d'ailleurs le témoin des très hautes températures provenant des réactions de combustion.

La combustion se compose donc d'une multitude de réactions chimiques où des molécules complexes sont décomposées en molécules plus petites et plus stables via un réarrangement des liaisons entre les atomes. Si elle est idéale (complète), la réaction de combustion d'un hydrocarbure avec du dioxygène transforme le combustible en eau (H₂O) et en dioxyde de carbone (CO₂) qui sont des molécules très stables. Nous pouvons prendre l'exemple simple du méthane, Éq. I.1 :



Cependant, dans la réalité, la réaction de combustion est habituellement incomplète (Éq. I.2) car il est difficile d'obtenir un mélange équilibré (stœchiométrique) et homogène de comburant et de combustible. Ainsi, par endroit, la quantité de comburant (O₂) sera insuffisante pour permettre des réactions complètes entre le méthane et le dioxygène. Une combustion incomplète peut aussi avoir lieu lorsque la température permettant la combustion n'est pas maintenue assez longtemps, nous pouvons imaginer le cas d'une aspersion d'eau sur la zone de combustion par exemple, nous remarquons alors une épaisse fumée indicateur d'une combustion incomplète.



Une combustion incomplète produit dès lors ce que nous appelons « des imbrûlés » définis comme des produits de combustion imparfaitement combinés avec le dioxygène. Ceux-ci forment, avec le CO₂ et le H₂O, ce que l'on appelle plus communément les fumées, ils sont donc toxiques. Ces imbrûlés peuvent être solides à l'exemple des particules incandescentes (braises, brandons) et des particules de carbone pur (suie, goudron, cendres), mais aussi gazeux tels que le monoxyde de carbone (CO, mortel en 1 à 3 minutes à 1,28 % dans l'air), les oxydes d'azote (NO_x) et le méthane (CH₄). On retrouvera aussi d'autres molécules plus complexes tels que les Composés Organiques Volatils (COV, définis en I.3.1) à l'exemple des monoterpènes (C₁₀H₁₆) et des BTEX (Benzène, le Toluène, Éthylbenzène et les Xylènes) très toxiques pour l'homme et pour l'environnement, et les Composés Organiques Semi-Volatils (COSV) à l'exemple des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) tout aussi toxiques. La nature des imbrûlés provenant des feux de forêt seront détaillés par la suite. Étant donné qu'une combustion complète émettra principalement du CO₂ et que plus une combustion est incomplète, plus le CO₂ est remplacé par le CO Yokelson *et al.* (1996) ont mis au point un indice, le MCE (« Modified Combustion Efficiency », traduit littéralement par « efficacité de combustion modifiée ») pour juger de l'efficacité de la combustion :

$$\text{MCE} = (\Delta C_{\text{CO}_2}) / (\Delta C_{\text{CO}_2} + \Delta C_{\text{CO}}) \quad (\text{Éq. I.3})$$

Une dernière remarque sur les Éq. I.1 et I.2 pour préciser que ces réactions sont simplifiées car prenant en compte uniquement les réactifs de départ et les produits finaux. En réalité, les collisions entre molécules ne sont pas parfaites et il se forme de nombreux produits intermédiaires qui donnent lieu à de nombreuses réactions supplémentaires. Pour le cas le plus simple du dihydrogène dans le dioxygène, la combustion va créer plus de dix espèces différentes impliquées dans environ quarante réactions (Baulch *et al.* 1991). Pour obtenir une modélisation numérique précise de la combustion, il est alors nécessaire de prendre en compte les espèces et les réactions intermédiaires principales. Pour l'étude d'un feu à l'échelle d'une forêt, nous n'aurons pas besoin d'une telle précision et ne rentrerons pas dans les détails des réactions et de la cinétique chimique (mécanismes et vitesses des réactions), mais il est tout de même nécessaire de savoir quelles sont les espèces mises en jeu dans la propagation de l'incendie (parties I.3 et I.6).

Intéressons-nous tout d'abord au côté exothermique de la combustion, ce qui rend les feux de forêt puissants et extrêmement dangereux.

I.2.4. Énergie libérée par la combustion

Nous nous intéressons depuis longtemps à la combustion car elle dégage beaucoup d'énergie. Les réactions chimiques de combustion sont très énergétiques du fait des fortes températures. En effet, celles-ci vont favoriser la décomposition des molécules de combustibles en molécules beaucoup plus stables. Or, grâce aux lois de la thermodynamique, nous savons que le passage d'une molécule à une autre possédant un état plus stable dégage de l'énergie, et cela, indépendamment du chemin suivi et du nombre de réactions intermédiaires.

Si la réaction était adiabatique (pas d'échange d'énergie avec l'extérieur), la température finale de combustion serait maximale, connue sous le nom de température adiabatique de flamme. En considérant un simple bec Bunsen et en se plaçant dans un cas idéal (Éq. I.1) – réaction complète et donc formation exclusive de CO_2 et de H_2O , nous pouvons déterminer par calcul, ou grâce à des logiciels de calculs à l'équilibre tels que GASEQ ou Cantera, une température de réaction de 1800 °C. Dans le cas d'un feu de forêt, nous pouvons aussi noter l'existence d'une relation simple pour estimer la température réelle de flamme en fonction du vent qui a été proposée par Chandler (1983) :

$$T = 850 + 5,08.V \quad (\text{Éq. I.4})$$

Où T est la température de la surface de la flamme en °C et V est la vitesse du vent en m/s.

Cependant, les molécules et les radicaux formés (CO , H_2 , O_2 , etc.) absorbent une partie importante de l'énergie évacuée majoritairement sous forme radiative et convective. Ainsi, la température passe par un maximum (plus faible que la température adiabatique de flamme) puis décroît plus ou moins lentement. Il est donc parfois plus rigoureux de raisonner en énergie dégagée plutôt qu'en température.

La végétation d'une forêt est très hétérogène et partiellement brûlée, il est donc impossible de donner une valeur exacte de l'énergie dégagée à un instant précis à l'échelle d'une forêt, il est cependant possible d'en donner une approximation. En thermochimie, pour calculer l'énergie dégagée, on définit pour cela des enthalpies de réaction à température et pression constantes

$\Delta_r H_{T,P}$ associée à l'équation bilan de la réaction. Celle-ci peut être calculée grâce aux valeurs de l'enthalpie standard de formation de chaque constituant intervenant dans la réaction ΔH_f . L'enthalpie est définie comme l'énergie totale d'un système thermodynamique. Ces enthalpies de réaction permettent d'avoir accès à l'énergie mise en jeu au cours de la réaction. Dans le cas de la combustion, on parlera de l'enthalpie de combustion ou chaleur de combustion $\Delta_c H^0$. Cancellieri (2005) donne des valeurs pour différentes espèces d'arbres et arbustes : 13 MJ/kg pour le pin maritime, 12,9 MJ/kg pour le ciste, 10,5 MJ/kg pour l'arbousier et 10,4 MJ/kg pour la bruyère.

D'autres grandeurs peuvent être utilisées pour estimer l'énergie dégagée lors d'un feu de forêt telles que la capacité calorifique à pression constante (C_p) ou encore le PCI et le PCS (pouvoirs calorifiques). Pour la végétation, le C_p varie de 1400 à 1900 J/(kg.K) et le PCI varie de 16 à 23 MJ/kg (Santoni et Porterie 2015 Porticcio) et il est de 31 MJ/kg pour le charbon de bois (Ciccioli *et al.* 2014).

L'enthalpie de combustion $\Delta_c H^0$ permet de calculer l'intensité du feu I en W/m par l'intermédiaire de la loi de Byram (1959) :

$$I = \Delta_c H \cdot R \cdot W \quad (\text{Éq. I.5})$$

Avec R la vitesse de propagation du front de flamme de l'incendie en m/s et W la masse de combustible brûlée par unité de surface en kg/m². Ce même auteur a, par la suite, créé une relation empirique liant l'intensité du feu à la longueur du front de flamme L en mètres :

$$L = 0,0775 \cdot I^{0,46} \quad (\text{Éq. I.6})$$

Il est aussi possible de mesurer des valeurs de puissance sur le terrain. Colin *et al.* (2001) précisent que pour les pompiers, un feu ayant une intensité :

- inférieure à 2000 kW/m peut être maîtrisé par des moyens terrestres
- comprise entre 2000 et 4000 kW/m nécessitera des moyens aériens
- supérieure à 4000 kW/m nécessite de lutter par les flancs et non face au front de flamme
- À partir de 10 000 kW/m le feu est considéré comme incontrôlable, on parlera de tempête de feu.

L'intensité d'un feu de cimes peut atteindre 150 000 kW/m alors que celle d'un feu de surface modéré sera d'environ 100 kW/m (Encyclopédie Canadienne en ligne). De son côté, Trabaud

(1985) a proposé des valeurs d'énergies libérées par différents types de forêt (Tab. I.2) qui vont définir leur combustibilité, soit, leur aptitude à brûler en dégageant suffisamment d'énergie pour entraîner, par transfert de chaleur, l'inflammation des végétaux voisins et donc la propagation de l'incendie.

Formation végétale	Énergie potentiellement libérable (millions de kJ par ha)	Énergie dégagée lors de la plupart des feux (millions de kJ par ha)
Forêt de chêne vert	360	220
Pinède dense de pin d'Alep	785	440
Pinède claire de pin d'Alep	480	400
Garrigue haute de chêne kermès	360	360
Garrigue basse de chêne kermès	225	225
Garrigue de romarin	310	310
Pelouse de Brachypode de Phénicie	180	180

Tab. I.2. Énergie dégagée lors d'un incendie pour quelques formations végétales (Trabaud 1985)

À partir du modèle de Chevrou, Carbonell *et al.* (2005) ont aussi proposé les valeurs suivantes :

Vent (m/s)	Vitesse propagation (m/s)	T° flamme (°C)	Flux émis par le front de flammes (W/m²)	Hauteur flamme (m)	Puissance (kW/m)
1	0,03	855	91870	20	281
6	0,18	880	100427	20	1683
12	0,36	911	111468	20	3366
18	0,54	941	123396	20	5049
24	0,72	972	136257	20	6732
30	0,9	1002	150097	20	8415
36	1,08	1033	164966	20	10098
42	1,26	1063	180914	20	11781

Cas le plus représentatif

Bois	
Absorbance (%)	Emissivité, (%)
0,6	0,9

Puissance
Formule de Byram: $18700 \cdot V_{\text{propa}} \cdot w$
avec w : kg de combustible/m²
on choisit $w = 0,5 \text{ kg/m}^2$

Tab. I.3. Caractéristiques de front de feu calculées par Carbonell *et al.* (2005)

Silvani *et al.* (2009) ont, quant à eux, réalisé des mesures sur le terrain à partir de quatre feux dirigés. Des températures de 700 à 900 °C ont été mesurées au niveau du front de flamme. Quant aux valeurs de flux de chaleur maximaux, elles ont été trouvées pour un terrain peuplé de genêts

de 0,8 m de hauteur, une pente de 20° et un vent de 3,3 m/s. Les valeurs maximales ont été mesurées à 112 kW/m² sachant qu'elles ont été sous-estimées entre 12 et 51 % du fait de la difficulté à mesurer la puissance convective. Nous verrons par la suite comment est dissipée cette quantité importante d'énergie créée lors d'un feu de forêt en détaillant la convection (partie I.4) et le rayonnement (partie I.5) qui sont les principaux vecteurs de cette énergie. Analysons d'abord plus en détail la composition des imbrûlés provenant des réactions incomplètes de combustion durant les fumées des feux de forêt (Éq. I.2) qui va interagir avec la convection.

I.3. Composition des fumées de feux de forêt

À présent, identifions plus précisément les différentes espèces d'imbrûlés provenant de la combustion de végétation et que l'on peut donc retrouver à proximité de ce genre de feux. Les Composés Organiques Volatils (COV) étant omniprésents dans les feux de forêt (imbrûlés, gaz de pyrolyse, évapotranspiration), nous allons d'abord définir ce terme dans la partie suivante pour éviter toute confusion.

I.3.1. Les Composés Organiques Volatils (COV)

Les composés organiques volatils (COV) sont constitués majoritairement d'atomes de carbone et d'hydrogène et passent facilement sous forme gazeuse. Pour l'Union Européenne, l'article 2 de la Directive 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999 définit :

- Un composé organique comme « tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants: hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques. »
- Un composé organique volatil comme « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. [...] »

En dehors du méthane que l'on ne prend pas souvent en compte dû à sa présence naturelle dans l'air, la famille des COV regroupe plusieurs milliers de composés que l'on peut répartir dans les familles suivantes :

- les hydrocarbures aliphatiques dont la chaîne carbonée est ouverte (éthane, butane, acétylène, myrcène, etc.)

- les hydrocarbures alicycliques dérivés de la série aliphatique (cyclohexane, terpènes, etc.)
- les hydrocarbures aromatiques comprenant un ou plusieurs cycles benzéniques
- les hydrocarbures substitués comprenant un ou plusieurs atomes autres que du carbone et de l'hydrogène (halogénés, alcools, aldéhydes, cétones, terpénoïdes, etc.).

Il est à noter que les molécules aromatiques désignent exclusivement les molécules à cycles benzéniques et en aucun cas les molécules « odorantes » comme le sont l' α -pinène et le limonène. Plus de 30 000 structures sont connues mais probablement moins de 40 ont une influence non négligeable sur Terre (Guenther *et al.* 2006). En fonction de la composition des COV (leurs familles et le nombre d'atomes de carbone), ils seront plus ou moins volatils, solubles, oxydables, ou encore, plus ou moins dégradables. Un liquide organique est considéré comme volatil quand il possède entre 5 et 8 atomes de carbone (C_5 à C_8) et peu volatil entre 9 et 16 atomes de carbone (C_9 à C_{16}) tandis que la plupart des alcanes comportant 1 à 4 atomes de carbones (C_1 à C_4) sont sous forme gazeuse et considéré comme des gaz.

Les COV sont soit d'origine anthropique (COVa), provenant des activités industrielles humaines, soit d'origine biogénique (COVb), provenant du vivant. Toutes les plantes émettent des petites quantités de COVb, celles-ci représentent cependant 90% des émissions non méthaniques sur Terre (Guenther *et al.* 1995). Les tendances s'inversent si nous nous plaçons à l'échelle d'une ville ou d'un pays où nous retrouvons autour de 20% d'émission biogéniques avec l'exemple de la France (Rapport ADEME 2009). Les COVa sont émis par combustion de combustible ou par évaporation. Les principales émissions d'origine humaine sont dues au secteur du raffinage de pétrole même si les COV entrent aussi dans la composition de nombreux produits courants: peintures, encres, colles, détachants, cosmétiques, solvants... Les COVb proviennent, quant à eux, de la biomasse à l'exemple de ceux qui donnent leur odeur aux plantes aromatiques.

Les COV présentent deux risques principaux, un risque sanitaire et un risque d'inflammabilité. Nous nous intéresserons particulièrement au risque d'inflammabilité sachant que la limite inférieure d'inflammabilité (LII) peut rapidement être atteinte en milieu industriel et peut probablement l'être aussi en milieu naturel. Les LII de COV sont généralement proches de 1% volumique dans l'air (Annexe II, Chetehouna *et al.* 2009). Pour éviter tout accident, il semble alors important de contrôler que cette limite ne soit pas dépassée. Si ce contrôle semble possible en milieu industriel, il est très difficile à effectuer en milieu naturel et encore plus à proximité

d'un incendie. En effet, il existe dans la littérature des données traitant de la composition des COV lors de feux de biomasse mais, à notre connaissance, aucune traitant des propriétés de combustion de mélanges de COV provenant de feux de forêt (Chap. III) et très peu sur leur dispersion en milieu naturel (Chap. IV). Des analyses de COVb ont été effectuées lors d'émissions naturelles de végétation à température ambiante mais peu sous influence de fortes températures pour lesquelles, nous le verrons, les émissions augmentent considérablement. Quant à effectuer des analyses lors de feux de forêt, ce n'est en général pas la priorité du moment et l'extinction d'un feu se fait en général dans l'urgence ; il est donc difficile d'être au bon endroit au bon moment avec le matériel adéquat. Il est en revanche plus aisé de réaliser ces analyses lors de feux dirigés (feux volontaires contrôlés) ou encore en laboratoire à partir de combustibles végétaux (combustion et pyrolyse). Nous verrons qu'il existe toutefois quelques analyses de COV qui ont pu être réalisées lors de feux naturels. Nous détaillerons donc, dans la suite de ce chapitre, les données qui existent déjà sur ces COV, en nous concentrant d'abord sur la composition des imbrûlés provenant des combustions incomplètes qui ont lieu lors des feux de forêt. Nous détaillerons ensuite la nature des COVb provenant de la végétation méditerranéenne en fonction des températures auxquelles elle est exposée.

La majorité des COVb appartiennent à la classe des isoprénoïdes formés par le métabolisme des plantes à partir d'une molécule de base proche de l'isoprène, alcène à cinq atomes de carbone (C_5H_8). Ainsi, c'est le nombre de chaînons en C_5 (cinq atomes de carbone) qui classe les différents groupes de terpènes : monoterpènes en $C_{10}H_{16}$, les sesquiterpènes en $C_{15}H_{24}$ ou encore les diterpènes en $C_{20}H_{32}$ considérés comme des COSV (Kesselmeier & Staudt 1999), nous pourrions aussi citer les stérols C_{30} et les caroténoïdes C_{40} .

I.3.2. Dangerosité des imbrûlés

La prise en compte de la création d'imbrûlés dans la propagation du feu pourrait ne pas être nécessaire s'ils n'avaient pas un caractère inflammable voire très inflammable. En effet, en milieu confiné et semi-ouvert (incendies de bâtiment) et plus rarement en milieu ouvert, des explosions de fumées ont été observées, soit une inflammation des produits de combustion. Ces phénomènes, dus à l'accumulation d'imbrûlés mais aussi de gaz de pyrolyse, peuvent prendre plusieurs formes selon les conditions d'inflammation :

- explosion de fumées (milieu ouvert, semi-ouvert ou confiné), le phénomène est dû à l'arrivée d'une source d'énergie pour compléter le triangle du feu (aucun signe précurseur)
- backdraft (milieu confiné et plus rarement en milieu semi-ouvert), ce phénomène est dû à une arrivée d'air (comburant) pour compléter le triangle du feu (signes précurseurs), il a lieu lorsque la concentration en fumées (combustible) passe en-deçà de la LSI
- rouleaux de flammes/rollover/flameover (milieu semi-ouvert), ce phénomène est dû à l'accumulation de fumées au niveau du plafond lors d'un incendie de bâtiment, il a lieu lorsque la température au niveau du plafond est supérieure à 500 °C. C'est un des signes précurseurs du flashover
- flashover/EGE (Embrasement Généralisé Éclair) (milieu semi-ouvert et ouvert), ce phénomène n'est pas à proprement parler un embrasement de fumées, c'est un phénomène thermique qui va embraser de proche en proche toutes les surfaces combustibles exposées au rayonnement thermique, notamment celui des fumées du plafond si nous nous plaçons en milieu semi-ouvert, le feu peut donc se propager aussi aux fumées. Ce phénomène a donc lieu lorsque la concentration en gaz de pyrolyse atteint la LII et que la source d'énergie (rayonnement) est suffisante pour enflammer le mélange (TAI). Il est admis que le phénomène se produit autour de 500, 600 °C.

La température (> 500 °C) et la concentration en gaz ont donc des rôles importants pour initier ces phénomènes, c'est la raison pour laquelle ils débutent dans les zones caractéristiques (près du plafond) et que nous les retrouvons plus rarement en milieu ouvert. En plus de constituer un véritable mélange combustible, il est à noter que les fumées représentent aussi d'autres dangers pour les personnes à proximité du foyer de l'incendie :

- elles peuvent provoquer l'éclosion d'un nouveau foyer du fait de leurs très hautes températures ou par le transport des particules incandescentes,
- elles présentent une forte toxicité par inhalation
- elles présentent une gêne à la vision pour se repérer, du fait de leur forte opacité.

Avant de nous intéresser à la composition des fumées issues des feux de forêt, regardons d'abord de quoi la végétation est composée.

I.3.3. Composition de la biomasse

Nous avons vu en I.2.2 que la végétation est composée de quatre strates : la litière, la strate herbacée, les ligneux bas et les ligneux hauts. Une plante ligneuse est une plante qui fabrique en grande quantité des lignines qui sert principalement à former le bois. Ce dernier étant un des combustibles principaux dont nous allons analyser la composition. Sa partie sèche est composée de cellulose (38 à 50 %), de lignine (23 à 32 %), d'hémicellulose (15 à 25 %) (Van Loo & Koppejan 2007). Le bois contient aussi des sels minéraux ainsi qu'une part d'humidité et de COV variables propres à chaque plante et fonction des conditions météorologiques (I.6.2). Sa composition chimique se compose d'environ 50 % de carbone, 42 % d'oxygène, 6 % d'hydrogène, 1 % d'azote et 1 % de cendres (Ndedy Dicka *et al.* 2011). Byram (1959) donne la formule $C_6H_9O_4$, représentant le matériel végétal. Ainsi, selon Barboni, ces éléments se combinent entre eux pour former quatre classes de famille chimiques qui constituent le végétal :

- des hydrates de carbone : cellulose et hémicelluloses (60 à 80 % du végétal)
- des substances phénoliques : lignine, tanins, etc. (15 à 35 %)
- des résines : COV, esters des acides gras du glycérol ou des stérols
- des minéraux dont la proportion dépend du sol et des espèces (0,5 à 5 %).

Les émissions provenant d'un feu de forêt dépendent directement de la composition chimique du combustible et des conditions de combustion : température, humidité, topographie, vitesse et direction du vent (Reisen & Brown 2009). L'humidité du bois optimale pour minimiser l'émission d'imbrûlés se situe entre 20 et 30 % (Core *et al.* 1982, 1984). Lorsqu'elle est trop élevée, une importante quantité d'énergie est nécessaire pour vaporiser l'eau présente dans le bois, ce qui va diminuer l'intensité de la combustion et augmenter la formation de fumées. Dans notre cas, en saison sèche, la teneur en humidité est très faible, 12 % à 14 % pour la végétation (IWG 2008, Spanjol *et al.* 2008) et autour de 10 % à 17 % pour l'air (Viegas 2005, Viegas et Caballero 2009) et 3,5 % à 12 % pour la litière (Rothermel 1993, Viegas et Caballero 2009). Cela pourrait nous laisser penser que peu d'imbrûlés sont créés lors d'un feu « sec ». Cependant, avec une humidité aussi faible, cela va favoriser une combustion rapide très consommatrice en dioxygène qui peut alors venir à manquer entraînant une combustion incomplète et des émissions de fumées chargées en imbrûlés. En général, un bois vert contient environ 50 % de sa masse en eau ; un bois qui a séché environ deux ans n'en contient plus que 20 %, c'est pour cette raison

que l'on conseille de laisser sécher le bois deux ans avant de l'utiliser en bois de chauffe (moins de création de suies et meilleur rendement). Des taux d'humidité équivalents ont été trouvés par Trabaud (1979) pour une combustion favorable des feuilles. Cet auteur a publié qu'au-dessous de $\sim 32\%$ de pourcentage d'eau contenue dans les feuilles (LWC de l'anglais « Leaf Water Content »), les feuilles de la majorité des plantes de maquis méditerranéens s'enflamment rapidement alors qu'au-dessus de $\sim 45\%$, l'apparition de la flamme a été automatiquement retardée ou n'est pas apparue. Une étude confirmée par De Lillis *et al.* (2009). À noter qu'une quantité importante de litière végétale au sol peut aussi jouer un rôle important dans la propagation d'un feu étant donné son taux d'humidité très faible dans les régions méditerranéennes. Or, la composition de la litière joue sur son inflammabilité. Ainsi, l'étude d'Ormeño *et al.* (2009) met en avant le rôle des isoprénoïdes dans l'inflammabilité de la litière de six différentes espèces de pin et de ciste. Pour une même espèce, plus leur quantité est importante dans la litière, plus elle est inflammable. Il a aussi été remarqué que les litières contenant des sesquiterpènes (*i.e.* α -humulène, β -caryophyllène et oxyde du caryophyllène) en plus grande quantité sont plus inflammables que les litières contenant des plus grands pools (cf. I.6.2) de monoterpènes. Lors du passage d'un front de flamme, ce sont en général les feuilles, les aiguilles et les rameaux de moins de trois millimètres de diamètre qui brûlent (Thèse Barboni 2006). Les rameaux de diamètre plus important brûlent ensuite en arrière du front de feu, de façon plus lente et incomplète généralement.

Regardons à présent les données de la littérature, tirées de feux dirigés, d'expérimentations en laboratoire réalisées à partir de combustibles végétaux ou encore de feux de forêt naturels et essayons d'identifier les imbrûlés provenant des feux de forêt. Il est à noter, que le mode de prélèvement va influencer les résultats des données recueillies (détecteurs électrochimique et infrarouge, tube absorbant, sac de prélèvement, échantillonneurs actif et passif...). Le Chapitre III de la thèse de Barboni (2006) parle brièvement de différentes techniques utilisées.

I.3.4. Identification et quantification des imbrûlés issus de feux de forêt

Les mesures lors de feux de forêt naturels ne sont pas évidentes dû à l'imprévisibilité de ces derniers ainsi qu'à leur dangerosité. Ainsi, il sera plus aisé d'effectuer des mesures en milieu contrôlé à l'exemple des feux dirigés ou des brûlages en laboratoire. Cependant, les feux dirigés sont de tailles modestes car il est très difficile de réaliser des feux de forêt à échelle réelle sans en

perdre le contrôle, surtout en périodes à risque. Les feux dirigés ne sont donc pas vraiment représentatifs des feux extrêmes mais donnent tout de même quelques indications sur la composition des COV.

Les fumées détectées lors de feux dirigés, proviennent à la fois du front de flamme et de la végétation déjà brûlée en amont du front. Les fumées provenant du front de flamme seront majoritairement composées de CO₂ (combustion quasi-complète) et celles qui proviennent de la végétation en amont du feu seront majoritairement composées de CO dû aux températures plus faibles et à l'apport plus faible en oxygène (combustion incomplète). Andreae et Merlet (2001), Miranda *et al.* (2010) ou encore Evtyugina *et al.* (2013) trouvent ainsi que le CO et le CO₂ sont responsables de 90 à 95 % des émissions totales de carbone durant un feu de forêt (Fig. I.7). Cependant, ces deux composés, de même que les NO_x émis en faible quantité, ne sont pas inflammables. De plus, leur densité proche de l'air favorise leur dispersion et ne leur permet pas de s'accumuler aussi facilement que des hydrocarbures en milieu ouvert.

Nous nous intéresserons donc plus en détail aux autres composés présents dans les fumées dont la majorité fait partie des COV. Nous voyons que dans certains cas, les hydrocarbures peuvent être beaucoup plus importants à l'exemple du feu de forêt au Portugal en 2009 dont les données figurent Fig. I.7 (2^{ème} colonne). Goh (1999), sur une étude de machine à vapeur, nous donne une première indication en précisant que le méthane et le monoxyde de carbone sont souvent produits proportionnellement aux COV présents dans les fumées. Cette même relation a été observée par Evtyugina *et al.* (2013).

Ndedy Dicka *et al.* (2011) donnent le benzène (C₆H₆), le toluène (C₇H₈), les xylènes (C₈H₁₀), le formaldéhyde (aussi appelé méthanal ou formol, CH₂O), l'acroléine (C₃H₄O), l'acétaldéhyde (aussi appelé éthanal, C₂H₄O) et le phénol (C₆H₆O) en tant que COV et COSV les plus communément détectés à partir de quatre études de combustion de biomasse tirées de la littérature (maïs, blé, bois, charbon et feux de brousse dirigés).

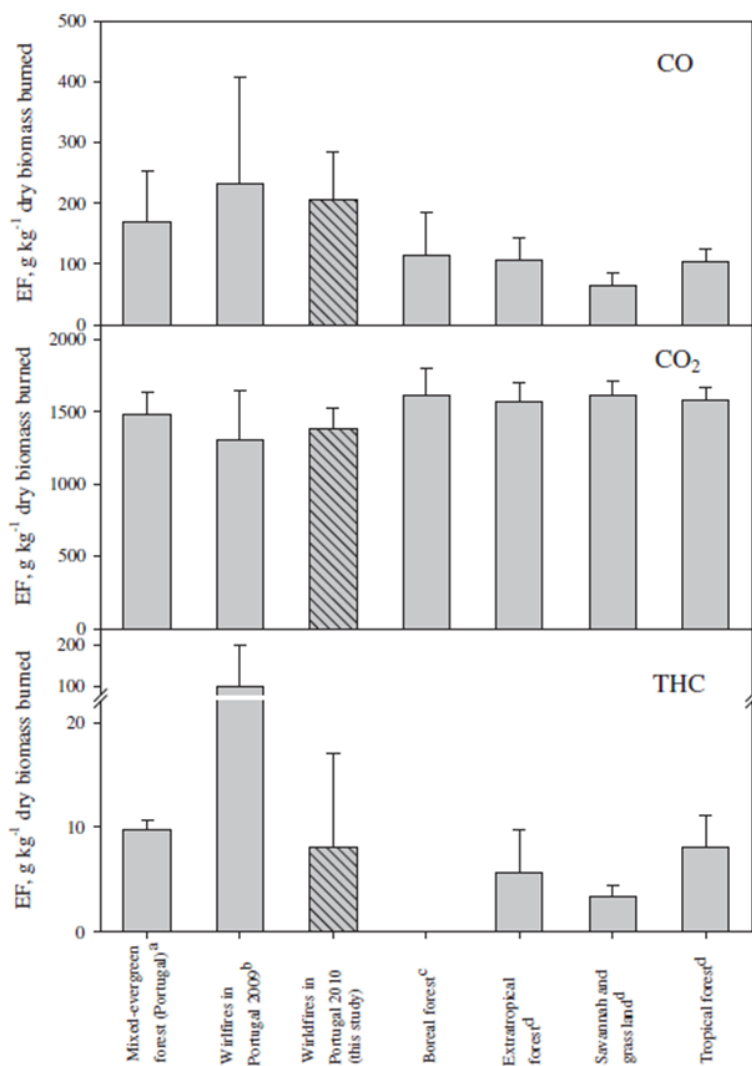


Fig. I.7. Quantités de CO, de CO₂ et d'hydrocarbures totaux (THC) en g/kg de biomasse sèche brûlée pour différents feux de forêt (Evtyugina et al. 2013)

Un document européen écrit par Statheropoulos *et al.* (2007b), donne ces mêmes composés majoritaires à partir de quatre autres études tirées de la littérature avec les valeurs de concentration correspondantes (Tab. I.4).

Composé	CO ₂	CO	Méthanal	Benzène	Toluène	Xylène	Acroléine
Concentration (ppm)	350	54	0,468	0,22	0,12	0,08	0,071

Tab. I.4. Composés détectés dans les fumées de feux de forêt (Statheropoulos et al. 2007b)

Il peut être intéressant de noter que certaines molécules telles que le benzène peuvent réagir pour former des aérosols (Statheropoulos *et al.* 2007b).

Barboni *et al.* (2010) ont répertorié, quant à eux, 79 composés dans les fumées provenant de plusieurs brûlages dirigés en Corse. Cette étude a aussi servi à quantifier les BTEX pour estimer l'exposition des pompiers aux molécules dangereuses pour leur santé. Les feux dirigés ont été réalisés en avril, juin et juillet sur des terrains de tailles comprises entre 0,4 et 2 ha. Les prélèvements ont été réalisés à l'aide de tubes Tenax TA[®], ce sont des polymères organiques poreux qui piègent les COV par adsorption. Les auteurs ont trouvé des variations selon les cinq sites d'étude qu'ils expliquent par la variation de l'intensité du feu, des espèces végétales brûlées et des caractéristiques du vent. Le benzène a été retrouvé comme le composé majoritaire parmi ceux qui ont été quantifiés. Les mesures ont été prises de 1 à 10 m du front de flamme et les concentrations ont été trouvées de l'ordre du mg/m³, 1000 fois supérieures à certaines études de la littérature à l'exemple de Statheropoulos et Karma (2007a) pour qui les mesures sont de l'ordre du µg/m³ pour un feu de forêt en Grèce. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les mesures de ces derniers étaient plus éloignées, se situant entre 70 et 150 m du front de flamme. Dans l'étude de Barboni *et al.* (2010) la concentration maximale en BTEX a été trouvée pour un des sites à plus de 200 mg/m³ le 14 juin 2005 (≈ 0,23 ppm). Ce dernier comprend 0,4 ha et est situé à Corte à 400 m d'altitude avec un taux d'humidité relative de 24 à 25 %, des températures situées entre 22 et 25 °C et un vent inférieur à 5 km/h. Le site est peuplé principalement de chêne vert (*Quercus ilex L.*). Une autre étude a été effectuée en Corse par Romagnoli *et al.* (2014) sur quatre autres sites ont abouti à des résultats similaires en utilisant à la fois des tubes Tenax TA[®] et des sacs Tedlar.

Evtyugina *et al.* (2013) ont aussi réalisé des mesures intéressantes sur différents feux de forêt ayant eu lieu au Portugal durant l'été 2010. Les forêts portugaises sont composées à 75 % de pins maritimes (*Pinus pinaster*), chênes-liège (*Quercus suber*) et d'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*). 25 échantillons ont été prélevés à l'aide de sacs Tedlar à partir de dix feux de forêt à 1,5 mètre de hauteur et à des distances variant de 10 à 200 m du front de flamme sous le vent. Les sacs en Tedlar ou en Téflon sont des sacs flexibles inertes de canister ou de bombe de verre. Le principal avantage de ces systèmes est qu'une grande quantité d'échantillon peut être prélevée puis analysée ultérieurement. Il est possible de multiplier les analyses mais cela nécessite une grande

concentration des composés dans l'air pour leur détection (Tolnai *et al.* 2000). Les COV de plus de 5 atomes de carbone ont été analysés excepté le phénol. Les hydrocarbures aromatiques représentent 51 % des COV identifiés dont le benzène et le toluène sont majoritaires. L'isoprène et l' α -pinène représentent, quant à eux, les principaux isoprénoïdes. Les résultats ont été comparés à des prélèvements d'air ambiant en dehors des fumées. Une différence conséquente en concentration de COV a été observée, notamment pour l'isoprène, le toluène et les xylènes pour lesquels le rapport est le plus important. Les résultats ont ensuite été comparés avec la littérature en étant mis sous la même unité (g par kg de combustible sec brûlé) par l'intermédiaire du Facteur d'Émission (EF), défini comme suit :

$$EF_x = \frac{M_x}{M_{biomasse}} = \frac{[x]}{[CO_2] + [CO] + [THC] + [TC]} * C_{combustible} \quad (\text{Éq. I.7})$$

Où $[x]$ est la concentration de l'espèce x dans la fumée et $[CO_2]$, $[CO]$, $[THC]$, $[TC]$ est la concentration massique en CO, CO₂, THC (hydrocarbures totaux en carbone équivalent) et en TC (total des particules carbonées). Le maximum a été trouvé à environ 10 g d'hydrocarbures par kg de combustible sec brûlé, pour un feu qui a eu lieu en 2009 (Alves *et al.*, 2011a) dans un endroit principalement peuplé par des eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) et des mimosas à bois noir (*Acacia melanoxylon*). Dans le même ordre de grandeur, Andreae et Merlet (2001) trouvent un maximum de 8 g de COV par kg de combustible sec brûlé dans un feu de forêt tropical et environ 7 g de méthane pour 1580 g de CO₂ et 104 g de CO. En analysant la proportion en CO et CO₂ de leurs prélèvements grâce au MCE (Éq. I.3) Evtyugina *et al.* (2013) en déduisent qu'ils proviennent principalement de la phase de feu couvant (« smouldering » en anglais, combustion sans flamme) et non directement des produits de combustion du front de flamme, or, a priori, la part émise par les feux couvants sera négligeable lors d'un AFF. Cependant, les prélèvements ont été réalisés assez près du front de flamme ce qui a impliqué, comme les auteurs l'ont dit, de fortes variations en concentration de COV dues aux turbulences et au gradient de température. La faible efficacité de combustion donnée par le MCE est donc peut-être due à la siccité du combustible qui implique un manque en dioxygène au niveau du front de feu plus qu'à l'importance du feu couvant.

L'étude de Simpson *et al.* (2011) trouvent que 41 % du carbone émis provient de COV non méthaniques de petite taille (C1-C2) dont certains ont déjà été cités, et 21 % du carbone

provenant des pinènes (α -pinène et β -pinène ($C_{10}H_{16}$)) dont les auteurs pensent qu'ils sont le fruit de la distillation de la végétation qui aurait échappé à l'oxydation des flammes. Ces derniers ont été trouvés avec un facteur d'émission (EF) supérieur au benzène. Les résultats des principaux EF sur les 88 composés étudiés sont présentés à la suite Fig. I.8. Les concentrations des principaux COV ayant plus de cinq atomes de carbone sont présentés Tab. I.5. Les EF sont présentés par la suite Tab. I.6 et comparés avec ceux trouvés par Akagi *et al.* (2011).

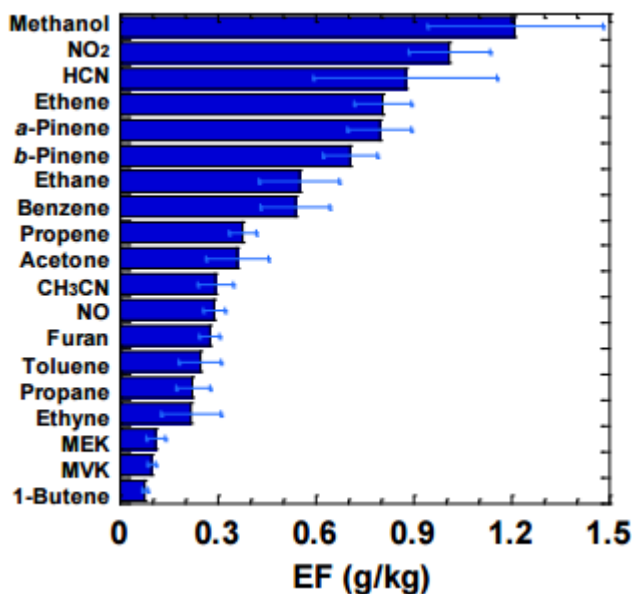


Fig. I.8. 19 principaux EF des 88 composés mesurés par Simpson *et al.* (2011) dans des fumées de feu de forêts boréales

	benzène (C_6H_6)	α -pinène ($C_{10}H_{16}$)	β -pinène ($C_{10}H_{16}$)	isoprène (C_5H_8)
Concentration moyenne dans les fumées (pptv)	992 $\pm$ 319	172 $\pm$ 82	549 $\pm$ 210	346 $\pm$ 101
Concentration maximale dans les fumées (pptv)	4359	1727	2916	1634

Tab. I.5. Concentration moyenne et maximale des composés majoritaires ayant plus de cinq atomes de carbone détectés lors d'un feu de forêt boréale (pptv).

		Simpson <i>et al.</i> (2011)	Akagi <i>et al.</i> (2011)
EF (g/kg brûlé)	benzène (C ₆ H ₆)	0,55 ± 0,11	1,11
	toluène (C ₇ H ₈)	0,24 ± 0,006	0,48
	xylènes (C ₈ H ₁₀)	0,087 ± 0,011	0,18
	phénol (C ₆ H ₅ OH)	Non analysé	2,96
	autres aromatiques	0,034 ± 0,009	0,17
	α-pinène (C ₁₀ H ₁₆)	0,81 ± 0,1	1,64
	β-pinène (C ₁₀ H ₁₆)	0,72 ± 0,09	1,45
	isoprène (C ₅ H ₈)	0,074 ± 0,017	0,15
	alcanes (C ₅ -C ₇)	0,227 ± 0,046	0,376

Tab. I.6. Facteur d'émission des composés majoritaires ayant plus de cinq atomes de carbone détectés dans les fumées d'un feu de forêt boréale (g/kg).

Si nous reprenons l'ensemble de ces études, les fumées sont donc principalement composées de CO₂ et de CO dans des quantités variables selon la qualité de la combustion (complète/incomplète). Il est aussi produit entre 0 et 10 % de produits « autres » en proportions très variables, dont les C1-C2-C3 le méthanal, l'acroléine, l'acétaldéhyde et les hydrocarbures aromatiques dont le benzène est le composé quantifié le plus souvent majoritaire suivi par le toluène et les xylènes. Cependant, le phénol n'est pas souvent quantifié et lorsqu'il l'a été par Akagi *et al.* (2011) dans plusieurs types de feux de biomasse, il a été retrouvé avec des EF 15 à 250 % supérieurs au benzène. Enfin, la présence d'isoprénoïdes tels que l'α-pinène, le β-pinène et l'isoprène a aussi été observée.

Après avoir fait un point sur les composés présents dans les fumées provenant de la combustion de biomasse, regardons ce que ceux-ci deviennent. Nous avons vu qu'une grande quantité d'énergie est dégagée lors d'un feu de forêt (cf. I.2.4), or une partie est dissipée sous forme convective. La combustion élève la température de l'air environnant et une partie des fumées résultant de la combustion est ainsi évacuée par des mouvements de convection. Intéressons-nous donc maintenant au rôle que jouent ces écoulements convectifs lors d'un feu de forêt pour ensuite analyser la quantité importante d'énergie dissipée par rayonnement.

I.4. Convection et dynamique du feu

I.4.1. Introduction

La convection qui a lieu lors d'un feu de forêt est dite naturelle ou libre car l'écoulement n'est pas imposé (convection forcée). En effet, la combustion va apporter de l'énergie aux gaz de pyrolyse et de combustion qui, une fois chauffés, vont être plus légers et créer un mouvement d'air ascendant représenté par un panache de fumées. La convection est considérée comme un transfert de masse mais aura aussi pour conséquence un transfert de l'énergie contenue dans les fumées qui permettra entre autres au feu de se propager aux strates supérieures de la végétation jusqu'à atteindre la cime des arbres. Ce mouvement d'air ascendant va par ailleurs créer un appel d'air par le bas qui favorisera l'apport en oxygène, nous pourrions nous référer au cas de la bougie, Fig. I.4. Cet apport en oxygène va favoriser la combustion qui va entretenir le mouvement de convection et ainsi de suite. La convection permet donc au feu de forêt de s'entretenir jusqu'à disparition du combustible.

I.4.2. Influence sur le comportement du feu

Ce mécanisme peut cependant avoir une grande influence sur le feu jusqu'à créer lui-même son propre vent généralement appelé « vent induit » (par le feu) ou des fois « vent thermique ». Un changement de vent a ainsi été constaté à l'échelle du terrain par Gestosa (Viegas *et al.* 2002) et lors d'un AFF à Freixo Espada à Cinta en 2003. Une hypothèse soutient que ce mouvement convectif, qui permet au feu de s'auto-entretenir, agit sur la vitesse de propagation et peut mener à un emballement thermique d'un feu de forêt, spécialement lors de la présence de vent ou de pentes montantes. Cette hypothèse, soutenue par le Professeur Viegas, a été validée par des expérimentations à l'échelle de laboratoire (Viegas et Pita 2004) puis mis sous forme de modèle mathématique (Viegas 2005). Ce changement de dynamique interne du comportement du feu, apparaît comme une explication plausible de certains AFF que certains appellent d'ailleurs « phénomènes thermiques ». Cette hypothèse appelée « positive feedback from the fire », que nous pourrions traduire par « rétroaction positive du feu », considère que, dû à l'appel d'air créé par le mouvement convectif, le feu n'a pas de raison de ralentir tant qu'il n'y a pas de coupure dans la végétation mais qu'au contraire il aura tendance à accélérer si cette végétation reste dense et inflammable. Il a ainsi montré qu'en coupant l'arrivée d'air à la base d'un canyon en pente ascendante, un feu s'y produisant, se propageait beaucoup moins rapidement.

Une contribution plus récente de Chatelon *et al.* (2011) complétée en 2013 (Chatelon *et al.* 2013) présente un travail basé sur celui de Viegas (2005) mais en accordant une plus grande importance à la largeur du front de flamme pour pouvoir anticiper les AFF. Les auteurs utilisent un modèle permanent semi-physique à deux équations dont chacune couplée au vent induit par la flamme. Le modèle s'il diverge, permet de savoir que le feu étudié peut évoluer en AFF. Lorsque les conditions météorologiques et les propriétés du lit de combustible sont connues, le modèle permet ainsi de déterminer l'angle critique d'une pente à partir duquel un feu d'une largeur de front et une hauteur de flamme données, peut évoluer en AFF. Ainsi, dans ce modèle, la présence de COV est un facteur aggravant parmi d'autres et est pris en compte lors de la définition de la température d'inflammation. Deux des feux décrits en Annexe I ont eu lieu en pente descendante qui complique l'apparition d'un AFF dans le modèle. Cependant, avec une température d'inflammation très basse laissant penser à la formation d'un nuage de COV, le modèle pourrait aussi prévoir l'apparition d'un AFF en pente descendante. Ce modèle est très intéressant dans la mesure où il est le premier à proposer une solution aux pompiers pour prédire un cas d'AFF.

Une autre théorie liée à l'attachement de l'écoulement a été proposée par Dold et Zinoviev (2009a). Elle repose sur les travaux d'Albini (1982) qui considère que le comportement du feu dépend du comportement qu'il a eu jusqu'à présent. Les auteurs s'intéressent particulièrement aux attachements d'écoulements lors d'un feu localisé sur une pente montante ou dans une zone encaissée. Ils prennent en compte l'importance de l'écoulement autour du feu (champ de flux) qui, s'il est modifié, peut causer un changement radical dans son comportement indépendamment des conditions extérieures. Ainsi, l'attachement des écoulements au sol et à la végétation de surface au niveau du front de flamme pourrait être un facteur-clé permettant le déclenchement d'un AFF. Une illustration de Dold et Zinoviev (2009a) (Fig. I.9) présente un écoulement séparé du sol à gauche et attaché à la surface à droite. La transition entre ces deux cas entraîne a priori un changement important dans la dynamique du feu à condition que la quantité de combustible disponible (végétation inflammable) soit, comme dans l'hypothèse de Viegas, suffisante.

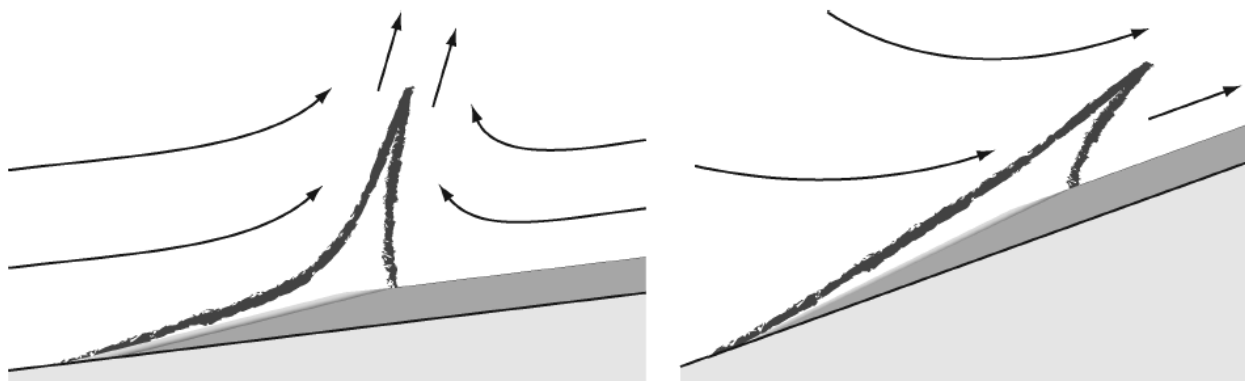


Fig. I.9. Illustration qualitative de l'écoulement indiqué par les flèches (Dold & Zinoviev 2009a)

Une modélisation effectuée par Dold et Zinoviev (2009a) et Dold *et al.* (2011) montre ainsi que l'état du feu dépend de l'historique de sa progression en prenant en compte sa vitesse de propagation, l'intensité de son front de flamme, la quantité de masse perdue par la végétation et l'énergie émise par le brûlage des gaz. Le dernier paramètre montre qu'ici, encore, la présence d'une poche de gaz pourrait être un facteur aggravant, voire déclencheur.

Ces hypothèses, dont les explications reposent sur la dynamique du feu, sont présentées par Viegas & Simeoni (2011).

I.4.3. Dispersion des fumées

Ainsi, la convection peut participer à l'apparition d'un emballement thermique, cependant, le danger le plus fréquemment occasionné par la convection est le transport des fumées brûlantes sur de longues distances. En effet, une fois le panache de convection refroidi, les brandons contenus dans les forêts peuvent encore être incandescents et atteindre une zone où la végétation est prête à s'enflammer à la moindre étincelle. Nous pouvons alors observer à ces endroits-là de nouvelles éclosions appelées « sautes de feu ». En plus des brandons et des particules fines, nous avons vu que les fumées contiennent aussi des gaz denses de la famille des benzéniques et des composés terpéniques, il serait donc intéressant de connaître leurs trajectoires. Nous pouvons voir Fig. I.10, lors d'un feu ayant provoqué un AFF, qu'une partie des fumées se détachent du panache par le bas. Cela implique une accumulation potentielle d'imbrûlés dans la direction des fumées.



Fig. I.10. Panache de fumées provenant des thalwegs durant l'incendie de Vingrau (©SDIS 66)

Il est ainsi intéressant de savoir où va le panache convectif et comment les imbrûlés sont-ils dispersés par les différents mouvements convectifs. La hauteur de flamme peut être trois fois supérieure à celle de la strate en combustion (Barboni 2006), par vent modéré, les fumées sont donc projetées bien plus haut. Pour les grands incendies comme pour les volcans, nous savons que celles-ci peuvent atteindre différentes couches atmosphériques, faire le tour du monde et influencer ainsi sur le climat et la couche d'ozone. Cependant, le plus souvent, les fumées sont emportées par le vent dont la vitesse augmente généralement fortement en fonction de l'altitude. Les panaches de fumées affectent ainsi la qualité de l'air local mais aussi régional (Heilman 2014). Certains essaient de modéliser le panache de fumées (Lavrov *et al.* 2006) mais les conditions météorologiques et le comportement des feux étant très variés, il est impossible de ne présenter qu'un seul cas. Une autre difficulté est liée au fait que les composés de la fumée sont très variés (section I.3), allant des brandons mesurant quelques millimètres aux gaz très légers comme le CO et CO₂ en passant par les COV et les COSV. Nous pouvons donc nous attendre à ce que les fumées perdent d'abord les particules les plus lourdes telles que les cendres et les brandons sources potentielles de sautes de feu. De nombreux travaux étudient alors le passage des COSV en aérosol (particules fines en suspension) qui peut ensuite être porté par les courants

atmosphériques. Le schéma suivant (Fig. I.11) présente la complexité des mécanismes en jeu dans le cas des émissions de pollution et de COV dans l'air. Des polluants organiques (COV) et inorganiques (NO_x) sont émis dans l'atmosphère par différentes sources, anthropiques et biotiques, pour être ensuite transportés par le vent et diffusés verticalement par des instabilités convectives, d'origine thermique. Ils réagissent entre eux pour former de nouvelles espèces chimiques, tels que les COSV, obtenus par oxydation des COV. Cette chimie atmosphérique est couplée au rayonnement solaire via les réactions de photolyse.

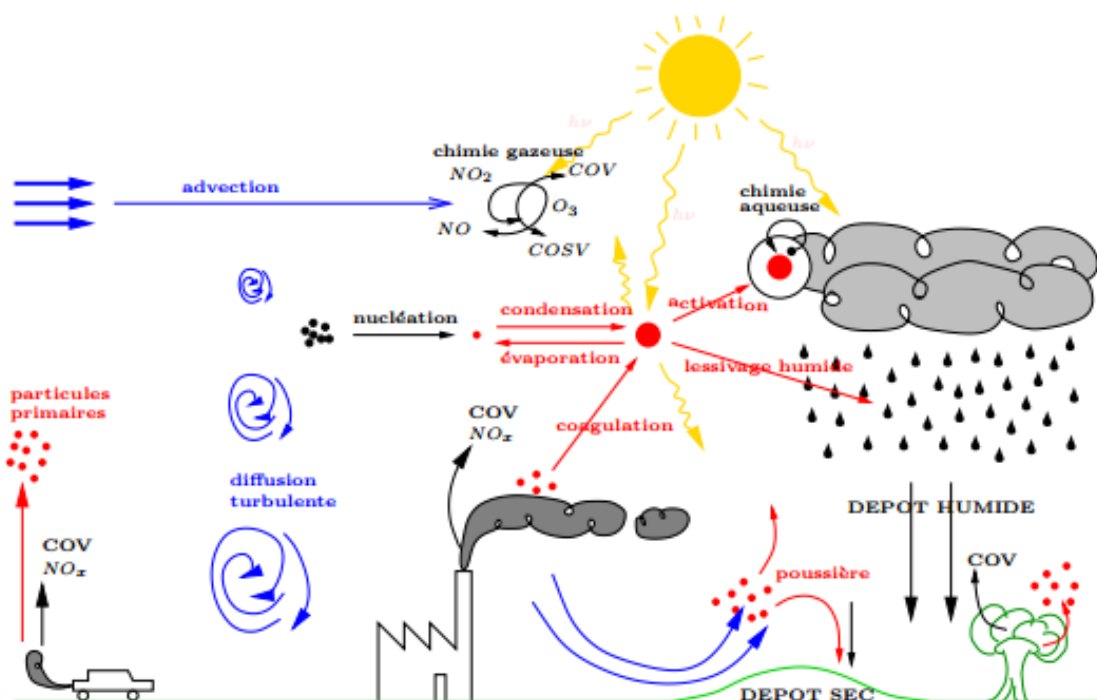


Fig. I.11. Processus modélisé par les modèles de chimie-transport (CTM) avec prise en compte des aérosols (Debry 2010)

Les scientifiques s'intéressent aux aérosols pour leur possible impact sur la santé publique, notamment du fait de l'inhalation des particules fines. Une seconde raison est l'interaction entre aérosols et phase gazeuse. Les mécanismes d'oxydation de la chimie en phase gazeuse conduisent à la formation d'espèces fortement polarisées et à faible pression de vapeur saturante. Ces espèces interagissent avec les aérosols via les processus de condensation/évaporation. La grande concentration des polluants dans les aérosols peut également donner lieu à des réactions chimiques (polymérisation) et à la production d'autres polluants non volatils.

Dans le domaine des feux de forêt, les aérosols, s'ils sont formés au niveau de l'incendie, pourraient être un facteur aggravant de la puissance du front de flamme et pourraient même avoir un rôle dans les AFF par leur grande combustibilité. Le fait que les AFF aient lieu en été sous un soleil puissant renforce la photolyse et le potentiel de formation de ces aérosols à partir des COV présents.

Pour avoir un ordre de grandeurs des mouvements convectifs dispersant les fumées, des mesures de vitesse de ces mouvements ont été réalisées lors de feux dirigés dans un sous-bois dominé par une canopée de pins (Seto *et al.* 2014). Au niveau de la canopée, les vitesses des mouvements convectifs ascendants varient entre 2 et 4 m/s pour des feux d'intensités comprises entre 1200 et 2500 kW/m. Un maximum a été mesuré à 5,8 m/s avec une température maximale à 100 °C lors du passage du front de flamme sur le point de mesure. Des mouvements descendants ont été mesurés à 0,15 et 0,5 fois la hauteur des pins. Ces derniers augmentent lorsque les mouvements convectifs ascendants augmentent avec l'intensité du feu.

Nous avons donc vu l'impact que peut avoir la convection engendrée par la puissance dégagée par la combustion lors d'un feu. Regardons à présent, l'effet radiatif, qui, pour un feu de forêt, sera le mécanisme dominant pour sa propagation.

I.5. Rayonnement thermique

I.5.1. Introduction

La communauté estime que 10 à 40 % de l'énergie créée par un feu est généralement dissipée par rayonnement (Valendi et Kosov 2008) selon le combustible et la configuration du feu qui joueront sur l'intensité et la largeur de flamme du feu. Cette valeur atteindrait 90 % pour les feux de cimes (Fig. I.12) mais est difficile à estimer au cas par cas devant la multiplicité des scénarios.

Un rayonnement transporte de l'énergie sous forme d'ondes. Un rayonnement thermique peut avoir lieu dans n'importe quel milieu, même à travers le vide, à l'exemple du soleil dont le rayonnement est transmis à travers l'espace avec un maximum d'intensité dans les longueurs d'onde du domaine du visible et de l'infrarouge. C'est ce même rayonnement qui nous permet de ressentir la chaleur d'un radiateur ou d'une ampoule électrique. Par définition, le transfert se fait par rayonnement électromagnétique. Un corps émet un rayonnement thermique quelle que soit sa

température, cependant, son intensité augmentera en fonction de cette dernière. Le rayonnement lors d'un feu de forêt provient ainsi principalement de la flamme et des braises, ce dernier se situe dans le domaine de l'infrarouge. La plage de longueurs d'onde dans laquelle le rayonnement est émis est un paramètre qui peut avoir son importance. En effet, si le rayonnement thermique émet à une certaine plage de longueurs d'onde (composition spectrale), il ne peut être absorbé par un solide ou un liquide que dans cette même plage. Si le corps récepteur réfléchit certaines longueurs d'ondes et/ou est transparents à d'autres, seules les longueurs d'onde absorbées contribuent à son échauffement. Si nous nous plaçons dans le cas d'un corps noir, il absorbera entièrement tout rayonnement dirigé vers lui. Selon la loi de Stefan-Boltzmann, la puissance rayonnée (P) est proportionnelle à la puissance quatrième de la température (T) :

$$P = \epsilon.S.\sigma.T^4 \quad (\text{Éq. I.8})$$

Avec ϵ l'émissivité valant 1 pour un corps noir et compris entre 0 et 1 sinon, S la superficie du corps et σ la constante de Stefan-Boltzmann ($5,6703.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$).

Lors d'un feu de forêt, nous avons vu que le rayonnement provient principalement de la flamme et des braises mais il est intéressant de savoir dans quelle direction il est émis, quelle quantité d'énergie il transporte et à quelle distance il est absorbé.

I.5.2. Direction du rayonnement thermique

Un corps rayonne dans toutes les directions. Lorsqu'un rayonnement arrive sur un corps opaque, celui-ci peut être transmis, absorbé ou réfléchi dans des proportions variables selon la nature du corps. Dans le cas d'un feu de forêt, les végétaux se rapprochent des corps noirs, *i.e.* la majorité du rayonnement atteignant ces derniers est absorbée pour être transformée sous forme de chaleur. Suite à ce constat, des modèles numériques utilisant la méthode de Monte-Carlo ont été développés pour modéliser l'effet du rayonnement thermique (IUSTI, LEMTA). En prenant l'exemple de l'écorce incandescente ou en flamme d'un arbre, une partie de l'énergie sera donc rayonnée en direction de l'arbre lui-même et majoritairement absorbée par ce dernier, ce mécanisme permet d'entretenir la combustion des solides. L'autre partie du rayonnement thermique est émise dans les autres directions (sol, végétation, ciel) dont une partie (faible en général) sera dissipée dans l'air ambiant, absorbée par l'humidité, les COV, les particules présentes dans l'air ou plus généralement par les fumées. Pour quantifier le rayonnement

thermique transféré d'une source A à une cible B, nous pourrions utiliser le facteur de forme. En physique, le facteur de forme $F_{A \rightarrow B}$ est un coefficient qui exprime la part du flux quittant A qui atteint B. La quantité d'énergie dégagée par les braises au sol ainsi que par les flammes étant importante au niveau du front de flamme, la faible quantité d'énergie captée par l'air et les fumées à cet endroit est suffisante pour échauffer ces derniers et créer le mouvement de convection décrit précédemment. En se plaçant dans le cas d'une flamme, lorsque le vent la couche ou qu'elle atteint une pente, elle se retrouve inclinée par rapport au sol et le rayonnement est alors majoritairement dirigé vers la végétation. Cela aura pour effet de favoriser la déshydratation et la pyrolyse des végétaux en amont du feu et donc d'augmenter la concentration en gaz inflammables et, au final, cela aura pour conséquence d'augmenter la vitesse de propagation du feu.

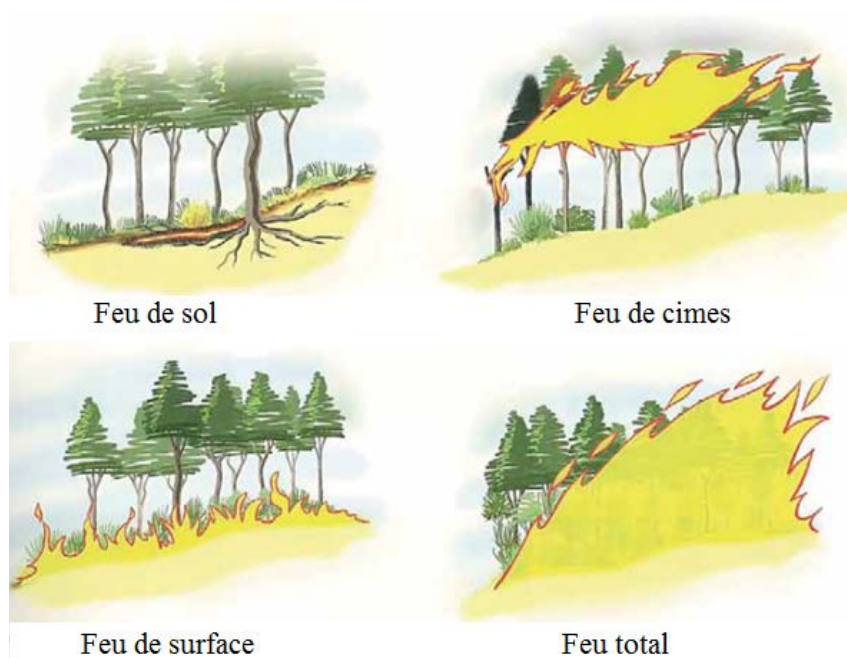


Fig. I.12. Différents types de feu (Colin et al. 2001)

La combustion d'un solide soumis à un rayonnement thermique a lieu lorsque les substances volatiles provenant de la chauffe et de la pyrolyse du végétal atteignent leur TAI. Si l'on rentre dans les détails, le rayonnement va dégrader les molécules en molécules plus stables via des réactions très exothermiques. Celles-ci vont à leur tour provoquer d'autres réactions exothermiques qui, par un effet boule de neige, mène à la combustion du mélange gazeux puis du

végétal grâce au rayonnement de la flamme qui va augmenter la gazéification de ce dernier. Il en est de même pour l'énergie de départ du feu. Nous pouvons aussi voir ce phénomène comme une avalanche électronique, l'étude de l'EMI présentée dans le Chapitre III présente quelques détails sur l'allumage dans le cas du laser (fin de la section III.1.2). Nous pouvons aussi nous représenter ce phénomène grâce au graphique de Semenov qui prend en compte la dissipation d'énergie (Fig. I.6). À partir du moment où les réactions exothermiques produisent plus de chaleur qu'il ne s'en dissipe – par convection notamment, celles-ci vont faire augmenter la température du mélange jusqu'à l'apparition d'une flamme (emballement thermique).

On comprend ainsi aisément que, dans le cas d'un feu de forêt, la quantité d'énergie libérée influe directement sur la température et donc sur l'intensité du rayonnement ainsi que sur sa vitesse de propagation. L'énergie libérée lors de la combustion dépend de la quantité de combustible mais aussi de l'apport en oxygène, deux des trois piliers du triangle du feu. L'apport en oxygène étant dépendant de la convection, le rayonnement thermique dépend donc aussi de cette dernière. Essayons à présent d'estimer l'énergie du rayonnement thermique lors d'un feu de forêt.

I.5.3. Puissance thermique du rayonnement

La puissance thermique désigne la quantité de chaleur (ou transfert thermique) produite. Colin *et al.* (2001) donnent une estimation de la puissance transportée par le rayonnement pour un feu haut de 5 m et long de 50 m. Si nous le traversons perpendiculairement en son centre, nous pourrions nous attendre à recevoir un rayonnement thermique d'une puissance surfacique de 62 kW/m² sur le front de flamme ; 52 à 1 m ; 14 à 10 m ; 7 à 20 m ; 4 à 30 m et 2 kW/m² à 50 m. À titre de comparaison, au Sahara, en été et par temps clair, le rayonnement solaire au sol est de 1 kW/m² avec une température du sable atteignant 80 °C, un niveau de 12 kW/m² cause une brûlure instantanée (Green et Schinike 1971) et le seuil conduisant au décès d'un homme en 1 à 2 minutes est de 7 kW/m². En prenant la valeur de 12 kW/m², Valendik et Kosov (2008) précisent que pour des feux de surface (Fig. I.12) cette valeur seuil est observée à des distances de 12 à 20 m du front de flamme, pour des feux de cimes à des distances de 50 m, et à seulement 2 m pour des feux de sols. R. B. Chevrou a œuvré pour modéliser au mieux la propagation. Grâce à son modèle, il propose une estimation pour un mur de flammes de 25 mètres de haut, à 820 °C et émettant un rayonnement de 80 kW/m². La végétation reçoit alors un rayonnement thermique de 20 kW/m² à 50 mètres et de 10 kW/m² à 100 m, abstraction faite de l'absorption par la vapeur

d'eau et les fumées (Chevrou réf. Internet). Ce même modèle utilise l'Éq. I.8 pour calculer le flux émis φ_0 en $W.m^2$ et les équations suivantes pour calculer le flux reçu en considérant une longueur du front de flamme infinie :

$$\varphi(d) = \varphi_0 * \frac{h}{\sqrt{d^2+h^2}} \quad (\text{Éq. I.9})$$

$$\varphi(d) = \varphi_0 * \frac{h}{2*d} \quad (\text{Éq. I.10})$$

Avec h la hauteur des flammes en m et d la distance au front de flamme. L'équation I.10 est utilisée lorsque d devient grand devant h . À partir de ce modèle, un tableau de valeurs a été proposé par Carbonell *et al.* (2004) en fonction de la distance à un feu émettant 136 kW/m^2 (hauteur de flamme 20 m et température de flamme $970 \text{ }^\circ\text{C}$) qui est pour les auteurs le cas le plus représentatif. Ainsi à 20 m 68 kW/m^2 sont libérés, à 100 m plus que 13 et à 500 m plus que 3 . En utilisant l'équation I.4, cela donnerait des températures de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ à 150 m , de $520 \text{ }^\circ\text{C}$ à 40 m et de $850 \text{ }^\circ\text{C}$ à 10 m .

D'autres valeurs sont données par (King 1966) : avec une intensité du rayonnement de $4,6 \text{ kW/m}^2$ pour une flamme de $1,2 \text{ m}$ de hauteur à une distance de $1,8 \text{ m}$. Cette valeur a été citée par Valendik et Kosov (2008) pour être ensuite comparée à des mesures sur le terrain. Un feu de forêt de pins composée de lichen et de mousse a donné un rayonnement surfacique de $21,7 \text{ kW/m}^2$ à une distance de 2 m du front de flamme pour une hauteur de flamme de $0,3 \text{ m}$ et une vitesse de propagation de $0,3 \text{ m/s}$. Les températures de flamme variaient de 600 à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour une clairière de jeunes sapins âgés de 3 ans, les auteurs ont mesuré des flammes de $3,5 \text{ m}$ de hauteur pour un rayonnement surfacique de 130 kW/m^2 à 3 m du front de flamme large de 5 m . La température des flammes variait entre 800 et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Des expériences menées dans une forêt d'arbres attaquée par le bombyx (insecte nuisible) ont donné une valeur maximale de 208 kW/m^2 à 2 m du front de flamme et des températures de flamme situées entre 700 et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Par ailleurs, des mesures de flux de chaleur radiatifs ont été réalisées par Silvani *et al.* (2009) pour être comparés aux flux de chaleurs totaux. La mesure maximale a été mesurée pour un terrain peuplé de genêts de hauteur $0,8 \text{ m}$, une pente à 20° et un vent de $3,3 \text{ m}$. Le flux radiatif a été mesuré à 50 kW/m^2 (3% d'incertitude) pour un flux total maximal mesuré à 112 kW/m^2 (12 à 51% d'incertitude).

Une estimation de la température en fonction du rayonnement thermique a été proposée par A. V. Lykov, Theory of Heat Conductivity (Energiya, Moscow, 1967) avec la formule suivante :

$$T_1 = T_0 + \frac{q \cdot \tau_1}{A} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi \cdot \lambda \cdot c \cdot \rho}{4} \cdot \tau_1}} \quad (\text{Éq. I.11})$$

Avec T_1 la température à la surface du tronc et T_0 la température initiale toutes deux en °C, q le rayonnement thermique en kW/m², τ_1 le temps de chauffe en seconde, A est le coefficient d'absorption du corps, ρ sa densité en kg/m³, λ sa conductivité thermique en W/(m.K), c sa chaleur spécifique en kJ/(m.K). Ainsi, Valendik et Kosov (2008) précisent que pour une flamme de 0,5 m, la surface des bourgeons et des aiguilles exposées au rayonnement thermique et distantes de 4 m pourraient atteindre 134 °C. Si nous comparons cette valeur à la TAI des gaz produits par la chauffe et la pyrolyse du végétal (> 200 °C), nous pouvons en déduire que le rayonnement n'est pas suffisant pour enflammer le végétal à cette distance mais nous verrons que cette gamme de température va favoriser l'émission de gaz et donc leur accumulation.

I.5.4. Influence du rayonnement lors d'un feu de forêt

Nous savons donc que la puissance surfacique du rayonnement est variable et fonction de la distance au front de flamme et que sa direction dépendra de l'orientation et de la forme de la flamme. Regardons maintenant comment réagit la végétation lorsqu'elle reçoit un rayonnement thermique. Celui-ci, dès qu'il atteint la végétation, va favoriser sa déshydratation ainsi que l'émission et la création de gaz inflammables et donc, au final, favoriser la propagation de l'incendie. Soumis à la chaleur, un végétal passe par plusieurs étapes. À des températures estivales (30 à 50 °C), il va augmenter son évapotranspiration qui comprend majoritairement de l'eau sauf en cas de stress hydrique (manque d'eau) où les COV vont peu à peu remplacer l'eau manquante pour pouvoir continuer à se protéger de la chaleur efficacement (I.6.3). Entre 50 et 200 °C, White et Diätenberger (2001) écrivent que le végétal continue à émettre des COV et à se déshydrater. Pour des températures plus élevées (200 à 800 °C, Barboni 2006), nous assistons à la pyrolyse du végétal libérant des gaz (combustibles et non combustibles) et des goudrons qui varieront en fonction de l'espèce pyrolysée et de la vitesse de la montée en température. Pour des concentrations en combustible gazeux comprises entre la LII et la LSI, nous assisterons à la

combustion de la végétation aux alentours des températures d'auto-inflammation des COV majoritaires (Annexe II). Dans le cas contraire, les émissions de gaz vont continuer à augmenter jusqu'à environ 450 °C, au-delà, les émissions diminuent et le résidu carbonneux est formé (Le Van, 1989). Nous pouvons ainsi distinguer quatre zones dans un feu de forêt, la zone de préchauffage soumise au rayonnement thermique du feu (< 200 m du front de flamme) que l'on séparera de la zone de pyrolyse qui aura lieu sur la zone la plus proche du front de flamme (< 100 m du front de flamme), la zone de combustion dans laquelle la végétation brûle (front de flamme) et la zone située après le passage du front de flamme où sont produits de nombreux imbrûlés (feu couvant (« smouldering ») caractérisé par le rougeoiement des braises et le brûlage lent des arbres à gros troncs). Les gammes de distances au front de flamme de chaque zone dépendront de l'intensité du feu. La Fig. I.13 décrite par Ward (1986) permet d'illustrer les zones même si le découpage des zones n'est pas le même.

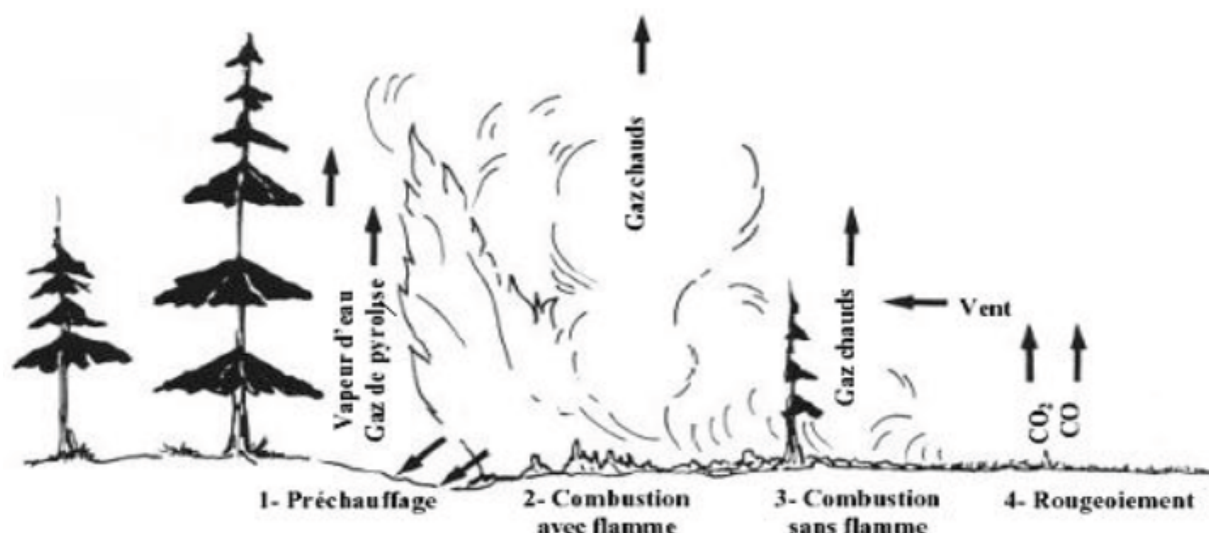


Fig. I.13. Représentation des différentes zones composant l'avance du front de flamme (Ward, 1986)

Sur le terrain, nous remarquons qu'un feu de forêt fonctionne par à-coups un peu comme une respiration : il alterne entre des phases d'accalmie, durant lesquelles le feu progresse peu mais dessèche la végétation en avant du front de flamme (préchauffage) et des phases d'embrasement de la végétation sèche. Certains parleront aussi de respiration avec des phases d'aspiration par appel d'air et des phases de préchauffage (Sense ficció, 2014). Or, comme nous l'avons vu dans

la section I.3.3, la sécheresse du végétal augmente son inflammabilité car l'apport calorifique nécessaire à la vaporisation de l'eau diminue. Il existe ainsi une hypothèse d'étalement du front de flamme qui considère que la vitesse de propagation, la largeur de préchauffage, la largeur du front de flamme et la largeur de la zone de pyrolyse sont interdépendants (Viegas & Simeoni 2011). Cette hypothèse d'auto-accélération du feu soutient qu'une augmentation de la largeur du front de flamme impliquerait une augmentation de la largeur de la zone de préchauffage et de pyrolyse et ainsi une augmentation de la vitesse de propagation. Celle-ci augmenterait à son tour la largeur du front de flamme et ainsi de suite. Cette hypothèse, comme la première, nécessite un couvert végétal dense et homogène.

Nous avons donc vu que les plantes subissent un important gradient de température lorsque le feu approche mais quels sont les gaz émis par les plantes avant qu'elles n'atteignent la combustion et en quelles quantités ? Analysons les émissions naturelles des plantes ainsi que les gaz provenant de la végétation soumise au rayonnement dans les zones de préchauffage et de pyrolyse.

I.6. La végétation face aux incendies

I.6.1. Les émissions biogéniques

Dans cette partie, nous analyserons le comportement des plantes dans une zone éloignée du feu de forêt dans laquelle l'influence du feu est négligeable. Les cours de biologie nous apprennent généralement que les plantes captent et émettent de l'oxygène et du dioxyde de carbone par photosynthèse et se déshydratent par évapotranspiration. Cependant, ce ne sont pas les seuls composés gazeux émis par les plantes. Parmi ces autres composés, nous retrouvons majoritairement des composés terpéniques (Ruud *et al.* 1993), donnant à chaque plante leur odeur caractéristique. Les émissions peuvent se faire par les fleurs (Knusden *et al.* 1993) ou par les racines (Steeghs *et al.* 2004) mais représentent une part négligeable des émissions (Guenther *et al.* 1999). Ainsi, les émissions se font principalement par les feuilles dont les constituants prépondérants sont les isoprénoides volatils comportant plus de 30 000 composés essentiellement représentés par l'isoprène, les monoterpènes et les sesquiterpènes (Guenther *et al.* 1995, Sacchettini et Poulter 1997, Dewick 2002, Ciccioli *et al.* 2014). Ces derniers ainsi que leurs dérivés (oxygénés principalement), les terpénoides, composent les résines et les huiles essentielles. Nous retrouverons surtout des monoterpènes de la famille des hydrocarbures

alicycliques tels que l' α -pinène, le β -pinène, le delta-3-carène, le limonène et des terpénoïdes dérivés de ces derniers : eucalyptol, camphre, menthol, etc. Alicyclique signifie que ces composés ont un ou plusieurs cycles mais il existe aussi des terpènes biogéniques linéaires tels que le myrcène ou l'ocimène. Ces COVb ne sont pas produits directement lors de la photosynthèse, mais résultent de réactions chimiques ultérieures, elles sont appelées : métabolites secondaires. Elles proviennent des lipides, des composés phénoliques, des acides gras, des acides résiniques, des stérides, des acides aminés de stérols, des protéines, des cires végétales et des isoprénoïdes qui sont présents en quantités variables selon les plantes (Rowell *et al.* 2012). Les isoprénoïdes font partie des molécules citées les plus légères et peuvent passer à l'état gazeux sans transformation.

I.6.2. Mécanismes de synthèse, stockage et émission

La formation de ces composés s'effectue par biosynthèse dans les cellules épidermiques et/ou du parenchyme des tissus végétaux, voire dans les cellules épithéliales des canaux sécréteurs chez les conifères, des détails vous seront donnés par Bernard-Degan (1988), Dudareva & Pichersky (2000), Caissard *et al.* (2004) et Owen & Peñuelas (2005). La biosynthèse d'un isoprénoïde s'effectue en trois phases : formation des unités de base en C₅ (l'IPP) (Fig. I.14), condensation de 2 ou 3 unités C₅ pour former des C₁₀, C₁₅ ou C₂₀ prényl diphosphates (Fig. I.15) puis formation de produits finaux très variés via l'action des enzymes (terpènes synthases) (Fig. I.16, I.17 et I.18) (Dewick 2002, Degenhardt 2009, Lavoie 2010). Une quatrième étape de transformation est ensuite possible pour former d'autres composés (Dudareva *et al.* 2004). Le taux d'émission et de stockage dépendra ainsi de chacune de ces quatre étapes.

Si nous revenons à la première étape, il a été découvert deux voies pour synthétiser l'unité de base en C₅, la voie du mévalonate reconnue depuis longtemps, par glycolyse de ce dernier, et une autre voie découverte plus récemment par le français Rohmer passant par la photosynthèse du méthylérythritol phosphate (Fig. I.14).

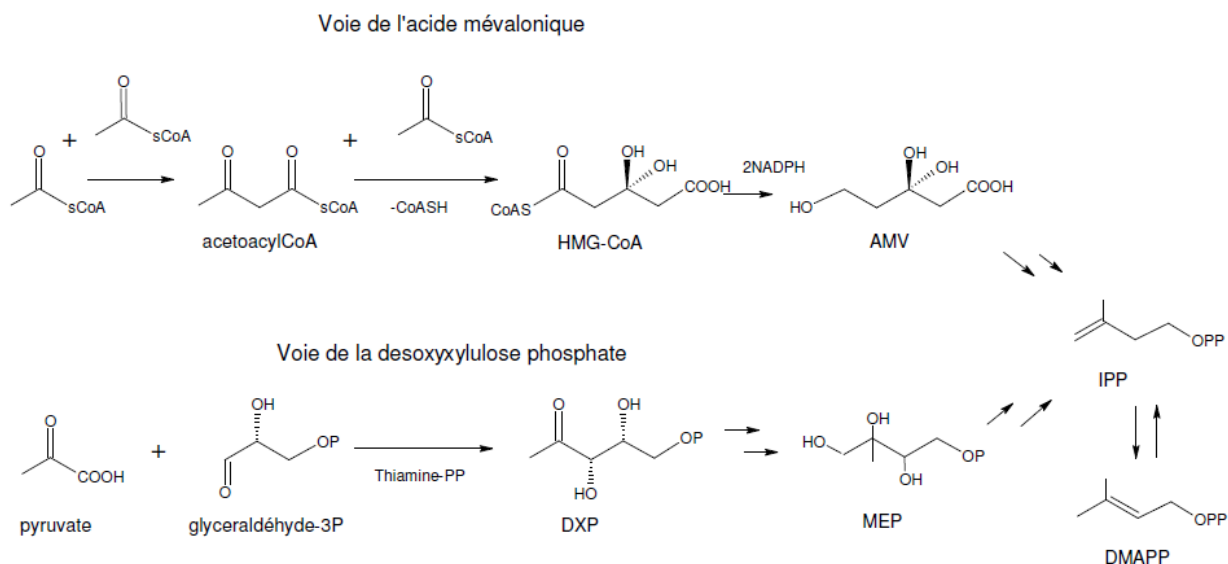


Fig. I.14. Les voies de biosynthèse des terpènes (Dewick 2002 ; Theis et Lerda 2003)

Une seconde étape a lieu à partir de l'unité de base (IPP) pendant laquelle la biosynthèse s'effectue par différents substrats (Fig. I.15). Les COVb les plus courants étant les monoterpènes, c'est à ceux-ci que nous nous intéresserons dans ce mémoire. Comme nous pouvons le constater Fig. I.14, le substrat à partir duquel ceux-ci sont synthétisés est le géranyl diphosphate (GPP). Un schéma des différents chemins synthétisant les monoterpènes cycliques de la sauge sauvage est présenté Fig. I.16 (Dewick 2002). Deux autres schémas sont présentés Fig. I.17 et I.18 par Degenhardt *et al.* (2009) qui ont compilé une partie importante des données de la littérature sur la synthèse des monoterpènes et des sesquiterpènes.

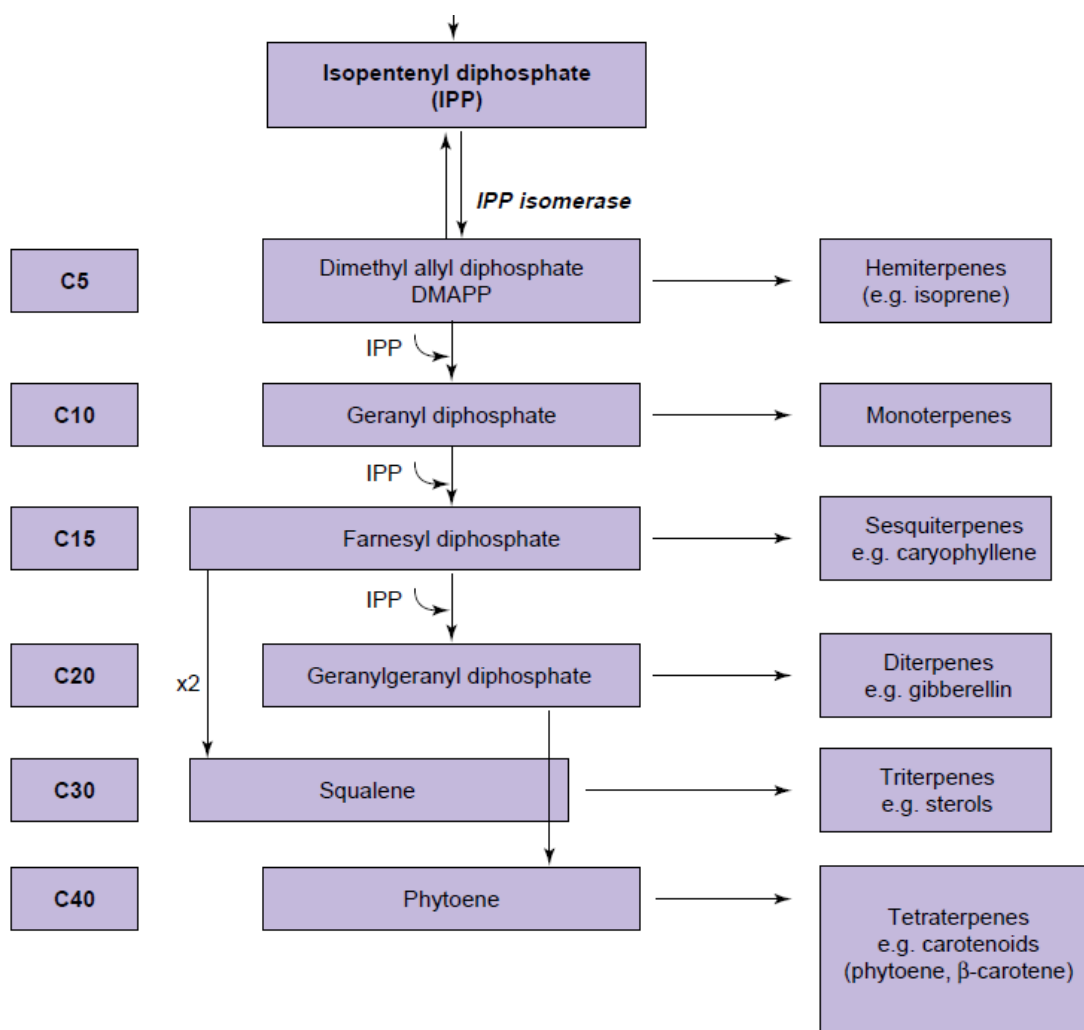


Fig. I.15. Biosynthèse des isoprénoïdes par le feuillage des plantes (Owen et Peñuelas 2005)

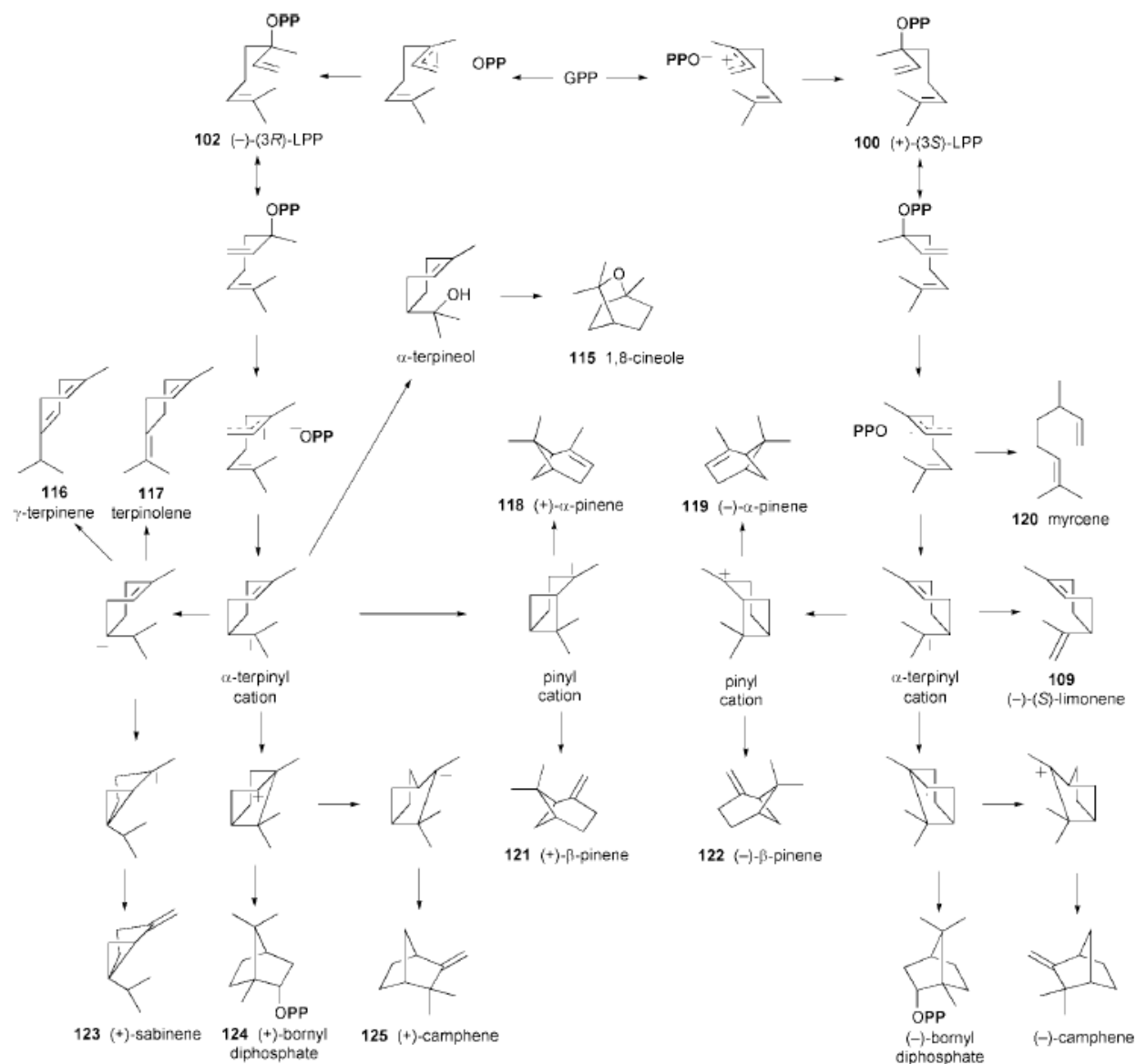


Fig. I.16. Chemins de biosynthèse de monoterpènes cycliques par la sauge sauvage (*Salvia Officinalis*) (Dewick 2002)

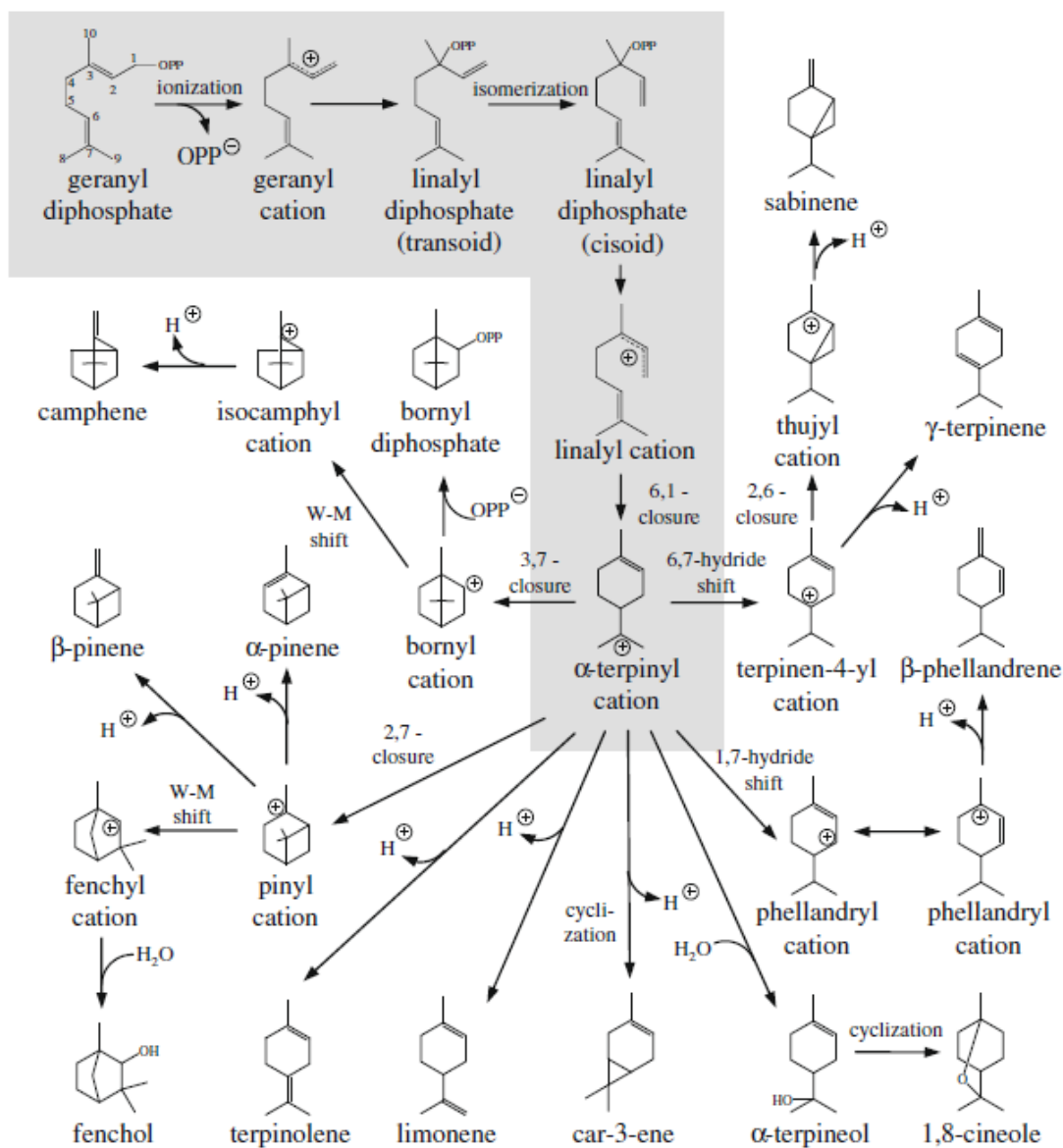


Fig. I.17. Chemin de synthèse de monoterpènes cycliques selon plusieurs substrats et réactions
(Degenhardt et al. 2009)

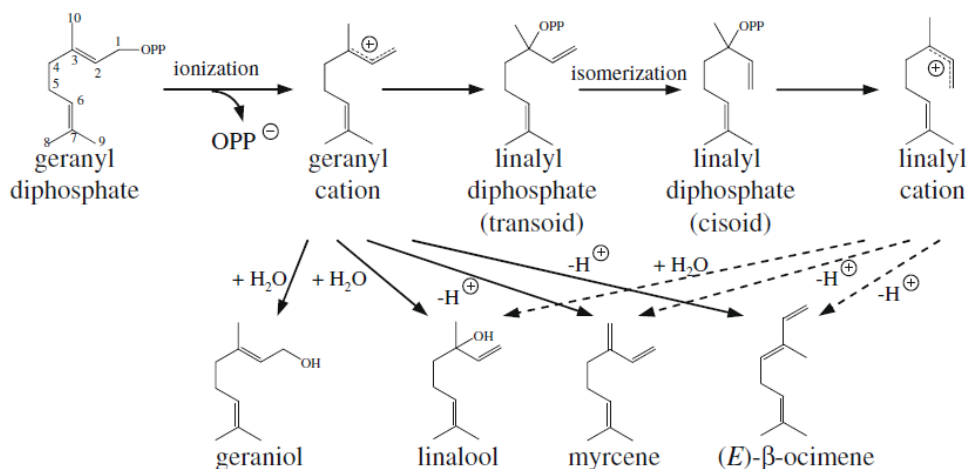


Fig. I.18. Chemin de synthèse de monoterpènes acycliques selon plusieurs substrats et réactions (Degenhardt *et al.* 2009)

Ces composés ainsi formés sont ensuite sécrétés pour être stockés et/ou émis selon la nature des plantes dans lesquelles ils ont été synthétisés. Certains COV comme l'isoprène sont directement, émis par les feuilles – par les stomates des feuilles dans le cas de l'isoprène (Ormeño *et al.* 2006) – sans être stockés. Il existe toutefois de nombreuses structures spécialisées qui permettent le stockage mais il n'existe a priori pas de stockage intracellulaire (Lavoir 2010). Parmi ces structures, nous pouvons citer les poches des peaux d'agrumes, les cavités de stockage de l'eucalyptus, des canaux sécréteurs des conifères contenant de la résine ou encore les glandes sous-cuticulaires de certaines fleurs (Lavoir 2010). L'observation de décalage entre la synthèse et la diffusion chez des plantes ne possédant pas de structure de stockage spécifique suggère que ces composés peuvent aussi être stockés de manière non-spécifique à l'intérieur des feuilles (pools de stockage) (Niinemets et Reichstein 2002). Les composés hydrophobes (isoprènes et monoterpènes non-oxygénés) seraient stockés dans la phase lipidique des feuilles (cuticule et lignine) et dans les membranes (Copolovici *et al.* 2005) tandis que les composés oxygénés seraient dans la phase aqueuse (Loreto *et al.* 1998).

Concernant l'émission, elle peut se faire vers l'atmosphère au travers de la cuticule (Schmid et Ziegler 1992) mais il semblerait que les émissions directes (sans stockage) s'effectuent plutôt via les stomates (Fall et Monson, 1992). Ainsi, le chêne émet juste après la biosynthèse et les plantes aromatiques comme le ciste, le romarin émettront après stockage tout comme le pin (Bertin *et al.*

1997, Llusà and Peñuelas 1999). Nous remarquons que le stockage peut permettre aux COVb d'être présents dans les plantes jusqu'à 6 % si nous prenons l'exemple de certains pins (Weiland et Guyonnet 1998). L'étude d'Asensio *et al.* (2008) qui retrouve le β -caryophyllène (sesquiterpène) dans la litière végétale du pin à hauteur de $2 \text{ g/m}^2 \pm 0,5 \text{ g/m}^2$.

Selon Fall (1999), les monoterpènes peuvent être émis de quatre manières par les plantes : la diffusion à travers la cuticule des feuilles, la conductance à travers les stomates, l'émission par les stomates suite à une blessure et l'évaporation en surface suite à une blessure.

L'émission et la nature des terpènes varient suivant l'âge et la nature du végétal mais dépendent aussi de la végétation environnante (compétitions intraspécifiques et interspécifiques) et du relief (plat ou encaissé). Parmi les facteurs abiotiques, l'effet du climat est le plus étudié. En effet, la lumière et la température ont un impact sur la nature et la quantité de terpènes émis. D'autres facteurs, telle la sécheresse et l'humidité, interfèrent également dans la production et l'émission de terpènes. La partie suivante traite justement des différents facteurs influençant les émissions biogéniques.

I.6.3. Facteurs d'influence des émissions et de la diffusion des COV biogéniques

Nous pouvons classer les émissions en deux catégories, les émissions constitutives, présentes au niveau des feuilles saines et intactes et les émissions induites par un facteur externe, jouant principalement un rôle de défense contre les différents stress provoqués par les herbivores, les pathogènes ou encore par les pics de chaleur. Plusieurs facteurs contrôlent ainsi la quantité d'émissions.

Température et luminosité

Pour Granström (2003) et Maleknia *et al.* (2009), la température de la végétation joue un rôle important sur les émissions de COV. Les émissions constitutives sont dépendantes de la température et de la lumière (Lavoir 2010). L'isoprène pourrait ainsi avoir pour rôle de protéger la plante lors d'une brusque augmentation de température de la feuille avec la lumière (Sharkey *et al.* 2008). Les monoterpènes fourniraient également cette thermoprotection (Lavoir 2010). Les émissions des composés directement émis après leur synthèse suivent une variation du type

Arrhénus avec la température des feuilles, l'optimum se trouvant entre 30 et 45 °C selon les espèces et les composés. Les maxima d'émissions des monoterpènes pour le chêne ont par exemple été trouvés entre 30 et 40 °C par Owen *et al.* (2002) et entre 40 et 45 °C pour l'isoprène pour Fall et Wildermuth (1998). Quant aux émissions des espèces passant par un pool de stockage (cf. section I.6.2, ciste, romarin, pin, etc.), elles dépendent essentiellement de la volatilité des composés, or il convient de noter que la volatilité augmente exponentiellement en fonction de la température (Guenther *et al.* 1993, Fall 1999). Ainsi, Peñuelas et Llusia (1999) ont trouvé qu'il n'y a pas de corrélation claire avec la température pour le chêne vert mais que les émissions augmentent clairement avec la température pour le pin d'Alep. Par ailleurs, en étudiant les émissions de COVb de l'arbousier (*Arbutus unedo*), du ciste (*Cistus incanus*), de la bruyère (*Erica arborea*) et du pin (*Pinus Pinea*), Owen *et al.* (1997) ont montré qu'il existe une corrélation linéaire entre la quantité de COVb émis et la température lorsque celle-ci est comprise entre 17°C à 37°C. Des variations existent selon les études, Guenther *et al.* 2000 explique que ces variations sont en partie dues au fait que la réaction de chaque plante à la température dépend des températures que la plante a connu pendant sa croissance. Les études d'Alessio *et al.* (2004) vont dans ce sens en montrant qu'exposé à 50 °C pendant 5 minutes, la photosynthèse et l'émission d'isoprénoïdes de trois espèces de chêne ont été inhibées. Cependant, quand la photosynthèse s'est remise en marche avec le temps, les émissions d'isoprénoïdes sont revenues à leur niveau d'origine et l'ont même dépassé dans certains cas. Il en a été de même pour les travaux de Brilli *et al.* (2013) avec l'eucalyptus citronné qui, lui, fonctionne avec des pools de stockage.

Concernant la luminosité, les émissions directes (sans stockage) répondent à la lumière sous forme d'hyperbole. Une réponse similaire est observée pour la photosynthèse. Plusieurs auteurs cités par Lavoie ont d'ailleurs montré que ces processus sont liés. Même si une dépendance des émissions à la lumière n'est pas à exclure pour le pin Alep, les résultats obtenus par Peñuelas & Llusia (1999) rapportent une relation plus forte entre la luminosité et les émissions de COVb pour le chêne vert que pour le pin d'Alep. Plusieurs études ont montré une dépendance de l'émission d'ocimène (monoterpène) par le pin parasol (Staudt *et al.* 1997, Fall et Wildermuth 1998, Owen *et al.* 2002).

Ainsi, les émissions varieront selon l'heure de la journée et la saison. Schaab *et al.* (1999) estiment ainsi les émissions en fonction de l'heure de la journée à partir des données de température et de luminosité. Les émissions sont maximales lorsque le soleil est au plus haut et minimales pendant la nuit. Quant aux variations au cours des saisons, en règle générale les plantes émettront par induction au printemps pour atteindre un maximum d'émission en été et diminuer l'automne. Lavoir (2010) considère que 82 à 91 % des émissions annuelles se font entre juin et août dont 35 à 37 % pour le mois le plus émetteur, c'est en concordance avec Simon *et al.* 2001 qui estiment que 52 % des émissions annuelles se font en juillet et août (Fig. I.19). Selon Llusia *et al.* (2013), les émissions de terpènes sont globalement 15 fois plus importantes en été qu'au printemps et 200 fois en ce qui concerne les monoterpènes émis par le chêne kermès. Bien sûr, les variations dépendront aussi de l'orientation et de l'inclinaison du sol sur lequel pousse la plante. Ainsi, une plante sur l'adret (face Sud d'une montagne) sera plus exposée au soleil qu'une plante sur l'ubac (face Nord).

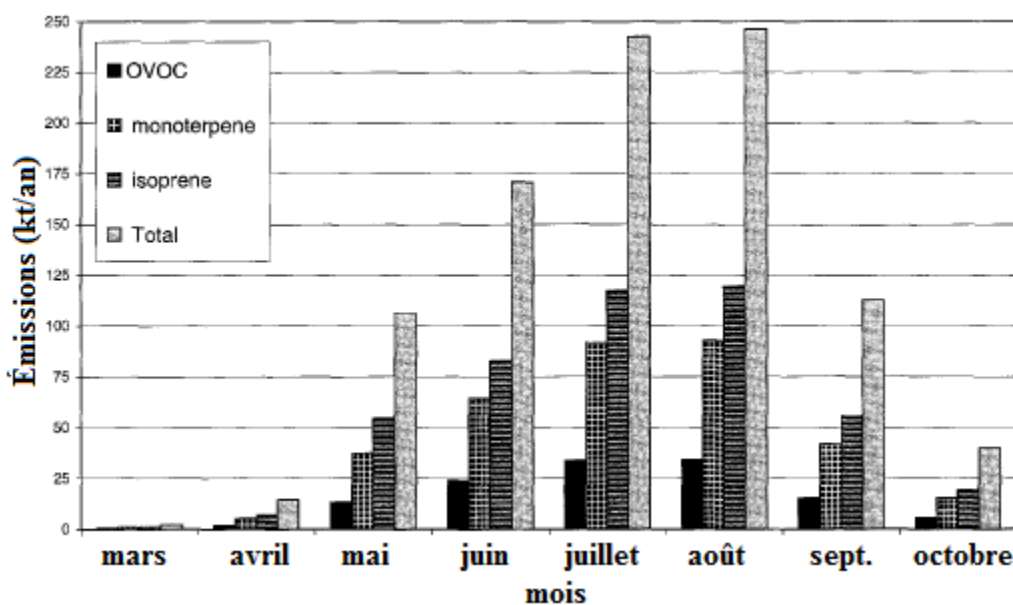


Fig. I.19. Émissions moyennes des forêts françaises en monoterpènes, isoprène, OVOC (autres COV) et du total des COV. Émissions moyennées sur les cinq ans d'étude de Simon *et al.* (2001)

Espèce et localisation

Les quantités de ces composés émises sont de même très variables entre les espèces voire au sein même d'une espèce (Guenther *et al.* 2006) mais globalement plus importante pour les espèces méditerranéennes (Schaab *et al.* 2000, Simon *et al.* 2001). Lavoir (2010) cite alors l'exemple du chêne qui émet de l'isoprène pour les espèces Nord-Américaines, des monoterpènes pour les espèces méditerranéennes et presque rien pour d'autres espèces. Staudt *et al.* 2001 rejoint cette observation en affirmant que la composition des émissions de deux individus d'une même espèce n'est pas forcément identique. Cela peut-être expliqué par la nature des COVb présents dans chaque plante ou les caractéristiques des zones d'émissions. En effet, La régulation de la diffusion de ces composés dépend de la nature des composés eux-mêmes (leur volatilité essentiellement) et secondairement de la propriété des cellules et des membranes intracellulaires dont la taille des stomates. Un autre facteur qui a été souligné par Ormeño *et al.* (2007) est la concurrence qui peut exister entre les plantes (intra- et interspécifique), ce qui fera varier leurs émissions.

Par ailleurs, le relief a une influence complexe. Un relief « fermé », confiné (du type vallon, lit de rivière à sec) augmente logiquement l'échauffement et donc l'émission de COV pour les plantes qui possèdent des pools de stockage. À l'inverse, le chêne kermès émettrait plus de COV en milieu ouvert (type plaine, plateau). La présence d'une canopée influera aussi sur les émissions de la strate basse. Ainsi, Robles *et al.* (2003) trouvent que, pendant la saison sèche estivale, la quantité totale de COV émis est plus élevée en milieu ouvert qu'en milieu fermé et une stratification par le bas semble se faire en milieu ouvert. En effet, lors de cette même étude, la quantité totale de COV prélevée à 20 cm en milieu ouvert a été mesurée à des taux largement supérieurs à celle prélevée à 80 cm.

Quantités disponibles

L'émission dépend aussi de la quantité d'isoprénoïdes disponibles (Kesselmeier and Staudt 1999) et donc de la biosynthèse de ces composés. Or, la biosynthèse est essentiellement régulée par l'activité des enzymes et de la quantité de substrat disponible (Lavoir 2010). Ainsi, la synthèse peut être influencée par la lumière si les enzymes synthases sont photosensibles ou si elles requièrent la photosynthèse. Concernant les structures de stockage, il est intéressant de noter que

les composés qu'elles contiennent seront immédiatement largués dans l'atmosphère en cas de dommages mécaniques, ce qui explique une partie des émissions induites par le stress et qui sous-entend que si l'on arrive à la pyrolyse du végétal, ce qui n'aura pas été émis risque d'être relargué à ce moment. Lors d'attaques d'insectes herbivores, les composés sont même largués à des taux pouvant influencer la chimie atmosphérique (Litvak *et al.* 1999).

Stress hydrique

Durant un stress hydrique, les feuilles des plantes augmentent en général leur contenu en isoprénoïdes quelle que soit l'espèce de conifère ou d'herbes aromatiques, nous pourrions citer entre autres l'étude de Llusia et Peñuelas (1998). Ces observations sont en accord avec l'hypothèse de Growth Differentiation Balance (GDB) proposée par Lorio (1986) qui suggère que, dans des conditions favorables, les plantes utilisent leurs ressources pour leur croissance mais quand vient une carence autre que photosynthétique, les ressources sont alors utilisées pour faire des réserves ou pour se protéger notamment par allélopathie. Elle peut permettre de limiter la croissance des plantes en diminuant la respiration mitochondriale par les monoterpènes ou en diminuant la photosynthèse par des sesquiterpènes. De ce fait, il a même été récemment proposé que les monoterpènes oxygénés puissent potentiellement être utilisés comme bio-herbicides (Kordali *et al.* 2007). Cette hypothèse rejoindrait les observations faites par Alessio *et al.* (2004) sur l'effet de la température.

Au niveau des zones d'émission, le stress hydrique affecte plusieurs variables de fonctionnement de la plante telles que la température des feuilles, la conductance stomatique, la photosynthèse et la surface foliaire (Kotchi 2004). Les expérimentations de Kotchi sur des plants de pommes de terre ont montré que le stress hydrique provoque la fermeture des stomates ce qui a pour effet d'augmenter la température du couvert des plants (feuilles) et de réduire la photosynthèse, le taux de chlorophylle varie de la même façon qu'un plant sans stress. Cependant, les plants de pomme de terre émettent peu de COV et ne se comportent pas comme les plantes méditerranéennes habituées au stress hydriques et aux fortes chaleurs.

De nombreux mécanismes de la plante sont donc à prendre en compte en cas de stress hydrique dont notamment la perméabilité de la cuticule aux monoterpènes qui permet de stabiliser les émissions mais aussi la fermeture des stomates pour lesquelles Fuentes et Wang

(1999a et 1999b) tirent les mêmes conclusions que Kotchi. Cette fermeture diminue les émissions tout en entraînant une diminution de la transpiration et donc une augmentation de la température de la feuille favorisant les émissions. Cette fermeture des stomates pourrait donc autant expliquer une diminution des émissions qu'une augmentation. Cependant, les études à très hautes températures de Barboni (2006) montrent l'absence d'isoprène dans les prélèvements d'émissions de pins suggérant que les stomates des feuilles, par lesquels l'isoprène est directement émis vers l'atmosphère, se ferment aussitôt lorsque la plante est soumise à un stress hydrique. Il est à noter qu'à une échelle régionale ou globale, Parra *et al.* (2004) et Guenther *et al.* (2006) sont les seuls à intégrer dans leur modèle un effet inhibiteur empirique du stress hydrique sévère sur les émissions d'isoprénoides volatils (Lavoit 2010).

De plus grandes réserves n'impliquent pas pour autant des émissions plus importantes lors d'un stress hydrique durable. En effet, sur ce point les expérimentateurs n'observent pas tous les mêmes résultats. Le fait est, que les protocoles et les espèces étudiées sont si nombreux que les résultats ne se recoupent pas suffisamment pour conclure sur ce point. Ainsi en prenant l'exemple de la période post-stress, Lavoit (2010) et Laothawornkitkul *et al.* (2009) ont tous deux montré que selon les auteurs, les émissions peuvent ne pas retrouver leur niveau pré-stress, peuvent le dépasser ou peuvent simplement le récupérer. Ces auteurs proposent des tableaux comparatifs des expérimentations de l'effet du stress hydrique sur les émissions. Cela montre que pour deux plantes identiques (espèce et provenance), selon les stress qu'elles auront vécus, elles n'auront sûrement pas les mêmes niveaux d'émission.

Ce qui est important de noter, c'est l'accumulation de réserve de COVb lors d'un stress hydrique sachant que lors du passage d'un feu de forêt, les réserves accumulées par les plantes pour se protéger seront de toutes manières émises à partir d'une certaine température, que ce soit par émissions constitutives, induites ou par dégradation des cellules de la plante. Loreto *et al.* (1998) a ainsi mis en évidence que les pools de stockage non-spécifique seraient suffisamment importants pour permettre des émissions à un taux maximal de monoterpènes pendant 10-15 minutes et d'isoprènes pour quelques secondes.

Fumées

Il serait par ailleurs intéressant de voir comment la présence de fumées influe sur les émissions de COVb. Quelques études ont été réalisées sur l'effet d'une augmentation de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère, cependant, les résultats des différentes expérimentations sont très variables (Lavoie 2010). Les résultats penchant pour une augmentation des émissions pourraient être dus à l'augmentation de la capacité de fabrication et/ou d'exportation des photosynthétats sous concentration en CO₂ élevée (Staudt *et al.* 2001). Les résultats penchant pour une diminution des émissions montrent un découplage des émissions et de la photosynthèse en réduisant l'activité des enzymes terpènes synthases (Loreto *et al.* 2001). Les espèces contenant des pools de stockage spécifiques ne semblent cependant pas affectées (Constable *et al.* 1999).

I.6.4. Quantifications des émissions naturelles biogéniques (20 à 40°C)

Plusieurs études se sont proposé de quantifier les composés émis par la végétation afin d'évaluer la quantité de COVb émis dans la troposphère et leur impact potentiel sur les changements climatiques. Cependant comme pour les études sur l'effet du stress hydrique, les protocoles, les espèces étudiées ainsi que les unités sont très variées et les résultats également.

En se basant sur les études d'Owen *et al.* (2001) sur des plantes méditerranéennes, de Simon *et al.* (2001) sur les départements français et l'étude de Nunes et Pio (2001) sur les eucalyptus du Portugal, nous avons des émissions moyennées sur l'année proche de 1 à 2 kg/km²/h pour les deux dernières études. Cependant, plus de 50 % des émissions annuelles sont représentées par juillet-août (Chapitre I). C'est en partie la raison pour laquelle l'étude d'Owen *et al.* (2001) a trouvé des résultats supérieurs en mesurant des émissions allant jusqu'à 50 kg/km²/h lors de prélèvements réalisés en fin de printemps, en bord de rivière à Valencia (Espagne). À partir des quantités de COV émises par quantité de masse végétale, Owen *et al.* (1997) estiment quant à eux, une émission de 39 319 g de COV par le chêne kermès du maquis italien en octobre pour 80 ha et 8 h. Le maquis étant couvert à 90 % de végétation, et seulement à 15 % de chêne soit 12 ha, nous obtenons une estimation de 40,95 kg/km²/h.

Si ces études estiment des émissions surfaciques, d'autres études se basent sur la quantité de COVb émise par quantité de masse végétale. Pour le chêne kermès (*Quercus coccifera*), les études estiment des émissions moyennes annuelles situées entre 1 et 20 µg/g/h (Llusia *et al.*

2013) sachant que les monoterpènes présentent un taux d'émission 200 fois plus important en été qu'au printemps. Pour standardiser les émissions, Llusia *et al.* (2013) ont utilisé l'algorithme de Guenther *et al.* à 30° C et 1000 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (1993 et 1995) pour obtenir le tableau suivant :

	Émissions en terpènes standardisées ($\mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	
	Printemps	Été
Passerine des neiges (<i>Thymelaea tinctoria</i>)	2.50 ± 0.57	9.59 ± 3.31
Chêne kermès (<i>Quercus coccifera</i>)	0.44 ± 0.11	25.10 ± 4.34
Chêne vert (<i>Quercus ilex</i>)	15.57 ± 4.51	51.50 ± 4.78
Hêtre (<i>Fagus sylvatica</i>)	2.24 ± 0.43	115.18 ± 25.40

Tab. I.7. Moyennes quotidiennes d'émissions totales de terpènes pour chaque prélèvement (résultats en $\mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ standardisés avec l'algorithme de Guenther *et al.* (Llusia *et al.* 2013)

Ainsi, il existe quelques études ayant essayé de quantifier les émissions naturelles de la végétation et d'identifier quels sont les facteurs les faisant varier. Nous avons vu que, face à une montée en température, les plantes, telles que le romarin, le ciste et le pin augmentent leurs émissions, cependant peu d'études de quantification ont été faites sur des plantes soumises à des températures similaires à celles causées par le rayonnement thermique d'un feu de forêt. Analysons les quelques études de chauffe et de pyrolyse des plantes disponibles.

I.6.5. Chauffe et pyrolyse des plantes

La chauffe et la pyrolyse de la végétation sont des phases endothermiques jusqu'à environ 250 °C (Ciccioli *et al.* 2014), c'est-à-dire qu'elles nécessitent plus d'énergie qu'elles n'en dégagent. Cependant, durant ces phases, de nombreux composés volatils sont émis et, à partir d'une certaine température et concentration, les réactions exothermiques prennent le dessus pour aboutir à la combustion de la végétation ($\approx$ 200 à 350 °C).

Chauffe

Jusque-là les études citées ont été réalisées à des températures ordinaires et peu d'études ont été réalisées sur des végétaux soumis à des températures supérieures à 60 °C. Qu'en est-il donc des émissions des plantes lorsqu'elles sont soumises au rayonnement d'un feu ? Pour se protéger d'un stress les plantes vont augmenter leurs émissions de COV, ainsi, pour Ciccioli *et al.* (2014), les feux peuvent être responsables d'épisodes massifs d'émissions de COVb. Pour d'autres

auteurs, elle peut atteindre une concentration proche de la limite inférieure d'inflammabilité et provoquer une inflammation subite d'une poche de gaz (Amigo 1978, CEREN 1998, CEREN, 2003, Carbonnel *et al.* 2004). Pour Raffalli *et al.* (2002), l'accumulation des COV est ainsi une cause potentielle de nombreux accidents survenus suite à des AFF en France. Ces derniers ont alors décidé d'étudier des températures d'émissions plus élevées pour une espèce végétale typiquement méditerranéenne : le romarin, *Rosmarinus officinalis*, réputée pour être émettrice 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. Un maximum d'émission de COVb avait déjà été trouvé à 175 °C durant l'étude du CEREN (1998) et vient donc conforter ces observations. Des travaux complémentaires ont été réalisés pour d'autres plantes typiques du bassin méditerranéen, en cause dans les feux de forêt extrême, dont ceux de Barboni (2006) sur le pin laricio, le pin maritime, le ciste, la bruyère et l'arbousier pour des températures allant de 50 à 200 °C (Fig. I.20, I.21) et les travaux de Courty (2012a) sur le ciste, le thym, la lavande et le pin pour des températures variant de 70 à 180 °C (Fig. I.22).

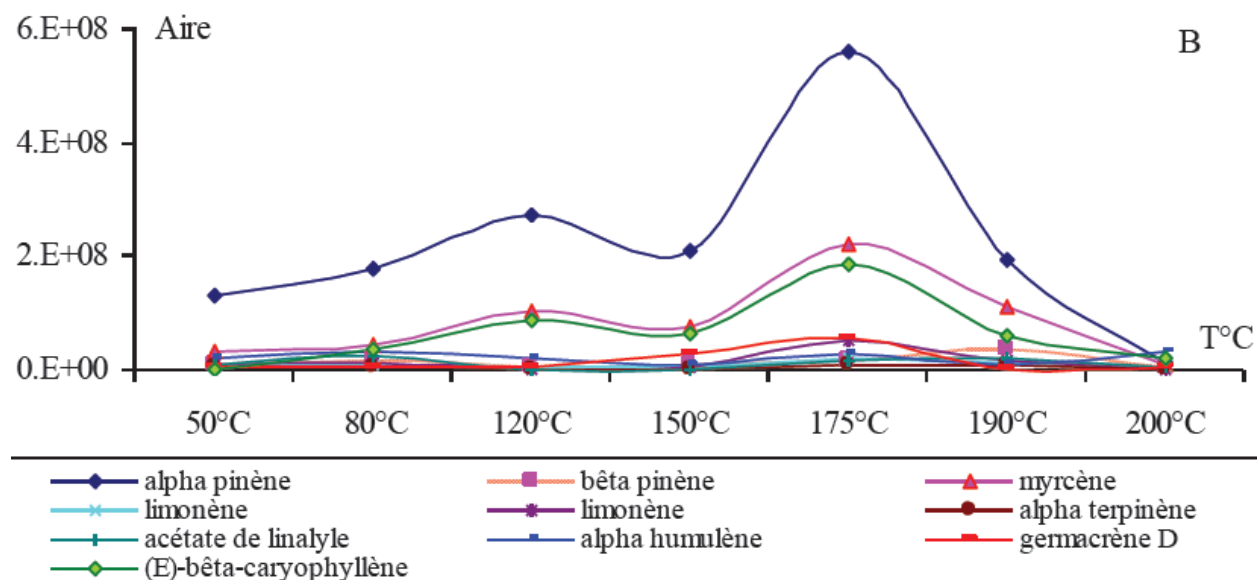


Fig. I.20. Principaux terpènes émis par le pin maritime entre 50 et 200 °C (Barboni 2006)

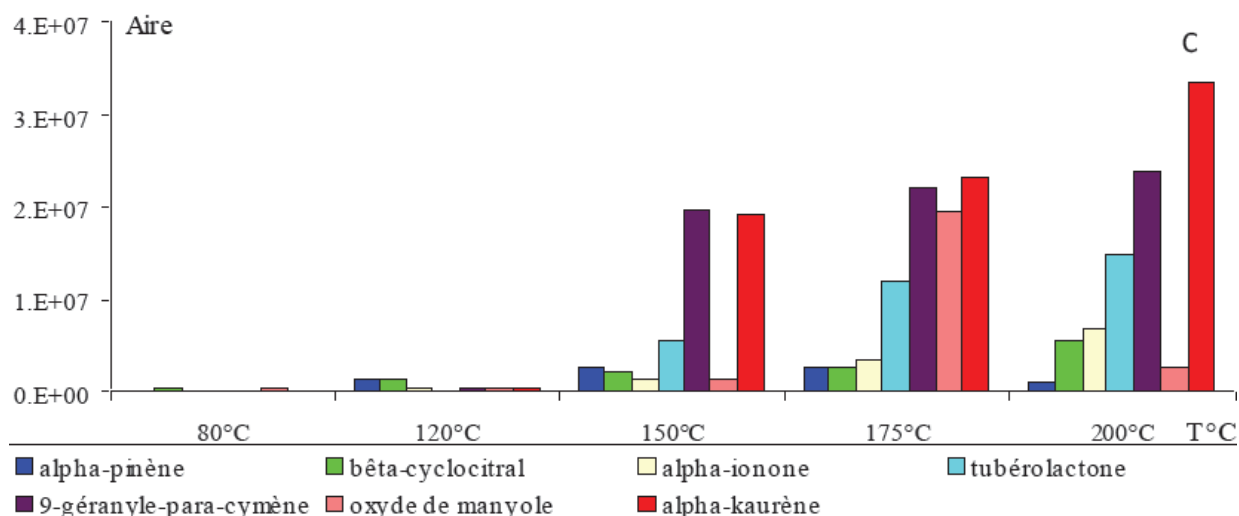


Fig. I.21. Principaux terpènes émis par le ciste entre 80 et 200 °C (Barboni 2006)

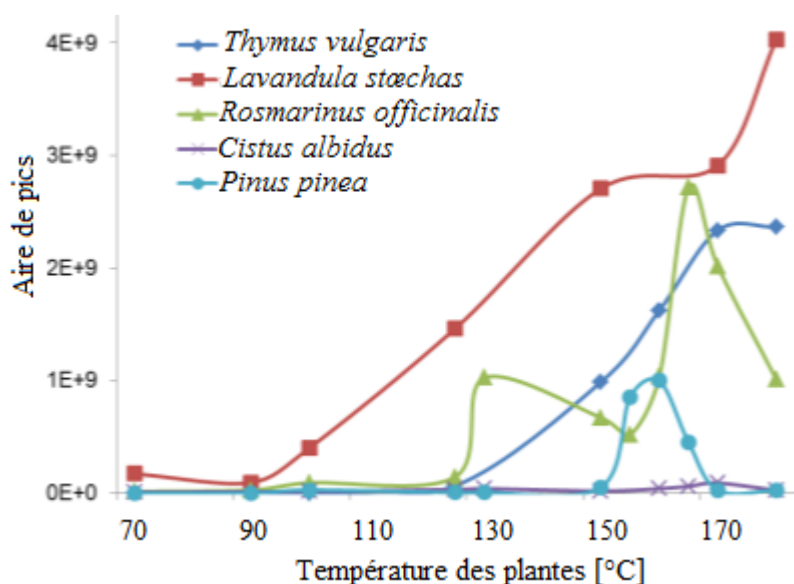


Fig. I.22. Principaux terpènes émis par le thym, la lavande, le romarin, le ciste et le pin entre 70 et 180 °C (Chetehouna 2014b)

Les émissions ne sont pas quantifiées mais nous pouvons constater pour les deux études qu'elles augmentent de façon conséquente en approchant 80 à 120 °C qui sont des températures proches de la température d'ébullition de l'eau. Celle-ci encore présente dans le végétal atteint son point

d'ébullition et se vaporise dans l'air en emportant avec elles les COVb les plus volatils contenus dans la plante.

Le second pic correspond aux températures d'émissions maximales, il semble situé entre 170 et 200 °C. Nous retrouvons donc la même valeur que pour les études du CEREN (1998) et de Raffalli *et al.* (2002) et cette même valeur a été retrouvée par la suite par Chetehouna *et al.* (2009) ou encore Barboni (2011). Ce maximum semble dépendre cette fois de la température d'ébullition du composé majoritaire (Courty 2012a) sachant que les composés oxygénés ont des températures de vaporisation supérieures aux autres. Une autre explication possible est qu'à partir de ces températures, les cellules de la plante commencent à se dégrader facilitant ainsi la libération des volatils (Barboni 2006).

On peut ainsi estimer que les émissions analysées à températures ordinaires dans la partie précédente représentent une partie infime des émissions potentielles émises lorsque la végétation atteint 140 à 180 °C durant l'approche d'un feu. Barboni (2006) montre ainsi dans son étude que, pour le ciste, les teneurs en COVb sont multipliées par 4410 fois entre 80 et 200 °C et Courty (2012a) qu'elles sont multipliées par 1000 entre 70 et 180 °C, et par 220 entre 125 et 180 °C, pour le thym. On note aussi que pour le ciste (Barboni 2006) et le romarin (Courty 2012a), les émissions sont importantes et n'ont pas encore atteint leur maximum. Selon l'étude du CEREN, le romarin émet 55 fois plus de terpènes à 170°C qu'à 50°C (Info DFCI 2005). Selon Barboni (2006), le cas du ciste est dû au fait qu'il dégage principalement des diterpènes qui se dégradent à des températures supérieures à 200 °C, ces diterpènes ont de plus des LII très basses (0,4). Cependant, l'augmentation des émissions dépend de la plante étudiée (espèce, stress rencontrés, etc.). Ainsi, durant l'étude du romarin par Chetehouna *et al.* (2009), les auteurs ont mesuré une augmentation par huit des émissions entre 50 et 175 °C, donc 100 à 500 fois inférieures que celle mesurée pour le ciste.

La littérature apporte donc quelques valeurs sur la différence d'émission qui existe entre des plantes exposées entre 50 et 200 °C mais très peu d'études comparent ces émissions à celles qui ont lieu à température ordinaires (20 à 30 °C). Nous pourrions citer l'étude de Centritto *et al.* publiée par Ciccioli *et al.* 2014. Ces travaux montrent les différences de nature des COVb émis à 30 °C et ceux émis lors d'une montée progressive de la température de 30 à 90 °C. Ces

expérimentations ont été réalisées pour l'eucalyptus citronné et le chêne vert (Fig. I.23). L'augmentation du total d'émissions entre les deux n'a pas été publiée mais les auteurs ont remarqué une libération importante de COVb à 90 °C. Comme pour Barboni (2006) et Courty (2012a), cette dernière s'explique sûrement par la proximité de la température de chauffe avec la température d'ébullition de l'eau contenue dans les végétaux.

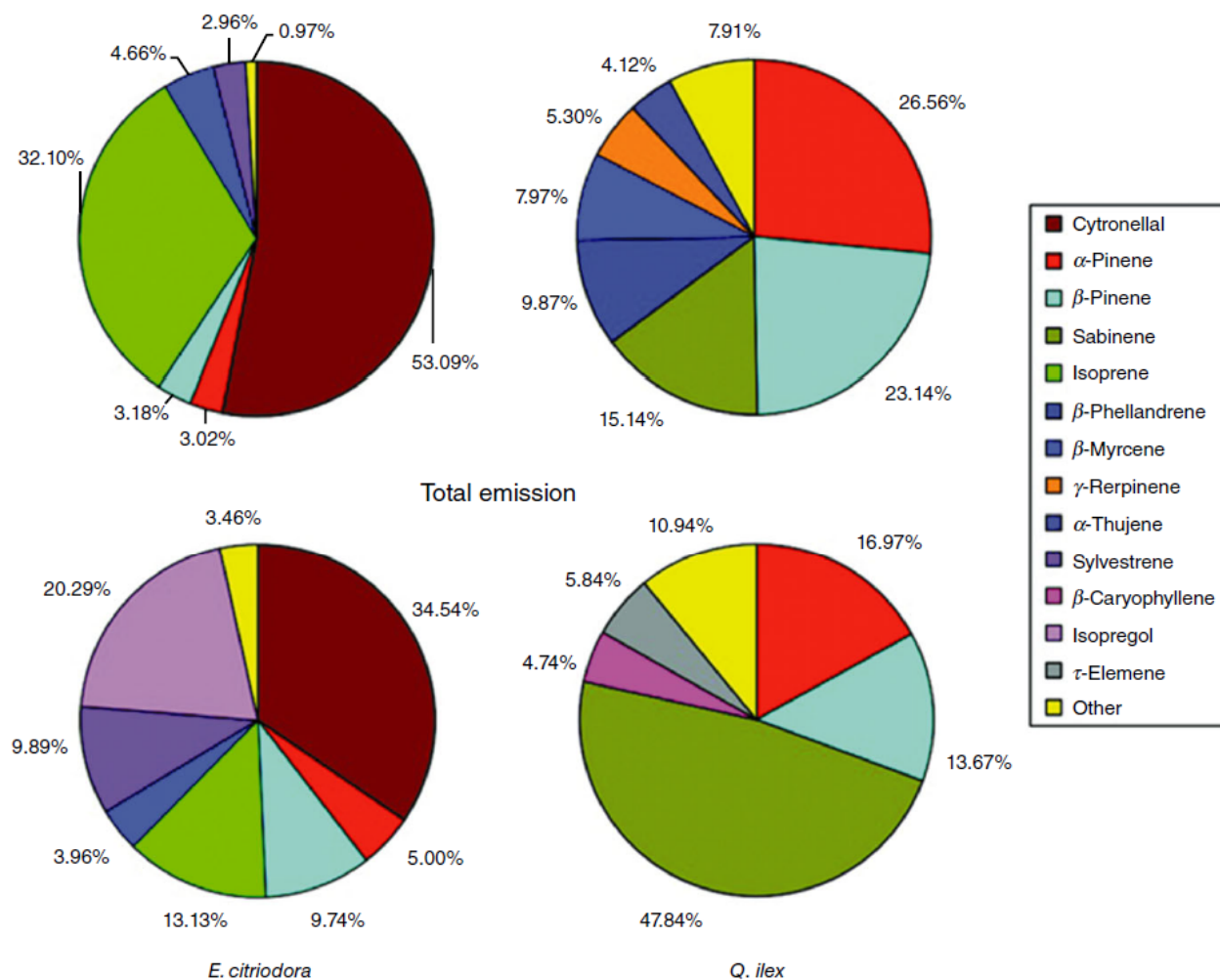


Fig. I.23. Différences de natures des isoprénoïdes émis par les feuilles de l'eucalyptus citronné (à gauche) et du chêne vert (à droite). Les émissions ont été prélevées à 30 °C (camemberts du haut) et durant une montée progressive de la température de 30 à 90 °C (camemberts du bas). Le pourcentage est donné par rapport aux émissions totales d'isoprénoïdes. « Other » somme les isoprénoïdes émis à moins de 3 % du total d'émission (Centritto et al. publié par Ciccioli et al. 2014).

Une approche quantitative a été proposée par Zhao *et al.* 2012. Ces auteurs ont trouvé que les aiguilles de pin sylvestre émettent à environ $0,167 \mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ DW (microgramme par gramme de matière sèche (« Dry Weight ») par heure) de COVb dans des conditions ordinaires (28 à 30 °C). Cependant, si nous chauffions 1 g d'aiguilles de pin pendant 15 minutes, nous obtiendrions $16,314 \mu\text{g.g}^{-1}$ DW de monoterpènes à 200 °C dont $10,321 \mu\text{g.g}^{-1}$ DW d' α -pinène. Les émissions à température ambiante comportent sept monoterpènes différents et à 200 °C, huit monoterpènes et deux sesquiterpènes différents. Ils estiment à 98 mg, l'émission d'un seul pin sylvestre chauffé pendant 15 minutes à 200 °C.

Toujours en lien avec la chauffe des plantes, Centritto *et al.* ont réalisé une autre étude pour observer les émissions des plantes après leur avoir fait subir un stress thermique important. Ces expériences ont pour but d'exposer des faux-poivrier odorants au rayonnement thermique d'un feu dirigé. Les plantes ont ainsi été exposées à des températures de chauffe atteignant les 300 °C pendant à peu près 30 secondes (chauffe et pyrolyse). Quatre heures après, la photosynthèse des feuilles intactes était à l'arrêt et les émissions de COVb avaient chuté entre 7 et 28 % de leurs valeurs initiales. Dans les deux jours qui ont suivi, les émissions étaient quasi-nulles alors que la photosynthèse avait pratiquement doublé par rapport à son niveau initial. Ces observations concordent avec l'hypothèse de GDB (Lorio 1986), mentionnée dans la section I.6.3 lors de l'étude de l'effet du stress hydrique. La plante se focalise sur sa régénération plus que sur la synthèse des métabolites secondaires

La plupart des études que nous avons vues, exceptée la dernière, portent sur des températures allant jusqu'à 200 °C qui est la température maximale de chauffe. Pour des températures supérieures, les polymères présents dans les différents combustibles commencent à se dégrader et nous passons à la phase dite de pyrolyse.

Pyrolyse

La pyrolyse des combustibles forestiers correspond à leur dégradation thermique par rupture des liaisons chimiques des molécules les composant. Elle a lieu à partir de températures d'environ 200°C selon le taux d'humidité de la plante et jusqu'à 450 à 500 °C (Le Van 1989, Ciccioli *et al.* 2014), après quoi nous entamons la phase de calcination. Selon Barboni :

- Entre 200 et 280°C, l'hémicellulose se dégrade et conduit à la formation de matière volatile et de gaz (monoxyde et dioxyde de carbone, acide acétique et méthanol). La concentration en CO₂ croît linéairement avec la température et le monoxyde de carbone émet à son niveau maximal (Andreae et Merlet 2001). La cellulose se déshydrate et nous observons une perte de masse du combustible d'environ 35 % avant d'arriver à 280°C. À 280°C, une phase exothermique a lieu élevant rapidement la température jusqu'à 320°C. L'émission des composés précédemment cités se poursuit, accompagnée de dégagement d'hydrocarbures de faible masse moléculaire (méthane, éthane, éthylène, etc...)
- entre 240 et 360°C, la dégradation de la déshydrocellulose amène la formation des produits précédemment cités avec des productions en matière volatile et en charbon équivalentes
- entre 280 et 500°C, la dégradation de la lignine implique une quantité de charbon élevée (50 à 55 %). Le Van (1989) prévoit ainsi que les émissions diminuent au-delà de 450 °C température à laquelle la phase de combustion s'installe. Barboni (2006) rajoute que les gaz de dégradation issus de la cellulose et de l'hémicellulose sont composés de plus de 100 molécules dérivées de polysaccharides. Quant à la lignine, les analyses ont mis en évidence 80 composés dont des hydrocarbures notamment et des composés phénoliques. Il se produit par ailleurs de nombreuses réactions secondaires (réactions et recombinaisons des produits formés : polymérisation, déshydratation, cracking, etc...).

Tous ces composés participant à la combustion et à la propagation du feu, cela rend difficile la prise en compte des différentes réactions lors de la pyrolyse. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons décidé d'étudier dans le chapitre une partie de cette dégradation en suivant celle des COV majoritairement retrouvés dans la végétation méditerranéenne pour des températures allant jusqu'à 900 °C. Nous pouvons aussi citer la thèse de Tihay (2007) dans laquelle elle répertorie quelques résultats de pyrolyse pour différentes espèces de bois :

Espèces		Pin	Hêtre	Bois	Chêne	Assao	Pin
Température de pyrolyse (°C)		449	927	400	270	380	400
Gaz (% massique)	CO	33,7	33,8	27,5	22,6	33,7	28,3
	CO ₂	51,9	57,5	65,5	64,4	50,2	63,5
	CH ₄	1,6	6,8	4,3	3,5	6,9	6,8
	C ₂ H _x	0,5	-	2,7	1,1	2,7	1,3
	C ₃ H ₈	0,3	-	-	-	-	-
	H ₂	-	1,9	0,1	0,4	0,7	0,1
	O ₂	-	-	-	0,1	0,0	-
	H ₂ O	11,9			7,6	5,5	-
	N ₂	-	-	-	0,4	0,3	-

Tab I.4. Analyses des gaz de pyrolyse trouvées dans la littérature (Tihay 2007)

À noter que, selon Greenberg *et al.* (2006), nous retrouvons sensiblement les mêmes caractéristiques entre les COVb émis par distillation (< 200 °C) et pyrolyse endothermique (200 à 300 °C) des plantes et les COVb émis par les feux couvants à l'arrière du front de flamme (smouldering, Fig. I.13) contrairement aux COVb émis par le front de flamme et vus dans la section I.3.

D'après ces différentes études, nous pouvons en déduire que des mélanges complexes et variés coexistent dans les différentes zones de l'incendie (Fig. I.13), dû principalement à la diversité du couvert végétal, au fort gradient de température et à l'instabilité des mouvements convectifs. Il est ainsi compliqué d'estimer la quantité de COV émis par une surface et sur un temps donnés et encore plus de prédire sa dispersion dont nous essaierons d'apporter quelques éléments dans le Chapitre IV. Les différents mécanismes de propagation des feux de forêt analysés dans ce chapitre pourraient être schématisés par la Fig. I.24. Un schéma plus complet, en Annexe III, expose les mécanismes pouvant menant à un AFF.

Lors d'un AFF tel que celui observé à Palasca en Corse, il est possible que la respiration observée lors d'un feu de forêt et mentionnée en I.5.4 devienne une aspiration continue de COV et de dioxygène apportés par l'appel d'air créé par les effets de convection. Avec une végétation très sèche et un effet de pente nous pouvons en effet avoir un rayonnement thermique suffisant pour préchauffer et pyrolyser les plantes en avant du feu au fur et à mesure de la progression. La propagation se ferait alors quasiment de manière continue contrairement à tous les feux de forêt

qui se propagent de manière saltatoire. Cette hypothèse rejoindrait celle d'un changement soudain du comportement du feu dans sa dynamique.

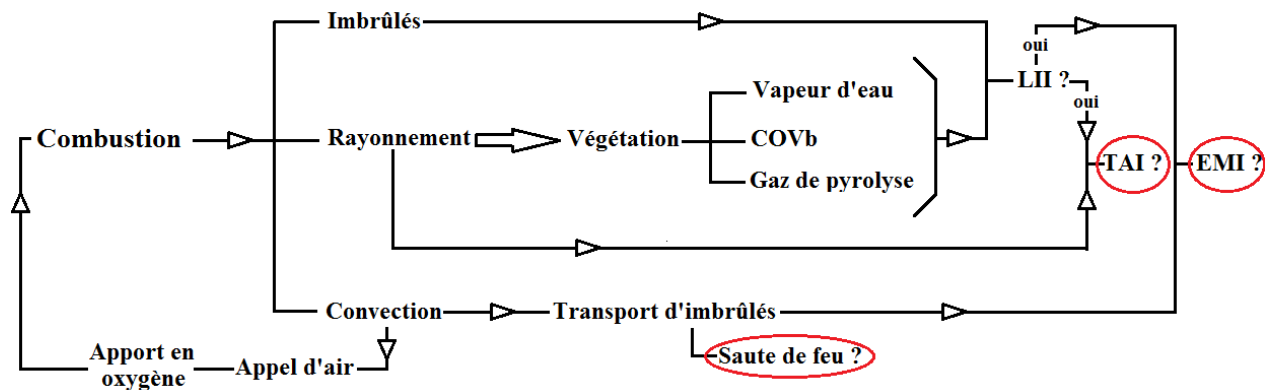


Fig. I.24. Schéma des différents mécanismes de propagation d'un feu de forêt, les éléments entourés en rouge représentent les points cruciaux amenant ou non à la propagation du feu

Cependant, certains AFF brutaux et plus localisés avec notamment des pentes descendantes tels que ceux observés dans les Pyrénées-Orientales (Annexe I), semblent se comporter comme si nous étions en présence d'un prémélange gazeux qui s'enflammerait brutalement. Nous avons vu que ce mélange gazeux peut se former par la dispersion des fumées (I.3) ainsi que par la chauffe et la pyrolyse des végétaux (I.5.4 et I.6.5). Le but de ce mémoire est donc de caractériser un peu mieux ce prémélange formé en avant du feu de forêt dans des zones propices à l'accumulation de gaz denses. Typiquement, l'accumulation de COV dans des thalwegs ou des canyons.

Commençons par observer expérimentalement comment se comporterait un prémélange de COVb formé dans un canyon face au rayonnement thermique du feu et donc face à une montée en température.

II - Étude de la dégradation thermique de quatre COV biogéniques méditerranéens et choix du mélange d'étude

II.1. Introduction

De nombreux accidents mortels sont causés par de soudaines accélérations du front de feu (AFF) dans des zones encaissées de type canyon ou vallée. Ce genre de phénomène est encore difficile à appréhender du fait de la complexité des mécanismes de propagation (Chapitre I), une complexité que l'on retrouve aussi dans les mélanges gazeux qui alimentent le feu pour le faire progresser. Or, étant donné les vitesses de propagation de ces phénomènes et l'absence de vent, les gaz semblent jouer un rôle important dans l'accélération et il serait intéressant d'en connaître la composition. La végétation étant l'unique combustible d'un feu de forêt, nous nous sommes penchés sur cette dernière. La littérature indique que lors d'un été chaud et sec, *i.e.* dans des conditions de stress hydrique, les plantes ont tendance à emmagasiner des composés organiques volatils biogéniques (COVb) en guise de thermoprotection (Chapitre I). Or, lors du passage d'un feu de forêt, les COVb stockés seront nécessairement relargués avant ou pendant le passage du feu risquant ainsi d'être un combustible important pour ce dernier. La littérature nous montre que les plantes ont un maximum d'émission généralement situé autour de 175 °C. Ces gaz peuvent soit être aspirés par l'appel d'air créé par le front de feu soit migrer lentement vers une zone abritée du vent comme des canyons ou des thalwegs. Étant donné le fort gradient de température observé lors des feux de forêt en fonction de la distance au front de feu, on peut alors se demander la composition des COVb émis évoluent à l'approche d'un feu de forêt et suite à son passage. Si ce nuage de gaz est situé à une concentration supérieure à la Limite Inférieure d'Inflammabilité (LII) il s'enflammera autour de 300 °C (température proche de la Température d'Auto-Inflammation (TAI) des principaux COVb, Annexe II). Si ce nuage a une concentration inférieure à la LII alors les composés vont continuer à se dégrader au-delà de 300 °C et former de nouveaux composés.

Ce second Chapitre concernera la dégradation thermique des principaux COVb émis naturellement par les plantes méditerranéennes ou émis durant leur chauffe. Des expérimentations sur leur dégradation existent déjà dans la littérature mais les températures choisies ne dépassent généralement pas 300 °C. Or, comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, le cœur du feu peut monter facilement à 1000 °C voire même s'élever à plus de 1500 °C dans le cas d'AFF (Barboni 2006). Ainsi, tant que notre mélange n'atteint pas la LII, il pourra continuer à se

dégrader jusqu'à de très hautes températures. Nous avons donc décidé de compléter ces travaux par des études de dégradation allant de 300 à 900 °C. Dans une première partie, nous ferons une synthèse des résultats des expérimentations répertoriés dans la littérature. Nous compléterons ces résultats par nos résultats expérimentaux dans une seconde partie pour savoir ce que deviennent les COVb pour une gamme plus large de températures. Nous aurons ainsi une idée de l'évolution de la composition des COVb alimentant les feux de forêt en fonction de la température. Deux dispositifs ont pour cela été utilisés, un pyrolyseur flash relié à un chromatographe à phase gazeuse et à un spectromètre de masse (Py-CG/SM) (II.4) et un four tubulaire relié à deux chromatographes en phase gazeuse (CG) connectés chacun à deux capteurs complémentaires (TCD et FID) (II.5). Les COVb expérimentés dans cette étude ont été choisis à partir de la littérature traitant des gaz émis par les plantes et qui a été détaillée dans le Chapitre précédent. Le COVb retrouvé en plus grande quantité dans les plantes méditerranéennes étant l' α -pinène (Owen *et al.* 2001, Arrabal *et al.* 2005), c'est celui-ci que nous expérimenterons dans un premier temps. Nous étudierons ensuite dans une autre partie, trois autres COVb : le limonène qui est un des isomères de l' α -pinène et que l'on retrouve notamment dans le pin, ainsi que deux composés oxygénés, l'eucalyptol émis par plusieurs plantes dont le romarin et le 3-hexen-1-ol principal COVb du ciste. Une présentation de chacune des molécules est donnée dans les sections correspondantes.

Étant donné que l'on peut observer la formation de cycles benzéniques à partir d'alcènes (réaction de Diels-Alder), cette étude expérimentale sera aussi intéressante pour vérifier si cette réaction a lieu à partir des COVb étudiés et, le cas échéant, à partir de quelle température. En effet, les composés aromatiques tels que le benzène sont des composés très inflammables dont la combustion, très exothermique, peut avoir un rôle dans les AFF. On pourra noter que dans leur dépôt de brevet, Thai *et al.* (2011) mentionnent que le *p*-cymène (cycle benzénique substitué par deux groupements) peut être formé à partir de l' α -pinène, du β -pinène, du limonène, de l'eucalyptol et bien d'autres composés cycliques de la famille des monoterpènes. Brooks (1948) suggère, lui aussi, que les terpènes peuvent être transformés en aromatiques par des matériaux à surface active et cite en exemple la décomposition du pinène catalysée par la terre à foulon (smectique) en *p*-cymène et *p*-menthane. Une analyse thermochimique des réactions de dégradation des COVb et de la réaction de combustion des différents produits de dégradation

thermique peut aussi être intéressante. En effet, les réactions les plus exothermiques peuvent potentiellement mener à un emballement du feu de forêt et à une accélération du front de flamme.

II.2. Étude bibliographique de la dégradation thermique de l' α -pinène

II.2.1. Introduction

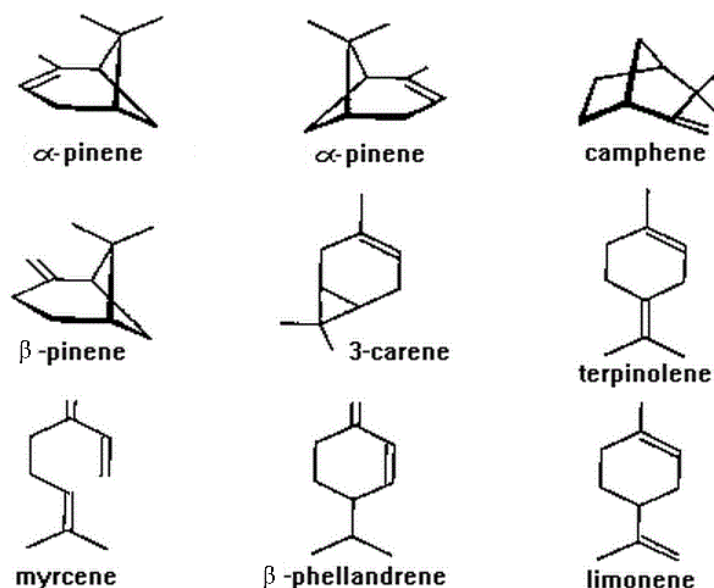


Fig. II.1. Structures de neuf molécules de la famille des monoterpènes

Les pinènes (α -pinène et β -pinène (Fig. II.1)) sont les terpènes les plus abondants dans la nature (Noma & Asakawa 2010). Ils sont représentés à plus de 90 % dans la térébenthine, l'huile essentielle issue de l'écorce de pin et à plus de 12 % dans les huiles essentielles d'agrumes (Ohloff 1994) mais se retrouve aussi dans de nombreuses espèces végétales aromatiques méditerranéennes telles que la lavande, le thym, le romarin, la menthe, la sauge et, en quantités moindres, la bruyère ou encore l'arbousier (Barboni 2006 et Courty 2012a). Spanke *et al.* (2001) ont trouvé que l' α -pinène représente entre 50 et 60 % des concentrations de COVb mesurées au-dessus des forêts boréales finlandaises. Ce dernier possède une odeur boisée et est connu pour ses propriétés antiseptiques mais peut aussi être prescrit en cas d'hypersécrétion bronchique. C'est un composé organique volatil de la famille des monoterpènes de formule brute $C_{10}H_{16}$. Il est construit à partir de deux unités de base à cinq atomes de carbone, et synthétisé à partir de l'IPP proche de l'isoprène (C_5H_8), cf. Chap. I, Fig. I.12. Il possède un cycle à six atomes de carbone

muni d'un pont qui lui donne une géométrie non plane et en fait un composé bicyclique. Il possède deux atomes de carbone asymétriques et aucun plan de symétrie. C'est une molécule chirale, c'est-à-dire asymétrique, possédant deux énantiomères (molécules dont l'une est l'image de l'autre dans un miroir) qui présentent des propriétés différentes.

La dégradation thermique, aussi appelée pyrolyse ou thermolyse, consiste à dégrader un composé solide, liquide ou gazeux sous l'effet de la température en absence de flamme, ce qui la différencie de la combustion. Ainsi, la pyrolyse se fait généralement en absence d'oxygène ou en milieu pauvre. Dans le domaine des feux de forêt, la pyrolyse est la phase de dégradation thermique de la végétation/biomasse que l'on retrouve avant la phase d'inflammation. L'énergie fournie par la température va conduire à la rupture de certaines liaisons et en créer de nouvelles. Les composés ainsi soumis à de hautes températures pourront alors se réarranger pour former des isomères (réarrangement ou isomérisation), se décomposer en molécules plus petites ou plus rarement former de nouvelles molécules par addition de molécules plus petites (recombinaisons). La littérature comporte quelques études théoriques ou expérimentales de dégradation thermique de l' α -pinène ou de molécules similaires. Parmi elles, nous pouvons citer les études expérimentales de Gajewski *et al.* (2002), de Kolicheski *et al.* (2007) et de Stolle & Ondruschka (2009), mais elles sont peu nombreuses et n'étudient pas une gamme de températures aussi large que celle rencontrée lors d'un feu de forêt.

II.2.2. Synthèse des travaux de Gajewski *et al.* (2002)

La publication de Gajewski *et al.* (2002) porte sur la pyrolyse de l' α -pinène à 256 °C. Ces auteurs présentent les produits de réarrangements ainsi que le chemin réactionnel en se référant aux travaux de Conant *et al.* (1927) (Fig. II.2). Ce chemin prévoit la formation de limonène racémique (mélange de deux énantiomères en quantités égales) appelé aussi dipentène et d'ocimine. Ce dernier se réarrange par transfert d'hydrogène 1,5 en alloocimine. L'addition de deux molécules d'alloocimine (dimérisation) conduit potentiellement au limonène. On retrouve le même schéma de décomposition dans la publication de Conceicao *et al.* (1996) sur des travaux portant sur la catalyse de l' α et le β -pinène par des polymères de phosphate de métal. Ces derniers précisent que, dans leur cas, la décomposition de l' α -pinène a lieu à partir de 400 °C.

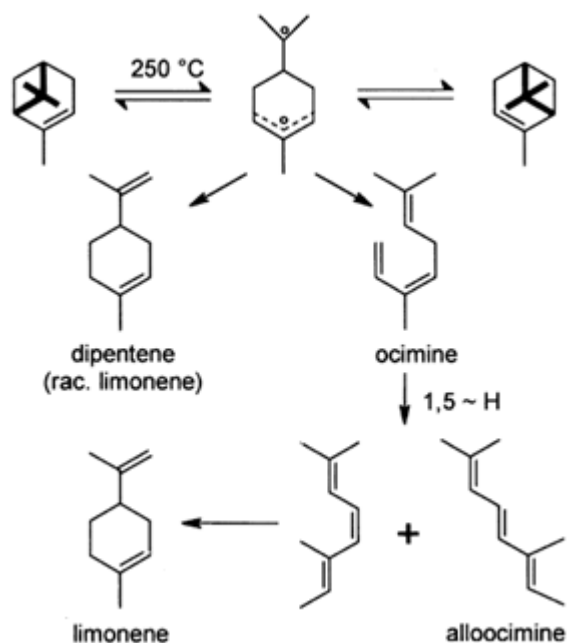


Fig. II.2. Produits de pyrolyse de l' α -pinène basés sur les travaux de Conant *et al.* 1927 (Gajewski *et al.* 2002).

II.2.3. Synthèse des travaux de Kolicheski *et al.* (2007)

La publication de Kolicheski *et al.* (2007) porte sur la pyrolyse du β -pinène (isomère très proche de l' α -pinène) pour synthétiser du myrcène (structures chimiques présentées Fig. II.1). L' α -pinène comme le β -pinène sont tous deux des composés pouvant être obtenus par distillation de la térébenthine. Cette étude est intéressante car elle se base sur des travaux à hautes températures, cependant l' α -pinène et le β -pinène n'ont pas la même structure et ne réagissent donc pas de la même manière. Ainsi, le β -pinène est utilisé pour synthétiser le myrcène alors que l' α -pinène conduit au limonène (Fig. II.2). L'étude de Kolicheski *et al.* (2007) se base sur plusieurs travaux de la littérature utilisant des températures de chauffe allant de 403 à 725 °C ainsi que sur leurs résultats d'expérimentation allant de 350 à 550 °C.

Les auteurs présentent ainsi les produits de décomposition du β -pinène pour des températures comprises entre 350 à 550 °C. La production maximale de myrcène (63 % des produits de pyrolyse) est atteinte à 510 °C mais les proportions varient très peu entre 470 et 550 °C. À cette température, il se forme aussi 11 % de limonène et 4 % de menthadiène (Fig. II.3). Une analyse thermodynamique montre que la formation du myrcène à partir du β -pinène est endothermique et

irréversible. Runckel & Goldblatt (1946) observent de plus, au cours de cette réaction, la formation d'isoprène et de charbon. Un brevet a d'ailleurs été déposé par la suite en 1950 par Goldblatt & Savich.

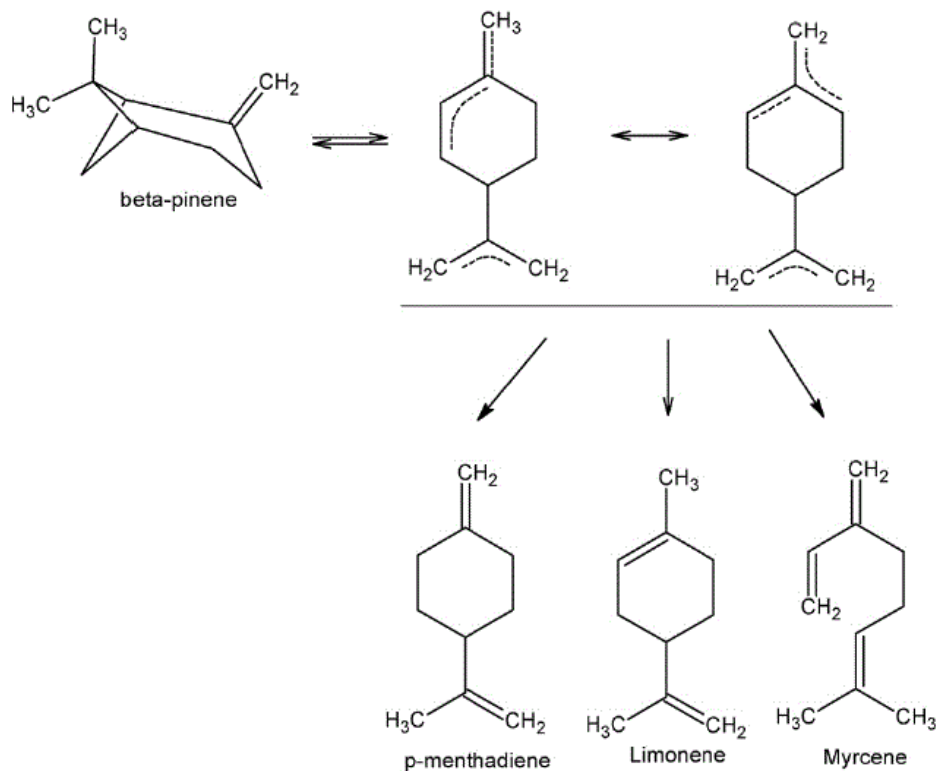


Fig. II.3. Réarrangements moléculaire durant l'isomérisation du β -pinène selon Burwell (1951)

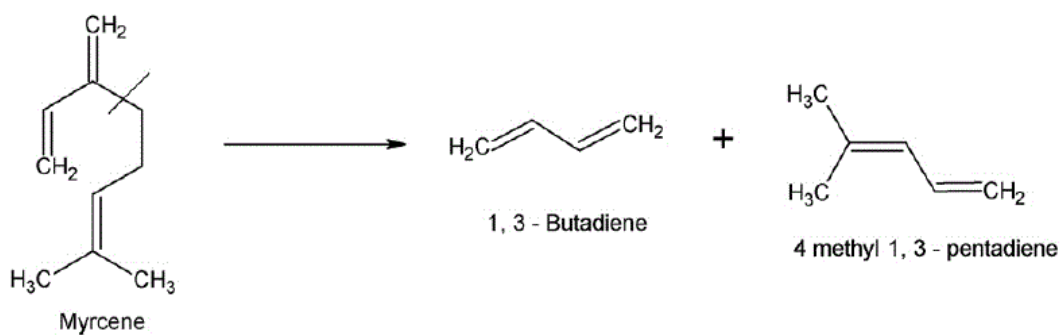


Fig. II.4. Mécanisme possible de décomposition du myrcène (Kolichieski et al. (2007))

La décomposition expérimentale du myrcène conduit à un mélange de butadiène (C_4H_6) et de methylpentadiène (C_6H_{10}) (Fig. II.4). Cette dernière observation est en accord avec Gwyn (2001).

Par ailleurs, il est mentionné l'existence de la règle des isoprènes qui explique comment les différents terpènes tels que le myrcène, le limonène, le rétinol ou encore le carotène se forment à partir d'une molécule équivalente à l'isoprène. Cette règle n'étant pas répertoriée comme irréversible, on peut s'attendre à la formation d'isoprène à partir de la dégradation de ces terpènes (Fengel & Wegener 1984 et Erman & Gassman 1985). Cela rejoindrait les observations de Runckel & Goldblatt (1946) mentionnant la formation d'isoprène à partir de la dégradation du β -pinène. Staudinger (1970) pense que seul le limonène et ses dimères peuvent se décomposer en isoprène contrairement aux autres terpènes.

Par ailleurs, les propriétés thermodynamiques des composés montrent que la formation du limonène à partir du β -pinène est exothermique, cependant, sa formation devrait décroître avec une augmentation de la température (sûrement à cause de sa facilité à se décomposer). Aussi, un modèle numérique d'équilibre chimique suggère que le limonène devrait être inférieur à 1% pour des températures de dégradation thermique supérieures à 500 °C.

Il est intéressant de noter que durant leur étude du β -pinène, Kolicheski *et al.* (2007) retrouvent aussi la présence d' α -pinène. Ce dernier semble presque totalement dégradé au-delà de 530 °C. L'évolution du pourcentage molaire de l' α -pinène et des différentes molécules de la famille de l'ocimène Annexe IV, Tab. 1 renforce la validité du chemin représenté Fig. II.2. Tab. 2 et 3 Annexe IV présentent l'ensemble des produits de décomposition du β -pinène retrouvés par Kolicheski *et al.* (2007).

Erman & Gassman (1985) suggèrent aussi que le verbénène peut être obtenu à partir de l' α - et du β -pinène et rejoignent ainsi les résultats de Kolicheski *et al.* (2007) présentés Tab. II.3. Cela rejoint aussi les résultats de Neuenschwander *et al.* (2009) qui trouvent le verbénol (13,5 %) ainsi que le verbénone (7 %) (Fig. II.5) comme produits majeurs de l'oxydation thermique de l' α -pinène à 90 °C. Cette réaction a été protégée par un brevet en 1953 par The Glidden Company (USA – Ohio) (United States Patent US2911442). Lors de l'oxydation de l' α -pinène à 90 °C, Neuenschwander *et al.* ont aussi retrouvé l'oxyde de pinène (29 %), le verbényl hydroperoxyde (29 %), le pinényl-hydroperoxyde (4.0 %), le pinénol (0.5 %), le pinocarvyl-hydroperoxyde (6.0 %), le pinocarvéol (1.5 %), le pinocarvone (1.0 %), le myrtényl-hydroperoxyde, (5.0 %), le myrténol (2.0 %) et le myrténal (1.5 %) dont les structures chimiques sont présentées Fig. II.6.

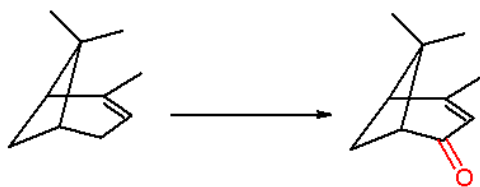


Fig. II.5. Oxydation de l' α -pinène en verbénone

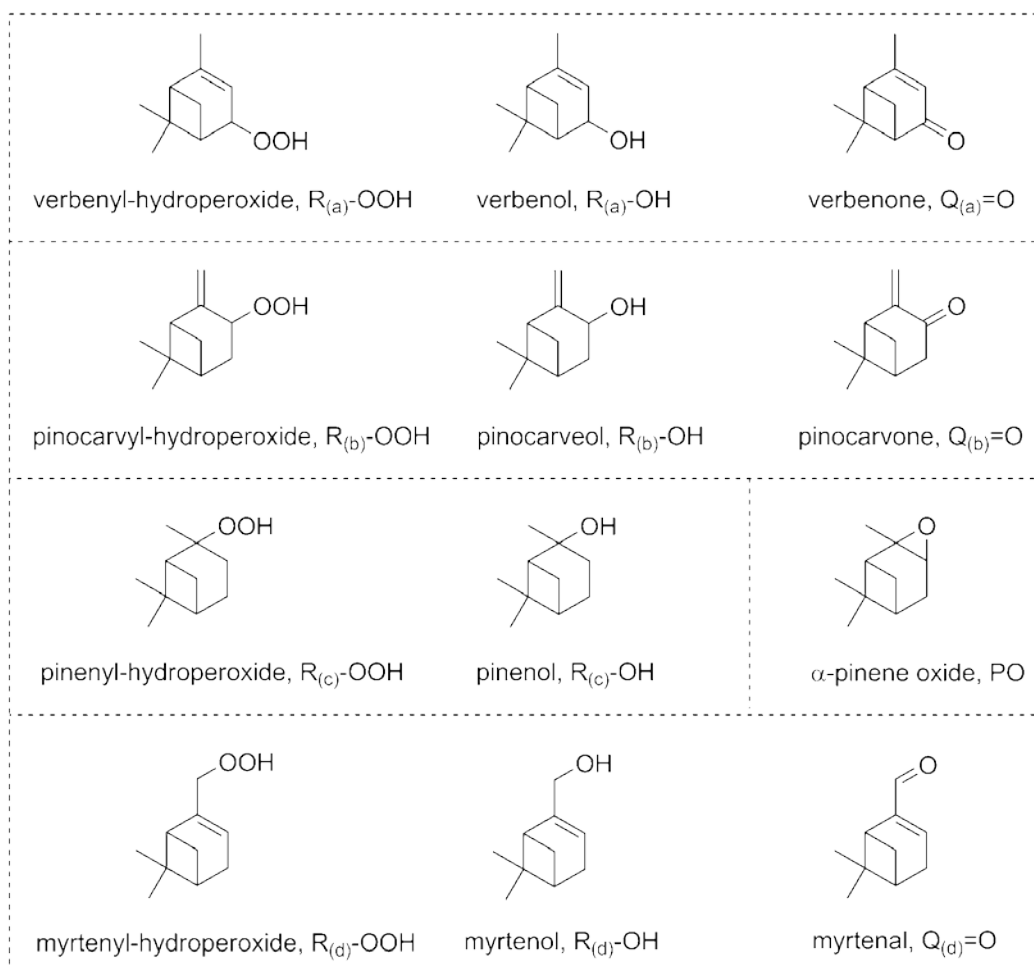


Fig. II.6. Structures chimiques des produits majoritaires observés durant l'oxydation thermique de l' α -pinène à 90 °C (Neuenschwander *et al.* 2010)

Contrairement au chemin de décomposition présenté Fig. II.4, Kolicheski *et al.* (2007) ne trouvent ni butadiène (C_4H_6) ni methylpentadiène (C_6H_{10}). Selon Kolicheski *et al.* (2007), cette observation est expliquée par le fait qu'en présence d'alcène et à haute température, le butadiène peut former des BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes) (Albright *et al.* 1983) en

suivant la réaction de Diels-Alder qui allie un diène (hydrocarbure comportant deux doubles liaisons) à un diénophile (molécule s'ajoutant à un diène par cycloaddition, généralement par simple chauffage) (Fig. II.7). Albright *et al.* précisent que le butène et le styrène peuvent être formés à partir du butadiène.

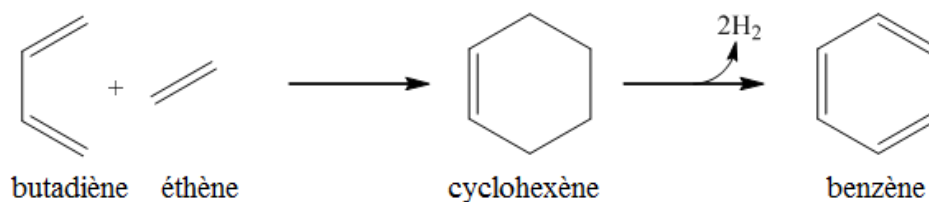


Fig. II.7. Réaction de Diels-Alder menant au cyclohexène suivie d'une déshydrogénation menant au benzène

La réaction Fig. II.7. est citée à titre d'exemple mais l'éthène n'est pas la molécule qui donne le meilleur rendement, il existe de meilleurs diénophiles. Fig. II.8 présente la structure chimique de quelques diènes et diénophiles.

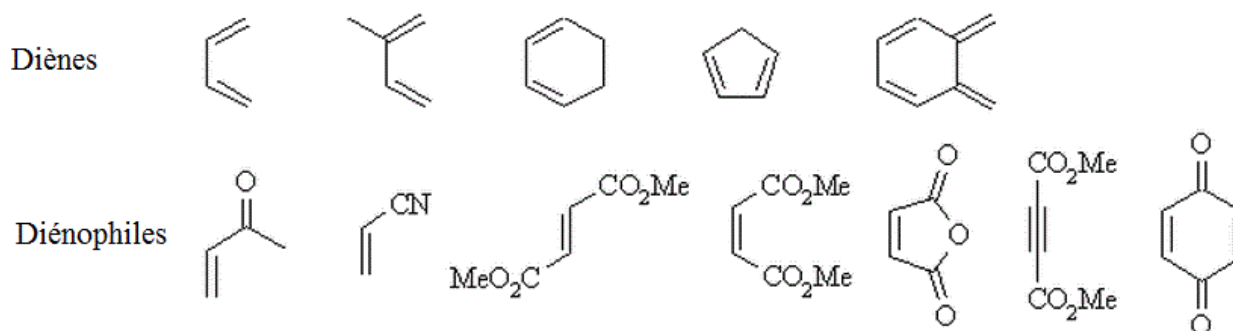


Fig. II.8. Structures chimiques de quelques diènes et diénophiles

Ainsi, Kolicheski *et al.* (2007) détectent certains composés benzéniques tels que les xylènes au-dessus de 450 °C, le benzène au-dessus de 500 °C et l'éthylbenzène au-dessus de 530 °C. Il est aussi noté la présence de butène au-dessus de 470 °C. À 550 °C, l'ensemble de ces composés représenteraient 1,19 % mol des produits de pyrolyse. Les travaux de Kolicheski *et al.* (2007) aboutissent ainsi au schéma général suivant (Fig. II.9) :

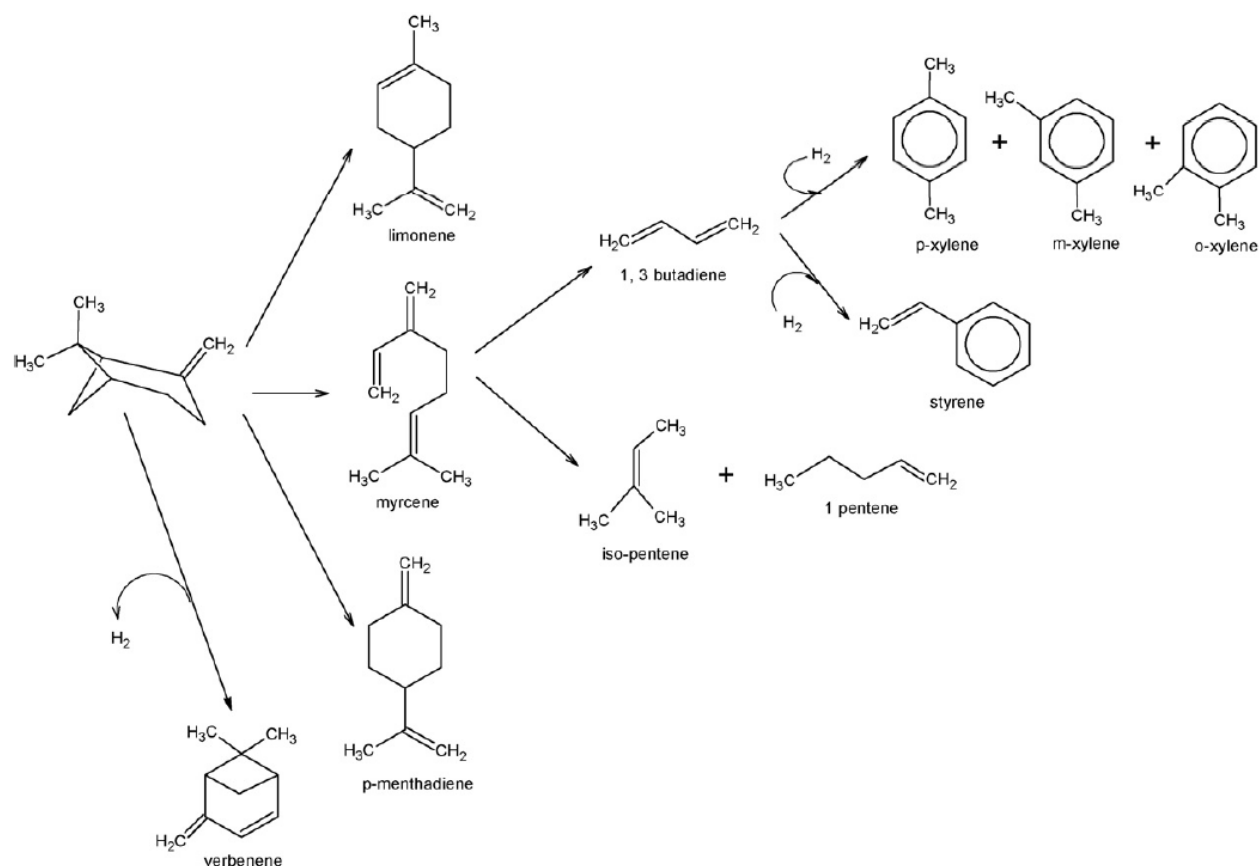


Fig. II.9. Mécanisme probable de décomposition du myrcène lors de la pyrolyse du β -pinène (Kolicheski *et al.* 2007)

II.2.4. Synthèse des travaux de Stolle et Ondruschka (2008 et 2009)

Cependant, l'année suivante, un commentaire a été écrit à propos de ces travaux, par Stolle & Ondruschka (2008) pour souligner quelques imprécisions dans cette étude. Selon ces auteurs, la dimérisation du butadiène présentée pour former des xylènes ou du styrène produit de l'hydrogène au lieu d'en capter comme l'ont écrit Kolicheski *et al.* (2007). Ces auteurs décrivent avec précision les chemins employés pour aboutir aux différentes réactions en tenant compte de la localisation des doubles liaisons et des électrons disponibles. Par ailleurs, ils confortent l'idée de formation d'isoprène et d'hydrocarbures aromatiques à partir du limonène en citant Pines & Ryer (1955). Ils assurent aussi que le myrcène peut s'isomériser ou se dimériser à haute température par une réaction intermoléculaire de Diels-Alder. L'isomérisation donnerait lieu à l'iridaniène (5) et à l'éthylidèneméthylcycloheptène (6) (cf. Fig. II.10).

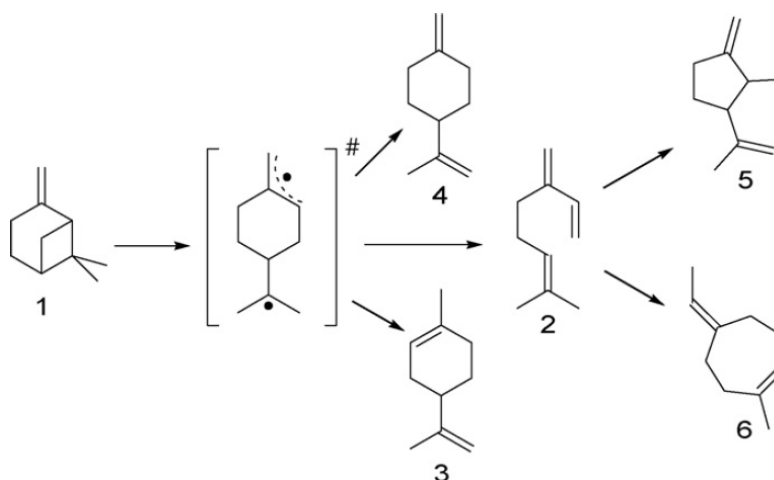


Fig. II.10. Réarrangement thermique du β -pinène (1) incluant le limonène (3), le *p*-menthadiène (4) et les produits d'isomérisation du myrcène (2), l'iridane-1[6],8-diène (5) et le 5-éthylidène-1-méthylcycloheptène (6) (Stolle et al. 2006, Teresa et al. 1978)

Une explication est aussi donnée par Stolle et Ondruschka sur la dégradation du myrcène (Fig. II.11). Le radical (I) peut être l'explication de la formation de pentène et la cyclisation du radical (II) peut mener à la formation de cycles aromatiques (BTEx).

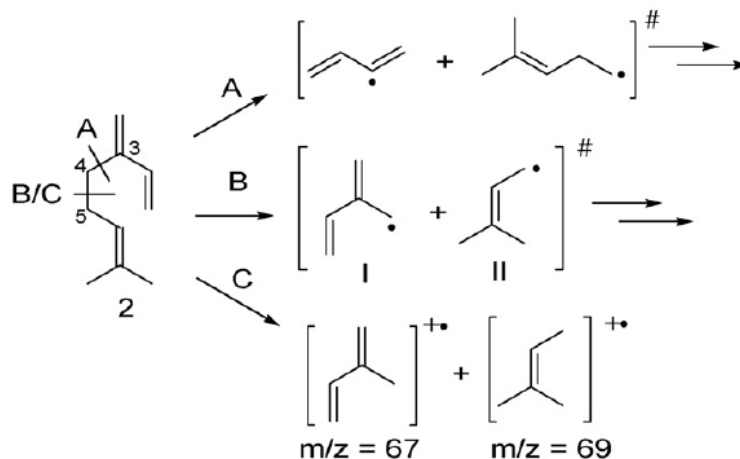


Fig. II.11. Mécanisme de décomposition possible du myrcène (2); A : (Kolichski et al. 2007) ; B : route allylique ; C : fragmentation par spectrométrie de masse (Stolle & Ondruschka 2008)

Par la suite, en 2009, Stolle et Ondruschka ont publié des travaux sur l'isomérisation thermique de différents composés de la famille des pinènes à 200 °C. Une liste de produits de réarrangement de monoterpènes est ainsi présentée (Fig. II.12).

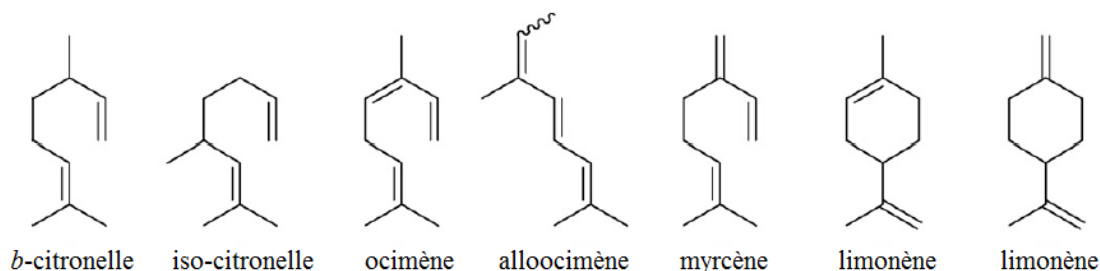


Fig. II.12. Produits de réarrangement du pinane (1^{er} et 2^{ème}), de l' α -pinène (3^{ème}, 4^{ème} et 6^{ème}) et du β -pinène (5^{ème}, 6^{ème} et 7^{ème}) (Stolle et Ondruschka 2009)

À 200 °C, pour l' α -pinène, on observe la formation du limonène et de deux autres produits, l'ocimène et l'alloocimène cités par Conant *et al.* (Fig. II.2) et par Kolicheski *et al.* (Tab II.1). Stolle & Ondruschka ont aussi publié les courbes de conversion de ces produits en fonction de la température de réaction à partir de la littérature avec des expérimentations réalisées entre 250 à 600 °C (Fig. II.13). Ils y montrent que l'ocimène est presque entièrement dégradé vers 350 °C et l'alloocimène vers 500 °C. La conversion de l' α -pinène s'effectue entre 300 et 410 °C. Le myrcène, produit de dégradation du β -pinène, est dégradé vers 600 °C.

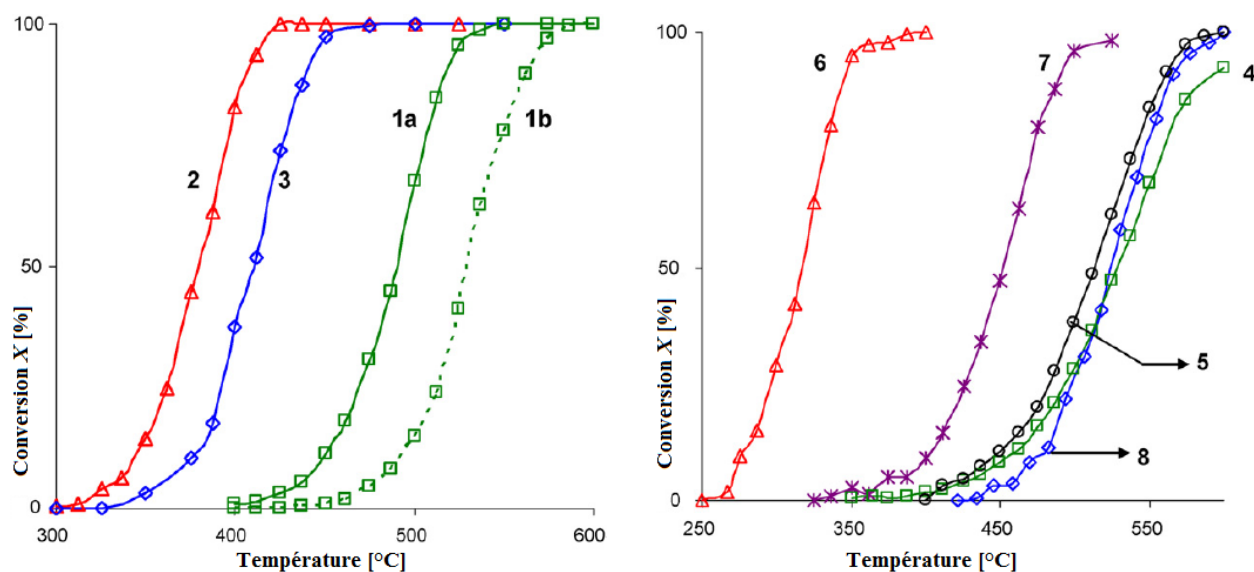


Fig. II.13. Conversion X du cis-pinane (1a), du trans-pinane (1b), de l' α -pinène (2), du β -pinène (3; 15 mL), du β -citronellène (4), de l'isocitronellène (5), du 3Z-ocimène (6), de l'alloocimène (7), et du myrcène (8) en fonction de la température de réaction T (15 μ L de produit de départ, gaz vecteur : N₂, débit 1.0 L/min, t: 0.47–0.78 s) (Stolle et Ondruschka 2009)

Ainsi, grâce à la littérature, nous avons une première idée des produits de décomposition de quelques monoterpènes dont l' α -pinène fortement présent dans la végétation méditerranéenne. Pour compléter ces données, nous allons réaliser des expérimentations de dégradation thermique à plus hautes températures. Durant notre montée en température, nous pouvons nous attendre à une première étape d'isomérisation de l' α -pinène puis ensuite à une dégradation des différents isomères présents, et enfin, à très hautes températures, à la formation de cycles benzéniques par des réactions de Diels-Alder.

II.3. Choix du matériel expérimental

Différents dispositifs expérimentaux existent pour réaliser des études de dégradation thermique. Le dispositif choisi doit pouvoir réunir de nombreux critères et avantages tels que la reproductibilité des résultats, un contrôle fin de la température et un transfert facile des gaz à analyser vers les appareils d'analyse. Pour cette étude, nous avons utilisé deux dispositifs différents. Nous avons réalisé une étude préliminaire de dégradation de l' α -pinène grâce au pyrolyseur flash de l'Institut IC2MP de Poitiers (UMR 7285). Ce dernier est relié à un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CG/SM ou GC/MS en anglais). Grâce au logiciel Xcalibur, à la base de données de NIST, et à la littérature, nous avons ainsi pu avoir une première idée des composés de dégradation de ce COVb en fonction de la température. Nous avons ensuite réalisé l'étude de dégradation de l'ensemble de nos quatre COVb sélectionnés grâce au four tubulaire du Centre d'Études Aérodynamiques et Thermiques (CEAT) de l'Institut P' (UPR 3346) pour confirmer les résultats de la pyrolyse et nous permettre de regarder l'évolution des concentrations des produits de dégradations plus fins (H_2 et C_1 à C_4 principalement). Le four tubulaire est relié à deux chromatographes à phase gazeuse (CG) chacun reliée à deux capteurs complémentaires FID et TCD. Pour chaque dispositif, nous détaillerons le matériel utilisé ainsi que les protocoles expérimentaux pour ensuite analyser les résultats obtenus. Nous commencerons par la pyrolyse flash et poursuivrons avec le four tubulaire. Ci-dessous, un tableau comparatif des deux dispositifs :

	Four tubulaire (CEAT)	Pyrolyse flash (IC2MP)
Volume de l'échantillon	6 mL	1 μ L
Montée en température de l'échantillon	2 minutes	0,01°C/min à 20°C/ms
Gaz vecteur(s) du four	azote, air	hélium
Capteurs et informations acquises	2 FID et 2 TCD : temps de rétention et surfaces des pics	SM : temps de rétention, spectres de masse et surfaces des pics
Identification	comparaison par rapport aux temps de rétention d'étalons ou de produits purs injectés	suggestion de la base de données NIST par rapport au spectre de masse et comparaison par rapport aux temps de rétention d'étalons ou de produits purs injectés
Homogénéité de température au sein du réacteur	gradient de 50 °C entre la paroi du réacteur et son centre	oui

Tab. II.4. Tableau comparatif des deux dispositifs utilisés avec d'un côté le four tubulaire et de l'autre la pyrolyse flash

Durant nos expérimentations dans le four tubulaire, nous avons essayé de réaliser une étude de dégradation thermique oxydante de l' α -pinène grâce à un balayage à l'air. Cependant, les concentrations en vapeurs étaient trop faibles pour être analysées avec la CG mais assez importantes pour atteindre la TAI (255 °C pour l' α -pinène) et enflammer notre mélange au-delà de 300 °C de consigne du four tubulaire.

II.4. Dégradation thermique de l' α -pinène par pyrolyse flash

II.4.1. Dispositif expérimental

Le dispositif de pyrolyse flash est situé dans les locaux de l'équipe Eaux Géochimie Santé de l'IC2MP (UMR 7285, Université de Poitiers). Il permet une bonne reproductibilité des résultats

et offre une très large gamme de températures, allant jusqu'à 800 °C. Il assure aussi un contrôle fin de la température et donne la possibilité de paramétrer avec précision une montée en température avec des rampes allant de 0,01°C/min à 20°C/ms. La procédure expérimentale peut de plus être automatisée grâce à un passeur automatique d'échantillons. L'appareil de pyrolyse flash utilisé est un CDS Pyroprobe 5150 relié à un chromatographe en phase gazeuse (Trace Ultra GC) couplé à un spectromètre de masse (Thermo DSQ II). Le couplage à la chromatographie (CG) permet de séparer les produits de pyrolyse et d'obtenir leurs temps de rétention. Les produits sont ensuite identifiés par spectrométrie de masse (SM). L'appareil de pyrolyse flash utilise un filament de platine, chauffé par résistance depuis la température ambiante jusqu'à la température désirée. La Figure II.14 présente une photographie de l'appareil de pyrolyse flash utilisé. Une description du protocole expérimental choisi est présentée dans la partie suivante.

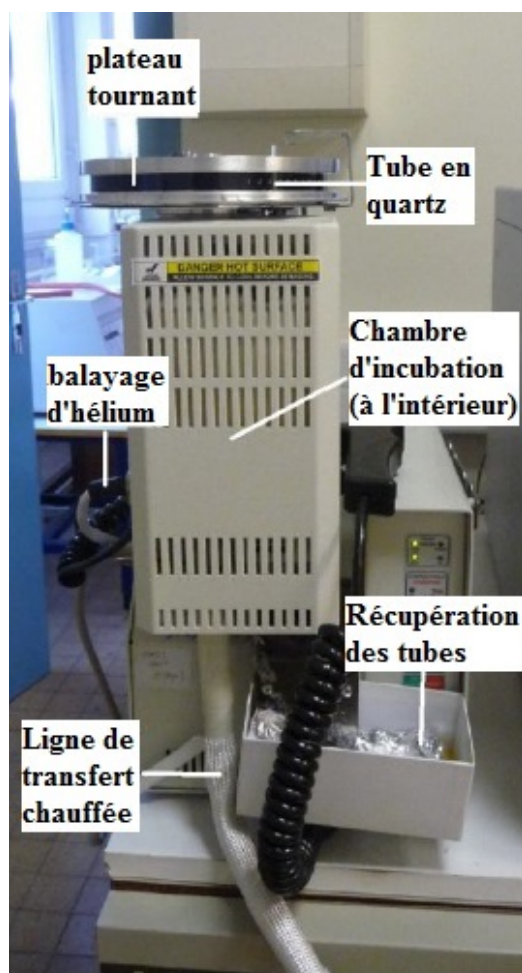


Fig. II.14 Photographie de l'appareil de pyrolyse flash CDS Pyroprobe 5150

II.4.2. Protocole expérimental

Pour chaque expérimentation, nous diluons deux gouttes de COVb sous forme liquide dans 2 mL d'éther pour que le signal acquis par l'analyseur ne soit ni saturé ni trop faible. On prélève ensuite un microlitre de cette solution diluée pour le déposer sur un bout de laine de quartz que l'on place dans un tube de quartz cylindrique. Le tube, ouvert des deux bords, mesure 40 mm de hauteur et 2 mm de diamètre interne. On le manipule avec précautions après l'avoir chauffé au préalable à très haute température pour éviter la présence de résidus autre que notre COVb. Le tube est ensuite déposé sur le plateau tournant du pyrolyseur flash (Fig. II.14) pour être ensuite dirigé dans la chambre d'incubation par l'appareil. Une fois dans la chambre d'incubation, le tube est chauffé avec la rampe de température désirée jusqu'à la température finale souhaitée. Nous n'avons pas choisi de rampe de température au niveau du pyrolyseur flash pour que notre échantillon soit inséré directement à la température désirée. Nous sélectionnons ensuite un temps de séjour suffisant pour dégrader notre échantillon. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur pour transporter les gaz issus de la dégradation thermique jusqu'au CG/SM. La ligne de transfert est maintenue à 280 °C pour éviter les recondensations éventuelles. Un schéma et une photographie sont disponibles Fig. II.15 et II.16. Les gaz à analyser sont donc transportés jusqu'au chromatographe à phase gazeuse qui va séparer les différentes molécules présentes en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire grâce à une colonne capillaire DB5 (Supelco) de 30 mètres de long, de 0,25 millimètres de diamètre interne. La phase stationnaire est constituée d'un film de diméthyl phényl siloxane (5 %) de 0,25 micromètres d'épaisseur, recouvrant l'intérieur de la colonne. Pour séparer les molécules, nous avons choisi une température de colonne de 60 °C pendant une minute puis une montée en température de 5 °C par minute jusqu'à 300 °C avec une isotherme de 15 minutes. Les molécules ainsi séparées sont acheminées par le gaz vecteur vers le spectromètre de masse pour y être analysées. L'identification est possible grâce aux spectres de masse obtenus par ionisation en mode impact électronique. Les électrons hautement énergétiques (70 eV), produits par un filament, vont arracher un électron des molécules à analyser, produisant ainsi un ion qui va se fragmenter. L'ion moléculaire et les ions fragments sont à leur tour séparés par un quadrupôle et détectés par un photomultiplicateur. Le spectre de masse obtenu est caractéristique de chacune des molécules analysées (Fig. II.17) et donne une information sur sa masse et sa structure. L'identification se fait sur la base de la comparaison du spectre obtenu avec

ceux de la NIST ainsi que sur la comparaison du temps de rétention chromatographique avec celui de standards injectés. On confronte alors ces choix aux données existantes dans la littérature sur la décomposition des COV étudiés. Le spectromètre a été réglé pour prendre en compte les molécules de masse molaire comprise entre 50 et 300 unités de masse atomique (uma).

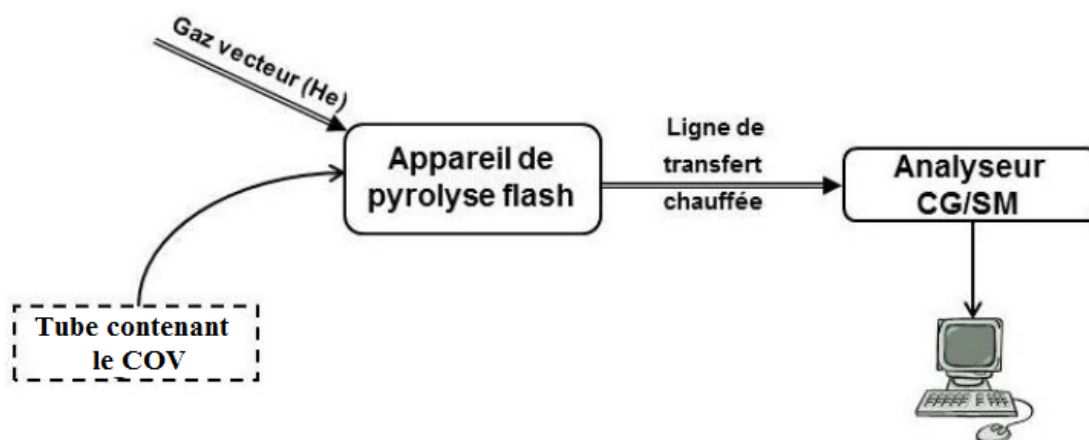


Fig. II.15. Schéma global du dispositif d'expérimentation

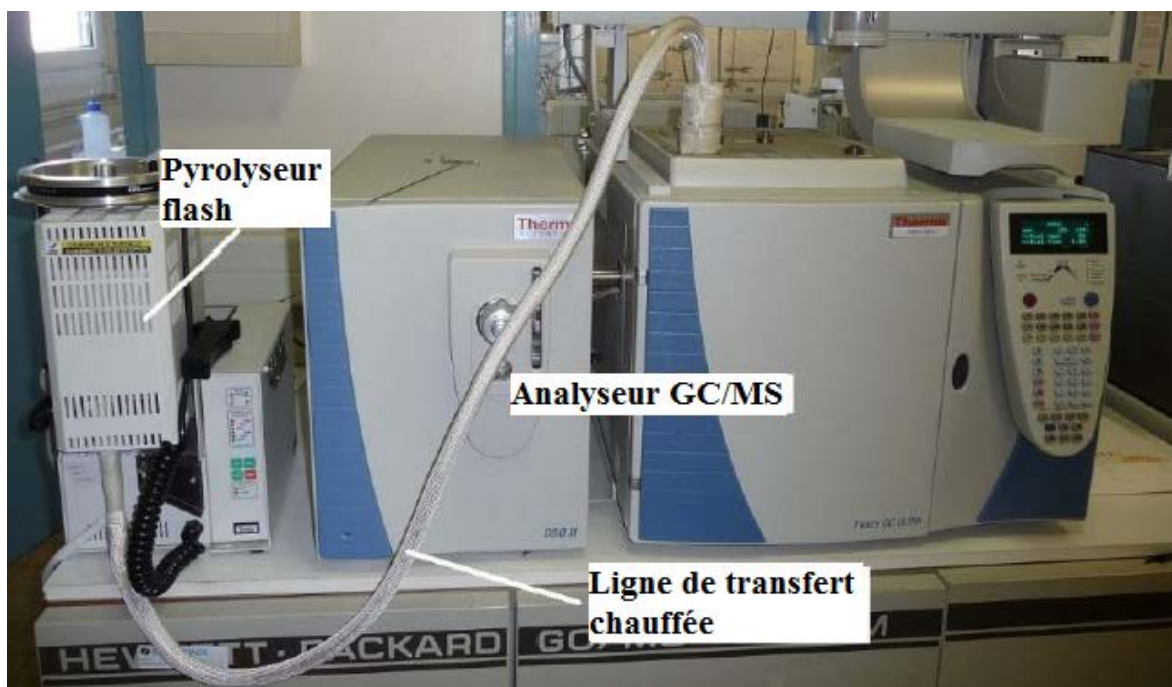


Fig. II.16. Photographie permettant une vue globale du dispositif d'expérimentation

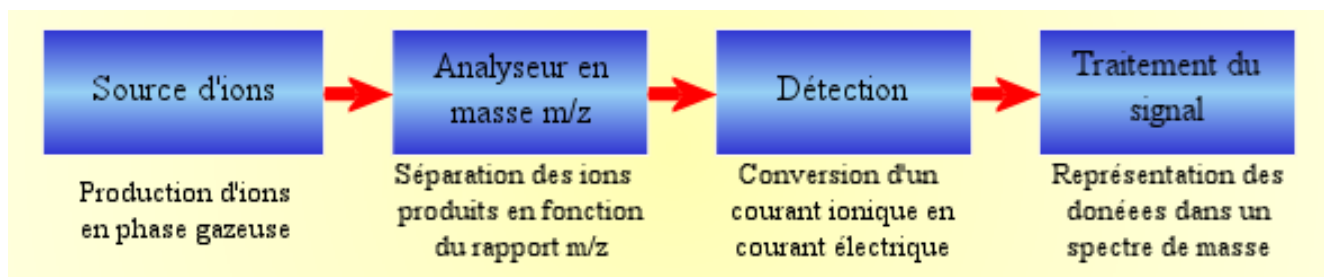


Fig. II.17. Fonctionnement du spectromètre de masse

II.4.3. Résultats et discussions

Pour notre étude de pyrolyse flash, nous avons donc choisi d'étudier l' α -pinène (Fig. II.1) pour une gamme de températures de chauffe allant de 300 à 800 °C (573 à 1073 K) et pour un temps de séjour de 2 min. Pour ce temps de séjour, les expérimentations menées à 300 et 400 °C n'ont quasiment pas dégradé l' α -pinène qui a été retrouvé presque exclusivement par analyse des spectres de masse. La pyrolyse à 400 °C produit toutefois deux pics de composés issus de la dégradation du composé de départ (temps de rétention : 2,85 min et 9,10 min) dont le premier correspond peut-être à l'isoprène. Ces observations rejoignent celles de Conceicao *et al.* (1996) pour qui la dégradation de l' α -pinène débute aussi à partir de 400 °C ainsi que celles de Stollés et Ondruschka (2009) pour qui la conversion de l' α -pinène s'effectue entre 300 et 410 °C (Fig. II.13). Quelques pics de réarrangement de l' α -pinène ont aussi été observés à 400 °C pour des temps de rétention de 16 à 30 minutes. L'injection en CG/MS d'un échantillon liquide d' α -pinène dilué nous a permis de connaître son temps de rétention : 15 minutes. Les essais réalisés à 500, 600 et 800 °C ont donné une dégradation plus nette dont nous allons présenter les résultats dans cette partie (Tab. II.5, II.6 et II.7).

Pour la dégradation à 500 °C (Tab. II.5), nous avons identifié 17 molécules différentes. La majorité des molécules sont issues de l'oxydation et de l'isomérisation des pinènes et font donc partie de la famille des monoterpènes et de ses dérivés (Fig. II.2, 3 et 5). En effet, nous détectons 9 dérivés de monoterpènes et 2 monoterpènes. Le gaz vecteur étant l'hélium, l'oxydation est sûrement due aux manipulations de dilution des deux gouttes dans l'éther ou à la présence d'oxygène piégé dans le coton de quartz. Les composés majoritaires sont le verbénol, le menthénol et le verbénone ainsi que les molécules de temps de rétention 2,57 et 2,64 dont une pourrait être l'isoprène. Par ailleurs, 3 composés sont suspectés d'être des composés aromatiques.

500 °C

Composés supposés, issus de la dégradation	Temps de rétention [min]	Formule brute	Famille Chimique
acétate d'éthyle ou isoprène	2,57	C ₄ H ₈ O ₂ ou C ₅ H ₈	ester ou isoprène
pentadiène ou isoprène	2,64	C ₅ H ₈	alcène ou isoprène
styrène	13,06	C ₈ H ₈	aromatique
nonène	13,27	C ₉ H ₁₈	alcène
ocimène	15,13	C ₁₀ H ₁₆	monoterpène
pinénol	16	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
<i>p</i> -menthane	18	C ₁₀ H ₂₀	monoterpène
o-cymène	19,21	C ₁₀ H ₁₄ O	aromatique
pentadiénylbenzène	21,77	C ₁₁ H ₁₂	aromatique
verbénol*	22,23	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
isopinocarvéol**	22,9	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
isopinocarvéol**	23,34	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
verbénol*	23,56	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
verbénol*	24,03	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
pinénone	24,11	C ₁₀ H ₁₄ O	cétone monoterpénique
menthénol ou terpin(é)ol	25,01	C ₁₀ H ₁₈ O	alcool monoterpénique
verbénone****	25,6	C ₁₀ H ₁₄ O	cétone monoterpénique

Tab II.5. Produits supposés issus de la dégradation de l' α -pinène par pyrolyse flash à 500 °C

*2,6,6-triméthylbicyclo(3,1,1)hepten-2-ol

**6,6-diméthyl-2-méthylènebicyclo(3,1,1)heptan-3-ol

***4,6,6-triméthylbicyclo(3,1,1)hept-3-en-2-one

600 °C

Composés supposés, issus de la dégradation	Temps de rétention [min]	Formule brute	Famille chimique
acétate d'éthyle ou isoprène	2,57	C ₄ H ₈ O ₂ ou C ₅ H ₈	ester ou isoprène
α-pinène	14,95	C ₁₀ H ₁₆	monoterpène
pinénol	15,98	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
β-pinène	17,74	C ₁₀ H ₁₆	monoterpène
p-cymène	18,32	C ₁₀ H ₁₄	aromatique
o-cymène	19,14	C ₁₀ H ₁₄	aromatique
penténylcyclohexène	20,53	C ₁₁ H ₁₈	alcène cyclique
buténylbenzène	21,6	C ₁₀ H ₁₂	aromatique
époxy-pinane	21,91	C ₁₀ H ₁₆ O	époxyde monoterpénique
verbénol*	22,21	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
isopinocarvéol**	22,89	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
isopinocarvéol***	23,31	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
verbénol*	23,53	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
pinénone	24,11	C ₁₀ H ₁₄ O	cétone monoterpénique
verbénone***	24,84	C ₁₀ H ₁₄ O	cétone monoterpénique
menthénol	25	C ₁₀ H ₁₈ O	alcool monoterpénique
oxo-o-cymène, thymol ou carvone	25,18	C ₁₀ H ₁₄ O	aromatique
verbénone***	25,6	C ₁₀ H ₁₄ O	cétone monoterpénique
pinanediol*****	25,99	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	alcool monoterpénique
pinanediol*****	27,52	C ₁₀ H ₁₇ O ₂	aldéhyde monoterpénique

Tab II.6. Produits supposés issus de la dégradation de l'α-pinène par pyrolyse flash à 600 °C

*2,6,6-triméthylbicyclo (3,1,1) hepten-2-ol

**6,6-diméthyl-2-méthylènebicyclo(3,1,1)heptan-3-ol

***4,6,6-triméthylbicyclo(3,1,1)hept-3-en-2-one

**** 2,6,6-triméthylbicyclo(3,1,1)heptane-2,3-diol

***** 2,6,6-triméthylbicyclo(3,1,1)heptane-2,3-dial

Pour la dégradation à 600 °C (Tab. II.6), nous avons identifié 34 molécules différentes. Nous remarquons que la majorité des molécules font partie de la famille des monoterpènes issus de l'oxydation de l' α -pinène (12 détections) mais que de plus en plus de composés benzéniques semblent se former en comparaison de la dégradation à 500 °C (4 détections dont un majoritaire). Les composés majoritaires sont le verbénol ($\approx 30\%$) et le verbénone ($\approx 18\%$) suivis par le pinénol et le composé qui a pour temps de rétention 25,18 (oxo-o-cymène, thymol ou carvone) ($\approx 6\%$ chacun).

Pour la dégradation à 800 °C (Tab. II.7 ci-dessous), nous avons identifié 26 molécules différentes. Pour une dégradation à 800 °C la majorité des composés de dégradation font partie des aromatiques (13 détections) mais nous détectons aussi 8 alcènes qui pourraient être à l'origine de la formation des aromatiques. Les composés majoritaires sont le styrène ($\approx 14\%$), l'isoprène ou le pentadiène (≈ 2 à 10%), le diméthylheptène ($\approx 8\%$), le pinénol ($\approx 7\%$), le butène ($\approx 6\%$), le benzène, le toluène et le verbénone ($\approx 5\%$ chacun). On retrouve ainsi le butène et le styrène formés potentiellement à partir du butadiène (Albright *et al.* 1983) et de nombreux composés benzéniques potentiellement issus de la réaction de Diels-Alder.

Si nous analysons maintenant les trois tableaux, nous observons que le nombre d'espèces augmente avec la température. Nous passons de 17 à 34 espèces entre 500 et 800 °C, soit le double. Plus la température augmente plus les liaisons se fragilisent pour former de nouveaux composés, cette observation est donc cohérente. Concernant la nature des composés, nous retrouvons de nombreux terpénoïdes, des cycles benzéniques ainsi que des C₄ et C₅. Les terpénoïdes issus de l'isomérisation et de l'oxydation de l' α -pinène sont majoritaires pour 500 °C puis cèdent peu à peu leur place aux alcènes et aux composés benzéniques à 600 °C puis 800 °C. Cela signifie que les cycles des terpénoïdes commencent à se casser aux alentours de 600 °C pour reformer des molécules plus stables à 800 °C à l'exemple des BTEX. On retrouve ainsi les différentes étapes de dégradation données dans la littérature. L'identification de la verbénone et du verbénol est cohérente avec la littérature qui les classe comme composés majoritaires de l'oxydation de l' α -pinène.

800 °C

Composés supposés, issus de la dégradation	Temps de rétention [min]	Formule brute	Famille chimique
butène	2,46	C ₄ H ₈	alcène
méthylbutène	2,61	C ₅ H ₁₀	alcène
pentadiène ou isoprène	2,66	C ₅ H ₈	alcène
pentadiène ou isoprène	2,71	C ₅ H ₈	alcène
pentadiène ou isoprène	2,77	C ₅ H ₈	alcène
méthylpentène ou hexène	3	C ₆ H ₁₂	alcène
benzène	3,65	C ₆ H ₆	aromatique
cyclopentane	4,05	C ₇ H ₁₄	alcane cyclique
toluène	5,93	C ₇ H ₈	aromatique
octène	6,88	C ₈ H ₁₆	alcène
diméthylheptène	9,7	C ₉ H ₁₈	alcène
xylène	10,97	C ₈ H ₁₀	aromatique
xylène	11,49	C ₈ H ₁₀	aromatique
styrène	12,78	C ₈ H ₈	aromatique
styrène	12,99	C ₈ H ₈	aromatique
xylène	14,67	C ₈ H ₁₀	aromatique
α-pinène	15,04	C ₁₀ H ₁₆	monoterpène
pinénol	16,05	C ₁₀ H ₁₄	alcool monoterpénique
α-méthylstyrène	17,43	C ₉ H ₁₀	aromatique
p-menthane	17,92	C ₁₀ H ₂₀	monoterpène
o-cymène	19,18	C ₁₀ H ₁₄	aromatique
propadiénylbenzène	19,9	C ₉ H ₈	aromatique
triméthylbenzène	20,82	C ₉ H ₁₂	aromatique
buténylbenzène	21,64	C ₁₀ H ₁₂	aromatique
pentadiénylbenzène	21,75	C ₁₁ H ₁₂	linéaire
verbénol*	22,25	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique

isopinocarvéol**	22,89	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
isopinocarvéol**	23,35	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
verbénol*	23,58	C ₁₀ H ₁₆ O	alcool monoterpénique
pinénone	24,12	C ₁₀ H ₁₄ O	cétone monoterpénique
menthénol	25,02	C ₁₀ H ₁₈ O	alcool monoterpénique
oxo-o-cymène, thymol ou carvone	25,2	C ₁₀ H ₁₄ O	aromatique
verbénone***	25,62	C ₁₀ H ₁₄ O	cétone monoterpénique
triméthylnonène	28,37	C ₁₂ H ₂₄	alcène

Tab II.7. Produits supposés issus de la dégradation de l' α -pinène par pyrolyse flash à 800 °C

*2,6,6-triméthylbicyclo (3,1,1) hepten-2-ol

**6,6-diméthyl-2-méthylènebicyclo(3,1,1)heptan-3-ol

***4,6,6-triméthylbicyclo(3,1,1)hept-3-en-2-one

Grâce au dispositif CG/SM relié à la pyrolyse flash nous avons ainsi pu identifier les composés potentiellement formés lors de la dégradation de l' α -pinène pour 500, 600 et 800 °C en présence d'oxygène. Cela nous a permis d'avoir du recul pour choisir les étalons à injecter dans les chromatographes reliés au four tubulaire. Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc présenter les expérimentations effectuées dans le four tubulaire. Ces travaux ont permis de réaliser une étude complémentaire de la dégradation de l' α -pinène ainsi que l'étude de dégradation des trois autres composés sélectionnés pour ces travaux : le limonène, l'eucalyptol et le 3-hexen-1-ol.

II.5. Dégradation thermique de l' α -pinène, du limonène, de l'eucalyptol et du 3-hexen-1-ol dans un four tubulaire

II.5.1. Dispositif expérimental

Four et réacteur

À la suite de l'étude préliminaire par pyrolyse flash, nous avons utilisé le dispositif du Centre d'Études Aérodynamiques et Thermiques (CEAT) de l'Institut P'. Il s'agit d'un four tubulaire d'1,6 L relié à deux chromatographes à phase gazeuse. Ces derniers sont munis de détecteurs qui

permettent de détecter une gamme plus large de composés, notamment l'hydrogène et le méthane qui sont des composés caractéristiques de combustion. Pour les expérimentations nous utilisons un réacteur en quartz placé à l'intérieur d'un four tubulaire avec les caractéristiques suivantes :

- Un balayage à l'azote depuis une bouteille d'azote
- Un réacteur en quartz de 80 cm de long et de 5 cm de diamètre
- Un four tubulaire de 40 cm de long et de 2 cm de diamètre équipé d'un thermocouple
- Une nacelle cylindrique également en quartz de 4 cm de diamètre et 2 cm de hauteur
- Un creuset dans la nacelle de 1 cm de diamètre et 1 cm de hauteur équipé d'un deuxième thermocouple

Fig. II.19, 20 et 21 présentent le dispositif :

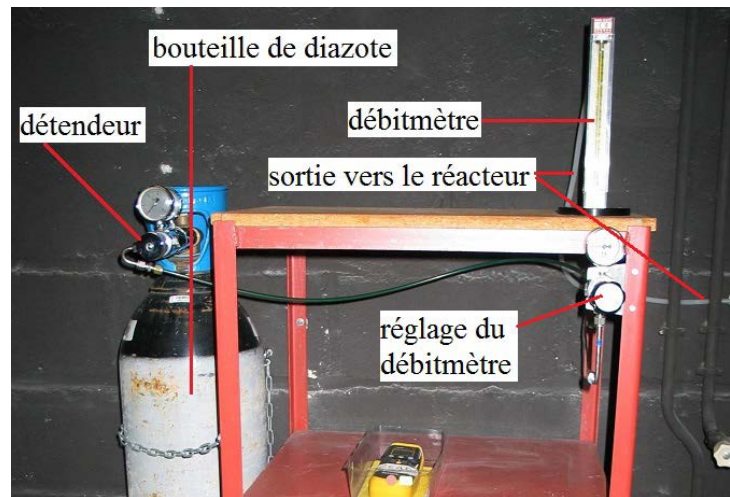


Fig. II.19 Dispositif de balayage à l'azote

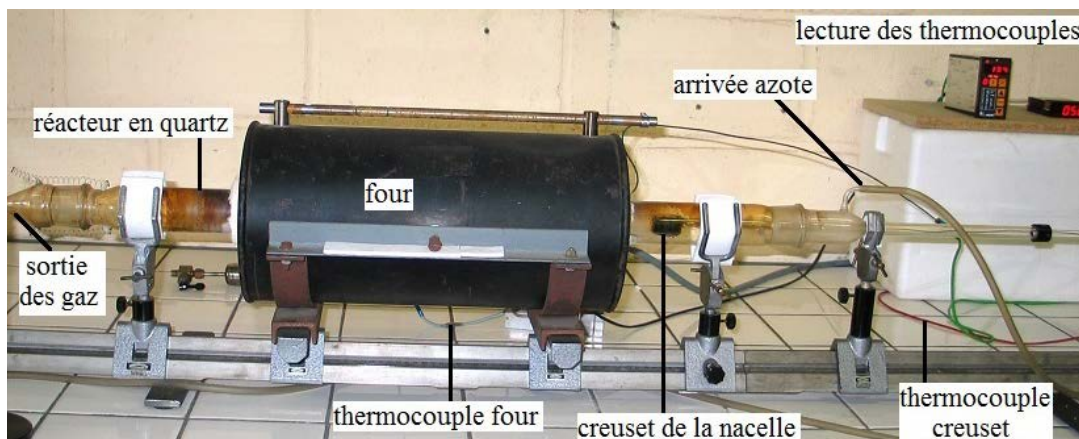


Fig. II.20 photographie du four tubulaire et du réacteur



Fig. II.21 photographie de la nacelle à l'intérieur du réacteur

Le four permet d'atteindre des températures élevées, supérieures à 900 °C. Il est à noter que la température au sein du réacteur n'est pas homogène, on observe ainsi un gradient de température de 50 °C entre les parois et le centre du réacteur.

Acheminement et analyse des gaz

Les gaz issus de la dégradation sont transportés par le gaz vecteur (azote) pour être répartis dans les deux chromatographes à phase gazeuse. Pour être dans de bonnes conditions expérimentales, le four et les chromatographes sont dans deux salles différentes. Aussi, une ligne chauffée a été placée en sortie de four pour acheminer les gaz jusqu'aux chromatographes. L'azote qui sert de gaz vecteur provient d'une bouteille munie d'un manodétendeur et reliée à un débitmètre Brooks à tube et à bille interchangeable pour le régler du débit de gaz (Fig. II.19). Dans notre cas, nous avons un tube R2 15A avec une bille de tantale. Ainsi, pour un débit d'azote d'1 L/min la graduation correspond à 60 mm. Les deux chromatographes sont une « Varian » (Varian CP-3800) et une « Périchrom » (Périchrom 2100) munies de colonnes pour pouvoir séparer les différents composés retrouvés dans les gaz issus de la dégradation thermique (Fig. II.22).



Fig. II.22. Photographie des chromatographes

Une fois séparés, les gaz sont transportés par le gaz vecteur vers les détecteurs pour être analysés. Nous avons vu le principe du spectromètre de masse relié au pyrolyseur flash mais il existe aussi différents détecteurs qui permettent aussi d'analyser des gaz. Pour notre étude nous avons utilisé deux autres types de détecteurs : le détecteur à ionisation de flamme (FID) et le détecteur à conductivité thermique, basé sur le principe du pont de Wheatstone (TCD) (Fig. II.23). Les détecteurs fonctionnent de la manière suivante. Pour le FID, une tension de l'ordre de la centaine de volts est imposée entre la buse de la flamme et une électrode entourant cette dernière. Lorsque les molécules traversent la flamme, elles sont ionisées ce qui provoque entre les électrodes un courant électrique qui est ensuite amplifié. Le FID détecte tous les composés ionisables, dans notre cas on s'intéressera aux hydrocarbures. Pour le TCD, le passage des composants gazeux va faire varier la tension au sein du pont de Wheatstone, cette variation est due à la différence de conductibilité de chaque composé gazeux traversant le TCD, ce détecteur a l'avantage de ne pas détruire les composés lors de l'analyse. Le TCD détecte tous les composés et dans notre cas ce seront les gaz de l'air. On pourra aussi noter l'existence du détecteur à absorption électronique (ECD) et du détecteur thermoïonique (NPD).

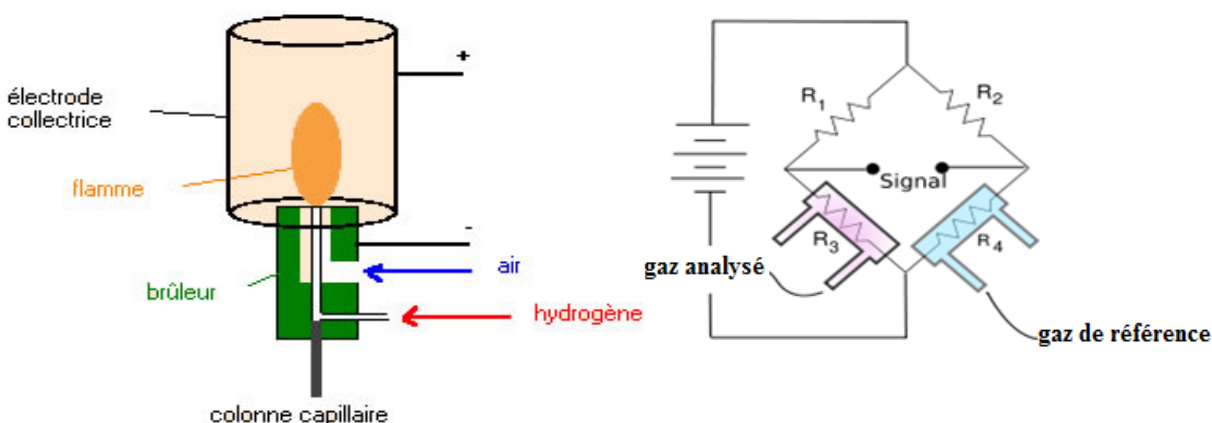


Fig. II.23 Schéma de fonctionnement du FID à gauche et du TCD à droite

Les composés sont identifiés en fonction de leur temps de rétention dans la colonne des chromatographes. Pour se donner des repères, on injecte des étalons de composition connue pour comparer ensuite les temps de rétention des gaz qui y sont contenus à ceux provenant des expérimentations de dégradation. Nous avons ainsi injecté différents étalons gazeux pour les composés légers (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , molécules de C_2 à C_4). Comme nous travaillons en atmosphère inerte (N_2), les mesures d' O_2 de CO et de CO_2 ne nous ont pas servi directement mais nous ont permis de vérifier qu'il n'y a pas eu de fuites durant nos différentes expérimentations. Les étalons de terpénoïdes n'étant pas disponibles dans le commerce, nous avons injecté des dilutions de quelques COV liquides que nous avons préparés à partir de produits liquides purs (α -pinène, limonène, eucalyptol, 3-hexen-1-ol, benzène, toluène, xylène, styrène, heptane, dodécane, alcool benzylique, cyclohexanol et cyclohexanone). Le dispositif de chromatographie est le suivant :

- **Varian CP-3800**

Cet appareil est équipé de deux détecteurs (FID et TCD) et d'une vanne d'injection à dix voies. Il possède trois colonnes situées dans la même enceinte thermostatée.

- **Hayesep Q** (colonne remplie, température maximale : $220^\circ C$) composée de copolymères styrène et divinylbenzène, est utilisée pour séparer le dioxyde de carbone (CO_2), l'éthylène (C_2H_4), l'éthane (C_2H_6) et l'acétylène (C_2H_2). Reliée au TCD.

- **Tamis moléculaire 5Å** (colonne remplie), dont la phase stationnaire est constituée d'alcalino-terreux ou d'aluminosilicates qui permettent de séparer les gaz permanents (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO). Reliée au TCD.
- **Cp sil 8CB** (colonne capillaire, 25m x 0.25mm, température maximale : 300°C), qui permet la séparation de nombreux hydrocarbures (C_6 à C_{10}), et les COV. Reliée à la FID.

Les deux premières colonnes sont montées selon un schéma "by pass - serie ". Le by pass consiste à isoler la colonne que l'on veut protéger avant le passage des composés qui l'endommageraient. En effet, les composés séparés par la Hayesep (CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_2H_2) ne doivent pas traverser la colonne Tamis moléculaire car leur adsorption désactiverait la colonne. Ainsi, une fois que les composés séparés par la colonne Tamis moléculaire ont élué, la vanne pneumatique commute provoquant l'isolement de la colonne et le passage des composés élués par la colonne Hayesep avec une perte de charge équivalente.

Le gaz vecteur utilisé dans les colonnes de la Varian est l'argon qui permet de détecter l'hydrogène contrairement à l'hélium.

Nous avons donc passé plusieurs étalons contenant différents mélanges CO/CO_2 afin de voir le temps de rétention du CO_2 et d'ajuster au maximum le temps de bascule de la vanne.

- **Périchrom 2100**

Cet appareil est équipé de deux détecteurs (FID et TCD). Il possède trois colonnes situées dans la même enceinte thermostatée.

- **Hayesep Q** (colonne remplie, température maximale : 220°C) composée de copolymères styrène et divinylbenzène, est utilisée pour séparer le dioxyde de carbone (CO_2), l'éthylène (C_2H_4), l'éthane (C_2H_6) et l'acétylène (C_2H_2). Reliée au TCD
- **Chrompak 13X** (colonne remplie), dont la phase stationnaire est constituée d'alcalino-terreux ou d'aluminosilicates qui permettent de séparer les gaz permanents (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO). Reliée au TCD
- **Alumine activée F1 2m** (colonne remplie), spécialisée pour la détection des hydrocarbures de type C_1 à C_6 . Elle est reliée au détecteur FID.

Les deux premières colonnes sont montées en parallèle avec une injection différée. Le détecteur TCD est relié alternativement soit à l'une soit à l'autre des deux colonnes par basculement.

Le gaz vecteur de cet appareil est l'hélium qui ne permet pas de détecter l'hydrogène en TCD mais est plus efficace en FID que le gaz argon.

Pour les deux chromatographes, le TCD sert à détecter le H₂, O, N, CO, CO₂ ainsi que CH₄. Quant au FID, il est utilisé pour détecter les hydrocarbures. Pour le Périchrom, la colonne remplie sert à la détection des C₁ à C₆ et pour le Varian, la colonne capillaire CP Sil 8 (peu polaire) sert à la détection des C₆ aux C₁₂.

Pour les deux appareils, nous devons programmer une méthode d'analyse (temps avant la bascule des colonnes et température des colonnes). Celle-ci permet de créer des bascules entre les différentes colonnes pour optimiser la séparation des produits et éviter que certains composés endommagent les colonnes. La méthode permet ensuite de choisir les montées en température des colonnes afin que les composés sortent dans un temps raisonnable pour pouvoir être analysés mais assez long pour pouvoir être séparés les uns des autres.

II.5.2. Protocole expérimental

Après avoir testé plusieurs protocoles d'expérimentation, nous avons finalement suivi le protocole suivant :

- Mettre en route les chromatographes gaz en sélectionnant la méthode de montée en température des colonnes souhaitées
- Régler la consigne de température de four désirée pour le chauffage du réacteur
- Allumer la ligne chauffée à 200 °C pour éviter une recondensation des fumées dans cette dernière
- Balayer le réacteur à l'azote pour chasser l'oxygène
- Ajouter 6 mL de COV dans la nacelle une fois la température de consigne de four atteinte
- Insérer la nacelle au centre du réacteur, arrêter le débit d'azote et fermer la vanne en sortie de four avant d'atteindre la température d'ébullition du composé au niveau de la nacelle
- Une fois que le liquide dans la nacelle est vaporisé et à température du four, allumer la pompe à vide reliée aux sorties des chromatographes, rouvrir la vanne de sortie de four et

balayer les gaz de dégradation à l'azote à 1,5 L/min. En comparant les valeurs du thermocouple à celle de la température d'ébullition de nos produits, nous avons décidé de balayer au bout de 2 min afin de laisser le temps au produit de se dégrader après évaporation. Le débit de balayage a été fixé expérimentalement à 1,5 L/min pour que nos produits de dégradation sortent de la ligne chauffée après un temps raisonnable sans pour autant être trop dilués dans l'azote afin de pouvoir les détecter en sortie de colonne

- Une fois la fumée visible en entrée des chromatographes, lancer l'analyse après un délai 30 secondes pour être sûr que nos produits arrivent dans le compartiment à partir duquel ils sont injectés dans les colonnes
- Éteindre le four et laisser l'azote pendant 30 minutes afin d'éliminer les fumées et les résidus dans le réacteur, la ligne chauffée et les colonnes.

Les températures de consigne de four ont été sélectionnées entre 300 et 900 °C.

II.5.3. Dégradation de l' α -pinène

Résultats



Fig. II.24 Photographie des vapeurs d' α -pinène à l'intérieur du réacteur

Lorsque la nacelle est placée à l'intérieur du four chauffé, celle-ci va monter en température. Le contrôle de la température se fait par le thermocouple du creuset (Figure II.20). Une fois la température d'ébullition du liquide atteinte (156 °C pour l' α -pinène), les 6 mL de liquide vont se vaporiser progressivement. Des vapeurs blanches, caractéristiques de la pyrolyse de certains végétaux comme le pin, remplissent alors le réacteur par le bas étant donnée leur densité (Fig. II.24). Les vapeurs deviennent beiges à 700 °C puis brune pour 800 et 900 °C. Pour savoir à

partir de quelle température se situe le début de la dégradation, il est toujours intéressant de suivre les concentrations d'hydrogène (H_2) et de méthane (CH_4) qui sont des composés caractéristiques créés lors de la dégradation de molécules carbonées. En effet, comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, les gaz de pyrolyse sous air contiennent principalement de l'eau, du monoxyde (CO) et du dioxyde de carbone (CO_2), de l'hydrogène (H_2) et des hydrocarbures légers (CH_4 , etc.). Avec un COV non oxygéné en atmosphère inerte il restera donc l'hydrogène et les hydrocarbures légers dont le méthane est le plus courant. La Figure II.25 représente leur évolution. Le signal brut est donné sous forme de pics dont on mesure l'aire. N'ayant pas d'étalon pour chacun des composés suivis, nous avons gardés les résultats sous forme d'aire de pics. Le signal donné par les FID et les TCD ne réagissant pas linéairement en fonction du nombre d'atome de carbone, nous ne pouvons pas faire de comparaison d'aires de pic entre les différents composés analysés. Pour pouvoir comparer les résultats de manière plus lisible, les aires de pics ont été normalisées puis moyennées par le nombre d'acquisitions.

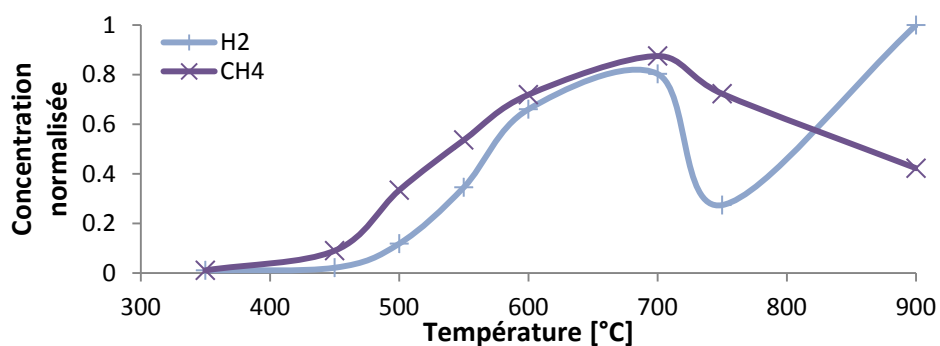


Fig. II.25 Évolution des concentrations d'hydrogène (H_2) et de méthane (CH_4) pour différentes températures de dégradation de l' α -pinène

Ainsi, l' α -pinène se dégrade de manière marquée à partir de 500 °C, ceci rejoint l'observation faite lors de la pyrolyse flash. On remarque ensuite qu'à partir de 700 °C, l'hydrogène diminue fortement avant d'augmenter à nouveau. Une réaction importante et consommatrice en hydrogène doit sûrement avoir lieu à partir de cette température, peut-être des recombinaisons entre molécules (Fig. II.9). On observe que le méthane est toujours présent à 900 °C grâce à sa stabilité moléculaire en atteignant un maximum à 700 °C.

Regardons maintenant l'évolution des concentrations en α -pinène grâce au FID relié au Varian (Fig. II.26). Comme nous pouvions nous y attendre, la concentration diminue en fonction de la température et l' α -pinène est majoritairement dégradé à partir de 450 °C. On n'en détecte plus à partir de 550 °C. Cela concorde avec les résultats publiés par Stolle & Ondruschka (2009) (Fig.II.13). Analysons les autres composés pour savoir ce que devient l' α -pinène et vérifier si les résultats confirment ceux de la pyrolyse flash et de la littérature.

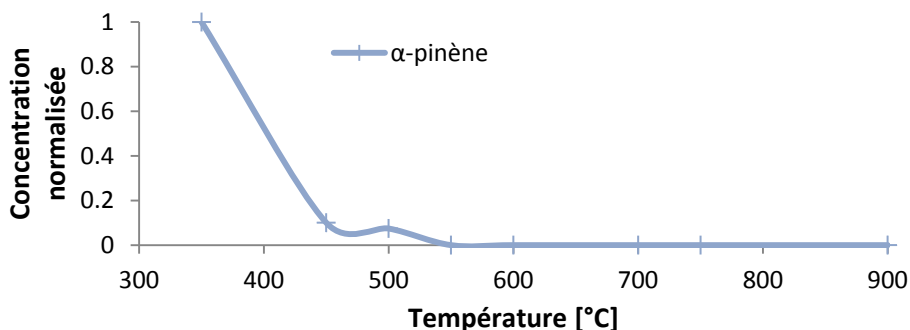


Fig. II.26 Évolution des concentrations d' α -pinène pour différentes températures de dégradation de l' α -pinène

Nous avons ensuite choisi de tracer l'évolution des concentrations en molécules non aromatiques contenant 5 à 7 atomes de carbone (C_5 à C_7) ainsi que les isomères de l' α -pinène (C_{10}) afin de connaître leur évolution suite à la dégradation de ce dernier (Fig. II.27).

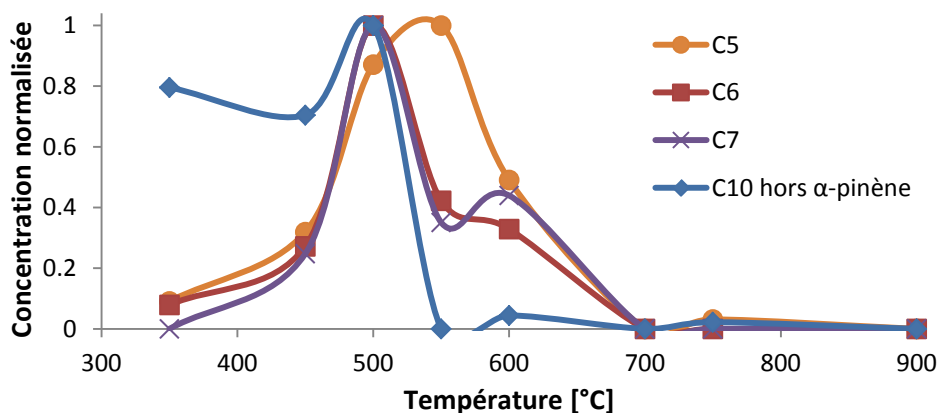


Fig. II.27 Évolution des concentrations des molécules non aromatiques allant de C_4 à C_7 ainsi que des C_{10} hors α -pinène pour différentes températures de dégradation de l' α -pinène

Nous remarquons que les C_5 , C_6 n'ont pas une concentration nulle à 350 °C. Ce pourrait être entre autres dû à la création d'isoprène qui pourrait se former plus facilement (Runckel & Goldblatt 1946, Fengel & Wegener 1984 et Erman & Gassman 1985). Quant aux isomères (C_{10}) ils semblent déjà formés à 350 °C et disparaissent brutalement à 550 °C, ce qui confirme une nouvelle fois les résultats de Stolle & Ondruschka (2009) (Fig. II.13). Une fois l' α -pinène presque entièrement dégradé aux alentours de 450 °C (Fig. II.26), les C_7 commencent à être détectés tandis que les C_5 et C_6 ont plus que triplé leurs concentrations. Les courbes semblent toutes atteindre leur maximum entre 500 et 550 °C puis atteindre zéro vers 700 °C à l'exception des C_{10} qui sont instables à partir de 550 °C. Nous observons un second pic vers 600 °C pour les C_7 ainsi que pour les C_{10} qui représentent soit la formation d'une molécule cyclique stable à partir de petites molécules ($\leq C_5$) soit la création d'hydrocarbures linéaires plus stables suite à l'ouverture d'un cycle d'une molécule majoritaire cependant ces dernières sont quasiment toutes dégradées. Ainsi, à partir de 700 °C, le méthane est pour l'instant le seul hydrocarbure encore présent (Fig. II.25), il est alors intéressant de suivre l'évolution d'autres molécules stables à hautes températures : les C_2 - C_3 (éthane (C_2H_6), propane C_3H_8 et cyclopropane (C_3H_6)) et les C_4 (butane, butène, butadiène et d'autres composés non identifiés) (Fig. II.28) ainsi que le toluène et le benzène (Fig. II.29).

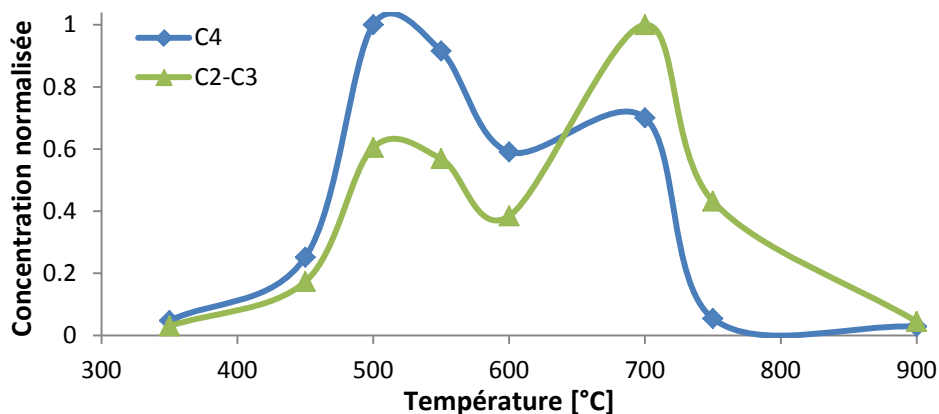


Fig. II.28 Évolution des concentrations des molécules allant de C_1 à C_3 pour différentes températures de dégradation de l' α -pinène

Comme observé sur la Fig. II.27, les molécules suivies sur la Fig. II.28 semblent se former principalement à partir de 450 °C lorsque l' α -pinène est totalement dégradé. Comme la littérature

le prévoyait, la conversion de l' α -pinène passe donc d'abord par son isomérisation avant d'observer des ruptures de cycles monoterpéniques massives formant par la suite des molécules linéaires plus petites et plus stables. Les molécules analysées sur cette figure présentent un premier pic autour de 550 °C sûrement causé par la dégradation des molécules de C₆ à C₁₀ non aromatiques (Fig. II.27) puis un second pic autour de 700 °C où les C₅ à C₁₀ non aromatiques semblent cette fois totalement dégradés. Entre ces deux pics, nous observons un creux à 600 °C qui renforce la première hypothèse suite à l'augmentation de C₇ et C₁₀ à cette température (Fig. II.27), *i.e.* formation de cycles stables à partir de C₂ à C₅. Des cycles benzéniques pourraient ainsi avoir été formés suite à des réactions de Diels-Alder (Fig. II.7). Après le second pic à 700 °C, les concentrations en C₂ à C₄ diminuent aussi pour se dégrader en méthane sûrement, la molécule la plus simple et la plus stable. Il se pourrait qu'ils se recombinent aussi pour former des molécules aromatiques qui peuvent rester stables à très hautes températures si on se fie à leur présence dans les imbrûlés (Chap. I). Observons l'évolution en concentration des deux molécules à cycle benzénique majoritaires dans les imbrûlés : le benzène et le toluène (Fig. II.29). À noter que la légère augmentation des C₄ à 900 °C est due à la formation de trans-2-butène.

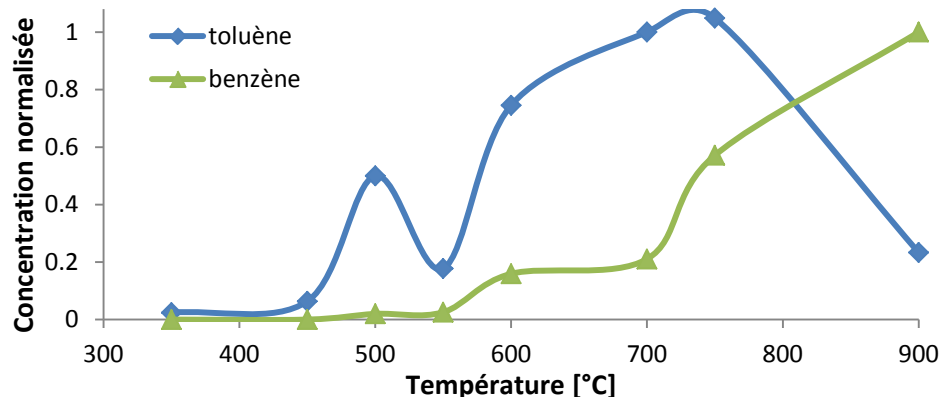


Fig. II.29. Évolution des concentrations du benzène et du toluène pour différentes températures de dégradation de l' α -pinène

On remarque sur la Figure II.29 que les aromatiques ne suivent pas la même tendance que les molécules analysées jusqu'à présent. Le toluène commence à se former entre 450 et 500 °C puis augmente globalement jusqu'à 750 °C et se dégrade ensuite en perdant son groupe méthyl (CH₃, cf. Fig. II.30) pour former du benzène. En effet, le benzène continue d'augmenter fortement

jusqu'à notre température maximale d'expérimentation : 900 °C. Un premier pic est observé pour le toluène à 500 °C sûrement dû à la présence de C₂ à C₇ créées par un début de dégradation des C₁₀. Un minimum similaire à celui des C₇ et des C₁₀ est observé à 550 °C. Cela pourrait être dû au début de formation des composés aromatiques (benzène et toluène). Les résultats du benzène concordent avec Zanetti & Egloff (1917) qui ont trouvé dans la littérature que le benzène ne se décompose pas en dessous de 900 °C mais qu'on observe la formation de diphenyl au-delà de 1000 °C.

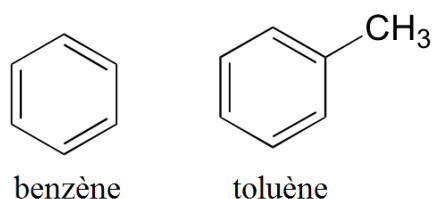


Fig. II.30 Formules chimiques du benzène et du toluène

Discussion

Les résultats obtenus par dégradation par pyrolyse flash et dans le four tubulaire semblent concorder entre elles et avec la littérature en observant tout d'abord un réarrangement de l' α -pinène entre 300 et 500 °C. Dans un même temps de 450 à 550 °C, on observe l'apparition de C₁ à C₇ signe de la dégradation des C₁₀. On peut faire une analogie avec les chemins de dégradation du myrcène présentés Fig. II.4, II.9 et II.11, le myrcène étant produit par dégradation du β -pinène. Le fait que ni Kolichieski ni nous n'ayons clairement pu identifier du butadiène (C₄H₆) ou du méthylpentadiène (C₆H₁₀) est expliqué par le fait qu'en présence d'alcène et à haute température, le butadiène peut former des BTEX (Kolichieski *et al.* 2007, Albright *et al.* 1983) en suivant la réaction de Diels-Alder qui allie un diène à un diénophile (Fig. II.7 et 8). Ainsi, en parallèle, des cycles benzéniques sont formés à partir de 500 °C avec une nette augmentation à partir de 700 °C, cela concorde avec les résultats publiés par Kolichieski *et al.* rapportant la détection de xylènes au-delà de 450 °C, de benzène au-dessus de 500 °C et d'éthylbenzène au-dessus de 530 °C. On retrouve aussi dans nos résultats, le butène et le styrène que nous avons détectés par la pyrolyse flash et qui peuvent aussi être formés à partir du butadiène selon Albright *et al.*

On remarque que la variation de concentration d'hydrogène (Fig. II.25), représentative des réactions qui ont lieu, concorde avec la Fig. II.9 de Kolicheski *et al.* 2007. On peut donc synthétiser ces observations en traçant la Figure II.31 où est représentée l'évolution expérimentale de la concentration en hydrogène détecté par le dispositif du four tubulaire avec, en arrière-plan, la décomposition du β -pinène selon Kolicheski *et al.* (2007).

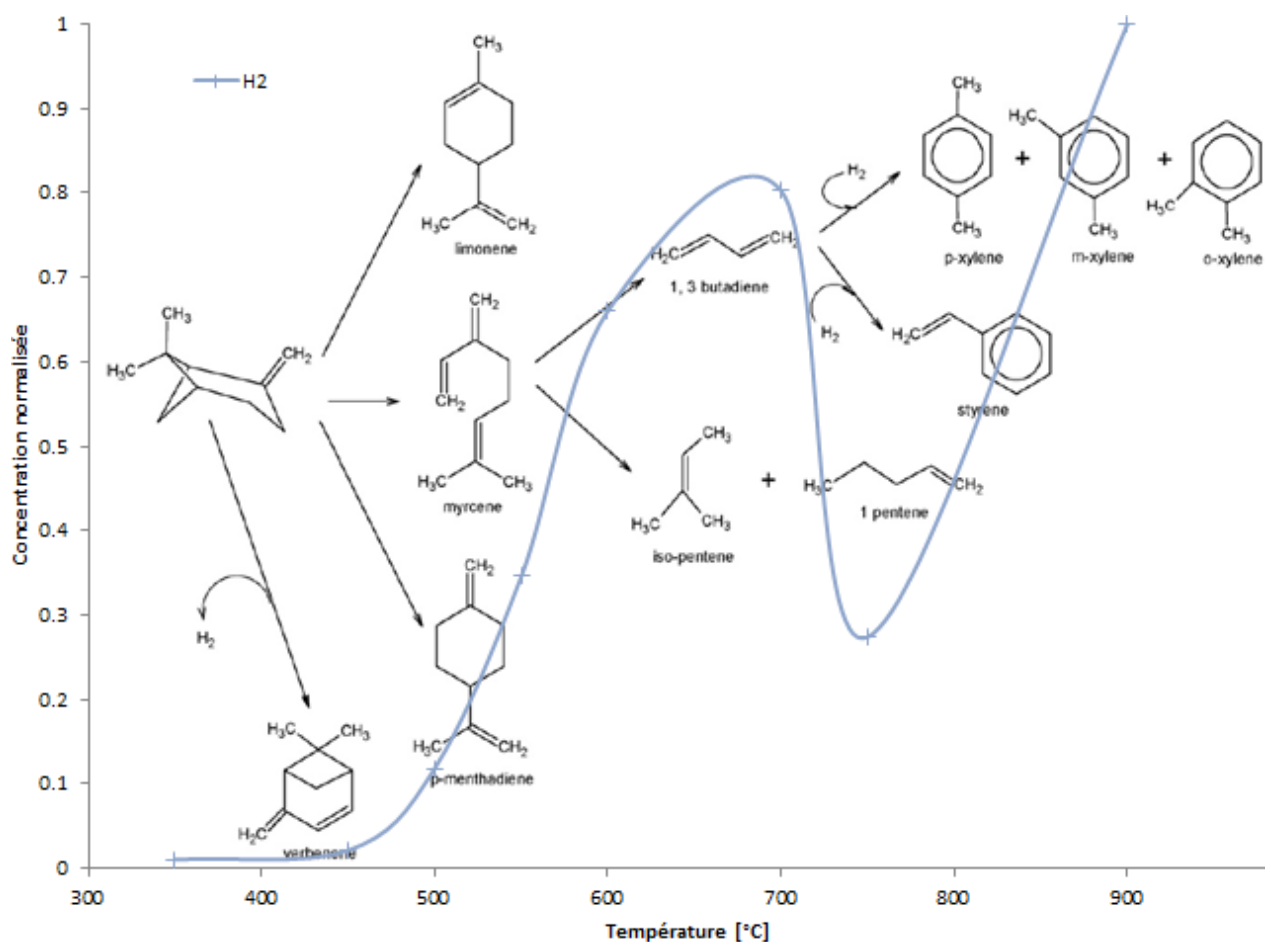


Fig. II.31. Évolution des concentrations d'hydrogène (H_2) en fonction de la température avec en arrière-plan le chemin de décomposition du β -pinène proposée par Kolicheski *et al.* (2007)

Cependant, comme mentionné dans la partie II.2.4, un commentaire a été écrit l'année suivante par Stolle & Ondruschka *et al.* (2008) pour souligner des imprécisions dans cette étude. Selon ces auteurs, la dimérisation du butadiène présentée pour former des xylènes ou du styrène produit de l'hydrogène au lieu d'en capter comme l'ont écrit Kolicheski *et al.* Cela expliquerait dans notre

cas la forte augmentation d'hydrogène à partir de 750 °C mais pas la diminution entre 700 et 750 °C.

Ces résultats ont été acceptés pour être présentés à la 10^{ème} Conférence Internationale ECCE (European Congress of Chemical Engineering). Celle-ci aura lieu du 27 septembre au 1^{er} octobre 2015.

Ainsi, lors d'un feu de forêt, nous aurons tendance à avoir d'un côté des monoterpènes émis par les plantes chauffées par le rayonnement du feu (dont l' α -pinène est le plus répandu) et d'un autre côté des BTEX formés à très hautes températures durant le passage du front de feu. Entre ces deux étapes, les monoterpènes émis vont s'isomériser à l'approche du feu puis se décomposer en molécules plus petites pour finalement se recombiner pour former les composés benzéniques.

Nous avons vu dans le Chapitre I que les réactions de combustion sont très exothermiques, qu'en est-il de la dégradation thermique des monoterpènes ? Existe-t-il des étapes exothermiques qui permettraient un emballement thermique ? En présence d'oxygène et dans le domaine d'inflammabilité, l'emballement a lieu entre 250 et 300 °C et mène à la combustion. Les réactions d'isomérisation ayant tendance à stabiliser la molécule, elles sont a priori légèrement exothermiques. Nous n'avons pas trouvé d'enthalpie de réaction pour les différents monoterpènes pour étayer cette affirmation par la théorie, par contre leurs enthalpies de combustion ΔH_c° sont similaires : 1483 kcal./mol pour l' α -pinène, 1485 pour le β -pinène, 1474 pour le D-limonène, 1475 pour le dipentène, 1481 pour l'alloocimène et 1490 kcal./mol pour le myrcène (Erskine Hawkins & Eriksen 1954). Le caractère endo- ou exothermique de la dégradation des monoterpènes dépendra des molécules formées, par contre la formation de composés aromatiques par la réaction de Diels-Alder est exothermique car on forme une molécule aromatique stabilisée par la délocalisation des doubles liaisons (résonance).

II.5.4. Dégradation du limonène, de l'eucalyptol et du 3-hexen-1-ol

Limonène

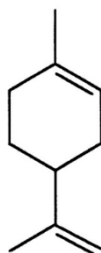


Fig. II.32. Structure chimique du limonène ($C_{10}H_{16}$)

Après avoir étudié l' α -pinène, regardons la dégradation de son isomère, le limonène (Fig. II.32). Ce dernier possède un cycle de six atomes de carbone mais ne possède pas de pont, au contraire de l' α -pinène, ce qui lui confère une géométrie plane. Il fait partie des monoterpènes les plus communs et les plus abondants dans la région méditerranéenne (Ciccioli *et al.* 2014). Il est ainsi présent dans de nombreuses huiles essentielles à partir desquelles il peut être obtenu par distillation. À température ambiante, c'est un liquide incolore à odeur fraîche et propre d'orange, caractéristique des agrumes. Le limonène est notamment utilisé en parfumerie. C'est, comme l' α -pinène, une molécule chirale qui possède plusieurs configurations géométriques qui lui donneront différentes propriétés. La principale source industrielle, l'orange, contient du D-limonène ((+)-limonène). Le citron, quant à lui, contient du D-limonène ((-)-limonène). La deuxième forme est le L-limonène ((-)-limonène). Le limonène peut être racémisé en dipentène (Fig. II.2) en étant chauffé simplement à 300 °C, un mélange racémique étant un mélange équimolaire de deux énantiomères (molécules étant l'image l'une de l'autre dans un miroir mais n'étant pas superposables). Il est facilement oxydé en environnement humide en carvéol et en carvone (Fig. II.33) (Duetz *et al.* 2001, European Chemicals Bureau) et son oxydation à l'aide du soufre produit du *p*-cymène et du *p*-menthane (Weitkamp (1959)).

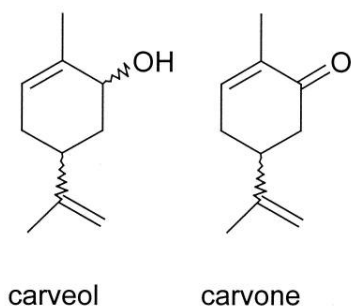


Fig. II.33. Produits d'oxydation du limonène (Duetz et al. 2001)

Comme pour l' α -pinène, analysons les concentrations des produits caractéristiques de la dégradation d'hydrocarbures, le méthane et l'hydrogène (Fig. II.34). Ces composés sont créés principalement à partir de 550 °C. De même que pour l' α -pinène, la dégradation du limonène dans le four tubulaire commence donc entre 500 et 550 °C et la concentration en hydrogène diminue vers 750 °C avant de remonter. La concentration en méthane ne cesse d'augmenter comme on pourrait s'y attendre. D'après la littérature, le limonène est censé se décomposer plus facilement en isoprène (Pines & Ryer. 1955 et Staudinger 1970). N'ayant pas d'étalons d'isoprène, analysons l'évolution de la concentration des C_5H_{10} ainsi que des composés C_2 à C_4 (Fig. II.35). L'éthylène (C_2H_4) ayant une tendance différente, nous avons séparé les C_2 , C_3 pour les analyser.

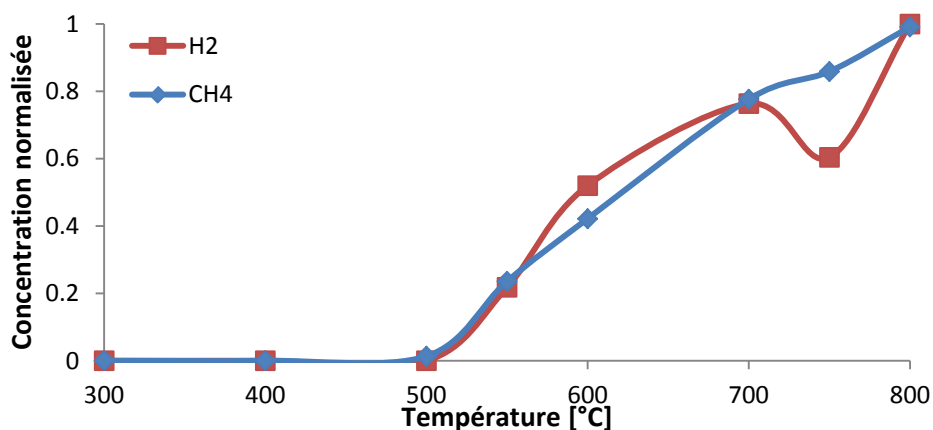


Fig. II.34. Évolution des concentrations d'hydrogène (H_2) et de méthane (CH_4) pour différentes températures de dégradation du limonène

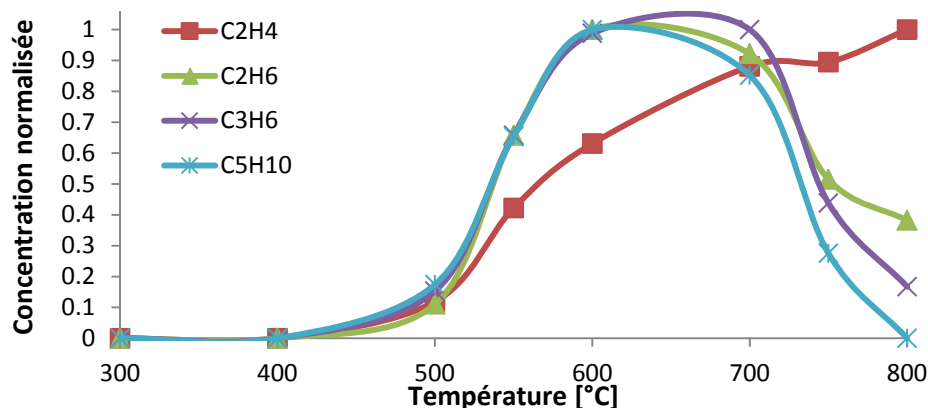


Fig. II.35. Évolution des concentrations de C_5H_{10} et des C_2 à C_3 pour différentes températures de dégradation du limonène

Ces composés semblent commencer à se former entre 400 et 500 °C avec une forte augmentation à partir de 500 °C, ce qui concorde avec la Fig. II.34. Un maximum de concentration est atteint entre 600 et 700 °C pour voir ensuite la concentration de ces composés diminuer à l'exception de l'éthylène (C_2H_4) provenant sûrement de la dégradation des monoterpènes. Sachant que le limonène peut se déshydrogéner pour former un cycle benzénique (Martín-Luengo *et al.* 2008, Thai *et al.* 2011) (Fig. II.36), regardons maintenant l'évolution des concentrations en limonène et en benzène (Fig. II.37). Nous avons aussi suivi les C_7 non aromatiques.

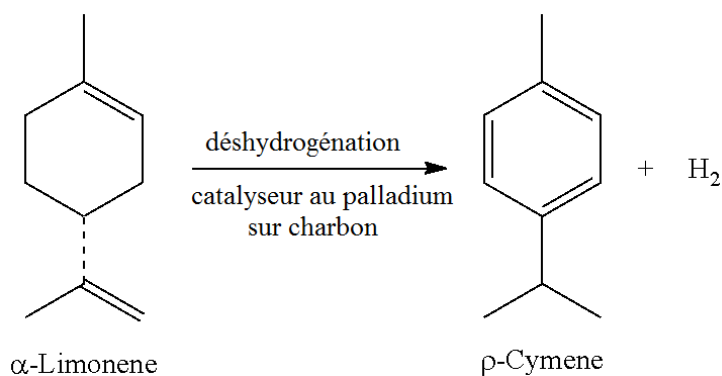


Fig. II.36. Déshydrogénation du limonène pour former du p -cymène (dépôt de brevet Thai *et al.* 2011)

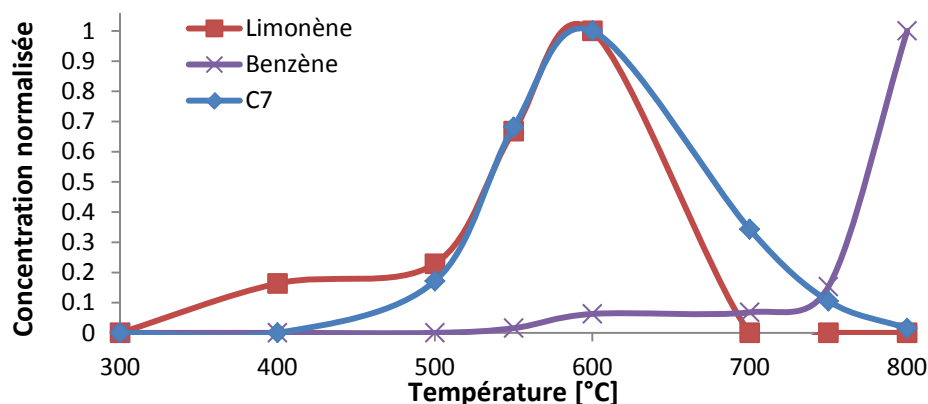


Fig. II.37. Évolution des concentrations du limonène, du benzène et des C₇ non aromatiques pour différentes températures de dégradation du limonène

La concentration en limonène augmente de 500 à 600 °C pour ensuite diminuer jusqu'à 700 °C où il est entièrement dégradé. Cela ne correspond pas au comportement de dégradation thermique de la plupart des monoterpènes présenté Fig. II.13. Le limonène suit la même évolution que les C₇ et les C₅H₁₀ au lieu de se dégrader entre 500 et 600 °C comme les autres monoterpènes. Cette observation est peut-être due à nos conditions d'expérimentation, une vaporisation plus lente du limonène par rapport à l' α -pinène. Quant au benzène, on observe une forte augmentation de sa concentration notamment entre 750 et 800 °C où la concentration a été multipliée quasiment par cinq, ce qui correspond aux observations faites pour l' α -pinène. Ainsi, pour des températures supérieures à 700 °C, les différentes molécules semblent se dégrader pour former entre autres du benzène, du méthane et du C₂H₄. Le décalage entre la baisse du limonène et l'augmentation du benzène laisse penser que le limonène ne passe pas directement sous forme benzénique et qu'une ou plusieurs espèces intermédiaires sont créées lors de cette réaction. Il est ainsi possible que du *p*-cymène soit formé. Martín-Luengo *et al.* (2008) ont trouvé lors de leur étude de dégradation thermique du limonène par micro-ondes une isomérisation du limonène suivie de la formation d'un cycle benzénique avec le *p*-cymène (Fig. II.38).

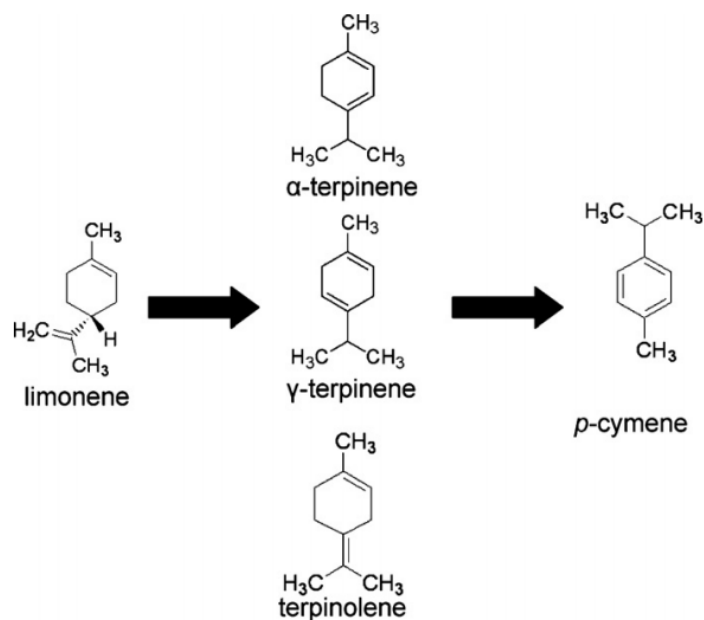


Fig. II.38. Passage du limonène au p-cymène par irradiation aux microondes (Martín-Luengo et al. 2008)

Eucalyptol

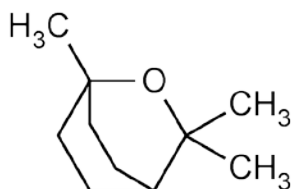


Fig. II.39. Structure chimique de l'eucalyptol ($C_{10}H_{18}O$)

Intéressons-nous maintenant à la dégradation de l'eucalyptol (Fig. II.39) aussi appelé cinéole. Ce composé est un monoterpène de la famille des éthers cycliques, présent dans de nombreuses plantes que l'on trouve sous le climat méditerranéen : l'eucalyptus (à des taux allant jusque 90 %, par exemple chez (Boland *et al.* 1991)), le romarin, l'armoise, le laurier, la sauge ou encore le basilic. Il possède un cycle de cinq atomes de carbone et un atome d'hydrogène et un pont de trois atomes de carbone (composé bicyclique), ce qui lui confère une géométrie non plane. Afin de déterminer à partir de quelles températures l'eucalyptol se dégrade, regardons l'évolution des concentrations d'hydrogène et de méthane (Fig. II.40).

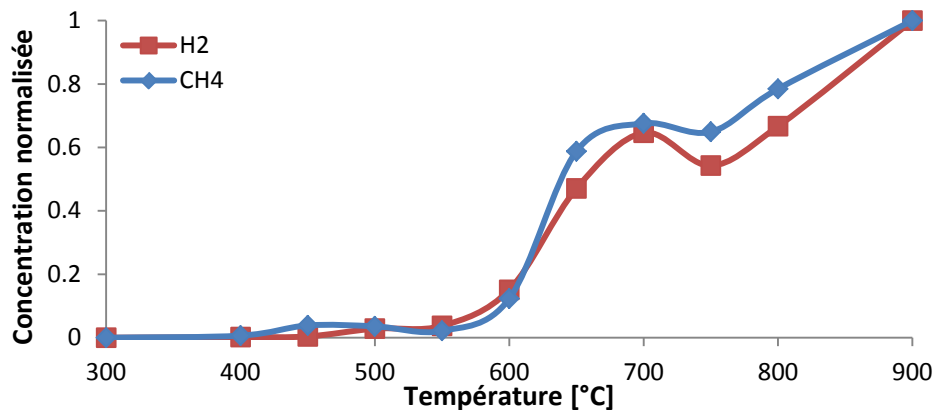


Fig. II.40. Évolution des concentrations d'hydrogène et de méthane pour différentes températures de dégradation de l'eucalyptol

Les concentrations en méthane et en hydrogène commencent à augmenter à partir de 550 °C, on note toutefois une très légère augmentation autour de 450-500 °C. Il y aurait donc d'abord une déshydrogénation de l'eucalyptol autour de 450 °C suite à une première dégradation puis entre 600 à 900 °C, on peut s'attendre à ce que l'eucalyptol se dégrade entièrement. Suivons maintenant les molécules de C₂ à C₅ (Fig. II.41)

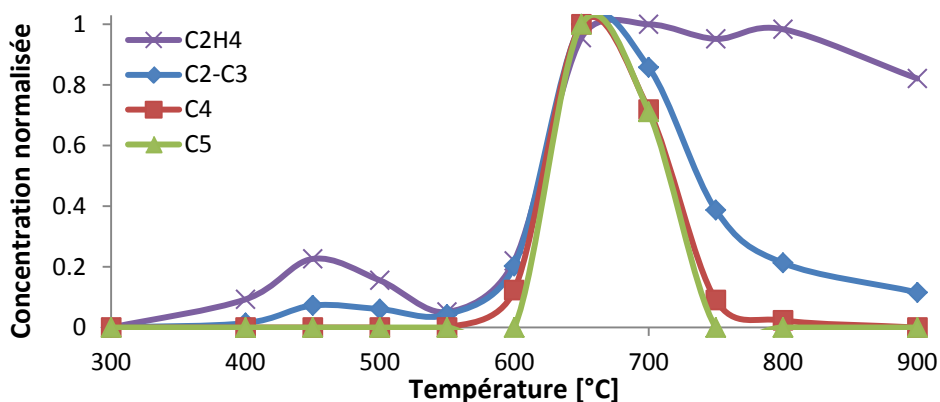


Fig. II.41. Évolution des concentrations de C₂ à C₅ dont celle de l'éthylène (C₂H₄) pour différentes températures de dégradation du p-cymène

La Fig. II.41 nous montre qu'il y a effectivement une première dégradation entre 300 et 550 °C créant l'apparition de C₂ à C₃, cela concorde avec l'augmentation d'hydrogène. On observe ensuite une seconde dégradation à partir de 600 °C avec un maximum de concentration en C₂, C₃

et C₄ à 650 °C. Hormis pour le C₂H₄ les composés diminuent ensuite pour disparaître entre 750 et 900 °C à commencer par les plus gros, les C₅ à 750 °C puis les C₄ à 800 °C. Les observations sont similaires au limonène. L'eucalyptol étant moins volatil que les autres composés étudiés, il s'est recondensé au niveau de la vanne de remplissage qui, bien que chauffée et isolée, constitue un léger point froid. Sûrement pour cette raison, nous n'avons pas capté les molécules de taille supérieure aux C₄. Cependant, à l'instar de l' α -pinène et du limonène, les C₂, C₃ et C₄ disparaissent sûrement pour former des cycles benzéniques en plus du méthane et de l'éthylène.

3-hexen-1-ol

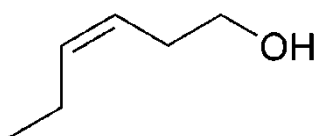


Fig. II.42. Structure chimique du 3-hexen-1-ol (C₆H₁₂O)

Le 3-hexen-1-ol (Fig. II.42) est un composé linéaire de la famille des alcools (groupe OH). C'est un composé huileux qui a une odeur intense et « verte » d'herbes ou feuilles récemment coupées. Il a notamment été retrouvé comme composé majoritaire dans les émissions du ciste (*Cistus albidus*) (Coudour *et al.* 2014a). Comme pour les autres composés, analysons les concentrations. Nous observons un léger pic de concentration pour le H₂ à 400 °C (Fig. II.43), mais la dégradation thermique du 3-hexen-1-ol semble commencer à partir de 500 °C.

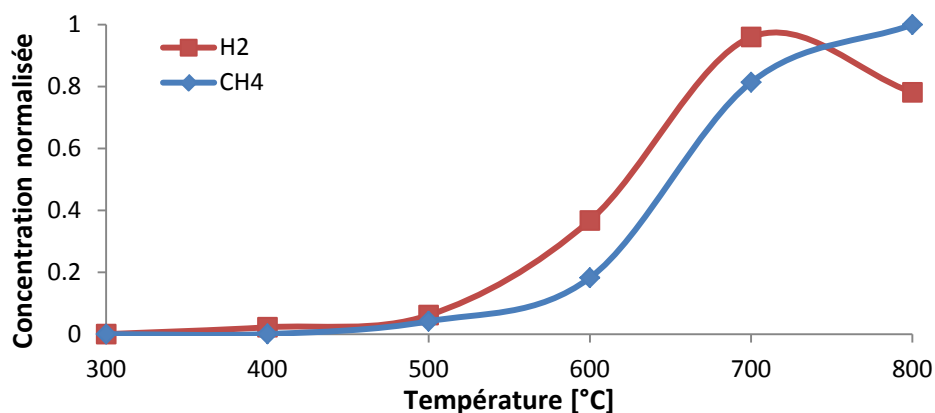


Fig. II.43. Évolution des concentrations d'hydrogène et de méthane pour différentes températures de dégradation du 3-hexen-1-ol

Cette observation est confirmée par le suivi de la concentration de notre composé d'étude tracé Fig. II.44, laquelle commence à diminuer à partir de 500 °C pour devenir quasiment nulle autour de 600 °C. Comme pour le limonène, on observe une augmentation inexpliquée de notre composé d'étude de 300 à 500 °C. Celle-ci est sûrement due aux conditions de nos expérimentations.

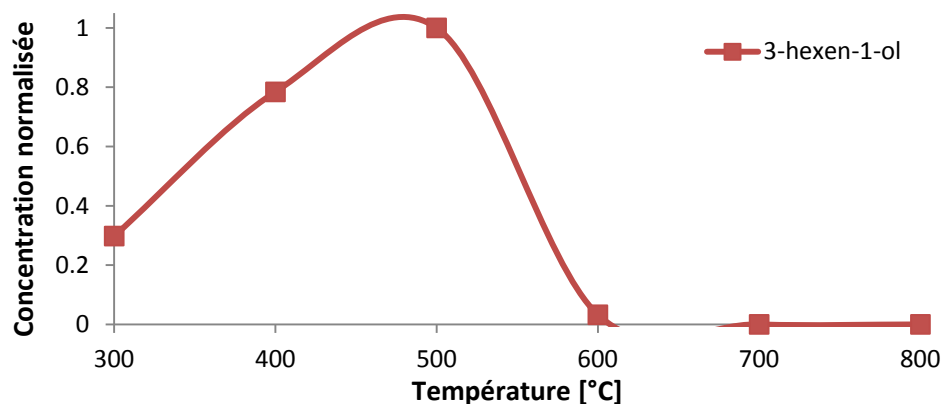


Fig. II.44. Évolution des concentrations de 3-hexen-1-ol pour différentes températures de dégradation du 3-hexen-1-ol

Regardons à présent les résultats de concentration des composés de C₂ à C₇ non aromatiques qui ont été tracés sur la Fig. II.45 pour savoir ce que devient le 3-hexen-1-ol une fois dégradé.

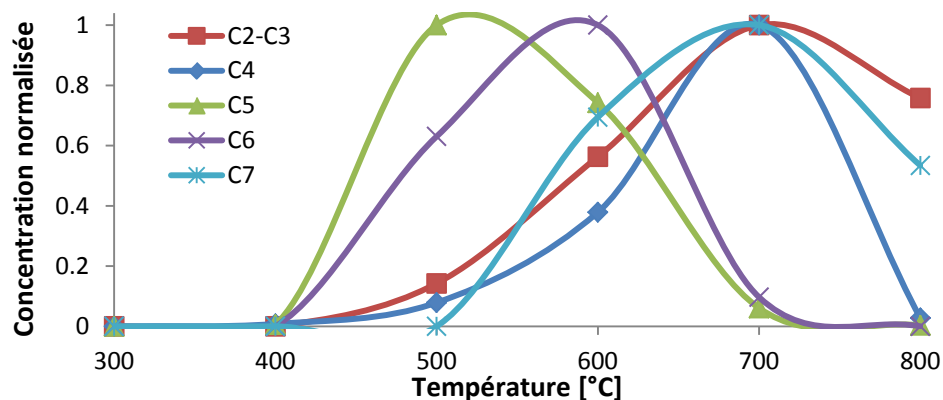


Fig. II.45. Évolution des concentrations de C₂ à C₇ pour différentes températures de dégradation du 3-hexen-1-ol

Comme pour l' α -pinène, les C₅ se détachent avec un maximum de concentration situé entre 500 et 550 °C suivi par celui des C₆ vers 600 °C. Les C₂, C₃, C₄ et C₇ ont leur pic à 700 °C. Nous

pouvons donc nous attendre à casser dans un premier temps la molécule du 3-hexen-1-ol en isoprène ou pentadiène puis autour de 500 à 550 °C, les C₅ diminuent tandis que des C₇ commencent à se créer signe que des recombinaisons ont lieu entre molécules. À 600 °C, c'est au tour des C₆ de se dégrader pour ne plus avoir ni C₅ ni C₆ à partir de 750 °C. Les C₄ se dégradent à 800 °C ne laissant plus que des C₂, des C₃ et des C₇.

Comme pour les autres composés étudiés, à hautes températures, les C₃ aux C₅ semblent se dégrader pour former des plus petites et des plus grandes molécules. Il serait intéressant de savoir quels types de C₇ stables à hautes températures sont formés.

Discussion

La dégradation des COVb s'effectue donc en plusieurs étapes en fonction de la température. Pour les monoterpènes, entre 300 et 500 °C, il semble tout d'abord y avoir une isomérisation des composés puis, de 500 à 700 °C, une dégradation en molécules plus petites. En parallèle, à partir de 600 °C, les différents alcènes formés semblent se recombinaisonner entre eux pour former des composés benzéniques. Ceux-ci peuvent aussi être présents à plus basses températures avec par exemple le *p*-cymène et le thymol qui sont les COVb principaux émis par le thym (*Thymus vulgaris*) (Courty *et al.* 2014a).

Les expérimentations réalisées et la littérature nous donnent donc une meilleure connaissance des composés formés et de leur évolution en fonction de la température et donc une meilleure connaissance des composés potentiellement présents lors d'un feu de forêt en fonction de la distance au front de feu. Nous allons, dans le dernier paragraphe, définir un mélange gazeux représentatif de ceux retrouvés lors de feux de forêt pour étudier ses propriétés de combustion afin d'obtenir des informations supplémentaires sur l'inflammabilité des mélanges de COV.

II.6. Choix du mélange d'étude

Nous avons vu dans l'état de l'art que la propagation d'une flamme, et donc d'un incendie, se fait par la présence de gaz. Nous avons aussi vu que de nombreux gaz sont créés et émis à proximité des feux de forêt et que certains phénomènes extrêmes suggèrent la présence de poches importantes de gaz inflammables. Nous allons donc déterminer un mélange d'étude qui soit représentatif des gaz mis en jeu au moment des accélérations soudaines de feux de forêt.

Grâce à la littérature et aux résultats expérimentaux de ce chapitre, on connaît avec une assez bonne précision la composition des COVb émis par la végétation et leur évolution face à l'approche d'un front de flamme. Cependant, nous avons aussi mis en évidence dans l'état de l'art que les fumées contiennent, elles aussi, des composés très inflammables dont les explosions de fumées en sont la preuve. On peut alors se demander si la dispersion des fumées peut, elle aussi, jouer un rôle dans le déclenchement de certains phénomènes extrêmes. Un tableau en Annexe V répertorie quelques cas d'AFF qui ont été documentés et pour lesquels on a pu évaluer la durée pendant laquelle le feu s'est propagé avant de s'accélérer.

Les cas d'AFF nous montrent que le feu se propage pendant au moins une heure avant de s'accélérer soudainement. Pendant ce grand laps de temps, les composés les plus denses présents dans les fumées ont donc le temps de se déplacer sur des distances variables selon les courants thermiques ascendants, avant de se refroidir et retomber pour s'accumuler au niveau du sol et de la végétation. Pour un feu se propageant en direction de thalwegs ou de canyons, comme dans les cas de Vingrau et Opoul, les mouvements d'air et la topographie semblent alors se compléter pour piéger les émissions dans des zones encaissées (Annexe I). On peut alors imaginer une accumulation non négligeable d'imbrûlés dans ces endroits. La littérature détaillée dans le premier Chapitre, désigne le CO et le CO₂ comme principaux composants des fumées de feux de forêt et les BTEX comme COV majoritaires.

D'un autre côté, le fait que les phénomènes extrêmes ne semblent pas démarrer instantanément après un départ de feu laisse aussi plus de temps à l'incendie pour chauffer puis pyrolyser la végétation par rayonnement. Selon le vent et la topographie, nous aurons également une accumulation importante de COVb.

Le tableau II.4, ci-dessous, regroupe quelques caractéristiques de quelques-uns des principaux gaz présents dans les fumées de feux de forêt répertoriés dans le Chapitre I :

		Concentration mesurée dans les fumées (1) (2)	Masse volumique à 80°C (kg/m ³)	LII (%)	MIE (mJ)	Température d'ébullition (°C)
Fumées	benzène (C ₆ H ₆)	0,230 à 0,490 g/kg brûlé et 280 ppbv	2,5	1,3	0,2	80,1
COVb	α-pinène (C ₁₀ H ₁₆)	76 ppbv	4,4	0,7	0,43	156
Pyrolyse	CO, CO ₂ , CH ₄	57,3 g/kg brûlé (CO) et 1136 ppbv (CO ₂)	0,51 à 1,41	5 (CH ₄) et 12,5 (CO)	0,3 (CH ₄)	-190 à -57

Tab. II.4. Caractéristiques thermochimiques des principaux gaz présents dans les fumées de feux de forêt

(1) *Andreae et Merlet (2001)*

(2) *Statheropoulos et al. (2007b)*

(3) *Evtyugina et al. (2013) benzène env. 0,7 g/kg brûlé*

Dans la suite de ce mémoire, nous souhaitons prendre en compte les gaz susceptibles de s'accumuler à proximité du sol et d'influer sur le comportement du feu. De ce fait, nous nous intéresserons tout particulièrement aux COV pour leur densité élevée. Le fait qu'ils soient plus denses que l'air – 2 à 5 fois plus pour les composés étudiés – va favoriser leur accumulation près du sol (Robles *et al.* 2003, Courty *et al.* 2014b) et, d'un autre côté, leur faible limite inférieure d'inflammabilité va leur permettre de jouer un rôle de catalyseur, d'allumette lors de l'approche de l'incendie. Le fait que ces phénomènes n'arrivent que dans des climats de type méditerranéen et que les émissions de COV soient considérablement supérieures dans ces zones renforce cette hypothèse (Evtyugina *et al.* (2013).

Le CO et CO₂ provenant des gaz de pyrolyse sont effectivement formés en plus grande quantité lors des incendies. Cependant, ils n'ont pas, a priori, une densité suffisante qui leur permette de s'accumuler près du sol pour former un nuage de gaz. Pour cette première approche, ces gaz ne

seront donc pas pris en compte. L'humidité, qui a une influence sur le milieu, même si les AFF ont lieu dans des conditions d'extrême sécheresse (10 à 20 % d'humidité), ne sera pas non plus prise en compte dans cette première approche.

Nous allons donc choisir l' α -pinène et le benzène comme mélange d'étude par la suite de ce mémoire. Comme nous l'avons vu dans la littérature, c'est l' α -pinène qui représente le principal COVb émis par les plantes méditerranéennes (II.2) et le benzène qui représente le principal COV présent dans les fumées de feux de forêt (section I.3 du premier chapitre). Le choix du benzène est aussi guidé par le fait que nous avons de plus observé dans ce chapitre qu'à partir de 700 °C le benzène a été le seul COV détecté après dégradation de l' α -pinène et du limonène. Ces deux composés se vaporisent à des températures inférieures à 160 °C mais ont néanmoins une masse volumique importante (≈ 2 à 5 kg/m^3) leur donnant un fort potentiel d'accumulation au niveau du sol. Ces deux composés sont ceux qui nous ont donc paru les plus intéressants à étudier.

Nous traiterons ainsi dans le Chapitre III, des propriétés de combustion des mélanges α -pinène/benzène/air. Ces chapitres nous permettront d'avoir une idée un peu plus précise du potentiel d'inflammabilité des mélanges gazeux dégagés lors des feux de forêt. Le but est de savoir si on peut atteindre une atmosphère inflammable par endroits en pleine garrigue. Une atmosphère explosive ou inflammable est atteinte lorsque nous sommes en présence d'un combustible et d'un comburant dont la concentration du mélange est comprise entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité (LII et LSI). La source d'inflammation viendra alors compléter le triangle du feu et modifier totalement le milieu. Le mélange va ainsi absorber plus ou moins d'énergie pour s'enflammer. Il s'agit de cette énergie dont nous allons parler dans le chapitre suivant en évoquant l'Énergie Minimale d'Inflammation (EMI) des mélanges α -pinène/benzène/air. Nous aborderons ensuite dans le même chapitre les caractéristiques de flamme de ce mélange en déterminant sa vitesse fondamentale ainsi que sa stabilité. Dans le dernier chapitre, nous nous attacherons à estimer les concentrations combustible-comburant selon la topographie du milieu.

III - Détermination expérimentale des propriétés de combustion de mélanges α -pinène/benzène

III.1. Détermination expérimentale de l'énergie minimale d'inflammation des mélanges α -pinène/benzène

III.1.1. Introduction

Comme il a été montré dans les chapitres précédents, la littérature traitant des Composés Organiques Volatils biogéniques (COVb) met en avant l' α -pinène. On le retrouve dans les fumées des feux de forêt mais il est aussi et surtout présent dans les émissions des plantes méditerranéennes dont il est le composé majoritaire. La littérature nous a aussi montré que les émissions de COV (ou du moins leur stockage) augmentent fortement sous l'effet de la chaleur et du stress hydrique. Différents travaux scientifiques nous montrent enfin que le benzène est le COV majoritaire des fumées de feux de forêt. Les travaux exposés dans le chapitre précédent montrent d'ailleurs que la dégradation thermique des monoterpènes cycliques étudiés forme des composés benzéniques à partir de 500 °C qui croissent fortement à partir de 700 °C. Pour évaluer l'inflammabilité des mélanges gazeux présents près du sol avant ou au cours d'un AFF, nous avons ainsi sélectionné l' α -pinène, représentatif des COV biogéniques, et le benzène, représentatif des COV présents dans les fumées de feux de forêt. Des travaux existent déjà sur les propriétés de combustion de l' α -pinène mais pour se rapprocher des conditions d'un feu de forêt, nous allons ici étudier expérimentalement différents mélanges d' α -pinène/benzène. Nous commencerons par étudier l'Énergie Minimale d'Inflammation (EMI) afin d'apporter des données nécessaires à la compréhension d'un tel phénomène et à sa prise en compte dans les modèles physiques de feux de forêt pour ensuite réaliser des études expérimentales de vitesse de flamme qui nous permettront aussi de déterminer la longueur de Markstein qui définit la stabilité de la flamme. Ces résultats expérimentaux nous permettront de comparer l'inflammabilité des mélanges en fonction de la proportion de benzène mais aussi de la richesse du mélange. Ces résultats seront utiles pour des études numériques prenant en compte la combustion de COV.

Déterminer le risque d'inflammation accidentelle est un point important pour la sécurité de l'industrie et de l'aviation mais c'est aussi un point crucial pour la sécurité des personnes et des biens exposés aux incendies. De ce risque omniprésent dans certains secteurs de l'industrie, en a découlé la réglementation ATEX (ATmosphère EXplosive). Celle-ci prévoit alors plusieurs outils pour caractériser le milieu et évaluer les risques d'inflammation. Une atmosphère explosive est

un mélange de substances inflammables et d'air sous forme de gaz, de vapeurs ou de poussières dans lequel, après inflammation, la combustion se propage à l'ensemble du mélange non brûlé. Nous ne nous intéresserons pas ici aux poussières ou aux vapeurs mais aux gaz, même si les suies, brandons et autres particules inflammables présents lors des feux de forêt peuvent jouer un rôle dans le dégagement important d'énergie que l'on peut observer lors d'une accélération de feu de forêt (ou encore un rôle d'explosif si un aérosol de poussière de carbone provenant de la végétation partiellement brûlée arrive à se former) (Paquet 2012). La source d'inflammation peut prendre deux formes : une énergie suffisamment importante ou une température suffisamment élevée. Si l'on souhaite évaluer les risques d'inflammation liés à la température du mélange, nous chercherons à estimer la température d'auto-inflammation des mélanges (TAI). Elle est définie comme la température la plus basse à partir de laquelle un mélange de gaz, de vapeurs ou de poussières s'enflammera spontanément sans autre source d'allumage. Elle est estimée entre 500 et 600 °C pour le benzène et le toluène si nous nous référons aux Fiches Internationales de Sécurité Chimique ou au Handbook de Babrauskas (2003) (Fig. III.1).

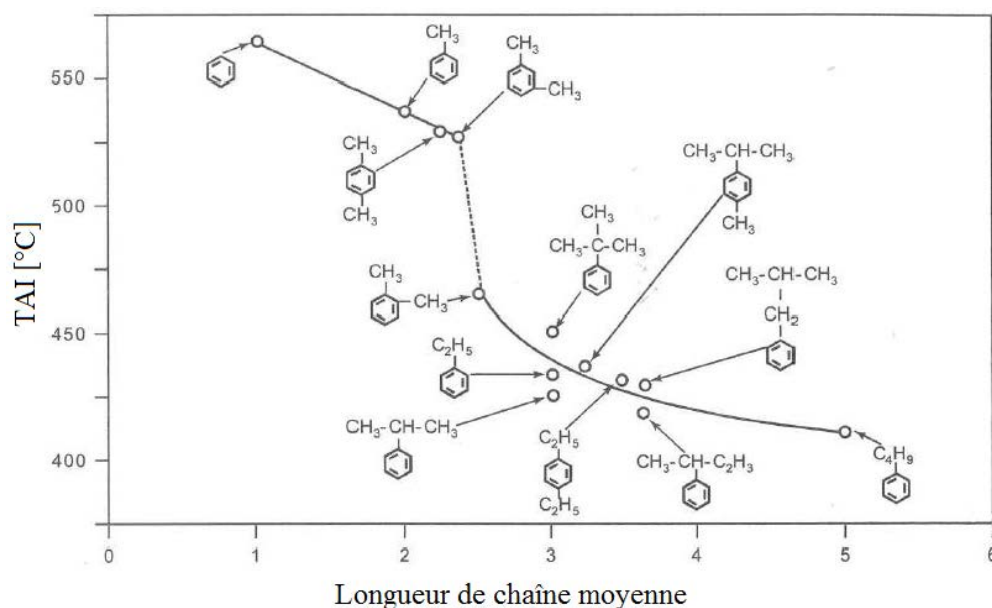


Fig. III.1. Température d'auto-inflammation des hydrocarbures aromatiques dans l'air en fonction de la longueur de chaîne moyenne (Babrauskas 2003)

Si nous considérons que nous sommes dans un cas où la TAI n'est pas atteinte, il est alors intéressant d'estimer l'Énergie Minimale d'Inflammation (EMI) qui est l'énergie minimale qui

doit être apportée (flamme, braise ou étincelle) dans un certain volume contenant un mélange oxydant-réducteur pour réussir à l'enflammer – à ne pas confondre avec le MPE (Minimum Pulse Energy for ignition), énergie minimale de pulse pour lequel nous obtenons un allumage. L'énergie minimale à déposer dans un certain volume du mélange pour l'enflammer est difficile à caractériser car dépendant du temps pendant lequel l'énergie est envoyée et du volume dans lequel l'énergie est répartie. Ainsi, pour comparer l'inflammabilité d'un mélange, il sera préférable de déterminer l'EMI qui est plus précisément définie comme l'énergie minimale absorbée par le mélange pour laquelle il sera observé une inflammation de l'ensemble du mélange. Cette valeur dépend de la richesse et de la nature du mélange gazeux (Fig. III.2) ou encore de la température (Fig. III.3) et de la pression du mélange (Babrauskas 2003).

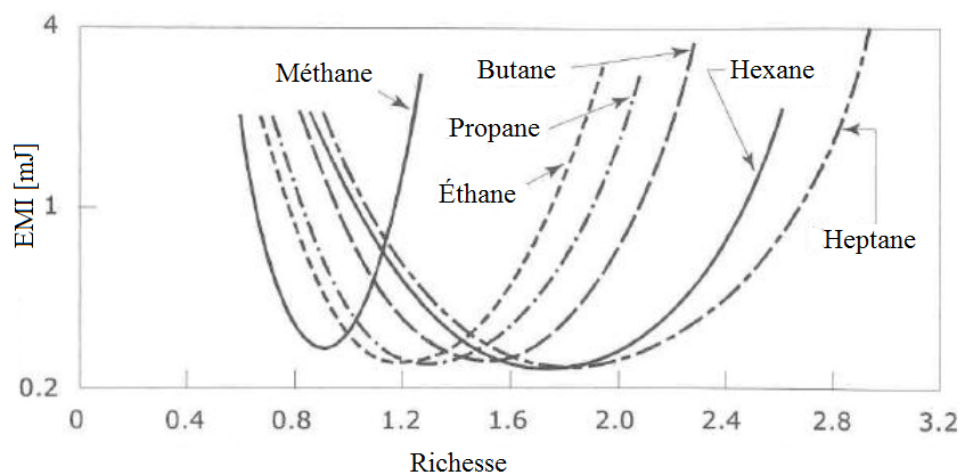


Fig. III.2. EMI de quelques alcanes en fonction de la richesse (Babrauskas 2003)

Ainsi, les EMI semblent être importantes pour des richesses proches des limites inférieures et supérieures d'inflammabilité (LII et LSI) pour atteindre un minimum entre ces deux bornes. Nous obtenons alors une courbe en forme de 'U'. Le minimum des EMI semblent similaire pour les différents alcanes bien que légèrement supérieure pour le méthane. L'augmentation de la taille de la chaîne carbone semble augmenter le domaine d'inflammabilité situé entre les bornes de la courbe. Babrauskas 2003 a aussi montré avec les exemples du méthane et de l'éthane, qu'une augmentation de la pression ou encore de la concentration d'oxygène amène une diminution de l'EMI. Cependant, peu de résultats existent pour les monoterpènes et les aromatiques.

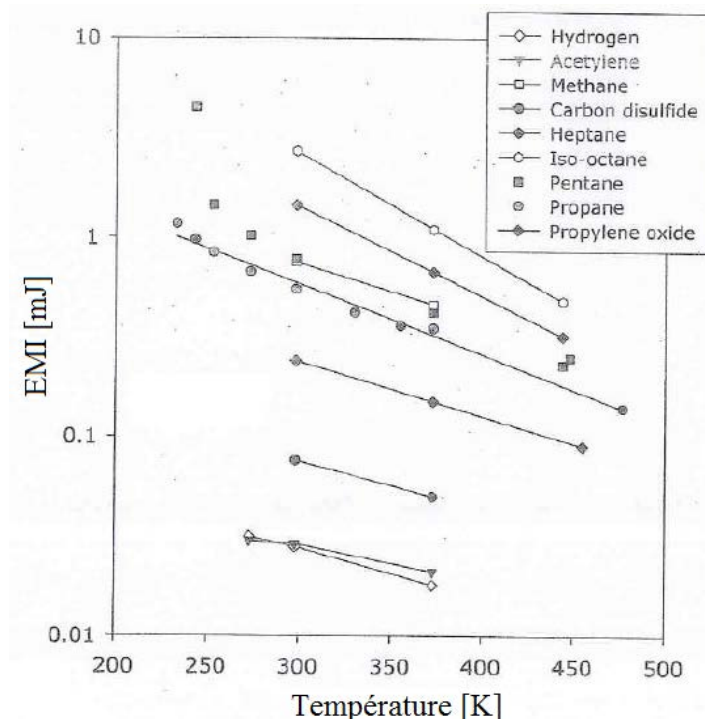


Fig. III.3. EMI de différents composés gazeux en fonction de la température [K] (Babrauskas 2003)

Pour un feu de forêt, nous pouvons imaginer plusieurs cas d'étude :

- le cas d'un front de flamme avançant en direction d'une poche de gaz formée près du sol. Dans ce cas, la TAI sera donc le facteur déterminant de l'embrasement de la poche de gaz. La Fig. III.1. indique que, sans source d'inflammation (brandon), le benzène reste stable jusqu'à 550 °C et risque donc de s'accumuler jusqu'au passage du front de flamme.
- le cas d'un mélange de COV situé suffisamment loin du front de flamme pour que la température du mélange reste en-dessous de la TAI. Nous pouvons alors imaginer le cas d'un brandon ou autre particule incandescente portée par les fumées et les mouvements d'air chaud et retombant sur cette poche de gaz. Dans ce cas, il sera plus pertinent d'évaluer l'EMI du mélange de COV ainsi que sa probabilité d'allumage.

Les mélanges α -pinène/benzène/air n'ayant jamais fait l'objet de travaux d'après nos connaissances, nous avons d'abord décidé d'étudier expérimentalement leur EMI. Nous pourrions comparer les valeurs obtenues à celles de chacun des deux gaz dont l'EMI a déjà été publiée par Rudz *et al.* (2014) pour l' α -pinène et entre autres par Britton (1999) pour le benzène. Nous

pourrons ainsi évaluer l'influence de ces composés dans les feux de forêt et avancer dans la compréhension des comportements des feux de forêt extrêmes. De nombreux gaz ont été étudiés mais très peu de mélanges de combustibles, nous pourrons citer Forsich *et al.* (2004) qui comparent le biogaz au méthane en mettant en exergue le rôle du CO₂ ou Weinrotter *et al.* (2005) qui étudient des mélanges méthane/hydrogène en vue d'améliorer les moteurs à combustion. Cependant ces études sont appliquées aux moteurs et se focalisent sur la vitesse de combustion ou encore la durée de combustion mais ne regardent pas la probabilité d'allumage et l'EMI. Ce travail semble donc novateur de ce point de vue mais aussi du fait que l'on fasse varier les quantités de nos deux combustibles pour étudier l'influence de chaque composant du mélange sur l'inflammabilité.

III.1.2. Choix de la technique expérimentale

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir l'énergie absorbée par un mélange. De nombreuses études portant sur les EMI des gaz appliquent un allumage à décharge capacitive aussi appelée allumage à décharge de condensateur. Cette technique utilise une bougie composée de deux électrodes pour créer un plasma entre ces deux bornes pouvant amener ou non à l'allumage. Cela permet ainsi d'évaluer l'EMI à l'exemple d'Eckoff *et al.* (2010) avec le propane, Bane *et al.* (2011) avec le kérosène, l'hexane et l'hydrogène ou encore Langer *et al.* (2012) avec l'hydrogène, l'éthène, le propane et l'acétone. Cependant, c'est un système intrusif dont les résultats varient en fonction du choix du circuit électrique et de la géométrie de l'électrode (McNeill 2005, Bane *et al.* 2015). Par ailleurs, la bougie provoque un encombrement non-négligeable au sein de la chambre de combustion et les électrodes vont s'éroder au niveau des points de fusion. Mais ce qui sera le plus désavantageux pour le calcul de l'EMI, ce sera les pertes thermiques au niveau des électrodes pendant la formation du plasma. Ces pertes sont détaillées dans la thèse de Ternel (2006) (Tab. III.1). Ce dernier évalue le rendement du transfert d'énergie de l'arc électrique au plasma à 50 %.

Suite à la découverte d'étincelles de claquages créées par focalisation d'un faisceau laser par Meyerand et Haught au début des années 60, le laser est apparu comme une bonne alternative d'allumage et a commencé à être étudié plus en détail (Tozer 1965, Chamelton 1969). En effet,

en concentrant les faisceaux de lasers au moyen d'optiques convergentes appropriées, il a pu être atteint des densités de puissance inconnues jusqu'alors (jusqu'à 1015 W/cm²).

	Claquage	Arc	Décharge (Glow)
Pertes par rayonnement	< 1 %	~ 5 %	< 1 %
Pertes thermiques par conduction	~ 5 %	~ 45 %	~ 70 %
Total des pertes	~ 6 %	~ 50 %	~ 70 %

Tab.III.1 Bilan énergétique de la phase de Breakdown, d'Arc et de Glow (Ternel 2006)

Du point de vue de la détermination d'une EMI, l'allumage-laser comporte plusieurs avantages par rapport à l'allumage électrique : il s'agit d'un système non-intrusif et il laisse à l'expérimentateur un plus grand contrôle sur la quantité d'énergie déposée destinée à l'allumage et un plus grand contrôle de la localisation et la durée de dépôt de cette énergie – ceux-ci sont déterminés par le choix de l'optique et du laser. Le fait que le système soit non-intrusif permet de s'affranchir de la bougie et des pertes thermiques qui lui sont attribuées. La possibilité de choisir la localisation de l'allumage permet d'éviter l'érosion du matériel car il est possible de placer le point d'allumage au milieu de la chambre de combustion, loin de la paroi. Weinrotter (2005a) a listé d'autres avantages dans son article qui profitent notamment au domaine des moteurs : allumage possible pour des mélanges plus pauvres que pour un allumage électrique (pour des moteurs, nous aurons donc une température de combustion plus faible et moins d'émissions de NO_x), allumages possibles à hautes pressions (meilleur rendement), allumage à points multiples plus facile, un délai d'allumage et une durée de combustion plus courts. Par ailleurs, Hatwar *et al.* (2012) a remarqué que le dispositif laser est moins salissant que le dispositif à allumage électrique. En effet, les inflammations qui ont lieu dans la chambre de combustion laissent des dépôts de résidus imbrûlés et le faisceau-laser agit comme un auto-nettoyant dans la zone où il traverse les hublots. Ces vingt dernières années, les dispositifs-laser sont ainsi de plus en plus utilisés par la communauté scientifique. Voici quelques exemples avec des expérimentations sur les EMI du méthane (Phuoc 1999), du propane, dodecane, et jet-A fuel (Lee *et al.* 2001), de mélanges méthane-hydrogène (Weinrotter *et al.* 2005b), de l'acétone (Tihay *et al.* 2012) ou

encore du gaz naturel (Griffiths *et al.* 2015). Il convient de noter que les EMI d'un même mélange peuvent varier selon les dispositifs d'allumage et qu'elles doivent être comparées avec précaution.

En comparaison, le laser apparaît ainsi comme la meilleure option pour trouver l'EMI la plus faible dû à l'absence de pertes thermiques liées à l'allumage électrique. Néanmoins, dans la littérature, des auteurs trouvent que les EMI déterminées à partir d'un allumage-laser est plus grande que celle déterminée à partir d'un allumage électrique. Cela peut être dû à des raisons de pertes d'énergie dans les optiques (Xu *et al.* 2014) ou à cause d'une dissipation plus efficace de l'énergie en dehors du volume focal (McNeill, 2005). Concernant les pertes dues à l'optique, elles sont faibles dans notre cas comme nous le verrons par la suite, et elles ont de plus été prises en compte dans les calculs des EMI. Quant aux pertes par dissipation, McNeill écrit que le laser a un besoin plus grand en énergie pour la formation de l'étincelle (claquage et montée en température), et que le choc va créer une dissipation plus efficace de l'énergie absorbée par l'étincelle vers l'extérieur de la région focale par des phénomènes hydrodynamiques (ondes de choc et ondes acoustiques d'amplitude finie). Cela est sans doute vrai pour des énergies de laser importantes où une grande partie de l'énergie laser est le plus souvent absorbée mais ce n'est pas le cas dans notre gamme d'énergies incidentes pour lesquelles l'allumage n'est pas systématique. Peu d'études comparatives expérimentales ont toutefois été faites entre ces deux dispositifs pourtant largement utilisés et il est donc préférable de comparer les EMI déterminées à partir de dispositifs ayant les mêmes caractéristiques.

Les techniques d'allumage laser peuvent être divisées en quatre catégories décrites par Phuoc (2006) ou El-Rabii (2005) :

- L'allumage par claquage laser non-résonant
- L'allumage par claquage laser résonant
- L'allumage par initiation thermique
- L'allumage par initiation photochimique

Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser l'allumage par claquage non-résonant qui a déjà fait ses preuves pour de nombreux gaz dont les études déjà citées de Phuoc *et al.* (1999), Lee (2001), Weinrotter *et al.* (2005a, 2005b) ou encore Tihay *et al.* (2012). L'irradiance produite par ce

dispositif (de l'ordre de 10^{10} W/cm²) est en effet suffisante pour créer un plasma d'allumage à la fin du pulse. Le dispositif sera décrit dans la prochaine partie de ce chapitre. L'allumage thermique n'est, quant à lui, pas assez précis dans la localisation du dépôt d'énergie tandis que l'allumage par claquage laser non-résonant ne fonctionne que pour des longueurs d'onde et des espèces bien définies, il en est de même pour l'allumage photochimique pour lequel il faut cibler une molécule capable d'absorber la bonne longueur d'onde (Ternel 2006).

Pour l'allumage laser non-résonant, nous observerons selon les cas une étincelle accompagnée ou non d'un allumage. Ce dernier a lieu si la quantité d'énergie disponible dans l'élément de volume initial d'inflammation est suffisante pour entretenir l'expansion de la flamme et compenser les pertes en surface. Nous pouvons noter ainsi deux grandes étapes. Premièrement l'énergie de l'impulsion laser sert à former un plasma. Celui-ci va ensuite absorber le reste de l'énergie du pulse laser et la transférer au combustible, ce qui entraîne un claquage, il n'y aura l'allumage que si l'énergie fournie est supérieure à l'EMI du mélange. Dans ce processus, nous pouvons relever plusieurs étapes interdépendantes dont le schéma de Weinrotter *et al.* (2005) ci-dessous (Fig. III.4) donne les échelles de temps approximatives.

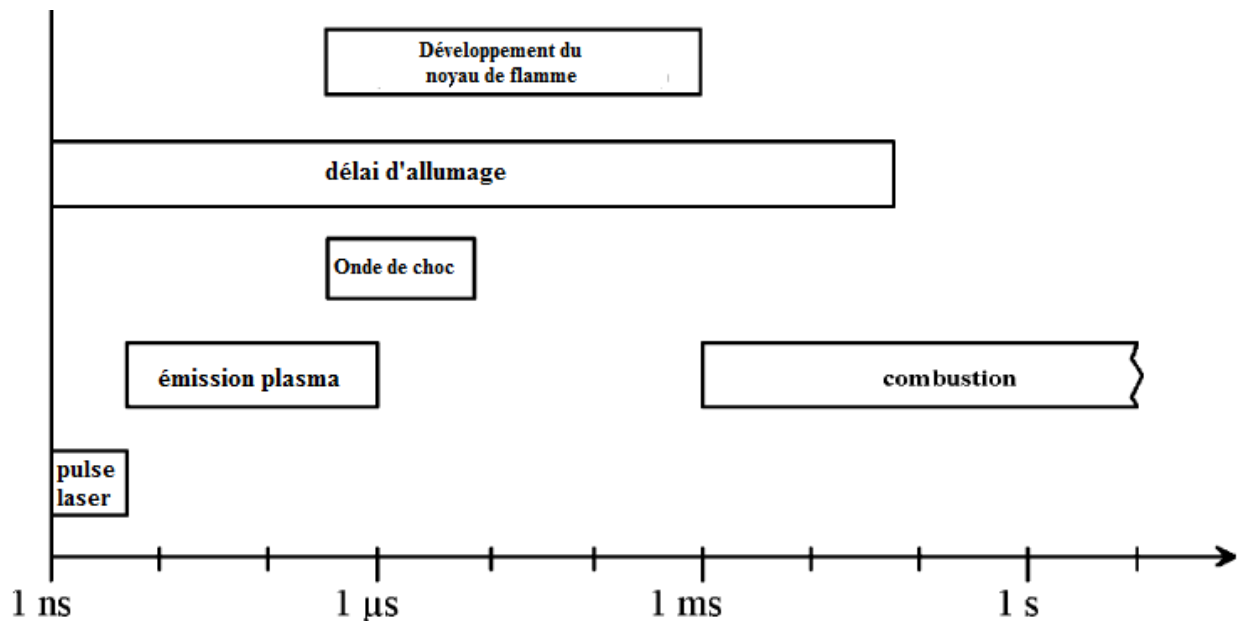


Fig. III.4. Schéma des ordres de grandeur de l'échelle de temps des procédés impliqués dans l'allumage par claquage laser non-résonant (Weinrotter, 2005b)

Contrairement aux durées de plasma estimées par McNeill (2005) et Weinrotter *et al.* (2005b), dans notre cas, l'émission du plasma est considérée comme ayant une durée de l'ordre de la milliseconde si nous nous référons à Tihay *et al.* (2012) qui l'estime à 3,5 ms ou encore à Mokrani *et al.* (2015) qui donne un graphique des longueurs d'onde émises depuis la chambre de combustion en fonction du temps. Le graphique présente ainsi la formation du plasma s'étalant sur quelques millisecondes et l'allumage qui s'étale de 15 à 170 ms.

On vient d'expliquer que l'allumage dépend donc de l'énergie fournie au moment du claquage laser, cependant, ce dernier n'a pas lieu systématiquement. Nous allons décrire un peu plus précisément cette étape. Le claquage laser dans les mélanges gazeux est un phénomène extrêmement rapide qu'on peut décrire comme une formation de plasma caractérisée par l'apparition d'une étincelle très intense accompagnée d'un claquement sec provoqué par une onde de choc et d'une réduction brutale de la transmission de la lumière laser à travers la zone focale. Nous observerons différentes couleurs de fluorescence selon la composition du gaz expérimenté. Si nous rentrons plus en détail dans le processus, le fait de concentrer, au moyen d'une lentille convergente le faisceau d'un pulse-laser hautement énergétique en direction d'un mélange gazeux, va ioniser une petite quantité de molécules de gaz située au point focal de la lentille par le processus de photo-ionisation sur une échelle de quelques nanosecondes. Le gaz ainsi ionisé va relâcher des électrons et des photons qui vont dès lors rentrer en collision avec les autres atomes et les autres électrons en présence dans le gaz, ce qui fera augmenter leurs énergies cinétiques par le procédé de bremsstrahlung inverse (Weinrotter *et al.* 2005b). Les électrons libérés vont à leur tour ioniser d'autres molécules en rentrant en collision avec elles et mener ainsi à une réaction en chaîne jusqu'à ionisation totale du gaz dans le volume focal. Nous pourrons alors observer un claquage à cet endroit. Les processus d'absorption multiphotoniques provoqué par l'apport de paquets de photons présents dans le faisceau-laser sont généralement essentiels pour amener au claquage mais il est important de noter que le phénomène nécessite aussi la présence initiale d'électrons qui viennent amorcer la réaction en chaîne. La présence d'impuretés (particules d'aérosol par exemple) facilitera de façon significative la génération des premiers électrons, cela a d'ailleurs été confirmé récemment par Xu *et al.* (2014). Le volume focal déterminé par la distance focale de la lentille et la longueur d'onde du faisceau-laser est un autre paramètre qui va aussi jouer un rôle sur l'irradiance critique nécessaire au claquage. Vous

pouvez vous référer aux publications de Tozer (1965), Chamelton (1969), El-Rabii (2005), Phuoc (2006), Ternel (2006) pour plus de détails.

III.1.3. Dispositif d'allumage par claquage laser non-résonant

Les expérimentations de ce chapitre ont été réalisées au sein du laboratoire PRISME dans l'axe « combustion, explosion ». Le calcul des EMI des mélanges a été fait à partir d'un Q-switched Nd :YAG laser (Quantel Brilliant) d'une longueur d'onde de 1064 nanomètres et d'une durée de pulse de 4,48 nanosecondes. Trois photos ainsi qu'un schéma du dispositif présentent une vue globale du dispositif (Fig. III.5 III.6 et III.7). Pour concentrer le faisceau initial du laser (1) d'un diamètre initial de 6 millimètres, nous avons placé sur son axe une lentille convergente (2) d'une distance focale de 150 millimètres. Le faisceau est ainsi focalisé à l'intérieur d'une chambre de combustion cylindrique d'un litre (12) en passant à travers un hublot en verre borosilicate crown (N-BK7) de 15 mm de diamètre (11) – le N-BK7 est un verre antireflet qui permet d'éviter les pertes par réflexion. La chambre de combustion cylindrique mesure 200 mm de longueur et 80 mm de diamètre. Le laser va ensuite continuer sa course et sortir de la chambre de combustion par un second hublot antireflet identique à la première (11). Deux autres hublots en quartz de 80 mm de diamètre permettent d'observer orthogonalement le volume de la chambre de combustion (10).

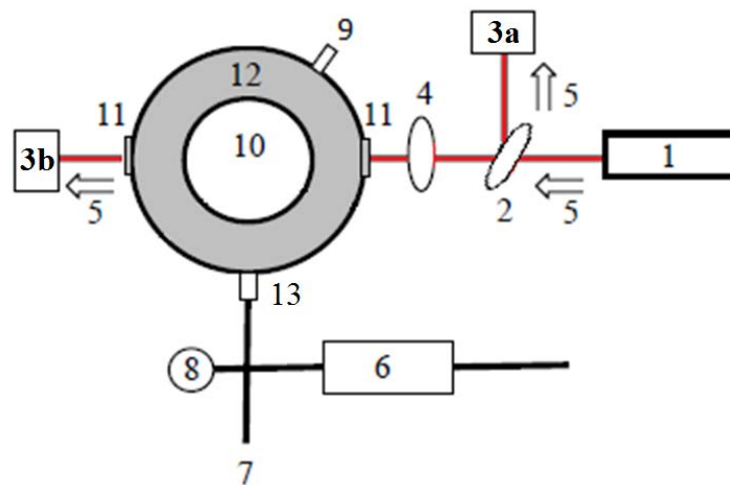


Fig. III.5. Schéma du dispositif laser (1) laser Nd:YAG (2) lame séparatrice (3a-3b) capteurs pyroélectriques (4) lentille convergente de distance focale 150 mm (5) direction et sens du laser (6) pompe à vide (7) entrée de gaz (8) manomètre (9) septum (10) hublot en quartz (11) hublots antireflet (12) chambre de combustion (13) entrée de gaz

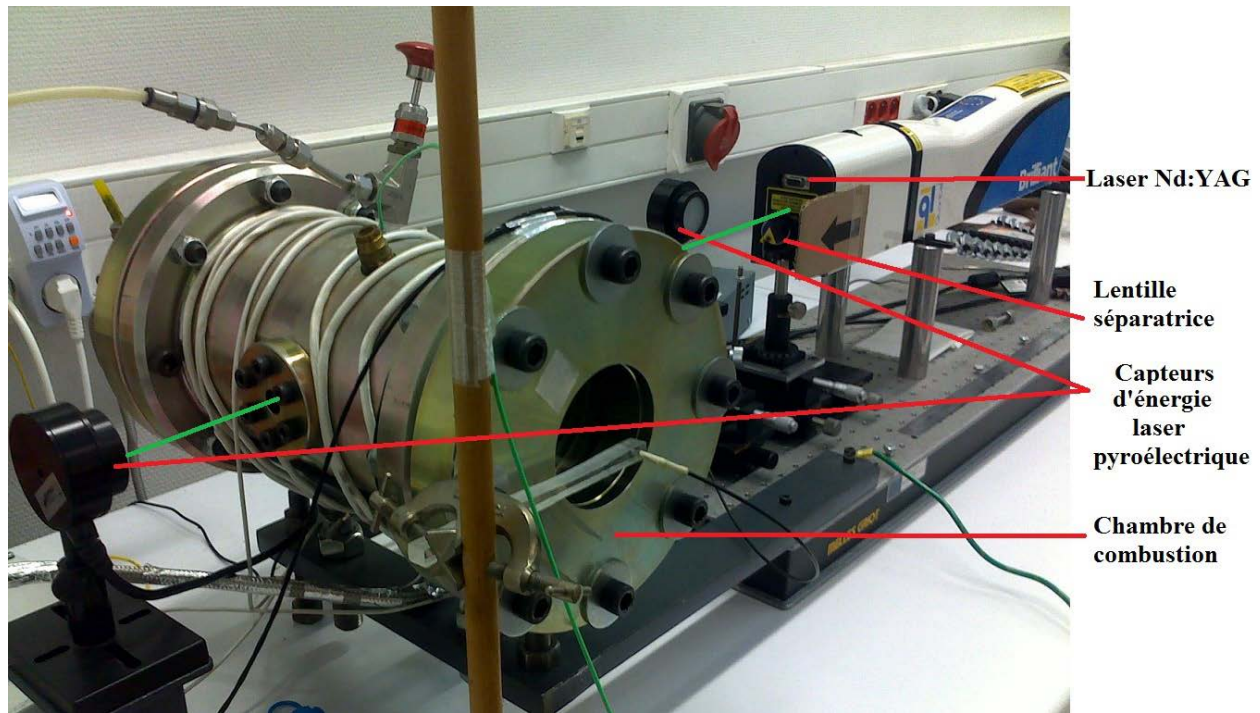


Fig. III.6. Photographie du dispositif laser

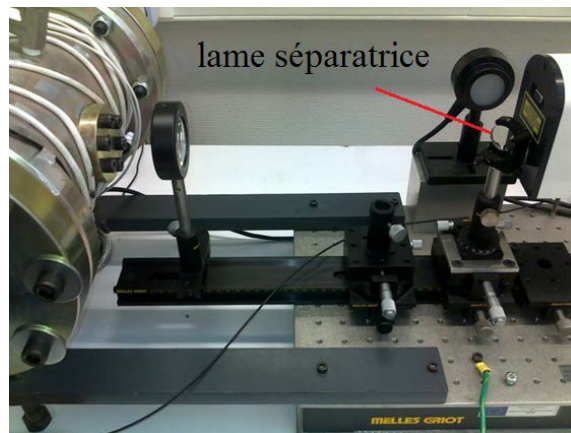


Fig. III.7. Photographie du dispositif

Comme il est possible de le voir sur le schéma et les photos des Fig. III.5, III.6 et III.7 ci-dessus, deux capteurs pyroélectriques Ophir sont placés avant et après la chambre de combustion. L'un (3a) mesure l'énergie incidente du laser E_{inc} grâce à une lame séparatrice (2) et l'autre (3b) mesure l'énergie restante E_{rest} après que le faisceau a traversé la lentille et la chambre de combustion. L'énergie déviée par la lame séparatrice est donnée à 2 % par le constructeur et a été

estimée à 1,6 % de l'énergie incidente du laser avec une précision de 0,1 % (Mokrani *et al.* 2015). On donne donc : $\sigma = 0,016 \pm 0,001$) avec σ le coefficient de réflexion. Nous appellerons $E_{sép}$ l'énergie déviée par le séparateur. Il est alors possible de connaître avec une très bonne précision l'énergie incidente tout en ayant une influence négligeable sur l'expérimentation et le calcul de l'EMI. Pour une estimation optimale de l'EMI, l'énergie incidente est ainsi calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_{inc} = E_{sép} \times \left(\frac{1 - \sigma}{\sigma} \right) \quad (\text{Éq. III. 1})$$

En soustrayant l'énergie restante à l'énergie incidente, nous obtenons l'énergie absorbée par le dispositif. Pour connaître l'énergie absorbée par le mélange gazeux lors de la formation du plasma E_{ab} , il faut retrancher l'énergie absorbée par le reste du dispositif (Éq. 2). Les absorptions d'énergies autres que l'absorption du mélange sont principalement dues aux hublots antireflet et à la lentille convergente. Avant chaque série de mesure, nous lançons 1000 tirs-laser automatiquement à travers la chambre de combustion sous vide pour obtenir une valeur moyenne de l'énergie absorbée par le dispositif à vide qui a été évalué à 4% de l'énergie incidente. Cela nous permet de réévaluer pour chaque série de mesure le coefficient de transmission que l'on appellera α évalué à : $\alpha = 0,96 \pm 0,02$. Ainsi l'énergie absorbée par le mélange est calculée à partir de la formule suivante :

$$E_{ab} = \alpha \cdot E_{inc} - E_{rest} \quad (\text{Éq. III. 2})$$

Le dispositif comporte deux entrées, une au-dessus (9) utilisée pour injecter nos hydrocarbures à travers un septum et une au-dessous (13) reliée à une pompe à vide (6), à une bouteille d'air synthétique (7) et à un manomètre (8). Ce dernier sert à contrôler la pression de la chambre de combustion, c'est un manomètre différentiel de marque Comark C9555 d'une précision de 1 mbar. Le mélange gazeux est donc constitué de trois composants : de l' α -pinène et du benzène pur (pureté minimale de 98%), et de l'air synthétique (80% N₂, 20% O₂, CO₂ < 1 ppm, CO < 1 ppm, H₂O < 3 ppm, C_nH_m < 0.1 ppm). Un système de chauffe permet d'atteindre une température de 347 K au sein de la chambre de combustion et du conduit d'injection. La vaporisation complète de notre mélange est ainsi assurée pour chacune de nos expérimentations.

III.1.4. Choix des paramètres d'étude

Richesse

Dans cette étude, il a donc été décidé d'expérimenter l'EMI de mélanges α -pinène/benzène/air à une température constante de 347 K. L'air utilisé pour les expérimentations est de l'air synthétique de composition : 20 % d'O₂ et 80 % de N₂ (CO et CO₂ < 1 ppm, H₂O < 3 ppm, C_nH_m < 0,1 ppm). Les combustibles utilisés sont de l' α -pinène et du benzène achetés purs à 98% dans le commerce (Sigma Aldrich). L'EMI varie en fonction de la richesse, nous obtenons ainsi des EMI plus grandes près des LII et LSI avec un minimum entre ces deux valeurs. Lorsque l'on trace l'EMI en fonction de la richesse, on obtient de ce fait une courbe en forme de « U ». Pour nos expérimentations, nous avons choisi de faire varier la richesse entre 0,7 et 1,5. Étant donné que nous nous attendons à avoir des mélanges plutôt pauvres en COV (richesse < 1,1), nous nous sommes concentrés sur ces derniers en expérimentant les valeurs suivantes : 0,7 ; 0,9 ; 1,1 et 1,5. Nous avons ainsi une bonne représentation des mélanges pauvres et des mélanges riches. Au-dessous de 0,7, nous approchons la LII et il aurait été difficile d'enflammer le mélange et au-dessus de 1,5 les mélanges sont trop riches pour notre cas d'étude.

Énergie incidente du laser :

Ces expérimentations ont été réalisées pour deux énergies incidentes de laser (25 et 33 mJ). Le choix des deux énergies incidentes a été fait en fonction d'une précédente étude menée par Rudz *et al.* (2014) avec laquelle nous pourrions faire une comparaison et dans laquelle il a été déterminé que, pour l' α -pinène, les énergies incidentes de laser situées aux alentours de 33-40 mJ sont favorables à une probabilité d'allumage différente de 0 et 100 % (Fig. III.8). En dessous de cette gamme d'énergie, il n'y aurait quasiment aucun allumage et au-dessus l'allumage serait quasiment systématique. Dans les deux cas, il aurait été difficile d'étudier la probabilité d'allumage en fonction de nos différents paramètres vu qu'elle ne varierait pas. En dehors de l'avantage à pouvoir comparer la probabilité d'allumage des différents mélanges, il a été trouvé que le minimum des EMI est obtenu pour les énergies incidentes d'allumage les plus faibles. Pour obtenir le minimum des EMI, il est donc conseillé d'utiliser les énergies incidentes dont la probabilité d'allumage se rapproche de 0%.

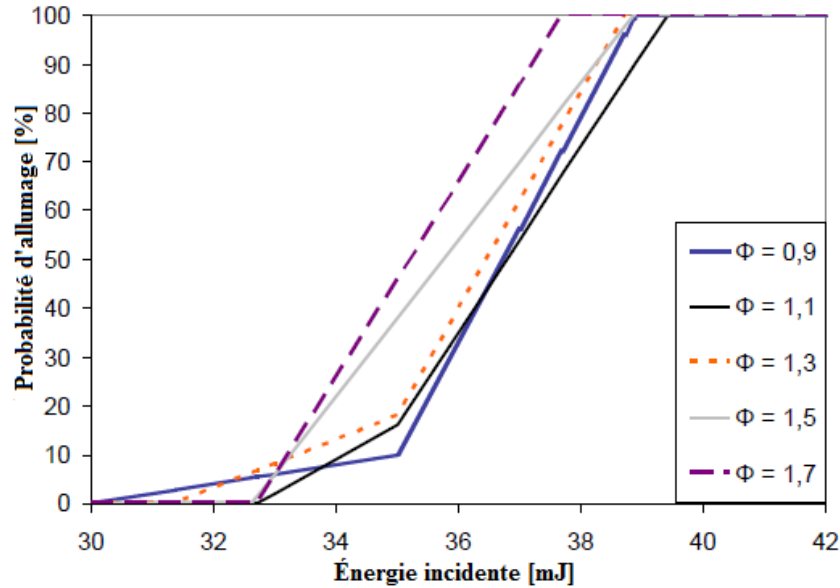


Fig. III.8. Probabilité d'allumage en fonction de l'énergie incidente (Rudz et al. 2013)

Grâce à des tests préliminaires nous avons considéré que la plage la plus favorable pour notre mélange se situe autour de 30 mJ. Nous avons ainsi choisi deux énergies incidentes à 25 et 33 mJ. Avoir choisi 33 mJ nous permettra de comparer ces résultats avec l'étude de Rudz et al. (2014) et 25 mJ sera favorable pour trouver une EMI plus faible.

Proportion des combustibles

Le dernier paramètre qu'il nous semblait intéressant de faire varier est la proportion des deux combustibles car, selon les cas dans lesquels on se place lors d'un feu de forêt, le benzène représentatif des fumées aura une place plus ou moins importante par rapport à l' α -pinène représentatif des COVb. Ainsi, si nous nous plaçons dans le cas d'un versant opposé au front de flamme, nous aurons peu de benzène car nous serons loin des fumées. Le rayonnement, lui, contrairement aux fumées, traversera la vallée pour chauffer et pyrolyser les plantes, nous aurons donc une forte présence de COVb. Si nous nous plaçons maintenant dans une cuvette propice à la création d'une bulle thermique, nous pouvons avoir toutes les proportions imaginables selon les mouvements d'air chauds qui influenceront sur la trajectoire des fumées et le dégagement de COVb. La littérature possède déjà des résultats pour l' α -pinène pur et le benzène pur et nous avons opté pour l'analyse des proportions intermédiaires d' α -pinène/benzène, respectivement 20-80 % et 50-

50 %. Dans un travail futur, la proportion comprenant 80 % d' α -pinène et 20 % de benzène sera étudiée.

III.1.5. Protocole expérimental

Afin de dépendre le moins possible des conditions extérieures, un protocole a été mis au point pour l'utilisation du laser. Ainsi, après avoir fait le vide dans la chambre de combustion, nous la remplissons à nouveau avec de l'air synthétique avant de refaire le vide une deuxième fois pour éliminer les gaz et l'humidité résiduels. Dans l'étape suivante, nous prélevons les volumes de combustibles qui seront dans notre cas l' α -pinène et le benzène. Ceux-ci ont été calculés au préalable en fonction des différents paramètres. Les volumes de COV prélevés sont ensuite injectés à travers le septum de la chambre de combustion. Nous complétons ensuite notre mélange en injectant l'air synthétique jusqu'à atteindre 1 bar au sein de la chambre. L'air synthétique est injecté à environ 2 L/min depuis une bouteille sous pression raccordée à la seconde entrée de gaz (Fig. III.5. (13)). Théoriquement, à la température de 347 K notre mélange est entièrement sous forme gazeuse mais, par précaution, après chacune des injections, une vérification des pressions partielles est effectuée par l'intermédiaire du manomètre différentiel (Fig. III.5 (8)). Nous comparons ainsi la pression partielle du manomètre à la pression théorique que nous devons obtenir. Pour nous faciliter la tâche, un calcul des pressions partielles à obtenir en fonction des différentes richesses et proportions a été effectué. Une fois que les pressions partielles ont été vérifiées le dispositif est prêt pour une série de tests, des pulses laser sont alors envoyés et il reste à comptabiliser les claquages et les allumages. Les différents cas qui se présentent sont les suivants :

- L'énergie absorbée par le mélange est presque nulle et on n'observe rien visuellement
- L'énergie est suffisante pour observer un claquage mais il n'est pas suffisant pour provoquer un allumage
- L'énergie est suffisante pour observer un claquage et mener à l'inflammation du mélange

S'il n'y a pas d'allumage, on garde le même mélange dans la chambre de combustion jusqu'à 10 tirs maximum pour que l'énergie apportée par le laser ne puisse pas modifier de façon conséquente le mélange initial. Chaque série de tests comporte 50 tirs. Comme nous comptons

quatre richesses et deux énergies incidentes pour chacune des deux proportions de COV, l'EMI et la probabilité d'allumage sont ainsi évaluées sur 400 tirs.

III.1.6. Probabilité d'allumage

Avant de s'intéresser à l'énergie absorbée par le mélange, analysons la probabilité d'allumage qui caractérise la facilité d'un mélange à s'allumer, il s'agit du rapport entre le nombre d'allumages sur le nombre total de tirs. Dans les Fig. III.9 et III.10 ci-dessous sont présentées la probabilité d'allumage de nos mélanges d' α -pinène/benzène/air en fonction de la richesse pour chacune des deux proportions et pour chacune des deux énergies incidentes de laser.

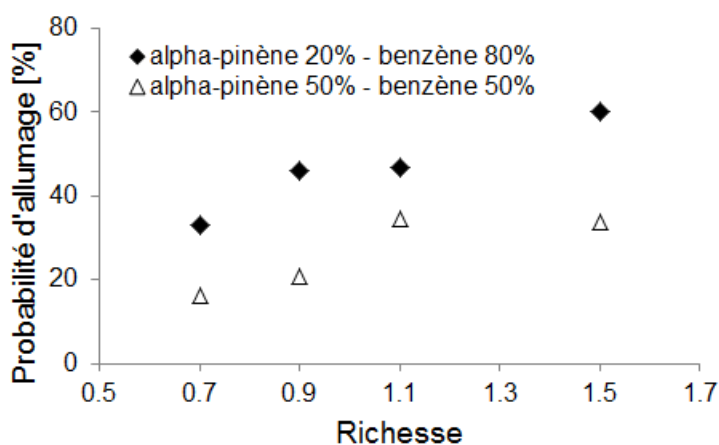


Fig. III.9. Probabilité d'allumage en fonction de la richesse pour deux proportions d' α -pinène/benzène et pour une énergie laser incidente de 25 mJ

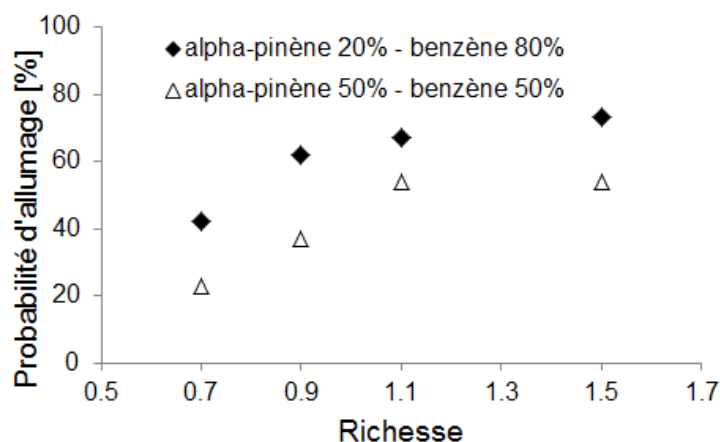
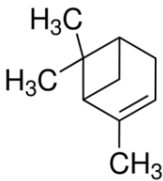
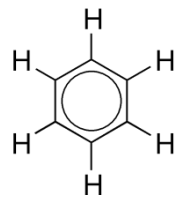


Fig. III.10 Probabilité d'allumage en fonction de la richesse pour deux proportions d' α -pinène/benzène et pour une énergie laser incidente de 33 mJ

Ces deux graphiques montrent clairement que la probabilité d'allumage augmente en fonction de la richesse quel que soit le paramètre que l'on fait varier. Ces résultats sont en accord avec la littérature (Tihay *et al.* 2012, Rudz *et al.* 2014). Nous remarquons que les mélanges à 80% de benzène représentés sur la figure par les losanges noirs s'enflamment plus facilement que ceux à 50% représentés par les triangles blancs dans notre gamme d'énergie laser incidente. Pour 25 mJ, les valeurs sont 1,4 à 2,2 fois supérieures et pour 33 mJ elles sont 1,2 à 1,8 fois supérieures. Par ailleurs, si l'on compare les valeurs de probabilités d'allumage entre les deux énergies de laser incidentes, pour une richesse et une proportion donnée, nous observons que plus l'énergie incidente est grande plus la probabilité d'inflammation est importante. Ces observations sont aussi en accord avec la littérature (Tihay *et al.* 2012, Rudz *et al.* 2014). Si l'on compare maintenant avec la probabilité d'allumage de l' α -pinène des travaux de Rudz *et al.* (2014) (Fig. III.8), nous remarquons qu'elle est quasiment nulle jusqu'à 33 mJ sauf pour les richesses 0,9 et 1,3 pour lesquelles la probabilité reste quand même très faible. Ainsi, selon la richesse, elle est 6 à 27 fois inférieure au mélange 20-80 et 9 à 34 fois inférieure au mélange 50-50. Ce qui est intéressant de noter ici c'est que l'ajout de benzène dans un mélange d' α -pinène semble élargir la zone d'allumage de ce dernier à des énergies incidentes plus basses. Nous avons une probabilité d'allumage quasiment nulle qui commence en-dessous de 33 mJ pour l' α -pinène pur alors qu'au vu des résultats obtenus Fig. III.9 et III.10, nous aurons une probabilité d'allumage nulle pour des valeurs inférieures à 25 mJ pour la proportion 50-50 et encore inférieure à cette dernière pour la proportion 20-80 au vu des tendances.

Les composés benzéniques présents dans les fumées de feux de forêt pourraient donc jouer un rôle sur l'inflammabilité des zones entourant le front de flamme. Pour essayer d'expliquer cette différence, nous nous sommes penchés sur différentes caractéristiques de nos COV (Tab. III.2 ci-dessous) dont l'énergie d'ionisation (EI).

L'EI nous renseigne sur la facilité d'une molécule à s'ioniser et donc à perdre un électron qui pourra entraîner l'avalanche d'électrons qui amène à l'inflammation du mélange. Nous observons que les EI sont similaires pour nos deux composés même si légèrement plus faible d'1,2 électronvolt pour le benzène. Ce n'est donc a priori pas ce critère qui permettra d'expliquer l'agrandissement de la plage des énergies incidentes d'allumage induit par l'ajout de benzène.

	α-pinène (C₁₀H₁₆)	benzène (C₆H₆)
Numéro CAS	80-56-8	71-43-2
Énergie d'ionisation	9,24378 ± 0,00007 eV (Estimation de la base de données de NIST)	8,07 eV (Al-Joboury et Turner 1964)
LII (347 K)	0,816 % Richesse : 0,5485 (Catoire & Naudet 2005, Chetehouna <i>et al.</i> 2014a)	1,39 % Richesse : 0,5035 (Catoire & Naudet 2005, Chetehouna <i>et al.</i> 2014a)
EMI	0,43 mJ (Rudz <i>et al.</i> 2014)	0,2 to 0,22 mJ (Haase 1977, Britton 1999, Babrauskas 2003)
Formule topologique		

Tab. III.2 Propriétés physico-chimiques de l' α -pinène et du benzène

III.1.7. Énergie Minimale d'Inflammation (EMI)

Dans cette partie, nous nous intéressons aux énergies absorbées au sein de la chambre de combustion par les différents mélanges d' α -pinène/benzène/air et plus particulièrement aux plus petites de ces énergies, les énergies minimales d'inflammation (EMI). Comme nous l'avons vu dans le dispositif expérimental, pour chaque tir nous acquérons des données sur l'énergie incidente du faisceau laser et sur l'énergie sortant de la chambre de combustion. Nous obtenons alors, par un calcul assez simple (Éq. 2), l'énergie absorbée par le mélange après avoir pris en compte l'énergie absorbée par le dispositif dont la chambre a été mise sous vide.

L'énergie minimale d'inflammation est en général déterminée en utilisant l'approche de Moorhouse *et al.* (1974). Cette approche consiste à faire varier l'énergie déposée dans le mélange

pour différentes richesses puis à tracer une limite entre les cas où nous avons observé un allumage et ceux où il n'y a pas eu d'allumage. Comme chaque série de tests comporte cinquante tirs et que nous expérimentons quatre richesses et deux énergies incidentes pour chacune de nos deux proportions, l'EMI de chaque proportion est déterminée à partir de 400 tirs. Fig. III.11 et III.12 ci-dessous présentent les diagrammes de Moorhouse pour chacune des proportions de COV étudiées. Les résultats regroupent les deux énergies incidentes, 25 et 33 mJ sur un même diagramme. Le traçage de la limite inférieure d'allumage met ainsi en exergue les EMI en fonction de chaque richesse. Ces diagrammes ne tiennent pas compte des énergies absorbées supérieures à 10 mJ car nous nous intéressons ici aux plus petites absorptions d'énergie.

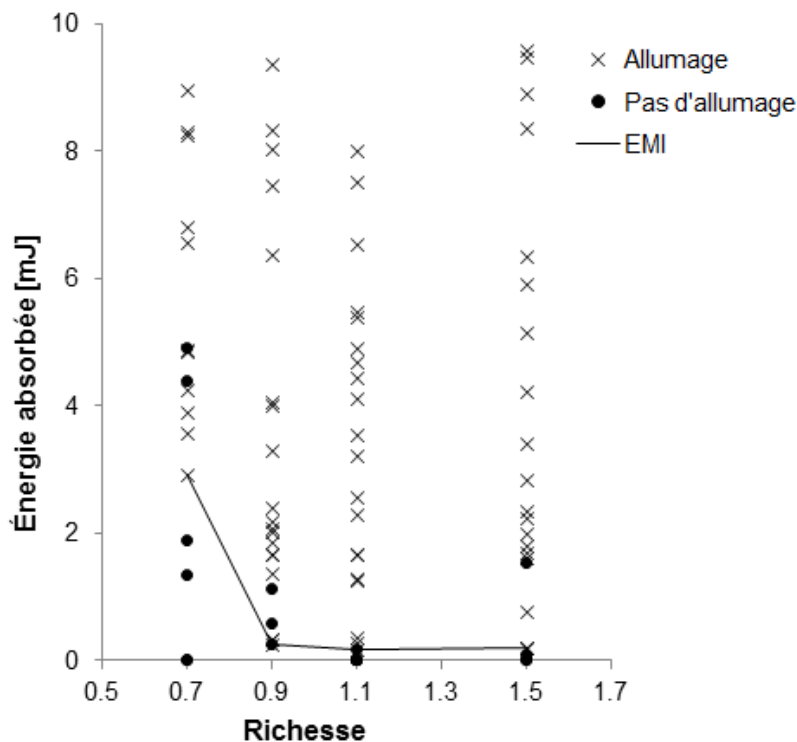


Fig. III.11. Diagramme de Moorhouse pour la proportion 20% α-pinène–80% benzène

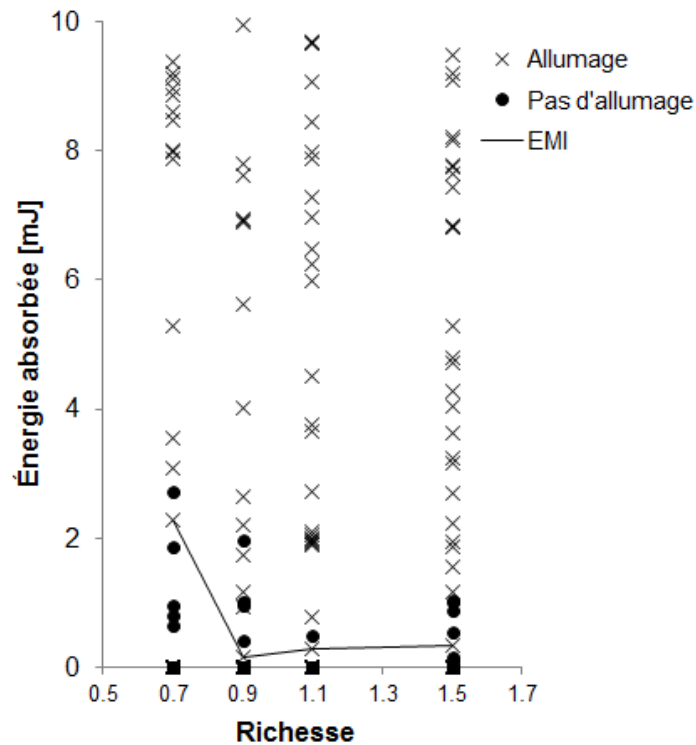


Fig. III.12. Diagramme de Moorhouse pour la proportion 50% α -pinène-50% benzène

Il y a une grande variété d'énergies absorbées par le mélange pour une même énergie incidente. Cette disparité de l'énergie déposée est due au caractère stochastique du phénomène de claquage-laser. La majorité des tirs absorbent une grande partie de l'énergie incidente durant le claquage. Ceci est sûrement dû aux phénomènes hydrodynamiques décrits par McNeill (2005) dont nous avons parlé dans la section III.4. Les tirs qui vont nous intéresser seront ceux pour lesquels la plus petite partie de l'énergie aura été utilisée pour former un plasma menant à l'allumage. Dans ce cas, la majorité de l'énergie contenue dans le faisceau va alors terminer sa trajectoire hors de la chambre de combustion pour être récupérée par le second capteur pyroélectrique.

On remarque bien sûr les deux schémas qu'une énergie absorbée plus importante est nécessaire pour l'allumage de la richesse la plus faible (0,7). L'EMI de cette richesse se situe en effet entre 2 et 4 mJ alors qu'on se situe entre 0,1 et 0,4 mJ pour les autres richesses. Ceci est dû au fait que les molécules de combustibles se font plus rares dans l'air et les électrons ont ainsi en moyenne une plus grande distance à parcourir pour rentrer en collision avec elles et entraîner une réaction en chaîne. Il faut donc apporter une plus grande énergie qui augmentera le nombre d'électrons et

qui augmentera la probabilité de collisions et de réactions en chaîne pour aboutir à un plasma puis à une inflammation du mélange. Cette observation est directement liée à la LII (Tab. III.2) estimée théoriquement à des richesses de 0,5-0,54 pour chacune de nos deux proportions à 347 K. Nous remarquons par ailleurs que plus un mélange est pauvre, plus le délai d'allumage est grand. Si des tests avaient été menés pour des richesses plus élevées, l'EMI aurait aussi théoriquement augmenté à mesure qu'on se serait rapproché de la LSI. Une LSI estimée à une richesse de 3,2 pour la proportion 20-80 et à 3,75 pour la proportion 50-50 (Chetehouna *et al.* 2014a). Cela donne au diagramme cette forme en « U » que l'on obtient habituellement en suivant l'approche de Moorhouse et que l'on peut retrouver dans les articles déjà cités : Britton (1999), Lee *et al.* (2001), Eckhoff *et al.* (2010), Tihay *et al.* (2012), Rudz *et al.* (2014) ou encore Griffiths *et al.* (2015). Nos résultats sont donc en concordance avec la tendance générale de ce diagramme et les LII théoriques de nos mélanges.

En regardant plus précisément les valeurs des EMI en fonction des différentes richesses, elles semblent équivalentes pour les richesses de 0,9 à 1,5 et pour les deux proportions, comprises entre 0,1 et 0,6 mJ. La richesse et la proportion en α -pinène/benzène ne semblent donc pas avoir beaucoup d'influence sur l'EMI hormis lorsqu'on approche la LII. Le minimum des EMI de nos mélanges vaut 0,16 mJ pour le mélange 20-80 à une richesse de 1,1 et vaut 0,15 mJ pour le mélange 50-50 à une richesse de 0,9. Le minimum des EMI semble donc être proche de la stœchiométrie pour nos deux proportions. Si nous nous intéressons au tableau (Tab. III.2), ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur que les EMI déterminées dans la littérature pour le benzène (0,2 à 0,22 mJ) à la différence que l'EMI du benzène est obtenue pour des richesses plus élevées, autour d'1,7-1,8 (Britton 1999). Il faut toutefois faire attention à cette comparaison car les EMI de Britton ont été estimées à partir d'un dispositif différent à allumage électrique. Nos valeurs sont en revanche bien inférieures à celle de l' α -pinène dont l'EMI a été déterminée expérimentalement à 0,43 mJ avec le même dispositif laser par Rudz *et al.* 2014. La Fig. III.13 ci-dessous présente une comparaison entre les EMI obtenues pour nos deux proportions et celles obtenues dans la littérature pour l' α -pinène pur (Rudz *et al.* 2014) et pour le benzène pur (Britton 1999). Les LII théoriques de nos deux mélanges ont été rajoutées en guise de repère.

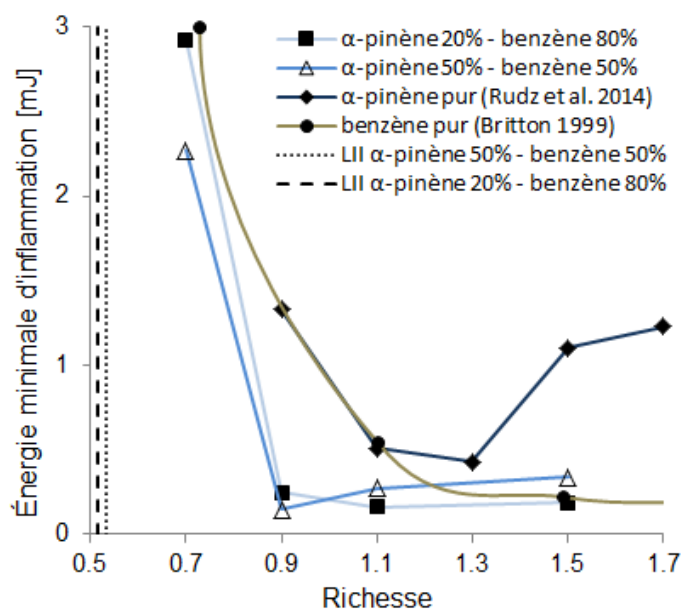


Fig. III.13 Comparaison des diagrammes de Moorhouse de différents mélanges α -pinène/benzène/air

On observe que les EMI de nos mélanges sont équivalentes à celles du benzène pour les richesses supérieures à 1,3. Par contre, pour les richesses de 0,9 à 1,3, les EMI de nos mélanges ont des valeurs plus faibles que celles de l' α -pinène et du benzène purs. Ainsi, le fait de mélanger l' α -pinène et le benzène semble abaisser l'EMI de chacun des composés, du moins en ce qui concerne les mélanges pauvres. Comme pour la probabilité d'allumage, nous ne pouvons pas expliquer ces résultats par l'énergie d'ionisation qui est similaire pour chacun des COV. Cette observation inattendue peut être expliquée par le fait que l'étude du benzène pur menée Britton (1999) a été réalisée avec un dispositif à allumage électrique dont les EMI sont surestimées. Si l'on parvient à confirmer ces résultats par l'étude du benzène pur, on pourra alors peut-être expliquer ces résultats par le fait qu'une interaction se crée entre le benzène et l' α -pinène une fois mélangés.

III.1.8. Conclusion et perspectives

Les expérimentations présentées dans cette partie ont ainsi permis d'obtenir de nouvelles données sur la tendance des EMI en fonction de la proportion des combustibles d'un mélange gazeux. Nous avons ainsi observé que le benzène augmente la zone d'allumage à des énergies incidentes de laser plus faibles inférieures à 25 mJ au lieu de 33 mJ pour l' α -pinène pur. Le fait de mélanger

l' α -pinène avec le benzène semble de plus abaisser l'EMI de chacun des composés pour des richesses comprises autour de 0,9 et 1,1. Cependant cette dernière observation est peut-être liée au fait qu'un dispositif différent a été utilisé pour évaluer l'EMI du benzène. Pour savoir si la différence de dispositif est en cause, des expérimentations supplémentaires sont nécessaires pour étudier le benzène pur afin de le comparer aux résultats de Britton (1999). Si les résultats sont similaires, l'abaissement de l'EMI serait donc dû à une interaction entre nos deux combustibles. Par ailleurs l'étude de la dernière proportion (80% d' α -pinène et 20% de benzène) viendrait aussi compléter cette étude. Cela nous permettrait de savoir si une faible proportion de benzène (20%) conserve toujours une EMI faible proche de 0,2 mJ ou si elle se rapprocherait plus de celle de l' α -pinène obtenue à 0,43 mJ. Ces résultats nous poussent donc à penser que les BTEX présents dans les fumées peuvent avoir un effet non négligeable lorsqu'ils viennent se mélanger aux COV émis par les plantes lors de feux de forêt. Ces résultats présentent donc de nouvelles caractéristiques des COV présents lors des feux de forêt. Ils pourraient être utilisés dans des logiciels de simulation de feux de forêt pour prendre en compte l'influence de la végétation et des fumées sur l'inflammabilité du milieu, à condition que les logiciels prennent en compte la production et le déplacement des COV lors des feux, particulièrement lors des feux méditerranéens.

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre a par ailleurs fait l'objet d'une présentation orale à l'International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions 2014 (Coudour et al., 2014b) et un article de revue internationale publié dans le journal *Hazardous Materials* (Coudour et al., 2015a). Des expérimentations supplémentaires peuvent encore être menées comme l'étude d'énergies incidentes inférieures à 25 mJ afin de trouver l'énergie en-dessous de laquelle la probabilité d'allumage est proche de zéro, la MPE. Il est aussi possible d'expérimenter des richesses supérieures à 1,5 jusqu'à atteindre la LSI pour compléter le diagramme de Moorhouse mais si l'on s'en tient à notre cas d'étude où nous nous attendons à être en présence de mélanges pauvres, affiner notre gamme de richesses entre 0,6 et 0,9 semble plus judicieux. Par ailleurs il est aussi possible d'améliorer la composition du mélange en s'approchant au plus près de la composition réelle des mélanges gazeux présents lors des AFF avec : la prise en compte d'un plus grand nombre de COV, la présence de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone ou avec la présence d'un faible taux d'humidité dans notre mélange. Pour finir, nous envisageons aussi l'étude de la température d'auto-inflammation de ces

mélanges. Cependant, la TAI dépend de la vitesse de chauffe (Babrauskas 2003) et il s'agit donc soit de la fixer, soit de réaliser différents essais avec différentes vitesses de chauffe. Il existe une méthode standardisée pour déterminer la TAI pour des liquides (Active Standard ASTM E659 <http://www.astm.org/Standards/E659.htm>) mais pas pour celle des gaz.

Pendant ces expérimentations, nous avons réalisé quelques captures d'images vidéo des inflammations qui ont eu lieu dans la chambre de combustion. Grâce à des captures d'images de ce type, il est alors possible d'évaluer la vitesse de propagation de la flamme. Ainsi, après s'être intéressé à l'EMI et à la probabilité d'allumage, il nous a semblé intéressant de regarder les caractéristiques de la flamme de ces mélanges dans la suite de ce chapitre. Nous verrons si le benzène a une aussi forte influence sur la flamme que sur l'EMI et si les vitesses de flamme correspondent aux phénomènes de feux extrêmes décrits dans la littérature. Ces données supplémentaires pourraient alors aussi être utilisables pour la modélisation numérique des feux.

III.2. Détermination expérimentale des caractéristiques de flamme des mélanges α -pinène/benzène

III.2.1. Introduction

Pour connaître le potentiel d'inflammabilité des mélanges de gaz présents lors d'un feu de forêt lors d'AFF, il est nécessaire de déterminer leurs propriétés de combustion. Nous avons étudié l'EMI de différents mélanges α -pinène/benzène dans l'air en première partie et, dans cette seconde partie, nous allons étudier la propagation des flammes provenant de la combustion de ce même mélange. Cette étude nous permettra de déterminer, en fonction des différents paramètres, la vitesse fondamentale de flamme qui est une donnée clé de la combustion d'un mélange ainsi que la longueur de Markstein et l'épaisseur de flamme qui sont deux autres grandeurs importantes qui caractérisent la stabilité de la flamme de combustion des mélanges gazeux. Il sera ainsi possible de comparer l'inflammabilité des différents mélanges étudiés. Ces données n'étant pas disponibles dans la littérature, elles viendront s'ajouter à la base de données actuelle concernant les vitesses fondamentales de flamme et seront utiles pour réaliser une modélisation fine de la combustion dans les modèles physiques de propagation des feux de forêts et pour une éventuelle prise en compte du phénomène d'AFF. En effet, cette grandeur est une donnée indispensable en modélisation numérique où l'utilisation de schémas cinétiques réduits est

nécessaire. L'utilisation de codes numériques couplant cinétique chimique et mécanique des fluides entraînerait un temps de calcul beaucoup trop long ce qui serait rédhibitoire pour un mécanisme détaillé. La réduction de ce dernier à quelques réactions (*i.e.* les réactions les plus importantes) permet de réduire ainsi fortement le temps de calcul. Ceci est réalisable grâce à la connaissance des vitesses fondamentales de flamme paramétrées en fonction de la composition des gaz, de la pression et de la température initiales.

III.2.2 Choix de la technique expérimentale

La vitesse fondamentale de combustion caractérise une propagation de flamme, ou déflagration, en régime d'écoulement laminaire. Elle représente la vitesse des gaz frais par rapport au front de flamme dans une direction normale à celui-ci. La vitesse fondamentale de flamme peut être calculée sur des bases théoriques si l'on connaît les propriétés thermo-cinétiques des gaz (masse molaire, densité, chaleurs spécifiques, enthalpie de formation, etc.) et le mécanisme cinétique détaillé. Réciproquement, la mesure expérimentale permet de valider ou non le mécanisme réactionnel si les données thermo-cinétiques sont connues. La vitesse de flamme est étudiée depuis plus de cent ans (Varea 2013) mais sa détermination reste compliquée en fonction des configurations expérimentales. Le phénomène de propagation d'une flamme dans un prémélange gazeux réactif contenu dans une enceinte de géométrie complexe est un problème extrêmement difficile à analyser et pour lequel il n'existe pour le moment aucun modèle prédictif. Étudier un changement de section sur le parcours de la flamme dans un tube rectiligne est déjà un challenge car l'interaction de la flamme et de l'écoulement des gaz au niveau de ce changement de section va fortement influencer sur la flamme : augmentation de la surface d'échange entre gaz frais et gaz brûlés, étirement du front de flamme et modification de la courbure locale, influence de la turbulence sur le taux de réaction, etc. Ainsi, la mesure de la vitesse fondamentale de flamme se fait généralement dans une géométrie simple.

Une détermination précise des vitesses fondamentales de flamme nécessite un contrôle des conditions d'écoulement à travers le front de flamme. Il est donc nécessaire, notamment de tenir compte des instabilités générées par la réaction et il est aussi important de pouvoir caractériser l'effet de l'étirement causé par la méthode employée sur la vitesse de propagation de la flamme. L'étirement de la flamme est défini et détaillé dans le Chapitre III de la thèse d'Émilien Varea

(2013). La détermination de la vitesse fondamentale de flamme peut se faire soit en configuration stationnaire, soit en propagation. Pour le premier cas, c'est la flamme de diffusion entre deux jets opposés (aussi appelée technique des flammes de diffusion étirées à contre-courant) qui semble être privilégiée par différents groupes de recherche (Huang *et al.* 2004, Veloo *et al.* 2010) et dans le second cas, c'est la flamme sphérique en expansion qui est plutôt utilisée (Tahtouh *et al.* 2009, Halter *et al.* 2010, Chetehouna *et al.* 2013). Parmi les autres techniques, on peut citer les techniques du bec Bunsen (Kurata *et al.* 1994, Ogami and H. Kobayashi 2006) et du brûleur à flamme plate (Dyakov *et al.* 2001, Bosschaart et de Goey 2003) brièvement détaillées dans la thèse d'Émilien Varea (2013). Une photo des quatre techniques susmentionnées est présentée dans la Figure III.14.

Dans cette étude, nous avons utilisé la configuration de flamme sphérique en expansion aussi appelée bombe à volume constant. Celle-ci consiste à enflammer un mélange au centre d'une enceinte sphérique et à suivre l'évolution temporelle du front de flamme grâce à une technique d'imagerie. Cela permet ainsi de déterminer la vitesse de propagation étirée et l'étirement à chaque pas de temps.

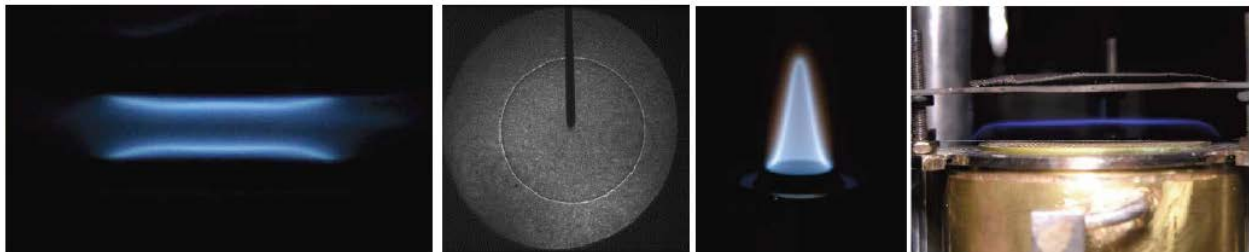


Figure III.14. Différentes techniques visant à déterminer la vitesse de flamme. De gauche à droite : les flammes de diffusion étirées à contre-courant, la flamme sphérique en expansion, le bec Bunsen et le brûleur à flamme plate

Les flammes se propageant au cours de ces expériences sont soumises à des effets de contraintes et de courbures provoquant 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. Une extrapolation est ensuite utilisée pour extraire la vitesse non-étirée et enfin la vitesse fondamentale. La propagation

s'effectuant dans un volume constant, cela entraîne une augmentation de pression et de température. De ce fait, il est préférable de travailler sur des rayons peu élevés pour lesquels on obtient une bonne reproductibilité des résultats. Les autres avantages sont une faible consommation de gaz, un bon contrôle de la composition du mélange, de sa température et de sa pression (Jabbour, 2004), la facilité à expérimenter des hautes pressions et températures. Jusqu'aux années 80, les résultats étaient très variables selon les méthodes employées par le fait notamment que l'effet d'étirement n'était pas pris en compte (Wu et Law 1984). Les méthodes expérimentales se sont améliorées mais Bradley *et al.* (1996) estiment que la technique de la bombe sphérique est la plus adaptée aux mesures de vitesses de flamme. En effet, dans cette configuration, l'étirement est pris en compte de manière simple car directement lié à la topologie sphérique de la flamme. La vitesse déterminée dépendra alors uniquement du type de combustible, de la richesse, de la pression et de la température initiale des réactifs. Ci-dessous quelques exemples d'études de vitesse de flamme analysées par Zabetakis (1999) (Fig. III.15) et par Kuo (2005) (Fig. III.16) :

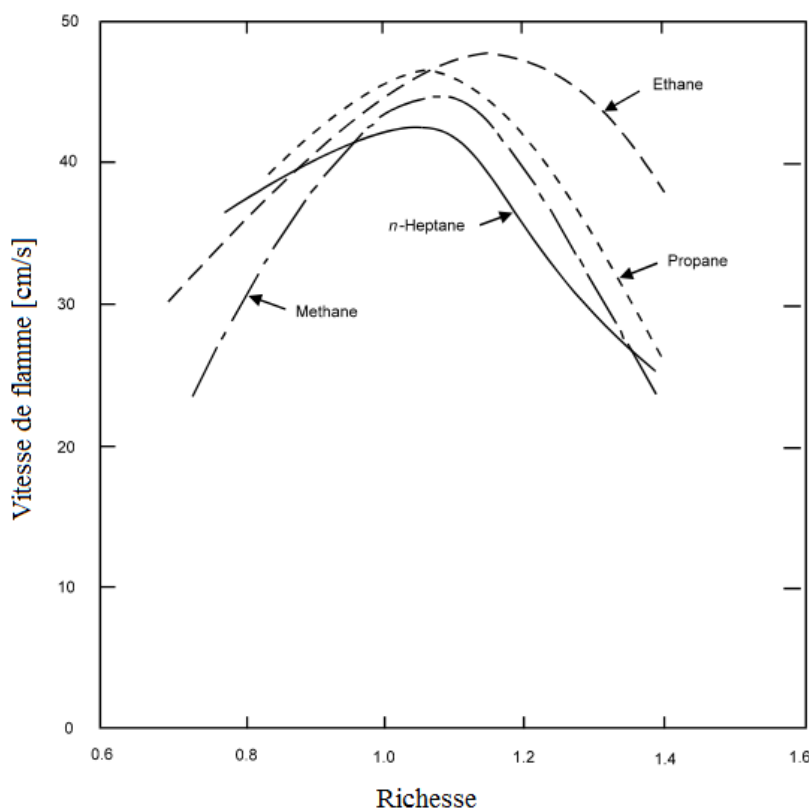


Fig. III.15. Vitesse de flamme en fonction de la richesse pour différents alcanes (Zabetakis 1999)

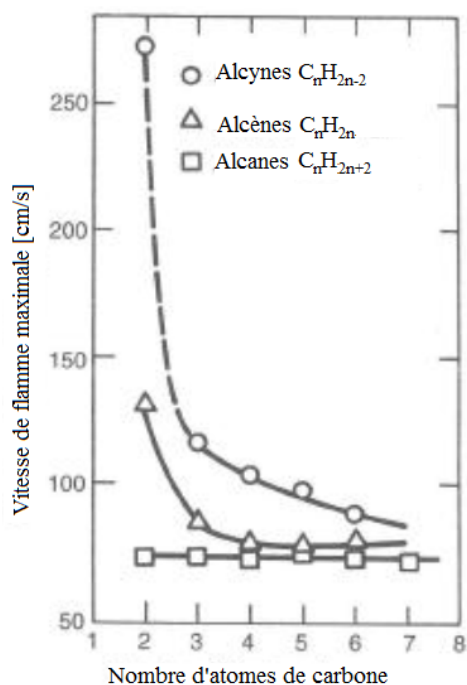


Fig. III.16. Vitesse de flamme maximale pour les alcynes, les alcènes et les alcanes pour différents nombre d'atomes de carbone (Kuo 2005)

On observe sur la Fig. III.15 que le maximum de vitesse de flamme est atteint entre des richesses de 1,1 et 1,2 pour les alcanes et que la vitesse de flamme diminue en approchant les LII et LSI. Sur la Fig. III.16, on observe que plus le nombre d'atomes des molécules augmente plus la vitesse de flamme semble converger vers 75 cm/s.

Très peu d'études de vitesse de flamme ont été menées pour un mélange de combustibles, cette étude sur des mélanges d' α -pinène/benzène est donc, de ce point de vue, originale et les résultats présentés ici pourront servir à élargir la base de données des vitesses de flamme.

III.2.3 Partie Expérimentale

Dispositif expérimental

Les vitesses de propagation de flamme ont été mesurées grâce au dispositif du Laboratoire PRISME UPRES EA 4229 (axe thématique Énergie, Combustion, Moteurs). Les expérimentations ont été réalisées dans une chambre de combustion sphérique conçue en acier inoxydable, d'une contenance de 4,2 L. Celle-ci comporte quatre hublots permettant de visualiser

l'intérieur de l'enceinte. L'injection des gaz se fait grâce à un débitmètre massique thermique Coriolis. Un agitateur électrique situé à l'intérieur de l'enceinte de combustion permet ensuite d'homogénéiser le mélange. Les gaz utilisés pour les expérimentations sont de l'air synthétique (20.5 % d'O₂ et 79.5 % de N₂) ainsi que de l' α -pinène et du benzène purs à ≥ 98 % provenant du fournisseur Sigma Aldrich. Deux électrodes en tungstène espacées d'un mm, reliées à système d'allumage conventionnel à décharge capacitive, permettent ensuite de produire l'étincelle d'allumage du mélange au centre de l'enceinte. Les propriétés de la flamme sont alors déterminées grâce aux images prises lors de la propagation de la combustion. Les images sont obtenues par ombroscopie selon le principe présenté Figure III.17.

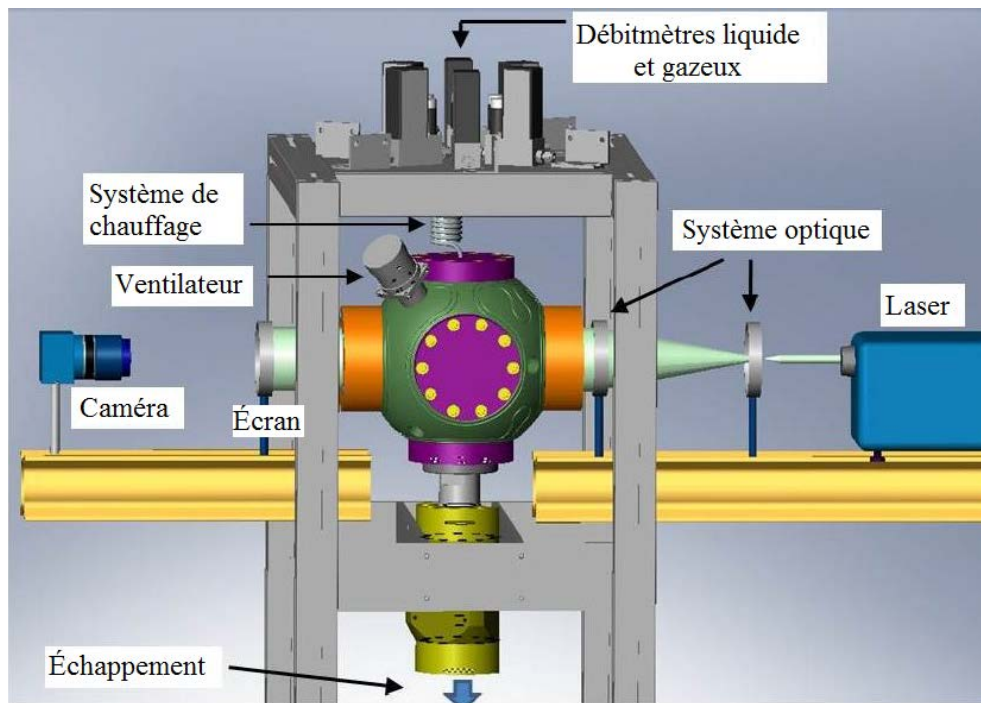


Figure III.17. Schéma global du dispositif expérimental

L'indice de réfraction des gaz brûlés étant différent de celui des gaz frais, on aura une déviation de la trajectoire des rayons lumineux qui nous permettra de suivre le front de flamme de manière non-intrusive. Le système optique est composé d'un laser Ar-Ion et de deux lentilles plan-convexes de 25 mm et 1000 mm de distance focale permettant d'adapter le faisceau à la dimension des hublots de l'enceinte. La caméra utilisée (Photron APX) possède une vitesse

d'acquisition de 10 000 images par seconde avec un temps d'exposition de 20 μ s. Une illustration de l'évolution du front de flamme en enceinte sphérique est présentée Fig. III.18.

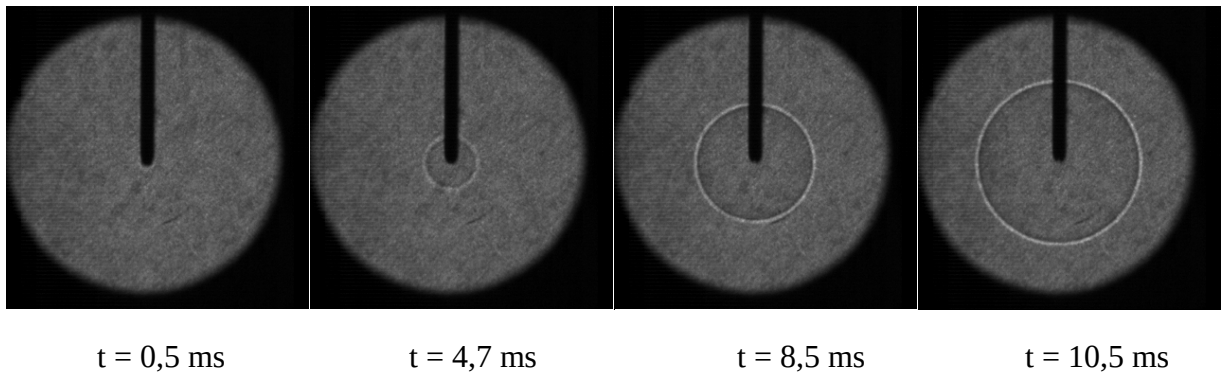


Fig. III.18. Évolution temporelle du front de flamme par ombroscopie (10 000 images/seconde, 150 °C, proportion 50/50, richesse 0,7).

Un traitement d'images est alors appliqué pour déterminer le rayon instantané du front de flamme par soustraction de l'arrière-plan. La détermination du rayon ainsi que des coordonnées du centre de la flamme sphérique est basée sur la minimisation de l'écart quadratique entre le cercle ajouté numériquement et les points lumineux de la flamme détectés expérimentalement par ombroscopie (Fig. III.19).

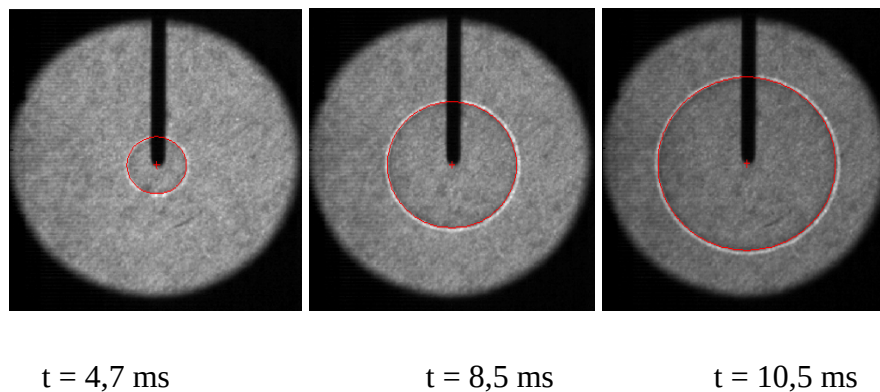


Fig. III.19. Traitement d'image de l'évolution temporelle du front de flamme par ombroscopie (150 °C, proportion 50% d' α -pinène et 50% de benzène, richesse 0,7). Le cercle rouge représente le contour de la flamme et a été obtenu par traitement d'image.

Pour éliminer les effets dus au système d'allumage (Bradley *et al.* 1996 et 1998, Chen *et al.* 2009) qui pourraient influencer sur les résultats surtout pour les premiers instants après allumage, on ne prend pas en compte les images sur lesquels le rayon n'est visiblement pas encore correctement formé. Bradley *et al.* (1996, 1998) estiment que la valeur de ce rayon critique est de 6 mm. Dans cette étude, les rayons initiaux considérés dans le post-traitement seront respectivement 6,5 mm. Quant aux rayons finaux, on les prend jusqu'à 25 mm, de cette manière, le volume total des gaz brûlés est inférieur à 2 % du volume total de l'enceinte sphérique et la pression à l'intérieur de la chambre peut donc être considérée comme constante.

Choix des paramètres

Durant cette étude, nous avons fait varier trois paramètres, la richesse, la température initiale et la proportion de nos deux COV, toutes les expérimentations ont été réalisées à 1 atm. La richesse a été expérimentée entre 0.7 et 1.5 avec un pas de 0.1 pour balayer la gamme de richesses depuis les mélanges pauvres jusqu'aux mélanges riches. Les températures initiales ont été choisies à 75, 120, 150 et 180 °C pour pouvoir les comparer aux résultats trouvés pour l' α -pinène pur dans des travaux précédents (Courty *et al.* 2012b). Le minimum de 75 °C a été choisi pour éviter toute condensation des COV étudiés sur les parois de la sphère. La proportion de combustible a été choisie à 20%-80%, 50%-50% et 80%-20% (proportion relative d' α -pinène et de benzène) pour reproduire différentes conditions de fumées et d'émission biogénique avant un AFF.

Protocole expérimental

Le vide est créé à l'intérieur de la chambre de combustion. Le mélange de nos COV est chauffé pour garantir la vaporisation totale des liquides puis injecté à l'intérieur de la chambre. Après avoir vérifié que la pression mesurée à l'intérieur de l'enceinte correspond bien aux pressions partielles du mélange, on lance l'essai en provoquant l'allumage des gaz par le biais des électrodes. L'acquisition des images est ensuite automatisée et les données sont ensuite traitées par un programme dont les calculs sont détaillés dans la partie suivante. Les essais sont répétés trois fois pour chaque jeu de paramètres, *i.e.* pour une température, proportion et richesse données. L'erreur relative sur la richesse est inférieure à 3 % et l'incertitude sur la vitesse fondamentale de flamme est inférieure à 5 cm/s.

Vitesses fondamentales de flamme

- Méthode :

À partir des différentes valeurs de rayon $R_f = R_f(t)$ tirées des images du front de flamme, on peut en déduire la vitesse de flamme étirée par rapport aux gaz brûlés $S_b = \frac{dR_f}{dt}$ et l'étirement $\kappa = 2S_b/R_f$. La vitesse de flamme non étirée S_b^0 est ensuite extraite à partir d'un modèle non-linéaire utilisée pour la méthode des flammes à expansion sphérique (Halter et al 2010, Coudour et al 2014a). Finalement, les valeurs de la vitesse fondamentale de flamme S_u^0 sont calculées à partir de la relation suivante :

$$S_u^0 = \sigma \cdot S_b^0 \quad (\text{Éq. III. 1})$$

Avec S_b^0 la vitesse de flamme non étirée et σ le facteur d'expansion

$$\sigma = \frac{\rho_b}{\rho_u} \quad (\text{Éq. III. 2})$$

Avec ρ_b et ρ_u respectivement les masses volumiques des gaz brûlés et frais (« burned » et « unburned » en anglais). Faute de données sur notre mélange d'étude à cause de sa complexité, il est a priori impossible de trouver un facteur d'expansion propre à celui-ci dans la littérature. Il faut donc l'estimer à partir de l'équation III.2. Or, la détermination de la masse volumique des gaz brûlés est la principale difficulté de cette méthode. Les masses volumiques peuvent être calculées par la loi des gaz parfaits :

$$\rho_k = \frac{P \cdot W_{mix}^k}{R \cdot T_k} \quad (\text{Éq. III. 3})$$

Avec $k = u$ (gaz frais) ou b (gaz brûlés), $P = 1,01325 \cdot 10^5$ Pa la pression atmosphérique qui règne dans l'enceinte sphérique entre les rayons initiaux et finaux utilisés dans la procédure d'extraction, W_{mix}^k la masse molaire des mélanges de gaz frais ou brûlés, $R = 8,314$ J/mol/K la constante universelle des gaz parfaits, et T_k qui est soit la température des gaz frais, *i.e.* la température initiale du mélange gazeux mesurée expérimentalement, soit celle des gaz brûlés. Cette dernière est la température adiabatique de flamme. La difficulté réside dans la détermination de la masse molaire de nos gaz brûlés W_{mix}^b . Il est en effet difficile de trouver un

schéma cinétique détaillé de la combustion des COV dans la littérature. À notre connaissance, il n'y en a pas pour la combustion de l' α -pinène et sûrement pas pour un mélange d' α -pinène/benzène. Pour cette raison, nous avons choisi un facteur d'expansion déduit à partir de la réaction de combustion complète de l' α -pinène dans l'air. La température adiabatique de flamme est évaluée grâce au code de calcul d'équilibre EQUIL présent dans la bibliothèque de logiciels de simulation de cinétique CHEMKIN (Kee *et al.* 1996).

- Résultats :

Une étincelle provoque donc une inflammation qui se propage depuis le centre de la bombe sphérique 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 vitesses de flammes S_u^0 de notre mélange en fonction de la température, de la richesse et des différentes proportions des deux COV, respectivement α -pinène-benzène : 80%-20%, 50%-50% et 20%-80% (Fig. III.20, 21 et 22).

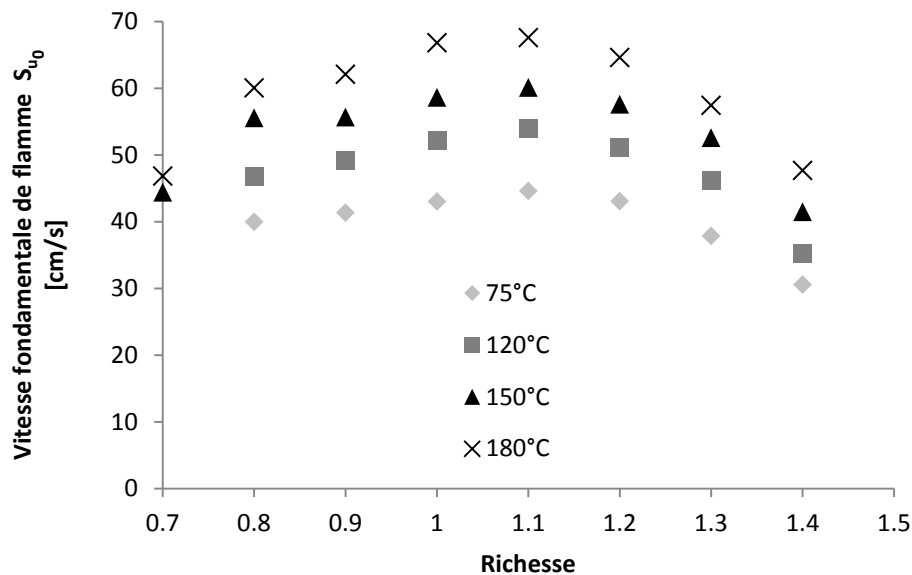


Figure III.20. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange α -pinène/benzène/air (mélange 80%-20%).

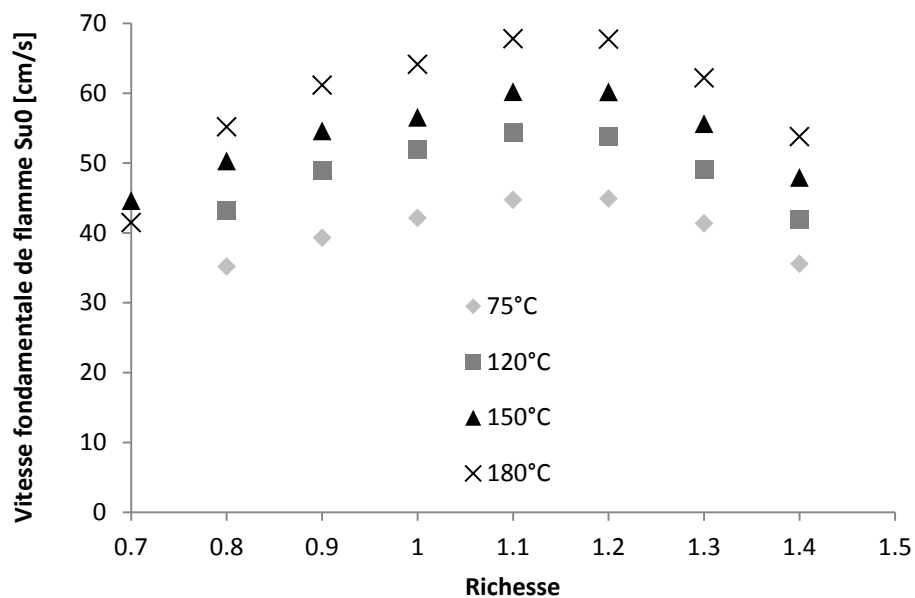


Figure III.21. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange α -pinène/benzène/air (mélange 50%-50%).

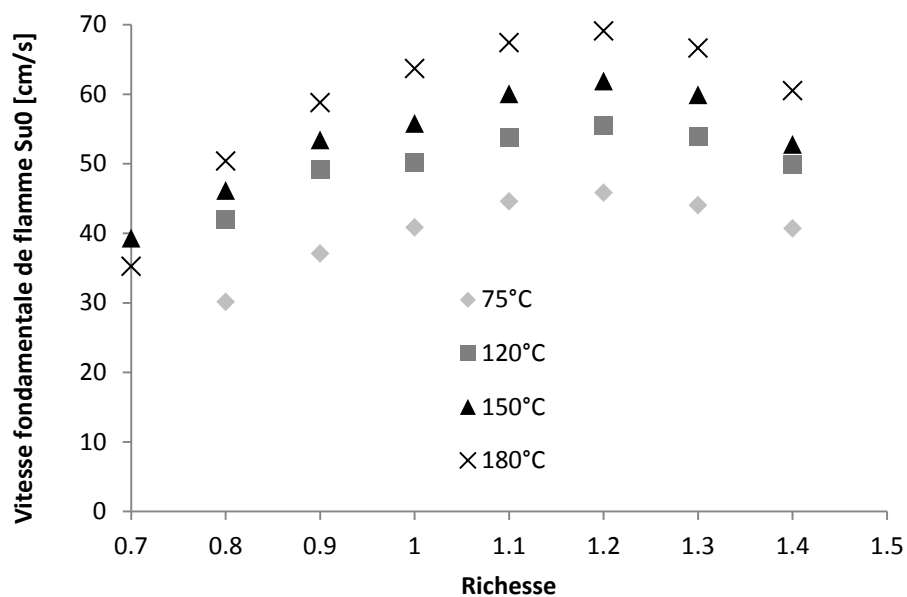


Figure III.22. Vitesses fondamentales de flamme en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange α -pinène/benzène/air (mélange 20%-80%).

Nous observons sur ces trois graphiques que pour chaque proportion de mélange, les vitesses de flamme évoluent en forme de cloche en fonction de la richesse et augmentent avec la température. Cette observation est cohérente avec les résultats trouvés dans la littérature traitant des effets de la richesse et de la température. Regardons maintenant la richesse pour laquelle on atteint la vitesse maximale. Lorsque l' α -pinène est majoritaire, le maximum est trouvé pour une richesse de 1,1, ce qui est le cas de la plupart des composés étudiés dans la littérature. Lorsque le benzène est majoritaire, le maximum est situé à une richesse de 1,2 à l'instar du p-cymène (Courty 2012a).

Pour comparer la tendance générale des vitesses de flamme S_u^0 de nos différentes proportions de COV, nous avons tracé les vitesses de flamme pour chacune des proportions à 150 et 180 °C auxquelles nous avons ajouté les données de travaux précédents sur l' α -pinène/air réalisés par Courty *et al.* (2012b) pour 150 et 180 °C (Fig. III.23 et 24). Ces températures ont été choisies pour être les températures d'émissions maximales de COV par la plupart des plantes méditerranéennes qui ont été étudiées jusqu'à présent (cf. Chapitre I) à l'exemple du romarin (*Rosmarinus officinalis*) ou de différentes espèces de pins (*Pinus laricio*, *Pinus pinaster*) (Raffalli 2002, Chetehouna et al 2009, Barboni et al 2011). Pour compléter ces résultats, nous avons déterminé les vitesses de flamme de mélanges benzène/air à 150 °C et pour quatre richesses (0,7 ; 0,9 ; 1,1 et 1,3).

Les résultats sont cohérents entre eux. Ainsi, comme observé précédemment, les courbes se décalent vers la droite au fur et à mesure que l'on augmente la proportion en benzène. On passe d'un maximum à la richesse 1,1 pour l' α -pinène vers un maximum à 1,2 de richesse pour le benzène. De plus, en suivant ce décalage, on observe qu'augmenter la proportion de benzène implique une augmentation de la vitesse de flamme. En effet, ce dernier passe de 55 cm/s pour l' α -pinène pur à 62,9 cm/s pour le benzène pur à 150 °C. Pour 180 °C, le maximum va de 62,4 à 69,1 cm/s en passant de 0 % à 80 % de benzène. Par ailleurs, ce décalage implique que pour des mélanges riches (1,1 à 1,5 de richesse) la vitesse augmente avec la proportion de benzène. Au contraire, pour des mélanges pauvres (0,8 à 0,9), la vitesse augmente avec la proportion d' α -pinène. À la stœchiométrie, les résultats des différentes proportions convergent.



Figure III.23. Vitesses fondamentales de flamme à 150°C pour différentes richesses et proportions de COV

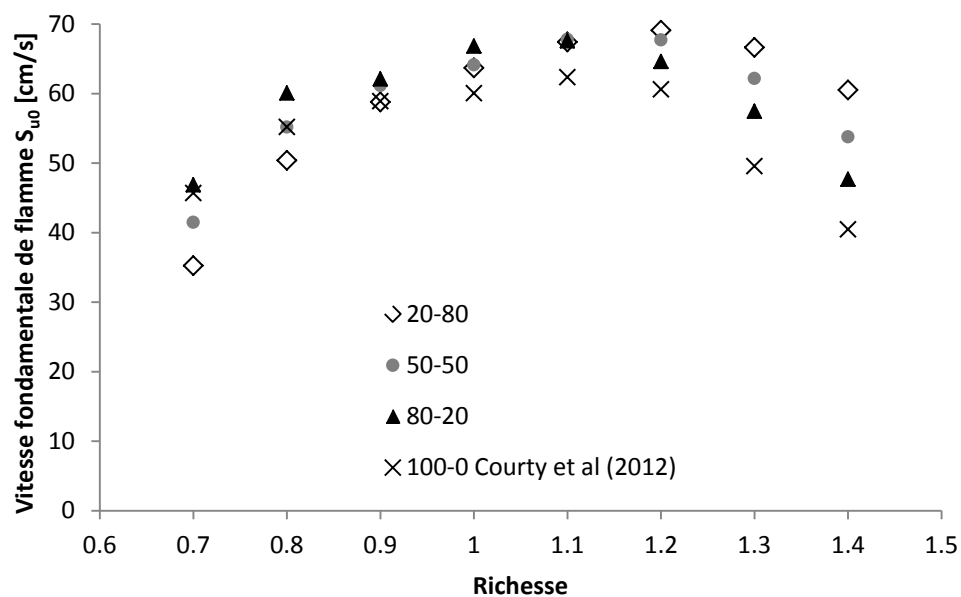


Figure III.24. Vitesses fondamentales de flamme à 180°C pour différentes richesses et proportions de COV

Ces observations sont aussi valables pour les autres températures. Même si la tendance générale des résultats expérimentaux semble concorder avec ceux de Courty *et al.* (2012b), nous avons

procédé à une vérification en réalisant des essais à 150 et 180 °C avec des mélanges α -pinène/air et nous avons obtenu des résultats similaires avec un écart moyen de 5 %.

Épaisseurs et stabilités de flamme

Grâce aux expérimentations, nous avons aussi déterminé les longueurs de Markstein des flammes de chaque mélange α -pinène/benzène/air en fonction de la richesse, pour différentes températures et proportions de COV. La longueur de Markstein (L_b) est une grandeur clé pour caractériser la stabilité d'une flamme de prémélange. La stabilité de la flamme se définit par une valeur positive de cette dernière. Halter *et al.* (2010) ont mis en évidence que la convergence d'une ancienne méthode dépendait fortement des conditions initiales, la détermination de L_b se basera donc sur une méthode plus récente de minimisation de la somme suivante (Éq. III.4)

$$\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{S_b}{S_b^0} \right)^2 \cdot \ln \left(\frac{S_b}{S_b^0} \right)^2 + 2 \frac{L_b}{S_b^0} \cdot \kappa \right] \quad (\text{Éq. III.4})$$

Où n est le nombre de données sur le rayon de la flamme. Les autres termes sont définis dans la partie « Vitesses fondamentales de flamme ». Cette méthode a été utilisée par plusieurs auteurs (Kelley and Law (2009), Halter *et al.* (2010) ou Zhou *et al.* (2011)) et concorde avec les résultats de la littérature comme on peut le voir dans la thèse d'Émilien Varea (2013) (IX.2).

Les Figures III.25, 26 et 27 présentent les résultats de L_b pour chaque proportion d' α -pinène et de benzène respectivement, 80%-20%, 50%-50% et 20%-80%.

Les longueurs de Markstein sont toutes positives jusqu'à une richesse d'1,4 pour les mélanges contenant plus de benzène et jusqu'à 1,3 pour les mélanges contenant plus d' α -pinène. Pour des mélanges plus riches, la stabilité de la flamme dépend de la proportion en COV. Pour 80%-20% d' α -pinène/benzène, la flamme devient instable pour 1,4 et 1,5 de richesse et pour 20%-80%, uniquement à 1,5 excepté à 120 °C où la flamme reste stable pour toutes les richesses étudiées. Les résultats pour un mélange à 50%-50% donnent une instabilité pour une richesse d'1,5 pour toutes les températures et à 1,4 uniquement pour 150 °C.

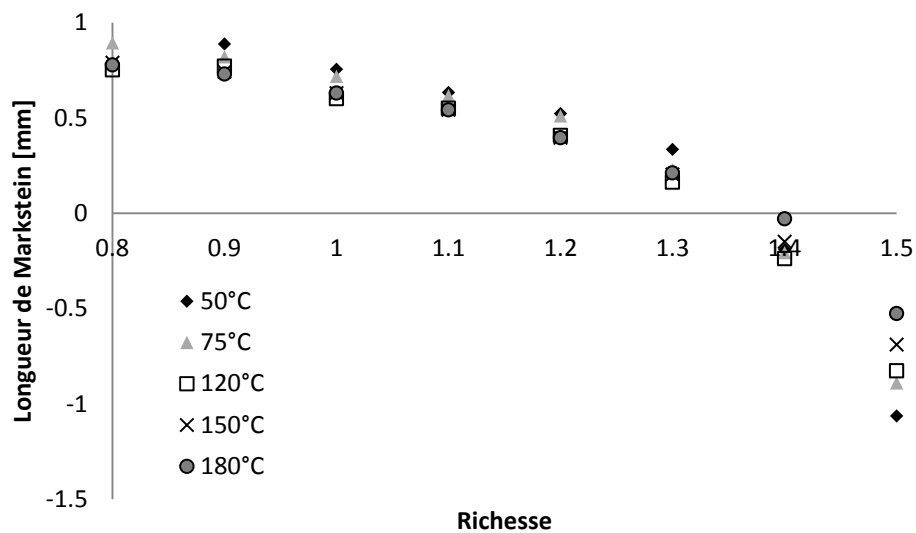


Figure III.25. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange α -pinène/benzène/air (mélange 80%-20%).

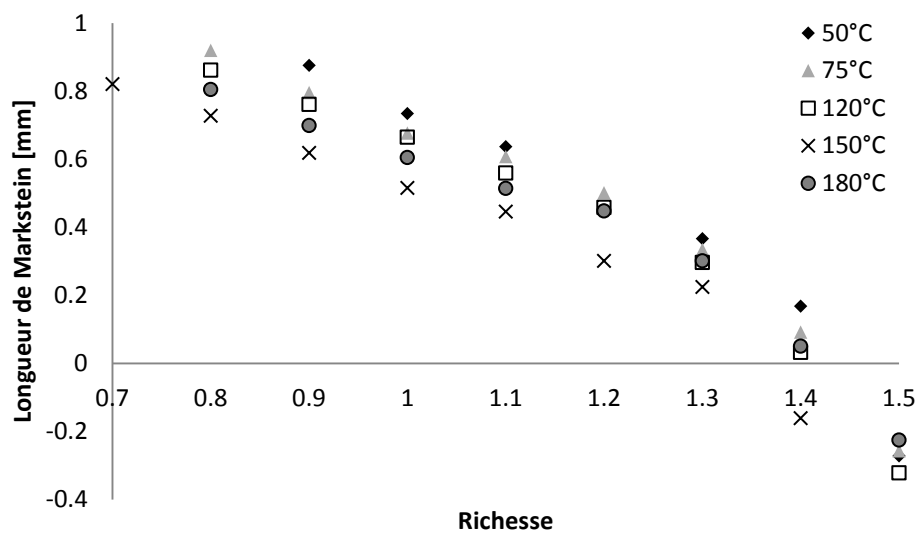


Figure III.26. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange α -pinène/benzène/air (mélange 50%-50%).

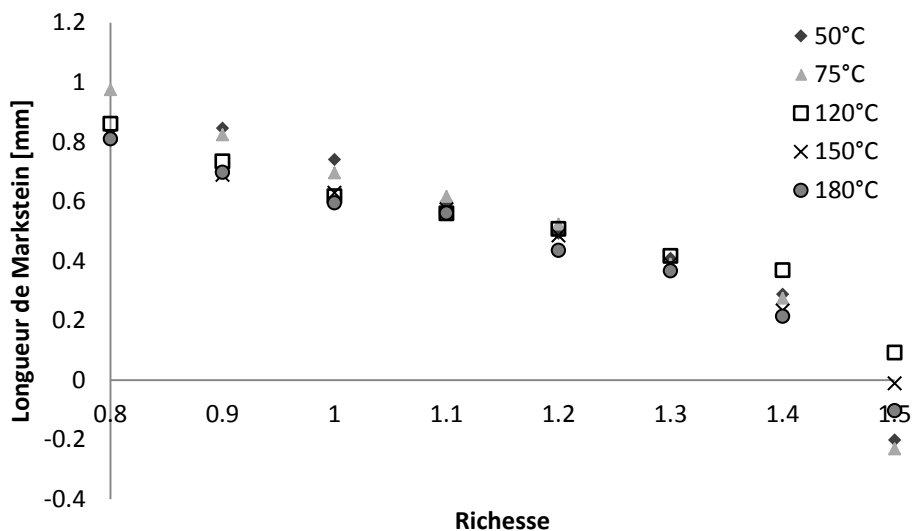


Figure III.27. Longueurs de Markstein en fonction de la richesse pour différentes températures de mélange α -pinène/benzène/air (mélange 20%-80%).

Si on regarde les résultats d'une façon plus globale, on observe que la présence de benzène dans un mélange d' α -pinène semble d'une part stabiliser la flamme et, d'autre part, décaler la courbe de la vitesse fondamentale de flamme en fonction de la richesse. Nous avons ainsi un maximum de vitesse fondamentale de flamme situé à 1,2 supérieur au maximum de l' α -pinène situé à 1,1. Cependant, pour des richesses pauvres, comme nous pourrions nous attendre à proximité d'un feu de forêt, la présence de benzène abaisse la vitesse fondamentale de flamme. L'ensemble de ces résultats pourra servir dans la modélisation de combustion de mélange α -pinène/benzène que l'on retrouve notamment dans les feux de forêt.

Ces résultats ont été acceptés pour une présentation orale au 25th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS 2015). Nous sommes en train de chercher un schéma cinétique de réaction de combustion adapté pour voir si un modèle numérique peut concorder avec nos résultats expérimentaux.

Nous avons donc vu que la présence de benzène a une influence notable sur les caractéristiques de combustion de l' α -pinène au niveau de sa vitesse de propagation et de la stabilité de la flamme mais de nombreuses questions se posent sur le réalisme de cette hypothèse thermochimique, notamment sur le fait que la concentration en COV puisse passer au dessus de la LII. Nous allons

donc regarder le potentiel d'accumulation dans cette dernière partie en se plaçant dans une configuration proche de certains cas d'AFF recensés dans la littérature et essayer d'extrapoler ses résultats à un cas réel.

IV - Étude de l'influence de la topographie sur l'accumulation gazeuse en forêt

IV.1. Introduction

Les pompiers, avant l'apparition d'une Accélération de Feu de Forêt (acronyme anglais : AFF), décrivent une vision trouble, des bruits qui s'assourdissent et une forte odeur de plantes aromatiques (Carbonell *et al.* 2005, Herblay 2010, Viegas & Simeoni 2011) caractéristiques de la présence d'un mélange de gaz dans l'air. Quant aux observations post-AFF, elles décrivent une végétation « caramélisée » (Fig. IV.1) et des brindilles à peine brûlées (Annexe I) qui laissent aussi penser à un mélange gazeux qui se serait enflammé ne laissant pas le temps au bois de se consumer. Comme nous l'avons constaté par les mesures des gaz présents dans les fumées pendant des feux dirigés et par les mesures des gaz présents dans l'évapotranspiration et la pyrolyse des plantes présentes dans la littérature, les Composés Organiques Volatils (COV) sont omniprésents lors de feux de forêt. Or ce sont ces derniers qui présentent la plus grande inflammabilité et le plus grand potentiel à s'accumuler auprès du sol et de la végétation (Robles *et al.* 2003, Courty *et al.* 2014b) dû à leur densité plus grande comparée à celle des gaz de pyrolyse (CO, CO₂, CH₄, H₂...). Le problème est de savoir si dans la situation particulière d'un feu près d'un thalweg (*i.e.* topographie de type canyon) lors d'un été sec, il est possible d'atteindre la LII du mélange gazeux. Cependant, la richesse et l'inflammabilité de nos poches de gaz dépendent de nombreux facteurs : espèces végétales, météorologie, rayonnement du feu, gradients de température, écoulements d'air, etc. devant une telle multitude de paramètres, il reste une grande incertitude quant à la concentration que l'on peut atteindre dans un thalweg, un canyon ou une cuvette.



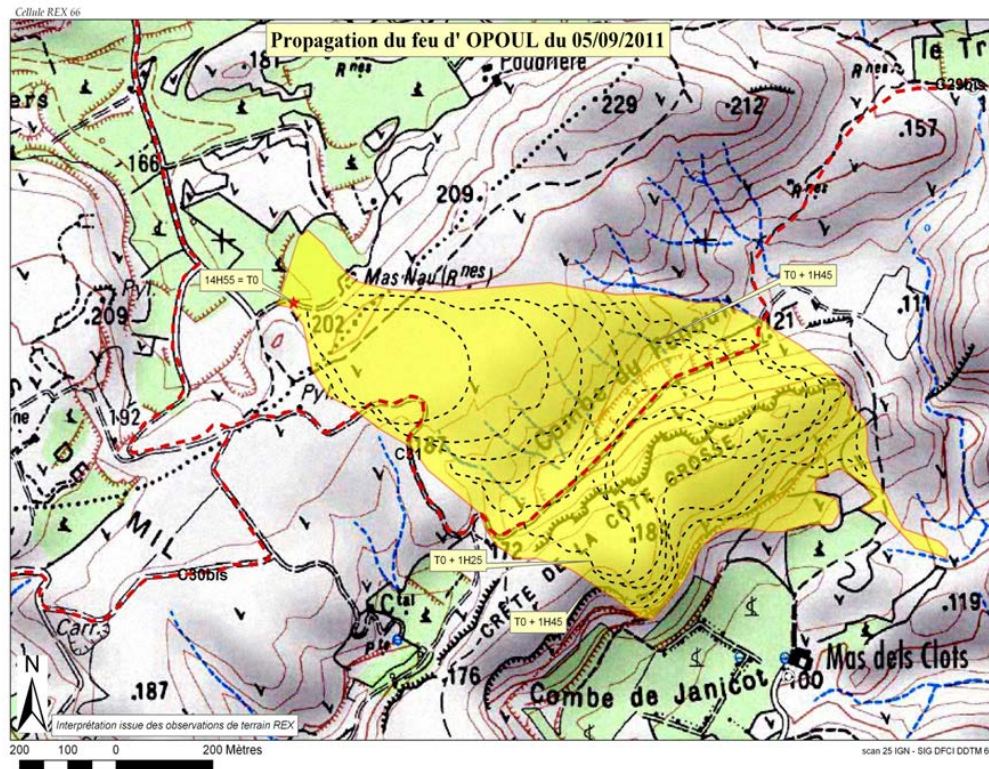
Fig. IV.1. Feuilles caramélisées après l'AFF de Palasca (Dold *et al.* 2009)

Les mesures données dans la littérature nous donnent une idée de la concentration potentielle lors d'un été ou d'un feu de forêt raisonnable, mais ne sont pas représentatives des conditions menant

à une AFF. Dans l'Introduction, nous avons ainsi vu que les mesures d'évapotranspiration l'été ne reflètent pas les émissions de COV par les plantes lors de l'approche d'un feu de forêt, même modéré. Les mesures de fumées de feux dirigés donnent, elles, un bon indice de la dispersion des gaz présents dans les fumées lors d'un feu même si, pour des raisons de sécurité, un feu dirigé reste un feu raisonnable et ne reflète donc pas vraiment les conditions d'un feu extrême. De plus, les mesures sont souvent faites sur des terrains plutôt plats, très peu accidentés, ne reflétant pas non plus les conditions de topographie d'un AFF, avant lequel le feu longe ou traverse des thalwegs ou des canyons.

L'idéal serait donc d'effectuer des mesures dans un terrain encaissé durant l'approche d'un feu de forêt puissant, *i.e.* avec des flammes atteignant 20 à 40 mètres. Envisager un feu dirigé d'une telle ampleur semble difficilement réalisable et dangereux car les expériences devraient être réalisées à grande échelle pendant un été très sec, et il est très difficile d'établir un périmètre de sécurité dans ces conditions. Envisager d'effectuer des mesures avant l'apparition d'un AFF semble aussi très difficile vu le caractère inattendu du phénomène et le fait qu'il y en ait un nombre limité chaque année. Quand bien même nous serions au bon endroit au bon moment, il n'est en aucun cas question d'y laisser la présence d'un homme, les mesures seraient extrêmement dangereuses à mener, voire suicidaires vu l'extrême rapidité et la quantité énorme d'énergie dégagée lors de ces phénomènes. Un des outils à disposition des scientifiques reste donc l'extrapolation : partir d'un cas plus simple et à partir des résultats imaginer un cas plus complexe. Cela permet de se débarrasser de nombreuses contraintes mais inclut en revanche des approximations qu'il faut correctement prendre en compte dans l'analyse des résultats.

Nous allons nous placer dans le cas particulier d'un AFF ayant eu lieu à Opoul en 2011 (Département 66, France) (cf. Fig. IV.2 et 3) – sans faire de victimes fort heureusement – pour essayer de modéliser les écoulements des fumées qui ont eu lieu juste avant l'embrasement soudain du thalweg. La tramontane soufflait alors au-dessus du feu et de la vallée en créant une sorte de plafond au-dessus de cette dernière, ce qui a sûrement eu pour effet de piéger les gaz présents. La description de l'AFF d'Opoul faite par les pompiers (Annexe I) nous donne déjà quelques indices sur les écoulements de fumées auxquels nous devons nous attendre avec notamment la présence de recirculations à l'intérieur du thalweg, représentées en rouge Fig. IV.3.



Pour mieux comprendre ce genre d'embrasement, nous souhaitons avoir une idée plus précise de la trajectoire des fumées et des COVb afin de quantifier l'accumulation de ces gaz lorsque le feu approche une vallée et la comparer aux LII. Les mesures sur le terrain étant difficiles, il nous reste la possibilité de modéliser le système numériquement ou par l'utilisation d'une maquette de forêt. Nous avons opté dans un premier temps pour un travail expérimental basé sur la modélisation de la forêt à échelle réduite (*i.e.* une maquette de forêt). Il sera ensuite possible de proposer un modèle numérique et de le valider par rapport aux résultats expérimentaux obtenus et nous permettre de complexifier l'étude numériquement en nous rapprochant de l'AFF d'Opoul.

IV.2. Choix du modèle expérimental

Pour les expérimentations, nous avons décidé d'utiliser une maquette en forme de « V » pour représenter le cas d'une simple vallée. Un schéma de la maquette que nous souhaitons reproduire est illustré sur la Fig. IV.4 ci-dessous. Les différents paramètres seront définis une fois le choix de la maquette effectué. Nous nous placerons dans le cas d'un écoulement perpendiculaire à l'axe du thalweg, ce qui était le cas à Opoul si nous nous référons à la Fig. IV.2. Nous effectuerons donc nos mesures sur les axes X et Z.

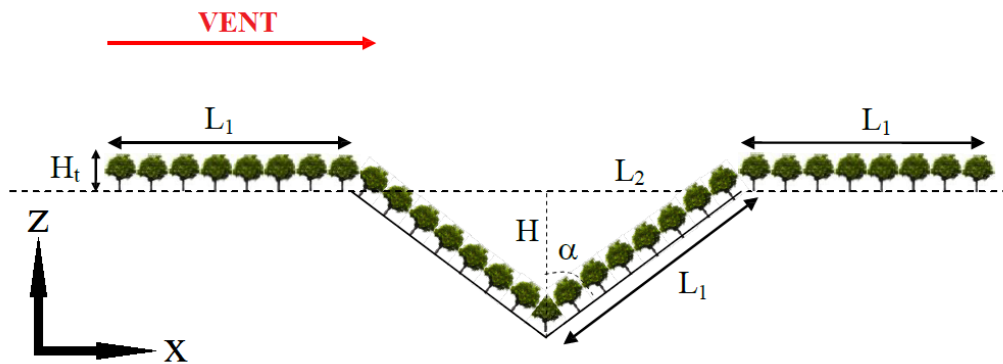


Fig. IV.4. Schéma de la maquette de forêt

Des expérimentations de dispersion de gaz ont déjà été réalisées sur des maquettes configurées en forme de canyon pour reproduire la trajectoire de la pollution urbaine dans des rues bordées d'immeubles (Pavageau *et al.* 1999, Olivari *et al.* 1999). Ces études montrent aussi la présence de recirculations causant une accumulation des polluants. Pour nous rapprocher au plus près de notre cas d'étude, nous placerons notre maquette au sein d'une soufflerie pour reproduire l'effet du

vent. Il nous reste alors à trouver un moyen de créer une porosité à la surface de la maquette pour modéliser la garrigue présente en amont du thalweg ainsi qu'à l'intérieur.

Plusieurs concepts de maquette de forêt ont déjà apporté leurs résultats dans des études aérodynamiques, des maquettes faites à partir : de modèles rigides et réalistes d'arbres (Meroney 1970, Desmond *et al.* 2014), de flexibles en nylon (Brunet *et al.* 1994), de goupillons (Liang *et al.* 2005), de blocs en mousse de caoutchouc (Rodrigo *et al.* 2007), de vrais sapins miniatures (Lee *et al.* 2012), etc. Il se trouve que des recherches sur le transport de COVb dans et au-dessus de la canopée ont déjà été menées par Aubrun *et al.* (2004 et 2005) avec l'utilisation de cylindres de grilles métalliques pour reproduire le comportement d'une forêt lorsqu'un flux d'air la traverse. Une loi de similitude a été créée et validée pour extrapoler les résultats obtenus à partir de la maquette à des forêts de tailles réelles. Ce système que nous décrirons en détail par la suite, est facilement reproductible et adaptable, il suffira par exemple de réduire le nombre de cylindres pour changer la porosité. Le design choisi est comparable à celui de Beger (1983) mais nous n'avons trouvé aucune publication disponible depuis cette dernière.

Ainsi les résultats de ce chapitre sont basés sur l'utilisation du modèle d'Aubrun *et al.* (2004 et 2005) qui a été recréé de manière à pouvoir le configurer en terrain plat comme en configuration de vallée. Cette maquette a ensuite été placée à l'intérieur d'une soufflerie afin de reproduire l'effet du vent qui souffle généralement dans le sens de propagation du feu comme c'était le cas de la tramontane dans le cas d'Opoul. Plusieurs séries de mesures de vitesse et de concentration ont alors été menées en configuration de vallée afin de mieux appréhender les écoulements de gaz provoqués par cette dernière. Cela nous permettra d'avoir une idée plus précise du potentiel d'accumulation dans une vallée. Pour évaluer l'influence de la pente, deux angles (α) de vallée ont été étudiés (Fig. IV.4).

Les expérimentations qui vont suivre sont des tests préliminaires, ils ne prennent pas en compte les vents ascendants présents lors des incendies ni la forte densité des COVb. Comme signalé en introduction, les résultats seront ensuite à analyser et à extrapoler en prenant en compte les différences de paramètres qui existent entre le cas réel et le modèle. Il sera possible par la suite de valider un modèle numérique pour rajouter des paramètres supplémentaires.

Nous allons dans la suite de ce chapitre décrire le dispositif utilisé dans une première partie, pour ensuite présenter les appareils de mesures ainsi que les résultats obtenus dont nous ferons l'analyse dans une dernière partie.

IV.3. Description du dispositif expérimental

Dans cette partie, nous décrirons la maquette de forêt qui servira à notre modélisation et la soufflerie dans laquelle nous avons placé cette dernière pour étudier les cas d'AFF similaires à celui d'Opoul.

IV.3.1. La soufflerie

La soufflerie dans laquelle nous avons fait nos mesures est la soufflerie Malavard du laboratoire PRISME. Cette dernière est utilisée pour l'étude de systèmes aérodynamiques présents dans les secteurs automobile, aéronautique mais aussi, dans notre cas, pour des études environnementales. C'est une grande soufflerie servant pour l'étude d'écoulement subsonique. Comme nous pouvons le voir sur la Fig. IV.5 ci-dessous, elle comporte deux veines : une veine principale, plus petite, pour des écoulements plus rapides en général liés aux domaines de l'aéronautique et de l'automobile, et une veine secondaire située sur le circuit de retour, plus large, qui pourra être utilisée pour des études environnementales.

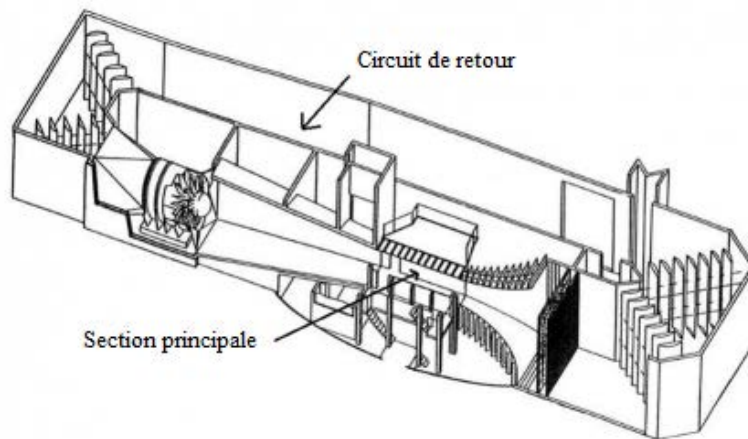


Fig IV.5. Soufflerie Malavard du laboratoire PRISME

Nous nous servons de la veine secondaire (5 m x 5 m x 16 m) qui permet le développement d'une couche limite atmosphérique (Fig. IV.6). Cette veine peut atteindre des vitesses allant jusqu'à 15m/s, ce qui sera suffisant pour notre cas d'étude. Un générateur de turbulence est placé

en entrée de veine pour reproduire un écoulement d'entrée correspondant aux recommandations du VDI-Guideline (2000) pour notre cas d'étude : un terrain modérément rugueux. Nous utiliserons cette veine pour placer notre maquette dans la zone de mesures indiquée sur la figure ci-dessus, suffisamment loin du générateur de turbulence pour avoir un écoulement stationnaire.

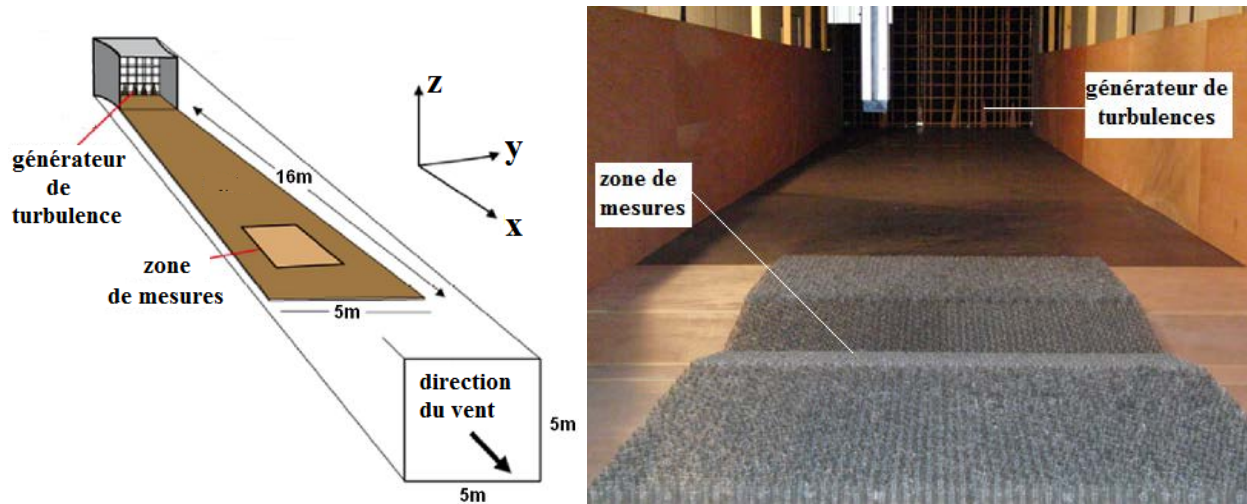


Fig. IV.6. Schéma et photographie de la zone de mesure dans la veine secondaire

IV.3.2. Modélisation de la forêt

La maquette de forêt a été réalisée au cours du printemps 2013 dans le cadre d'un projet transversal interne au laboratoire PRISME entre l'axe CE « Combustion et Explosion » et l'axe ESA « Écoulements et Systèmes Aérodynamiques ». Elle a été reproduite à une échelle 1/400^{ème} et se compose de six planches indépendantes modulables de longueur $L_1 = 50 \text{ cm}$ (Fig. IV.6), 12 mm d'épaisseur et 3 m de largeur. Deux angles α de la vallée ont été choisis à 50° et à 80° pour parcourir la gamme des différents angles pour lesquels un AFF pourrait se produire. Ce choix a été guidé par l'étude paramétrique de Viegas *et al.* (2005) visant à mettre au point un modèle mathématique qui puisse expliquer ces embrasements généralisés éclair. Sur les cas de 50 à 90° testés avec le modèle mathématique, seuls ceux de 50 à 80° ont ainsi été validés. Pour une meilleure compréhension de ce qui sera développé dans la suite de ce chapitre, la zone (3) est dite « sous le vent » et la zone (4) la zone « face au vent », nous appellerons les zones (1) et (2) les zones amont à la vallée et la zone suivante, la zone aval.

On peut réaliser une estimation de l'angle (α) formé par la vallée dans le cas d'Opoul (Fig. IV.2) avec environ 185 mètres d'altitude de part et d'autre de la vallée et 400 mètres de distance entre

ces deux points (à vol d'oiseau). En plaçant notre thalweg à 160 mètres d'altitude, nous pouvons estimer l'angle de notre cas d'étude à $\alpha \approx 83^\circ$ ($L_2 = 200$ et $H = 25$). Cependant, en réalité, les parties (3) et (4) de la vallée (Fig. IV.7) ne sont pas de longueurs égales, la zone sous le vent est plus longue (environ 250 mètres) et la zone face au vent est plus courte (environ 150 mètres), ce qui nous donne cette fois un α estimé à $80,4^\circ$.

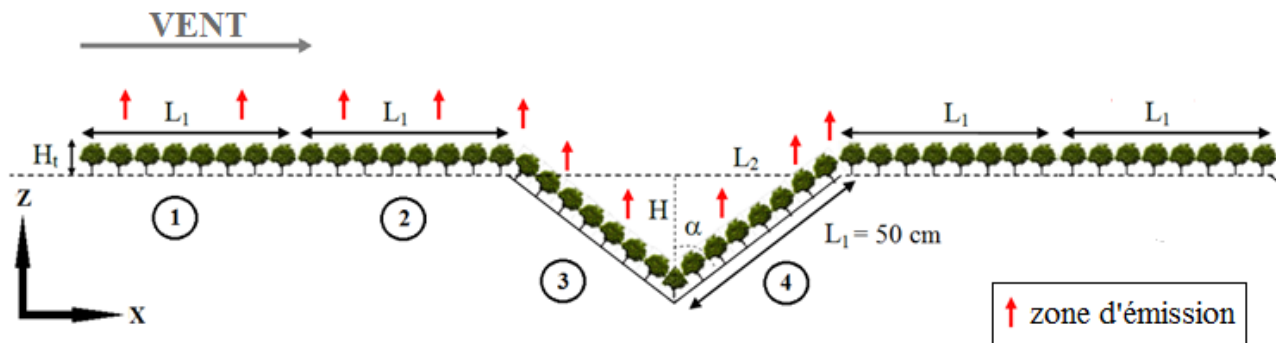


Fig. IV.7. Schéma de la maquette expérimentale

Pour reproduire la porosité de la forêt, qui va influencer sur le profil de vitesses et donc sur la couche limite atmosphérique, des grilles métalliques ont été enroulées sur elles-mêmes pour obtenir des cylindres ouverts (Fig. IV.8). Ces cylindres mesurent 5 cm de hauteur (H_f) et 3 cm de diamètre. Ils sont fixés avec de la glu et répartis sur une largeur d'1,5 m sur les 3 m de planche de façon homogène afin de conserver la direction du flux. Une deuxième épaisseur de grille a été rajoutée dans le tiers de la partie supérieure du cylindre pour reproduire la densité du houppier des arbres et des arbustes. Le houppier, aussi appelé couronne, représente la partie d'un arbre constituée de l'ensemble des branches situées au sommet du tronc.

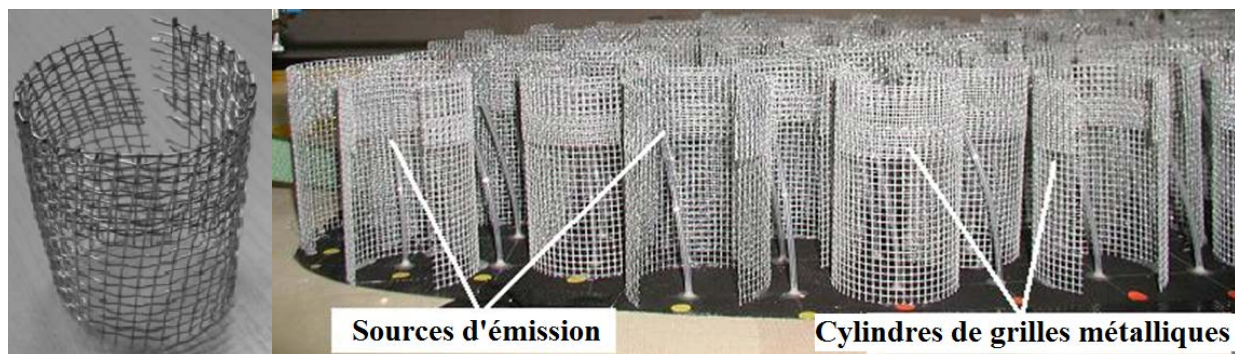


Fig. IV.8. Photographies des cylindres de grilles métalliques et des sources d'émission utilisées pour modéliser la forêt

Cette forêt ainsi modélisée possède le profil de densité de surface foliaire (LAD de l'anglais « Leaf Area Density ») représenté Fig. IV.9.

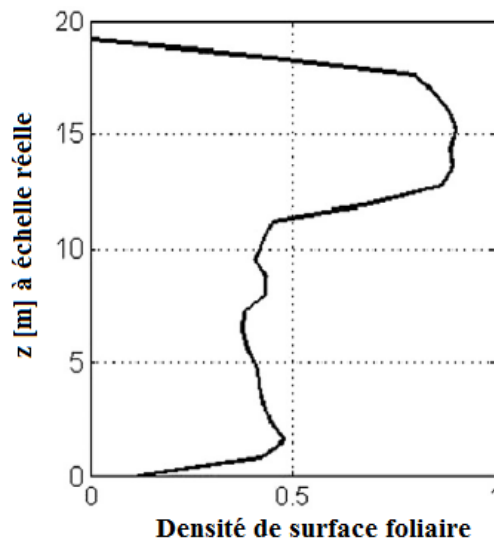


Fig. IV.9. Profil de densité de surface foliaire d'un cylindre métallique suivant l'axe z représenté à échelle d'une forêt réelle

Pour visualiser l'écoulement et pouvoir valider un modèle numérique par rapport à nos expérimentations, des séries de mesures de vitesse ont été menées et seront décrites par la suite. Cependant des mesures de vitesses ne sont pas suffisantes pour pouvoir quantifier le potentiel d'accumulation. Nous avons ainsi ajouté au modèle un dispositif d'émission de gaz réparti parmi les cylindres de grilles métalliques (Fig. IV.8). En mesurant les concentrations du gaz choisi en différents points, il est alors possible de trouver les zones propices à l'accumulation de gaz en se focalisant sur les mesures de concentration maximale.

IV.3.3. Dispositif d'émission

Pour réaliser une étude quantitative de l'accumulation de gaz au sein d'une vallée, nous avons raccordé un dispositif de distribution d'éthane aux cylindres de la maquette. L'éthane (C_2H_6) a été choisi comme traceur pour sa densité très proche de celle de l'air et son innocuité. Ce dernier a donc une densité bien plus faible que celle des COV étudiés dans ce mémoire. Nous pouvons aussi nous attendre à des concentrations maximales d'éthane bien plus faibles que si l'étude avait été faite avec un monoterpène ($C_{10}H_{16}$). Une étude avec un gaz similaire à nos COV serait

intéressante mais les gaz possédant 6 à 10 atomes de carbone ont généralement une LII très faible (inférieure à 1,5 %) et impliqueraient de nombreuses mesures de sécurité.

Les deux planches en aval de la vallée ayant un effet négligeable voire nul sur nos mesures de concentrations à l'intérieur de la vallée, elles ne seront pas alimentées en éthane pendant nos expérimentations. Les quatre autres planches que nous appellerons les « zones d'émission » (Fig. IV.6), sont, quant à elles, raccordées au dispositif d'émission que nous allons détailler par la suite. Notre étude comporte donc deux zones d'émission en amont de la vallée, (1) et (2), et deux zones d'émission à l'intérieur de la vallée (une zone sous le vent (3) et une zone face au vent (4)). Nous avons donc une zone d'émission totale de 2 m de long sur 0,5 m de large soit 1 m². Chacune des quatre zones d'émission a été percée afin que 100 tubes, de diamètre 1,6 mm et de longueur 1,8 m, puissent être introduits par dessous (Fig. IV.10). La sortie d'émission du tube a été positionnée à l'intérieur des cylindres à 80 % de leur hauteur (Fig. IV.8), ce qui correspond à la zone du houppier, principal émetteur de COVb. Les 100 tubes équipent de cette façon un cylindre sur deux. Des mesures de concentration ont été effectuées lors de tests préliminaires afin de vérifier que nous avions bien une émission surfacique homogène dans cette configuration.

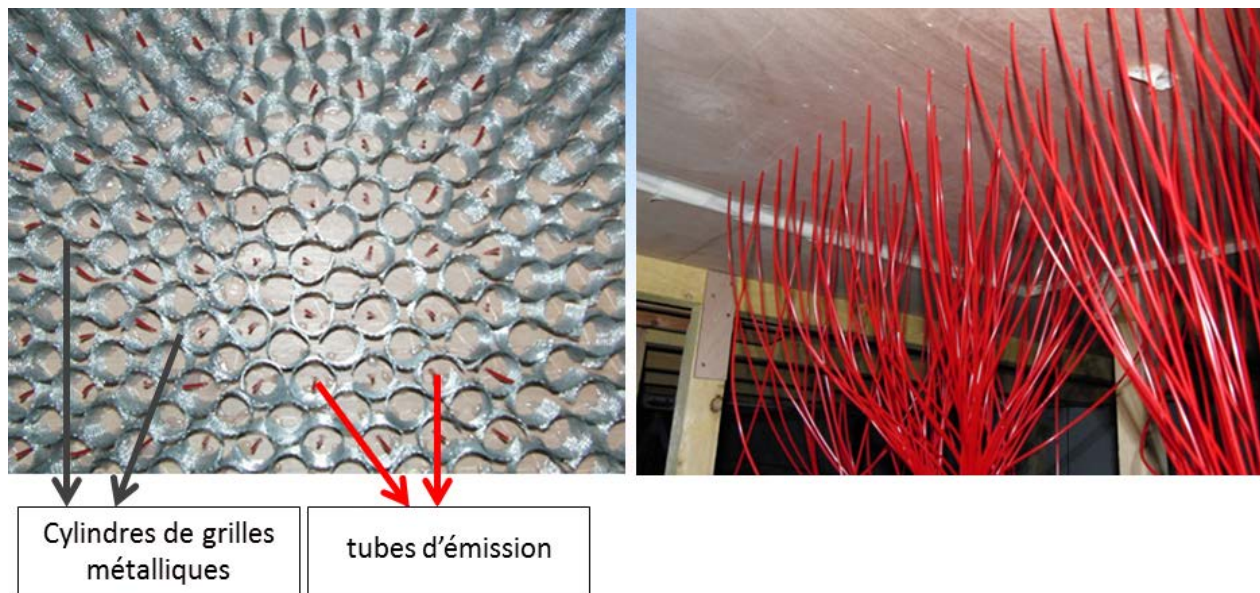


Fig. IV.10. Tubes d'émission vus du haut de la maquette à gauche et vus du dessous à droite

L'émission d'éthane est possible grâce à un dispositif composé d'une bouteille d'éthane munie d'un détendeur qui alimente un répartiteur pourvu de quatre vannes nous permettant de distribuer

les débits d'éthane indépendamment vers un, deux, trois ou quatre des distributeurs qui alimentent à leur tour 100 tubes (Fig. IV.11).



Fig. IV.11. À gauche, distributeur désassemblé. À droite, répartiteur d'éthane raccordé aux quatre distributeurs sous la maquette

Le répartiteur ainsi que les quatre distributeurs ont été montés de façon à créer de nombreuses pertes de charge. De cette façon, ces derniers jouent aussi le rôle de chambres de tranquillisation, permettant d'obtenir une répartition homogène des débits d'éthane dans les 400 tubes d'injection. Lors de tests préliminaires, des mesures de débits aux quatre sorties du répartiteur nous ont permis de vérifier que la répartition de l'éthane était comparable dans les quatre distributeurs. Les pertes de charge étant importantes dans les tubes (calculées à cinq fois celle des distributeurs), nous sommes, dès lors, censés obtenir une répartition équitable du débit dans chacun des 400 tubes. Les vérifications de débits ont été réalisées grâce à un débitmètre Brooks® qui a été étalonné précautionneusement avec un DryCal® ML-500 dans la gamme de mesures de nos expérimentations. L'erreur d'étalonnage est inférieure à 0,5 %. Ce débitmètre servira ensuite à contrôler le débit total sortant de la bouteille d'éthane durant les expérimentations. Une fois le débit choisi et l'alimentation en éthane raccordée à la maquette, les mesures de concentrations peuvent alors commencer. Un détecteur à ionisation de flammes (FID) a été utilisé pour ces mesures et sera décrit par la suite.

IV.4. Étude stationnaire des écoulements et de l'accumulation de gaz dans une vallée

À partir de la maquette décrite dans la partie précédente, plusieurs séries de mesures ont été réalisées en soufflerie pendant lesquelles nous avons expérimenté deux angles de vallée (α) : 50°

et 80° (Fig. IV.6). Une première série de mesures de vitesses a été réalisée grâce à un dispositif de vélocimétrie laser comprenant un vélocimètre laser à effet Doppler (LDV) combiné à un ensemencement de particules d'huile d'olive. Une seconde série de mesures de concentration est ensuite effectuée avec un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) à partir d'émissions d'éthane. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un bras mécanique suspendu sur lequel nous avons fixé nos appareils de mesures.

IV.4.1. Mesures de vitesses

Choix du dispositif de mesures

L'air étant incolore, il est difficile de visualiser les écoulements qui ont lieu lorsque la soufflerie est en fonctionnement. Dans les cas de fluides compressibles, plusieurs dispositifs peuvent permettre cette visualisation : la strioscopie, l'ombroscopie ou encore l'interférométrie. Cependant, ces dispositifs ne sont pas adaptés à notre cas qui met en présence de l'air dans des gammes de vitesses faibles. Une solution plus adaptée serait l'utilisation d'une sonde telles que les sondes de pression à l'exemple du tube de Pitot ou encore la sonde anémométrique à fil chaud mais ce sont des procédés dits intrusifs. Dans notre cas d'écoulement stationnaire au sein d'une vallée, nous avons préféré utiliser un procédé de mesures aérodynamiques non-intrusif, le vélocimètre laser à effet Doppler. Cette technique consiste à mesurer le décalage en fréquence de faisceaux laser éclairant des particules très fines entraînées par le fluide qui est l'air dans notre cas. Pour ce faire, un ensemencement de particules est pulvérisé dans notre écoulement, ce qui fera office de traceur. En mesurant la vitesse des particules dans le fluide, nous pouvons ainsi connaître la vitesse du fluide. Comme nous nous plaçons dans un cas stationnaire, nous mesurerons des vitesses moyennées sur le temps pour plus de précision. À partir des profils de champs de vitesses, nous pouvons alors visualiser l'écoulement et estimer qualitativement l'accumulation des gaz provenant de la végétation. Une autre manière de visualiser les écoulements revient à ajouter un traceur visuel comme de la fumée provenant d'un fumigène, cependant, l'utilisation de la LDV a l'avantage de pouvoir nous fournir des données quantitatives de vitesse et d'intensité turbulente qui pourront être réutilisées pour la validation d'un modèle numérique alors que l'arrêt sur image de la dispersion d'un traceur visuel nous permet uniquement de faire des observations qualitatives.

Nous appellerons respectivement U et V, les composantes de vitesse suivant les axes X et Z (cf. Fig. IV.4). L'appareil LDV que nous avons utilisé a été distribué par Dantec® (Fig. IV.12) et l'ensemencement a été créé à partir d'un diffuseur de microgouttes d'huile d'olive de l'ordre du micromètre.



Fig. IV.12. Dispositif LDV suspendu au bras mécanique de la soufflerie

Les mesures ont été prises sur une durée de 120 secondes pour avoir une convergence convenable de la moyenne et de l'écart-type de la vitesse. Lors de nos expérimentations, la fréquence d'acquisition LDV variait entre 200 Hz et 1 kHz en fonction du nombre de particules présentes dans l'ensemencement. Nous obtenons ainsi un indice de fiabilité globale de 95 % pour les résultats obtenus par LDV. Cette dernière nous donne respectivement des précisions de $\pm 0,2$ % et ± 1 % pour la convergence de la moyenne et de l'écart-type. À cela s'ajoutent une incertitude (erreur de biais) proche de 1,2 % pour la vitesse moyenne, de 2 % pour l'écart-type de la vitesse et 4,5 % pour l'échelle intégrale de la turbulence.

Tests préliminaires

- 2D

Nous avons premièrement vérifié que nous nous plaçons bien dans un cas en 2D indépendant de l'axe Y. Nous avons pour cela réalisé des profils de vitesses suivant l'axe Z en imposant un vent de 6 m/s, en fixant X et en prenant deux valeurs de Y : $Y = -250$ mm et $Y = 250$ mm (la définition des axes est présenté Fig. IV.5) sachant que $Y = 0$ a été placé au centre de notre zone

d'émission suivant sa largeur. Nous avons obtenu des résultats satisfaisants avec des coefficients de détermination avoisinant 99 % entre les deux profils de vitesses ainsi qu'entre les deux profils d'intensités turbulentes. Nous avons ainsi montré que notre écoulement est perpendiculaire à l'axe du thalweg comme schématisé Fig. IV.6. Nous pouvons donc nous affranchir de l'axe Y et travailler en 2D sur le plan (X;Z).

- Loi de similitude

Les tests suivants ont été réalisés pour vérifier que la loi de similitude (Aubrun *et al.* 2004 et 2005) est applicable dans nos conditions. Pour cela, il faut vérifier que nos tests sont indépendants du nombre de Reynolds (Éq. IV.1). Ce qui revient à vérifier que nos tests sont indépendants de la vitesse normalisée car, dans la formule du nombre de Reynolds seule la vitesse varie, la viscosité dynamique μ , la masse volumique de l'air ρ et la longueur caractéristique L ne varient pas.

$$Re = \frac{\rho \cdot U \cdot L}{\mu} \quad (\text{Éq. IV.1})$$

Nous avons donc réalisé des tests préliminaires supplémentaires pour comparer les profils de vitesse obtenus de deux vitesses de vent différentes pour un même point du plan (X;Y) : 3 m/s et 9 m/s. Là encore les résultats sont satisfaisants en obtenant des coefficients de détermination de plus de 99 % pour le profil de vitesse normalisée et de 97 % pour le profil d'intensité turbulente normalisée. Nous avons ainsi montré que notre nombre de Reynolds ne varie pas dans nos cas d'expérimentation. La loi de similitude est donc bien applicable aux résultats que l'on obtiendra pour des vents situés entre 3 et 9 m/s.

Grilles de mesures de vitesse

Pour les mesures de vitesse, nous avons imposé un vent de 6 m/s. La LDV acquérant des mesures ponctuelles, nous avons établi les grilles de mesures présentées Fig. IV.13 et 14 (page suivante) pour chacun des deux angles.

Nous avons ainsi acquis 224 points de mesures par LDV pour l'angle de 80° et 385 pour l'angle de 50°. Nous avons ensuite interpolé ces résultats avec un logiciel de traitement de données pour visualiser graphiquement nos mesures.

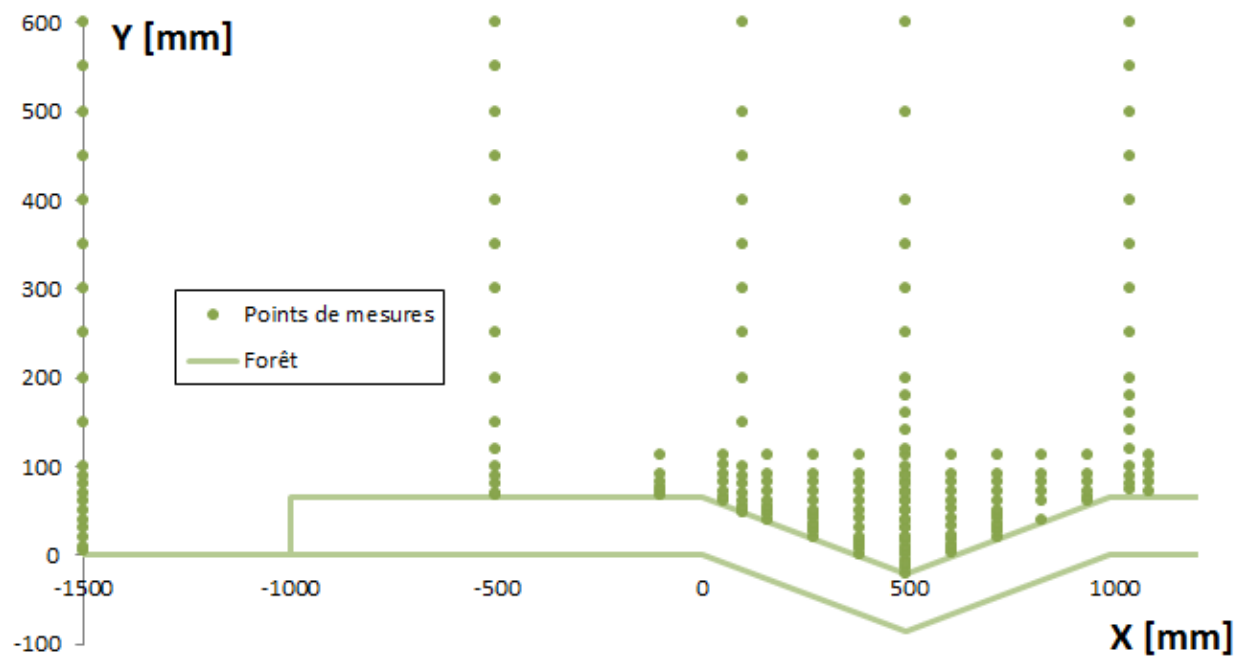


Fig. IV.13 Grille de mesures de vitesse pour $\alpha = 80^\circ$

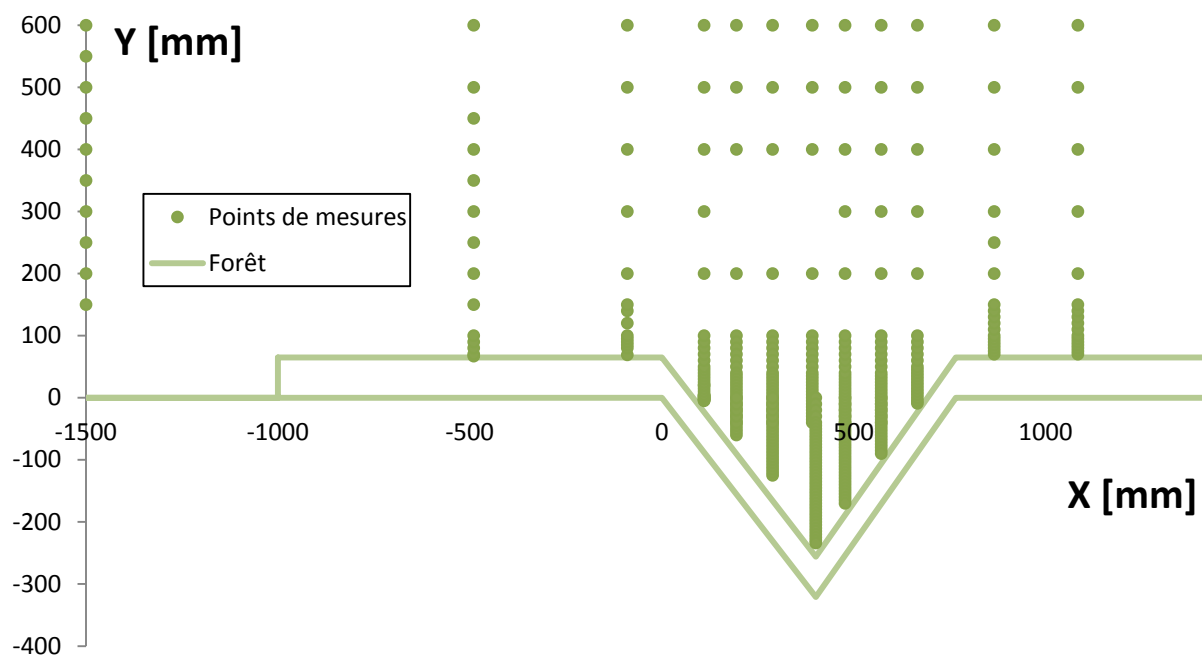


Fig. IV.14. Grille de mesures de vitesses pour $\alpha = 50^\circ$

Résultats

Nous nous intéresserons aux données de vitesses moyennes et d'intensités turbulentes toutes deux normalisées selon U_{ref} qui est la composante de vitesse U prise sur notre point de mesure le plus haut (600 mm). Avant de nous servir de cette vitesse comme référence, nous avons vérifié au préalable qu'elle atteignait au moins 90 % de la vitesse imposée. Les mesures étant ponctuelles, nous les avons interpolées à partir d'un logiciel après les avoir normalisées pour que l'analyse graphique soit plus facile.

Vitesse :

Pour analyser les recirculations et l'accumulation de gaz, ce sont surtout les mouvements d'air verticaux qui vont nous intéresser. Nous avons ainsi choisi de tracer la composante de vitesse V suivant l'axe Z . Nous avons alors obtenu les graphiques présentés ci-dessus (Fig. IV.15 et 16) pour chacun des deux angles d'étude.

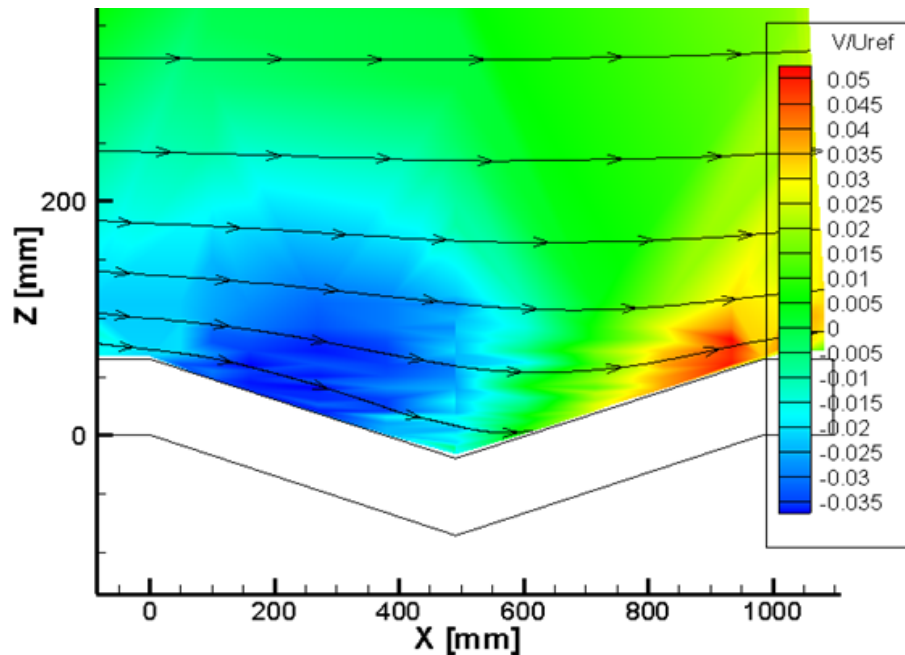


Fig. IV.15. Représentation graphique de la vitesse normalisée suivant l'axe Z (V/U_{ref}) ainsi que des lignes de courant pour l'angle $\alpha = 80^\circ$

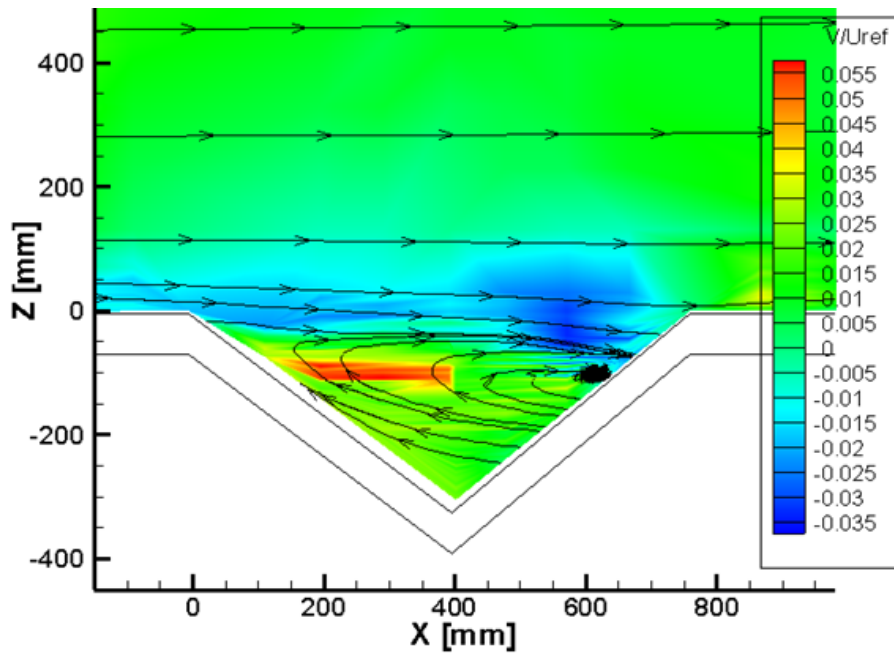


Fig. IV.16. Représentation graphique de la vitesse normalisée suivant l'axe Z (V/U_{ref}) ainsi que des lignes de courant pour l'angle $\alpha = 50^\circ$

Nous observons grâce aux lignes de courant, qu'entre 50° et 80° , l'angle va fortement influencer sur la présence d'une recirculation au centre de la vallée. En effet, pour l'angle le plus grand, nous n'observons aucune recirculation (Fig. IV.15) alors que pour l'autre angle (Fig. IV.16), les lignes de courant nous montrent clairement une recirculation de l'air à l'intérieur de la vallée. Celle-ci tourne dans le sens horaire et son centre est situé à mi-hauteur de la vallée très près de la canopée de la zone face au vent. Nous avons toutefois un potentiel d'accumulation dans le thalweg où le module de la vitesse prend des valeurs très faibles.

La visualisation graphique de la composante V de la vitesse normalisée nous indique que l'écoulement suit logiquement la topographie de la vallée pour l'angle à 80° . L'air descend d'abord en direction du thalweg entre $X = 0$ et $X = 500$ pour ensuite remonter le long de la zone face au vent. Pour l'angle à 50° , les constatations sont très différentes. L'air semble descendre avant tout du côté droit de la vallée et remonter ensuite au niveau de la zone sous le vent dans le sens contraire de l'écoulement. Nous observons par ailleurs que notre écoulement a l'air de stagner au niveau du thalweg avec des valeurs de V proches de zéro. Pour mieux se rendre compte des vitesses, les vecteurs de vitesse selon (X;Z) ont été tracés Fig. IV.17, la longueur des

vecteurs étant coefficientée par le module de la vitesse, cela nous permet de mieux visualiser notre écoulement et de nous conforter dans l'idée que l'air stagne au fond de la vallée.

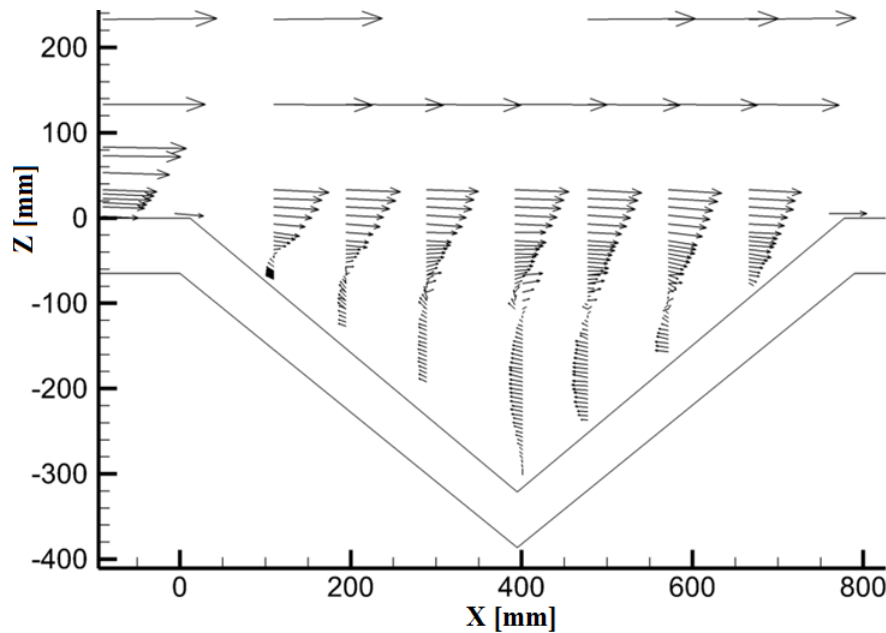


Fig. IV.17. Représentation graphique des vecteurs de la vitesse normalisée $((U;V)/U_{ref})$ pour l'angle $\alpha = 50^\circ$, la longueur des vecteurs est coefficientée par le module de la vitesse

- Intensité turbulente

La vitesse étant mesurée sur 120 secondes, il est possible d'estimer l'intensité turbulente. Nous avons choisi de tracer l'intensité turbulente I_u suivant la composante U , calculée à partir de la formule suivante :

$$I_u = \frac{rms(u)}{U_{ref}} \quad (\text{Éq. IV.2})$$

$rms(u)$ étant l'écart-type des vitesses mesurées (« root mean square » en anglais), soit la racine carrée de la moyenne des carrés des écarts entre les valeurs de la vitesse instantanée et la vitesse moyenne temporelle. $rms(u)$ est défini par la formule suivante :

$$rms(u) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (u_i - U)^2} \quad (\text{Éq. IV.3})$$

Avec u_i la valeur instantanée de la vitesse et U la moyenne temporelle de la vitesse sur 120 secondes. $(u_i - U)$ est aussi désigné par le terme u' .

Si nous nous intéressons à l'analyse des résultats de l'intensité turbulente I_u (Fig. IV.19 et 20), nous remarquons que la turbulence est située juste au-dessus de la canopée pour la partie plane de la forêt comme nous pouvions nous y attendre. Cette turbulence va augmenter fortement en passant au-dessus de la vallée causée par le décollement de la couche limite détaillé avec plus de précision sur la figure suivante.

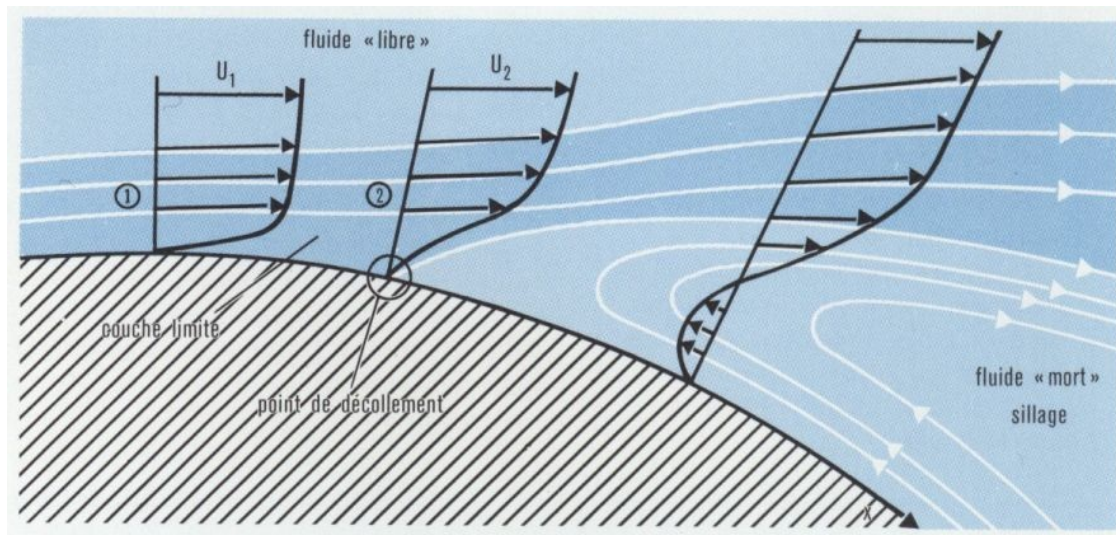


Fig. IV.18. Schéma du décollement d'une couche limite (grande-encyclopédie Larousse P3755)

Dans le cas à 80°, la turbulence est modérée avec un maximum de 1,4 % au niveau du thalweg dans lequel la composante U est minimale. Dans le cas à 50°, le décollement de la couche limite est bien net et va créer de nombreuses turbulences au sein de la vallée. Un écoulement turbulent avec une intensité turbulente maximale 50 fois plus importante (70 %). Nous avons cependant utilisé la même échelle pour visualiser les endroits présentant le plus de turbulence.

L'échelle réelle (Fig. IV.21) nous permet de visualiser les zones d'intensités turbulentes maximales qui se situent sous l'écoulement qui suit le décollement de la couche limite avec un maximum en zone proche de la canopée exposée au vent. Il y aura en effet dans ces zones un fort cisaillement, i.e. un fort gradient de vitesses.

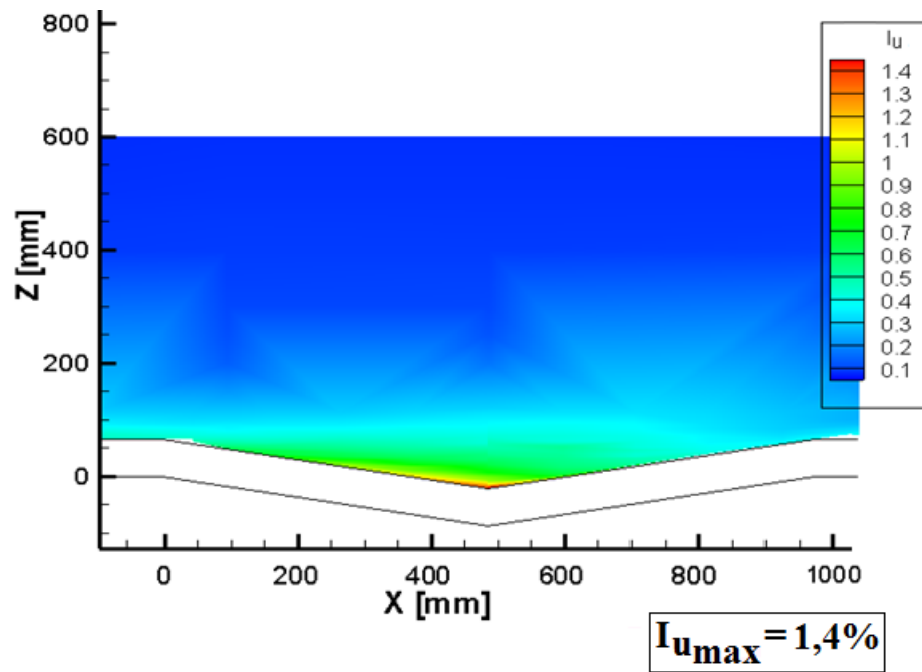


Fig. IV.19. Représentation graphique de l'intensité turbulente (I_u) pour l'angle $\alpha = 80^\circ$

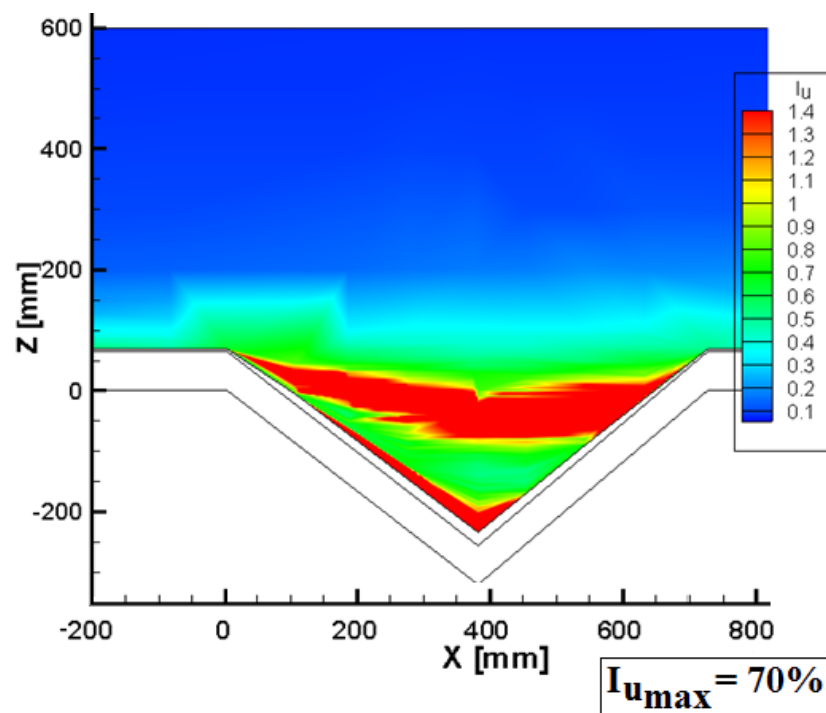


Fig. IV.20. Représentation graphique de l'intensité turbulente (I_u) pour l'angle $\alpha = 50^\circ$ (attention : l'échelle choisie est celle de l'angle $\alpha = 80^\circ$)

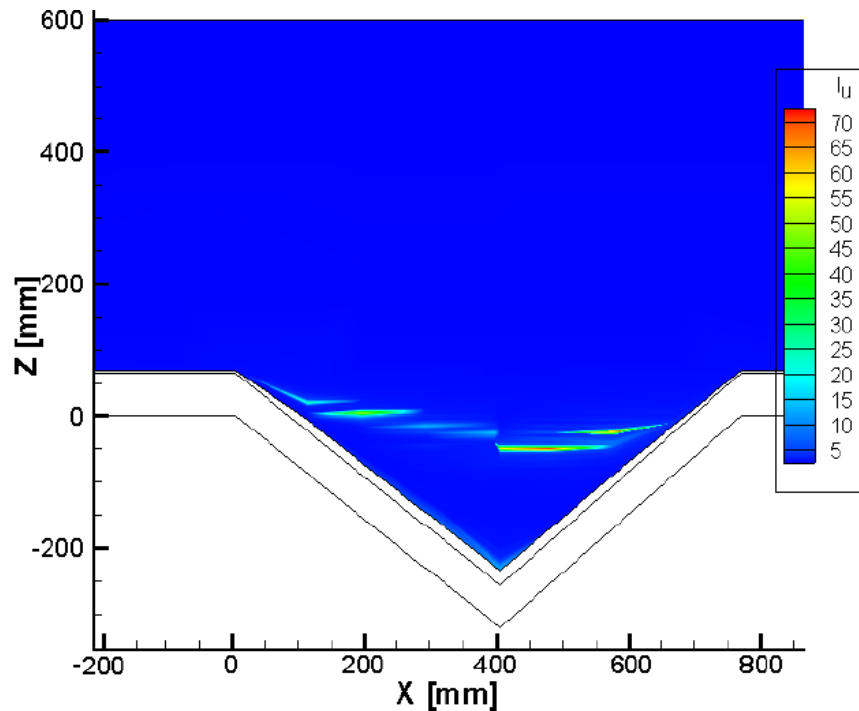


Fig. IV.21. Représentation graphique de l'intensité turbulente (I_u) pour l'angle $\alpha = 50^\circ$ (échelle réelle)

Les profils d'intensité turbulente et de vitesse moyenne normalisées nous permettent ainsi de visualiser notre écoulement notamment grâce aux lignes de courant. Ces résultats pourront être réutilisés par la suite pour la validation d'un modèle numérique qui nous permettra de jouer plus facilement sur la pente, la nature du gaz ou encore les gradients thermiques. La validation d'un modèle numérique permettrait ainsi de trouver l'angle critique à partir duquel nous n'aurions plus ces recirculations qui favorisent sûrement l'accumulation de gaz. Pour avoir une idée quantitative des concentrations de gaz au sein de la vallée et savoir ainsi si ces recirculations favorisent effectivement l'accumulation de gaz, nous allons maintenant réaliser des mesures de concentration en fonction des deux angles d'étude, mais aussi en jouant sur le nombre et la localisation des zones d'émission.

IV.4.2 Mesures de concentrations

Choix du dispositif de mesures

Pour pouvoir mesurer cette accumulation, nous avons mis en jeu un dispositif d'émission d'éthane qui jouera le rôle de traceur de l'air provenant de la végétation décrit dans la section

IV.3.3. Pour évaluer les concentrations d'éthane en différents points nous avons utilisé un Détecteur à Ionisation de Flamme distribué par Cambustion®, appelé fast FID (Fig. IV.22). Les différentes techniques de mesures de concentration ont déjà été présentées dans le Chapitre II de dégradation thermique des COV. Cet analyseur de gaz prélève l'air environnant en continu au moyen d'une sonde. L'air environnant passe alors dans une chambre de combustion pour être analysé. L'appareil donnant une réponse linéaire proportionnelle à la concentration de gaz et au débit de prélèvement. Nous avons étalonné notre détecteur avant chaque mesure pour pouvoir les quantifier. Pour ce faire, nous avons utilisé une bouteille d'éthane étalon livrée avec un certificat d'analyse dont la concentration nous était donnée. On effectue par ailleurs une mesure de l'air dans la soufflerie sans émission d'éthane pour refaire une mise à zéro du fast FID avant chaque essai. Dans la configuration de notre étude, la réponse en fréquence donnée par le constructeur est de 50 Hz. Un filtre analogue Butterworth anti-repliement (anti-aliasing) a été réglé à 100 Hz (filtre passe-bas) et la fréquence d'acquisition a été fixée à 300 Hz. Vu qu'il existe un délai entre le moment où l'échantillon d'air est prélevé et le moment où il est analysé, une correction de temps a été imposée. Le décalage de temps a été calculé dans nos conditions d'expérimentation à partir d'un logiciel fourni par le constructeur. La concentration a été mesurée en parties par million (ppm) (fraction molaire) et a été normalisée en se basant sur les travaux d'Aubrun *et al.* (2005) avec l'équation suivante :

$$C^* = \frac{C[m^3/m_{mix}^3] \times U_{ref}[m/s]}{Q_{source}[m^3/s/m^2]} \quad (\text{Éq. IV.4})$$

avec U_{ref} la vitesse de référence prise à 600 mm de hauteur, Q_{source} le débit surfacique total d'éthane et C^* la concentration adimensionnée. Nous pourrions ainsi extrapoler les résultats à des forêts d'échelle réelle avec l'équation suivante, en tenant compte des différents paramètres influant sur la concentration :

$$C_{full\ scale} = f(x, z, C^*, U_{ref}, Q_{source}, \alpha, H_t) \quad (\text{Éq. IV.5})$$

La soufflerie est réglée à 6 m/s comme pour les mesures de LDV. Pour fixer un débit d'éthane Q_{source} , nous sommes partis d'une vitesse de débit en sortie de tube relativement faible pour ne pas influencer sur l'écoulement : 0,041 m/s. En considérant que nous n'avons aucune fuite, cela donne un débit total de 4,1 L/min pour une émission sur les 4 zones (pour rappel : 400 tubes

répartis sur 1 m²), ou encore d'environ 1 L/min pour chaque zone. Le débitmètre ayant été calibré pour l'air, pour connaître le débit exact pour l'éthane, il faut suivre l'équation suivante :

$$\text{Débit de gaz utilisé} = \text{Lecture de la mesure} \times \frac{\text{coefficient du gaz utilisé}}{\text{coefficient du gaz de calibration}} \quad (\text{Éq. IV.6})$$

Les coefficients sont donnés par la notice du constructeur, il est de 0,998 pour l'air et 0,49 pour l'éthane. Pour toutes les zones d'émission, nous aurons donc un débit de 2 L_n/min (litres normalisés par minute).

Comme nous l'avons vu dans la description du dispositif d'émission, des tests préliminaires ont été réalisés pour nous assurer de bien être en présence d'une émission surfacique homogène et de rentrer dans la gamme de mesures du fast FID.

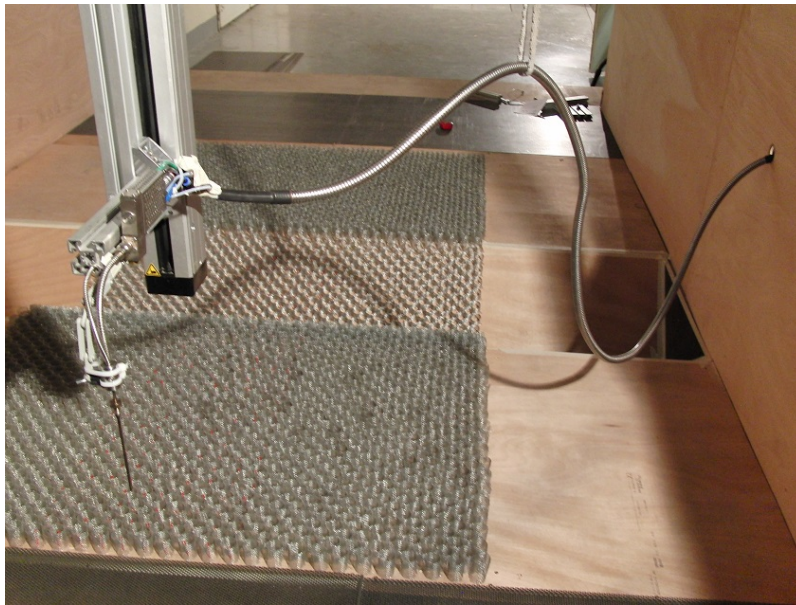


Fig. IV.22. Dispositif FID suspendu au bras mécanique de la soufflerie

Grilles de mesures de concentration

Comme pour la LDV, le fast FID acquiert des mesures ponctuelles. Nous avons établi les grilles de mesures présentées Fig. IV.23 et 24 pour chacun des deux angles.

Nous avons ainsi acquis 65 points de mesures de concentration pour l'angle de 80° et 49 pour l'angle de 50°. Nous avons ensuite interpolé ces résultats avec un logiciel de traitement de données pour visualiser graphiquement nos mesures. Le bras mécanique de la soufflerie venant

buter contre la maquette dans la configuration la plus étroite (50°) (Fig. IV.22), nous n'avons pas pu faire de prélèvements dans le thalweg pour l'angle de 50° (Fig. IV.24).

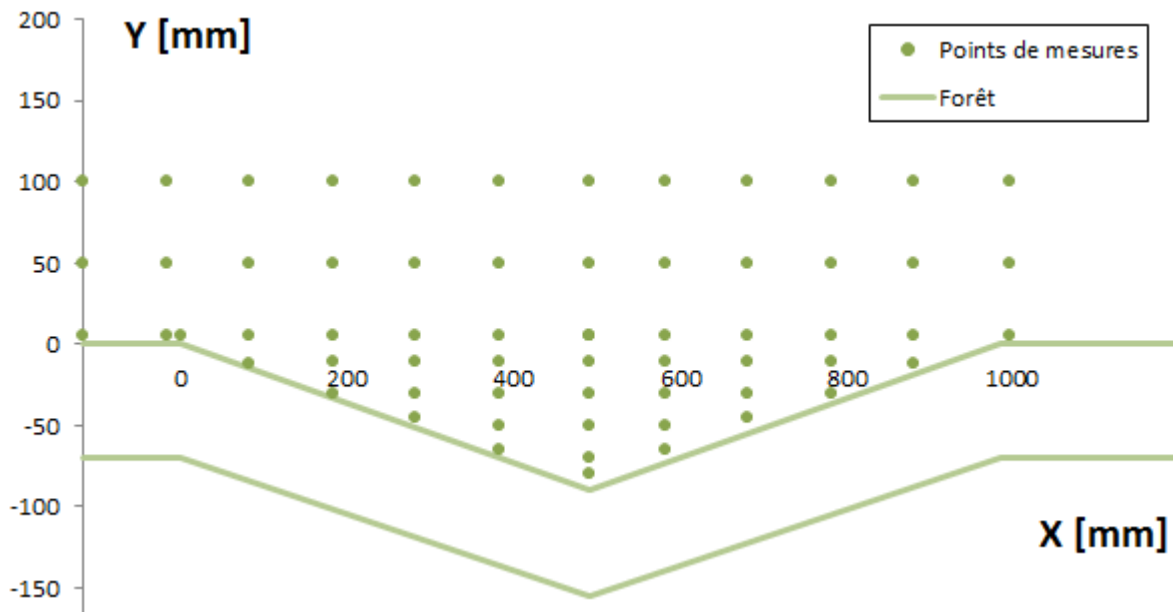


Fig. IV.23. Grille de mesures de concentrations pour $\alpha = 80^\circ$

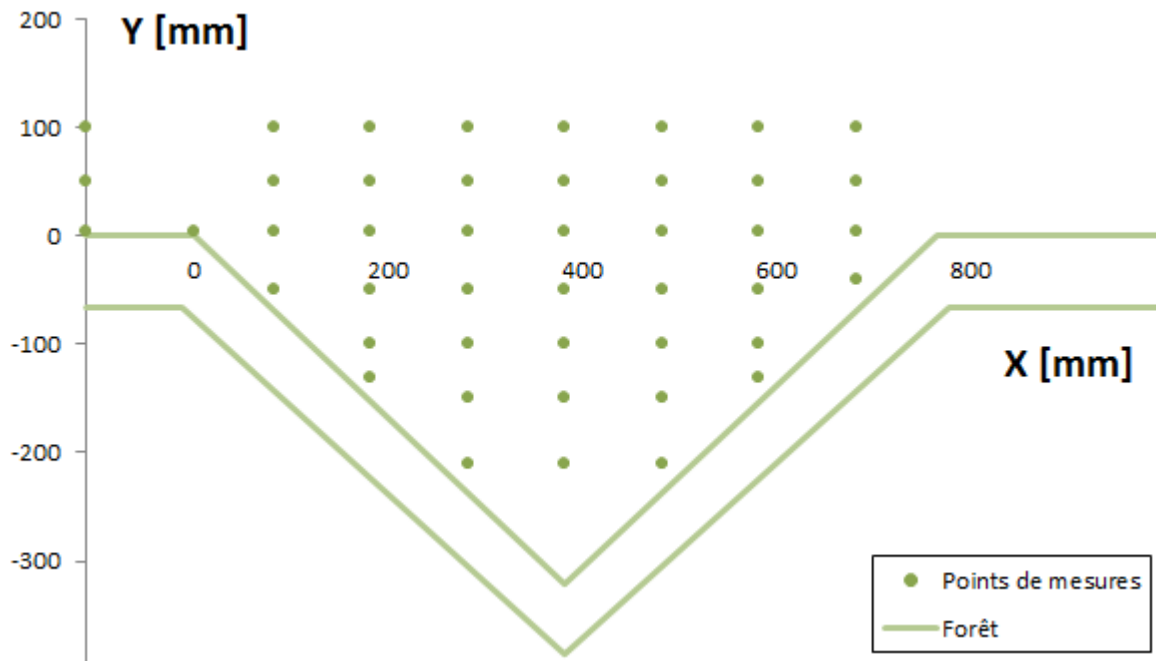


Fig. IV.24. Grille de mesures de concentrations pour $\alpha = 50^\circ$

Résultats

Pour l'étude de la concentration, et donc de l'accumulation de gaz, nous avons pensé intéressant d'expérimenter l'influence de l'angle de la vallée ainsi que la localisation des zones d'émission. Nous allons présenter dans cette partie les graphiques obtenus pour chacun des cas d'expérimentation.

- Influence de l'angle α pour une émission des 4 zones (400 tubes, 2 L_n /min)

Comme nous pouvons le voir sur les figures suivantes, l'angle a bien une influence sur l'accumulation des gaz provenant de la végétation. En effet, la concentration maximale mesurée pour un même débit et une même vitesse de vent de la soufflerie atteint 950 ppm pour l'angle à 80° et presque le double pour l'angle à 50° : 1790 ppm (Fig. IV.25 et 26). En terrain plat, nous mesurons entre 500 et 550 ppm d'éthane en se plaçant au-dessus de la canopée.

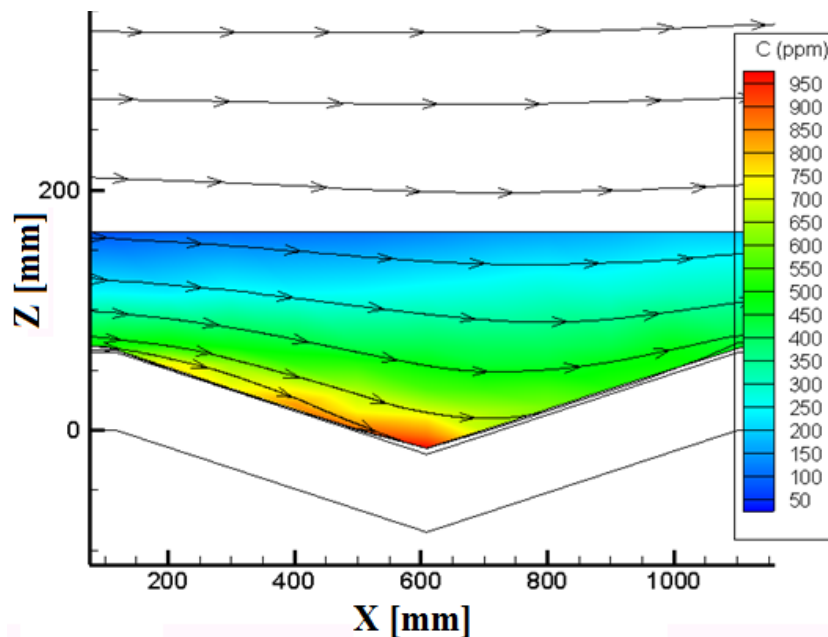


Fig. IV.25. Représentation graphique de la concentration (C) ainsi que des lignes de courant pour l'angle $\alpha = 80^\circ$ ($C_{max} = 980$ ppm)

Pour l'angle à 80° (Fig. IV.25), nous observons une accumulation dans le thalweg comme les mesures de vitesse et de turbulence pouvaient le laisser présager. Pour l'angle à 50° (Fig. IV.26), la zone de concentration maximale d'éthane ne se situe pas au centre de la zone de recirculation mais le long de la canopée de la zone sous le vent. Malgré le fait que nous n'ayons pas pu réaliser

de mesures de concentration dans le thalweg pour cette configuration, la largeur de la zone maximale de concentration représentée en rouge nous laisse penser que cette dernière continue au moins jusqu'au fond du thalweg. La concentration mesurée la plus proche du thalweg est cependant un peu plus faible (1706 ppm) mais nous pouvons nous attendre à avoir une concentration similaire dans le thalweg.

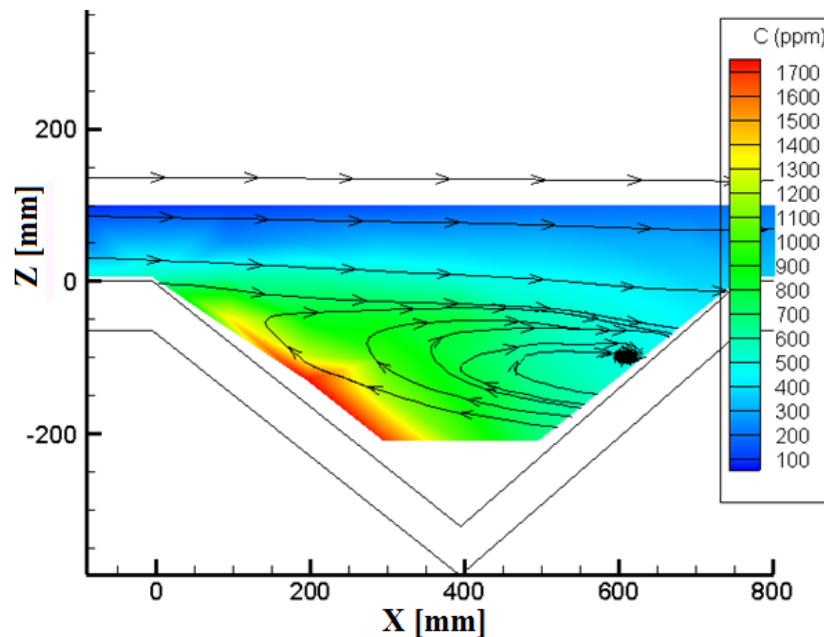


Fig. IV.26. Représentation graphique de la concentration (C) ainsi que des lignes de courant pour l'angle $\alpha = 50^\circ$ ($C_{max} = 1790$ ppm)

Nous avons ainsi observé l'influence de l'angle α sur l'accumulation de gaz mais étant donné que les quatre zones émettent durant ces expérimentations, nous pouvons nous demander si les gaz qui se sont accumulés dans la vallée proviennent globalement des quatre zones d'émission ou si certaines zones sont plus influentes.

- Influence de la localisation des émissions, empreinte des zones d'émission.

Pour cette partie de l'étude, il semble plus intéressant de nous focaliser tout d'abord sur la vallée la plus étroite dans laquelle l'accumulation est plus importante. Pour étudier l'influence des différentes zones d'émission, nous avons sélectionné une ou plusieurs zones en ouvrant et en fermant les vannes correspondantes du répartiteur (Fig. IV.10) tout en adaptant le débit total d'émission. Pour pouvoir utiliser, par la suite, la loi de similitude afin de pouvoir extrapoler nos

résultats à une forêt à taille réelle, nous avons décidé, pour cette étude, d'adimensionner la concentration selon l'équation Éq. IV.3. Pour ce faire, nous avons pris la vitesse $U_{ref} = 5,5$ m/s et le débit $Q_{source} = 3,27 \cdot 10^{-5}$ m³/s/m² (2 L_n/min pour 1 m² de cylindres ou 0,5 L_n/min pour 0,25 m² de cylindres selon les cas). La concentration non adimensionnée (C) étant mesurée en partie par million molaire, nous l'avons convertie en $m_{\text{éthane}}^3/m_{\text{total}}^3$ pour pouvoir utiliser la loi de similitude :

$$C_{\text{volumique}} = C_{\text{massique}} \times \frac{\rho_{\text{totale}}}{\rho_{\text{éthane}}} = \frac{C_{\text{ppm molaire}}}{1000000} \times \frac{M_{\text{éthane}}}{M_{\text{totale}}} \times \frac{\rho_{\text{totale}}}{\rho_{\text{éthane}}} \quad (\text{Éq. IV.7})$$

Avec :

$M_{\text{totale}} \approx M_{\text{air}}$, $\rho_{\text{totale}} \approx \rho_{\text{air}}$ et M la masse molaire et ρ la masse volumique de l'air et de l'éthane en prenant :

	air	éthane
Masse molaire (M) (g/mol)	28,97	30,07
Masse volumique (ρ) (g/m ³ à 15 °C)	1 225	1 280

Tab. IV.1. Caractéristiques physiques de l'air et de l'éthane

Après avoir adimensionné la concentration du premier cas d'étude durant lequel toutes les zones d'émission étaient actives (Fig. IV.27), nous avons pris deux autres cas d'étude : un cas durant lequel seule la zone sous le vent émet avec un débit total divisé par quatre (100 tubes et 0,5 L_n/min) et un cas durant lequel seule la zone face au vent émet avec un même débit de 0,5 L_n/min pour 100 tubes. Suite à ces deux autres expérimentations et à l'adimensionnement des résultats, nous obtenons les deux graphiques présentés Fig. IV.28 et IV.29.

Nous pouvons remarquer qu'en additionnant les valeurs de concentration des deux graphiques, nous obtenons sensiblement les mêmes résultats que lorsque toutes les zones émettent. Ainsi, dans notre cas, la partie amont à la vallée a une influence négligeable sur l'accumulation de gaz dans la vallée. Les émissions d'éthane se dissipent donc très vite dans la zone plate de la forêt.

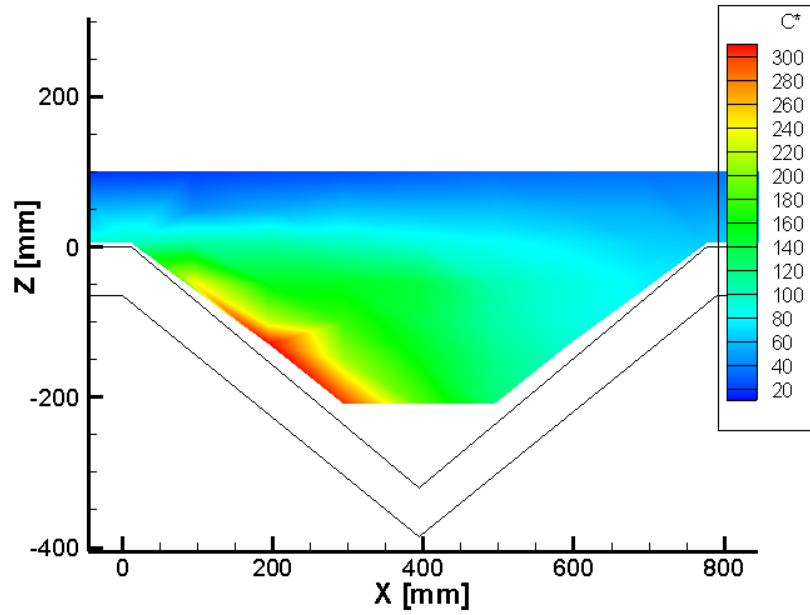


Fig. IV.27. Représentation graphique de la concentration adimensionnée (C^*) pour l'angle $\alpha = 50^\circ$ et une émission des quatre zones ($C_{max}^* = 298$)

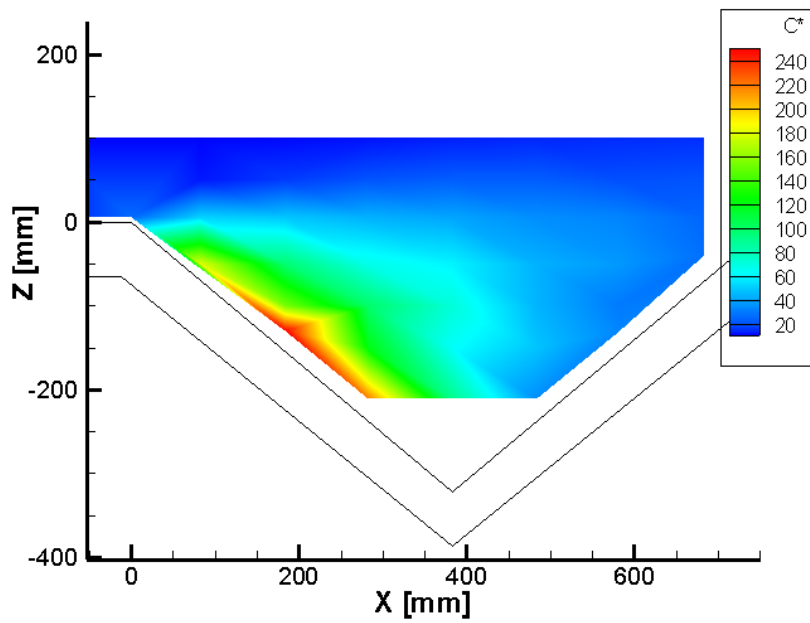


Fig. IV.28. Représentation graphique de la concentration adimensionnée (C^*) pour l'angle $\alpha = 50^\circ$ et l'émission de la zone sous le vent ($C_{max}^* = 233$)

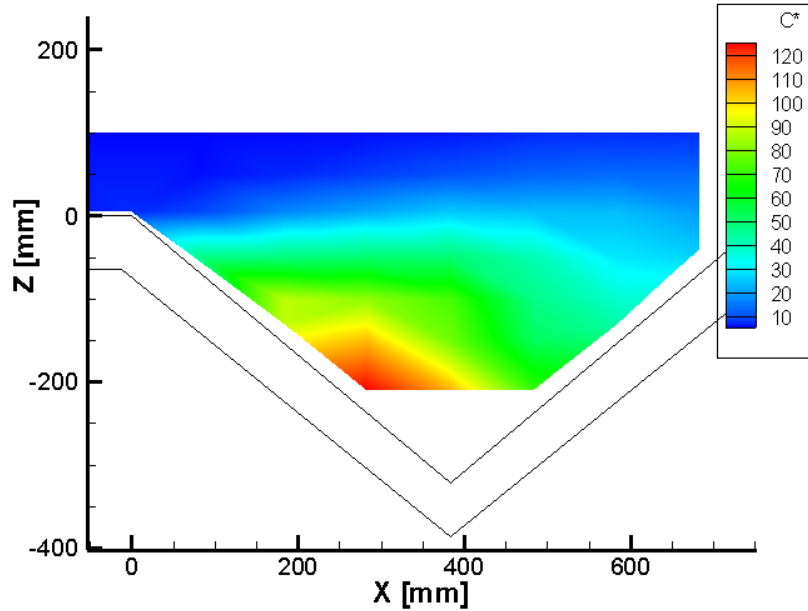


Fig. IV.29. Représentation graphique de la concentration adimensionnée (C^*) pour l'angle $\alpha = 50^\circ$ et l'émission de la zone face au vent ($C_{max}^* = 119$)

Nous avons validé ces observations par un troisième test durant lequel seule la partie amont à la vallée émettait. Nous remarquons aussi que lorsque seule la zone sous le vent émet, nous obtenons un profil de concentration similaire à celui où les quatre zones émettent. Cependant, à l'inverse de notre premier cas d'étude, la zone maximale de concentration représentée en rouge semble s'estomper en direction du thalweg. Cette observation concorde avec les mesures de vitesse que l'on a représentées par des lignes de courant remontant la pente dans le sens opposé à celui du vent (Fig. IV.26). Nous obtenons un C_{max}^* de 233 lorsque seule la zone sous le vent, ce qui correspond à 78 % de la concentration maximale mesurée pour notre premier cas d'étude ($C_{max}^* = 298$). Les mesures situées juste au-dessous, dans la partie gauche du thalweg, diminuent à 285 pour notre premier cas d'étude et à 204 lorsque seule la zone sous le vent émet. Quant à la zone face au vent, les concentrations mesurées lorsqu'elle émet seule sont globalement plus faibles, avec une concentration maximale ne représentant que la moitié de celle de la zone sous le vent. Cependant, elle semble avoir une influence non négligeable sur l'accumulation des gaz dans le thalweg. En effet, sur la partie gauche du thalweg, nous mesurons un C_{max}^* à 119 qui représente environ 68 % de la concentration mesurée au-dessus du thalweg lorsque toutes les zones émettent (175). Cependant, C^* vaut seulement 83 dans la zone maximale de concentration

du premier cas d'étude, ce qui ne représente ainsi plus que 28 % des gaz accumulés par les quatre zones à cet endroit. Les mesures ont montré que la zone amont n'influence pas l'accumulation donc les zones sous le vent et face au vent sont censées représenter 100 % de la concentration maximale. En additionnant les deux mesures nous obtenons 106 % de la concentration maximale, mesurer les différents cas d'études implique donc une légère erreur.

On en conclut qu'avec l'éthane, la zone plate située en amont de la vallée n'a pas d'influence sur l'accumulation de gaz au contraire des zones sous le vent et face au vent qui sont les plus influentes. Une concentration maximale adimensionnée C_{max}^* a été mesurée à 298 au-dessus de la canopée présente dans la vallée lorsque toutes les zones émettent (Fig. IV.27). Malgré l'impossibilité technique à effectuer des mesures dans le thalweg, la concentration maximale semble se prolonger jusqu'à cette zone. Nous remarquons ensuite que les émissions provenant de la zone sous le vent engendrent des concentrations globalement supérieures à celles de la zone face au vent, cependant les zones maximales de concentration ne sont pas localisées au même endroit. En effet, elle est située presque au milieu de la zone sous le vent lorsque les émissions proviennent de cette zone alors qu'elle est située au niveau du thalweg lorsque les gaz proviennent de la zone face au vent. La zone la plus dangereuse si un gaz inflammable de même masse moléculaire existait, serait donc la canopée située au milieu de la zone sous le vent avec une influence d'environ 73,5 % de la zone sous le vent et d'environ 26,5 % pour la zone face au vent. Les mesures de concentration et la visualisation graphique suggèrent un C^* avoisinant 280 lorsque toutes les zones émettent (Fig. IV.26), un C^* avoisinant 150 lorsque la zone sous le vent émet (Fig. IV.28) et un C^* avoisinant 130 dans le dernier cas (Fig. IV.29). Nous observons donc une influence sur l'accumulation de gaz dans le thalweg de 53,6 % pour la zone 3 et 46,4 % pour la zone 4.

Pour l'étude de l'angle le plus grand, étant donné que nous n'y avons pas observé de recirculation, nous pouvons supposer sans prendre trop de risques que ce sont les zones amont et sous le vent qui vont permettre l'accumulation dans le thalweg. En adimensionnant le cas pendant lequel toutes les zones émettent, nous obtenons un C_{max}^* à 160 dans le thalweg. Avec l'émission de la zone amont à la vallée nous observons un C^* à 35 dans le thalweg et un C^* à 100 avec l'émission de la zone sous le vent. On remarque donc effectivement une influence de la zone

amont et sous le vent sachant que la zone sous le vent contribue à 62 % de la concentration retrouvée dans le thalweg lorsque toutes les zones émettent.

IV.5. Conclusions et extrapolation à une forêt de taille réelle

IV.5.1. Conclusions des expérimentations

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces différentes expérimentations modélisant de manière simplifiée la situation de l’AFF d’Opoul. En nous portant sur des gaz légers de densité proche de l’éthane, pour lesquels la similitude avec ces expériences peut être faite, nous pouvons en conclure qu’ils peuvent s’accumuler dans le thalweg d’une vallée large ($\alpha = 80^\circ$) en quantité raisonnable, environ deux fois la concentration mesurée au-dessus d’une partie amont à la vallée. Dans ce cas, l’accumulation provient des zones (1), (2) et (3) vu que nous n’observons pas de recirculation. En prenant le cas de la vallée étroite ($\alpha = 50^\circ$), nous sommes en présence de recirculations et d’une plus grande accumulation de gaz avec une concentration maximale équivalente à quatre fois la concentration mesurée au-dessus de la partie amont à la vallée. Ce maximum se situe cette fois non plus dans le thalweg sinon au centre de la zone sous le vent, cependant, la zone de forte concentration s’étend sur une bonne partie de la canopée de cette même zone et sûrement jusque dans le thalweg où les mesures n’ont pas été possibles techniquement. En cherchant l’empreinte de chaque zone d’émission dans et hors de la vallée, nous nous sommes rendus compte que l’accumulation située au-dessus de la zone sous le vent, était principalement due aux émissions de cette même zone. Cependant, si nous nous plaçons au niveau du thalweg les émissions de la zone face au vent semblent participer à contribution égale avec la zone sous le vent. Il convient de noter que l’accumulation d’éthane est uniquement due aux écoulements d’air. Pour des gaz plus légers, il faudra prendre en compte les forces de flottabilité et pour des gaz plus lourds, il faudra prendre en compte la stratification des composés par rapport au sol. Ces résultats sous-estiment ainsi la concentration à laquelle nous pouvons nous attendre dans une vallée car, au contraire de l’éthane, les COVb, une fois « piégés » dans le thalweg, n’ont pas de raison d’en ressortir étant donnée leur densité et le vent faible présent à l’intérieur de la vallée. Nous ne serions alors plus dans un cas stationnaire mais instationnaire pendant lequel la concentration à l’intérieur d’un thalweg augmente avec le temps tant que les végétaux émettent. Il est d’ailleurs mentionné que les chasseurs ont déjà décrit des difficultés

pour respirer dans les fonds des thalwegs lorsqu'ils vont agrainer le gibier (Carbonell *et al.* 2005). Il convient de noter que cette accumulation est surtout importante durant l'été et au cours de la journée. En effet, la nuit et hors saison estivale, les émissions diminuent fortement (Chapitre I).

IV.5.2. Extrapolation à une forêt de taille réelle

Avant d'extrapoler les résultats au cas d'Opoul qui est un cas complexe, basons-nous d'abord sur un cas plus simple. L'accumulation de COVb dans une vallée similaire à notre cas d'étude au milieu d'une végétation méditerranéenne. Si nous nous plaçons dans les mêmes conditions d'un vent traversant perpendiculairement une vallée d'angle $\alpha = 50^\circ$, nous pouvons réutiliser l'équation Éq. IV.4 pour estimer C_{max} par la formule suivante :

$$C_{max}[m^3_{\text{éthane}}/m^3_{\text{total}}] = \frac{C_{max}^* \times Q_{source}[m^3/s/m^2]}{U_{ref}[m/s]} \quad (\text{Éq. IV.8})$$

Il nous faut donc trouver une valeur pour Q_{source} . Prenons les mesures d'Owen *et al.* 2001 qui ont estimé que la végétation émet 50 kg/km²/h de COVb vers la fin du printemps à Valencia (Espagne). Faisons l'approximation que la totalité des COVb sont des monoterpènes (C₁₀H₁₆, 136 g/mol et environ 5,2 kg/m³ à 40 °C). De par leur densité et la gravité terrestre, ces COVb formeront une stratification au sol (Robles *et al.* 2003, Courty *et al.* 2014b) mais, pour cette première approche, nous considérerons qu'ils suivent les écoulements d'air de la même façon que l'éthane afin de pouvoir utiliser la loi de similitude. En utilisant la masse molaire et la densité des monoterpènes, nous trouvons que l'émission de 50 kg/km²/h équivaut à $2,7 \cdot 10^{-9}$ m³/s/m². Avec un vent faible à 3 m/s, et $C_{max}^* = 300$, cela donnerait ainsi une concentration maximale de :

$$C_{max} = 2,7 \cdot 10^{-7} m^3_{\text{COVb}}/m^3_{\text{total}}$$

Par rapport à la LII des monoterpènes située autour de 0,7 % volumique ($7 \cdot 10^{-3} m^3_{\text{COVb}}/m^3_{\text{total}}$) (Annexe II), le résultat est donc très faible et rassurant puisqu'il faudrait que l'effet de gravité et d'accumulation dans le temps imposent un rapport $3 \cdot 10^4$ pour aboutir à une atmosphère inflammable. D'ailleurs, à notre connaissance, il n'a pas été reporté d'embrasement instantané d'une vallée après utilisation d'un briquet, d'une allumette ou de toute autre source d'allumage dans un thalweg.

IV.5.3. Extrapolation à un feu de forêt en saison estivale

Il est donc rassurant de constater qu'une accumulation de COVb ne peut pas atteindre la LII dans les conditions normales d'une forêt méditerranéenne durant le printemps. Nous allons ici extrapoler nos résultats au cas d'un feu de forêt approchant une vallée similaire à notre modèle durant l'été (Fig. IV.30). Prenons une vallée d'angle $\alpha = 50^\circ$ dont chaque planche du modèle de forêt de 50 cm représenterait 200 mètres si l'on s'en tient à l'échelle 1/400. Dans un cas réel, nous prendrons les émissions de chaque zone indépendamment car nous pouvons nous attendre à ce que les zones ne produisent pas la même quantité de COV selon leur couverture végétale ou selon leur exposition aux flammes, au rayonnement du feu et au soleil. En considérant que chaque zone contient une végétation comparable, la zone située avant la vallée, d'où arrive le feu, émettra ainsi beaucoup de fumées qui suivront le vent en direction de la vallée mais aussi des gaz de chauffe et de pyrolyse de la végétation située en aval du front de feu, ceux-ci suivront soit le vent induit par le feu soit le vent allant en direction de la vallée. La zone sous le vent sera à l'abri du rayonnement thermique du feu et émettra donc dans des conditions estivales normales et la zone face au vent risque d'émettre en plus grande quantité dû au rayonnement du feu approchant sur le versant opposé qui viendra chauffer les plantes (Fig. IV.30), voire les pyrolyser si nous sommes en présence d'un feu puissant (Chapitre I).

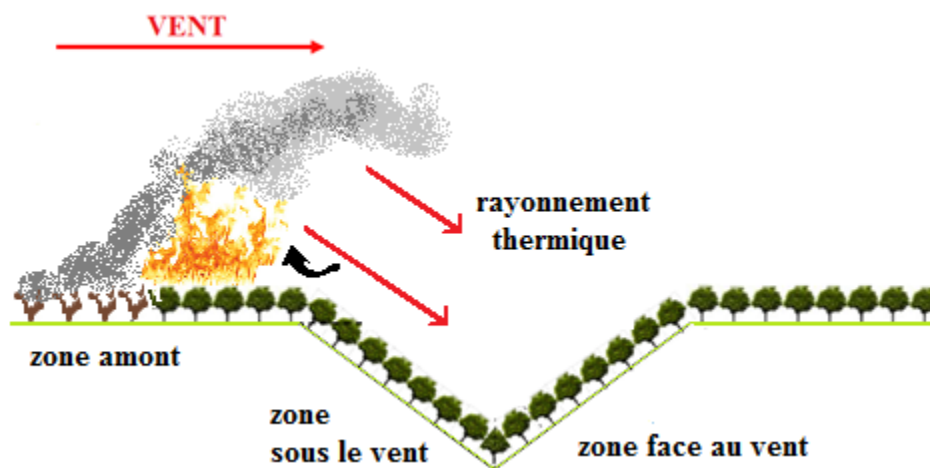


Fig. IV.30. Schéma d'un feu de forêt arrivant sur le bord d'une vallée. Les flèches rouges symbolisent le rayonnement thermique du feu et la flèche noir l'appel d'air créé par les mouvements de convection ascendants.

On se retrouverait donc dans la configuration suivante :

- zone amont : émissions de fumées du front de feu et de la zone déjà brûlée dont les éléments lourds retomberont potentiellement dans la vallée (cendres, suies, BTEX et brandons) (cf. Chapitre I, Fig. I.10 et I.11). Comme nous nous plaçons dans le cas d'un feu en bordure de vallée, nous considérerons que toute la végétation a brûlé sur la zone amont et négligerons donc les émissions de COVb des plantes.
- zone sous le vent : émissions naturelles de la végétation plus ou moins importante selon son exposition au soleil
- zone face au vent : émissions naturelles et émissions induites par le rayonnement thermique des flammes et des fumées du feu de forêt en bordure de vallée.

En se fiant aux quantifications de COV répertoriées dans le Chapitre I, nous allons essayer d'obtenir le Q_{source} ($m^3/s/m^2$) de chaque zone pour pouvoir extrapoler nos résultats grâce à la loi de similitude (Éq. IV.8). Pour les émissions naturelles, nous sommes dans des conditions estivales de forte émission, nous reprendrons donc le niveau d'émission mesuré à Valencia à la fin du printemps (Owen *et al.* 2001) :

$$Q_{source_{émis.nat.}} = 2,7 \cdot 10^{-9} m^3/s/m^2$$

Pour la végétation soumise au rayonnement thermique, vu qu'il existe différents résultats dans la littérature – émissions multipliées de 8 à 4400 fois (Chapitre I) – et sachant que Loreto *et al.* (1998) ont suggéré que les pools de stockage pourraient permettre des émissions à un taux maximal de monoterpènes pendant 10-15 minutes, nous prendrons une valeur arbitraire de 100 fois la valeur d'Owen *et al.* (2001) soit :

$$Q_{source_{chauffe et pyrolyse}} = 2,7 \cdot 10^{-7} m^3/s/m^2$$

Pour les fumées émises par le front de flamme, nous prendrons une moyenne des facteurs d'émission de Simpson *et al.* (2011) avec des BTEX émis à 0,55 g/kg de biomasse brûlée et des COVb émis à 1,53 g/kg et ceux d'Akagi *et al.* (2011) avec des aromatiques émis à 4,9 g/kg (phénol 60 %, BTEX 40 %) et des isoprénoides émis à 3,24 g/kg. La valeur moyenne est donc de 2,72 g/kg de biomasse brûlée pour les aromatiques et de 2,38 g/kg pour les COVb. Le phénol et les BTEX ayant une densité d'environ 3 kg/m^3 , nous fixerons cette valeur à l'ensemble des imbrûlés en utilisant la proportion des composés retrouvée dans l'étude d'Akagi *et al.* (2011).

Dans notre cas d'étude, le front de flamme se déplace de la zone amont vers la vallée, essayons d'estimer une valeur moyenne des émissions. Sur la maquette, la zone d'émission amont représente 0,5 m² à l'échelle 1/400^{ème}, donc, 80 000 m² à l'échelle d'une forêt à taille réelle (200 m de largeur et 400 m de long). Supposons que nous sommes en présence d'un feu de surface (ligneux bas) plutôt rapide se propageant à 0,3 m/s (un peu plus d'1 km/h) avec une densité de végétation d'1 kg/m². Supposons que le front de feu prenne toute la largeur du terrain (200 m) et que son épaisseur soit de 10 m, il prendrait donc un espace de 2000 m² (2000 kg de combustible) et à 0,3 m/s le feu parcourrait les 390 m de la zone amont en 1300 secondes soit environ 22 minutes. Supposons que le feu brûle les ¾ de la végétation sur son passage soit 60 000 kg de biomasse en 22 minutes, ce qui donne du 46 kg/s brûlés, répartis sur un front de flamme de 2000 m², soit environ 125 g/s pour les aromatiques et environ 110 g/s de COVb. On suppose par ailleurs qu'en amont du front de feu la végétation brûlée continue à émettre des imbrûlés (feu couvant/smouldering) en proportion similaire à la pyrolyse des plantes (Greenberg *et al.* 2006). On aurait donc le tableau suivant :

	Zone amont		Zone sous le vent	Zone face au vent
	Front de feu	Feu couvant		
Superficie (m ²)	2 000	78 000	40 000	40 000
Nature des gaz émis	Cendres, suies, brandons, BTEX, COVb	Imbrûlés dont les BTEX	COVb émis par évapotranspiration	COVb émis par chauffe, gaz de pyrolyse
Données sur les COV émis ($\geq$ C5)	BTEX : 2,72 g/kg COVb : 2,38 g/kg	BTEX : 5000 kg/km ² /h	COVb : 50 kg/km ² /h	COVb : 5000 kg/km ² /h
Quantité de COV émis ($\geq$ C5)	BTEX : 125 g/s COVb : 110 g/s	BTEX : 109 g/s	COVb : 0,56 g/s	COVb : 56 g/s
Q _{source} (m ³ /s/m ²)	3,14.10 ⁻⁵	4,6.10 ⁻⁷	2,7.10 ⁻⁹	2,7.10 ⁻⁷

Tab. IV.2. Caractérisation des émissions de COV de plus de cinq atomes de carbone lors d'un feu de forêt approchant une vallée (Fig. IV.29).

Sachant que dans notre modèle expérimental, la zone sous le vent et la zone face au vent sont respectivement responsables d'environ 54 % et 46 % de la concentration maximale, si on prend notre équation IV.8 avec un vent faible à 3 m/s et $C_{max}^* = 300$, on trouve que l'effet de l'écoulement peut apporter une concentration maximale de $2,7 \cdot 10^{-5} m_{COVb}^3 / m_{total}^3$. Les BTEX et les COVb ayant une LII proche de 1 % (Chapitre II, Tab. II.4), il faudrait que la densité des COV et l'accumulation au cours du temps apportent un facteur 400 pour être dans les conditions d'une atmosphère inflammable.

Dans le cas de l'AFF d'Opoul, nous nous retrouvons dans des conditions encore différentes. Comme détaillé dans la section IV.3.2, les parties (3) et (4) de cette vallée ne sont pas de longueurs et de pentes égales, la zone sous le vent est plus longue (environ 250 mètres) et peu pentue et la zone face au vent est plus courte (environ 150 mètres) et très pentue avec une barrière rocheuse. Sur la partie (3), l'écoulement sera donc attaché à la surface du terrain comme visualisé Fig. IV.25 avec les lignes de courant. Malgré le courant ascendant du front de feu, la forte tramontane qu'il y avait ce jour-là a dirigé les fumées épaisses en direction de la vallée au lieu de les dissiper dans l'atmosphère comme nous l'avons observé lors de nos expérimentations. Par ailleurs, la falaise rocheuse verticale, située en sortie de vallée et d'une hauteur de 20 mètres environ (Annexe I), a fait obstacle à ces fumées qui sont venues buter contre cette dernière, ce qui a créé une recirculation de celles-ci vers l'intérieur de la vallée. Or, si on se réfère au tableau Tab. IV.2 reprenant les valeurs d'émission de la littérature, les fumées provenant du front de flamme peuvent contenir des quantités importantes de COV, 10 000 fois supérieures à celle présentes dans les émissions naturelles de végétation en été. La paroi rocheuse ainsi que le vent créant un plafond au-dessus de la combe ont ainsi permis le piégeage des gaz à l'intérieur de la vallée, tout était réuni pour que la température et la concentration en COV montent faisant l'effet « cocotte-minute » décrit par certains pompiers. On pourra parler de confinement par une couche d'air froid (Carbonell 2004). Même si, au final, il sera difficile d'estimer avec précision la concentration en COV qui a pu être atteinte ce jour-là, le facteur 400 ne semble pas inaccessible en tenant compte de la recirculation des fumées du front de feu ainsi que de la densité des COV favorisant leur accumulation au cours du temps et près du sol.

IV.6. Conclusion et perspective

Nous avons donc étudié l'écoulement de gaz au sein d'une maquette de forêt en configuration de vallée avec la mise en place d'un dispositif d'émission d'éthane au niveau de la canopée. L'éthane fait office de traceur du fait de sa densité très proche de celle de l'air. Cette étude nous a permis de voir qu'à partir d'un certain angle, une recirculation de l'air et des gaz présents s'accumulent au sein de la vallée par des mouvements de recirculation. Dans le cas $\alpha = 50^\circ$ pour lequel une recirculation a été observée, une concentration quatre fois supérieure à celle mesurée sur la forêt plate a été retrouvée à l'intérieur de la vallée. En fonction des différentes données d'émissions de COV données dans la littérature, nous avons grossièrement estimé que l'accumulation créée par les écoulements d'air peut amener à une concentration de $1,6 \cdot 10^{-7} m_{COVb}^3 / m_{total}^3$. Il faudrait donc un facteur $6 \cdot 10^4$ pour atteindre la LII des gaz pris en compte dans cette estimation. Ces derniers ayant une densité favorisant leur accumulation auprès du sol et dans le temps et le fait que les fumées provenant du front de flamme aient tendance à recirculer au sein de la vallée contrairement aux observations faites lors de nos expérimentations nous laisse à penser qu'il est possible d'atteindre la LII.

Pour pouvoir jouer sur plus de paramètres que ne le permet la maquette de forêt (nature des émissions, angle de vallée, gradient thermique), nous sommes en train de valider un modèle numérique par rapport à nos résultats expérimentaux. Ce modèle numérique nous permettrait de réaliser une étude instationnaire d'accumulation de COV au cours du temps en fonction de configurations plus précises de vallées ayant subi des AFF.

Ces résultats de recherche ont donné lieu à deux présentations lors d'une conférence internationale l'ICFFR qui a donné lieu à la publication d'un livre contenant les différents travaux de recherches (Coudour *et al.* 2015b) et d'un GDR Feux à Bourges (Coudour *et al.* 2015c). Cette étude provient d'un projet transversal interne au laboratoire PRISME entre l'axe CE « Combustion et Explosion » et l'axe ESA « Écoulements et Systèmes Aérodynamiques » et a été menée en parallèle d'une autre étude aérodynamique réalisée par Boris Conan sur des écoulements instationnaires (Conan *et al.* 2015). Celle-ci a mis en exergue la présence de poches de gaz au-dessus de la canopée formées par des effets d'éjection et d'aspiration dus à des effets instationnaires des écoulements d'air au niveau de la canopée.

Conclusion générale et perspectives

Au cours des différents chapitres nous avons montré que l'étude des phénomènes d'AFF est pluridisciplinaire et nécessite d'avoir une vision globale des différents mécanismes en jeu lors d'un feu de forêt. Ainsi, étudier les AFF nécessite des notions de biologie et physiologie végétale pour savoir comment les plantes se comportent face au feu sachant qu'elles sont l'unique combustible des feux de forêt (Chapitre I). Cette étude nécessite aussi et surtout des connaissances en combustion pour savoir quels pourraient être les facteurs qui permettent d'observer une telle accélération des feux de forêt (Chapitre III), or, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la combustion est une discipline qui en regroupe de nombreuses autres : cinétique chimique, transport de masse et de chaleur, mécanique des fluides et thermodynamique. Les AFF ayant lieu dans des conditions particulières de vent et de topographie, le Chapitre IV a mis l'accent sur la mécanique des fluides pour observer comment les mouvements d'air peuvent agir sur l'accumulation des gaz provenant des feux de forêt et de la végétation dans le cas particulier de vallées. Par ailleurs, cette étude requiert des connaissances en dégradation thermique pour avoir une idée de ce que deviennent les gaz émis par les plantes à l'arrivée du front de feu et se retrouvant potentiellement dans les thalwegs (Chapitre II). L'impossibilité de réaliser nos expérimentations lors d'AFF nous oblige à les réaliser dans des laboratoires à plus petites échelles et à maîtriser, de plus, différents outils tels que ceux utilisés dans ces différents chapitres : pyrolyse flash, four tubulaire, chromatographes, spectromètre de masse pour la dégradation thermique ; allumage laser, capteurs pyroélectriques et de pression, optique pour les EMI ; traitement d'image et outil de calcul numérique pour la vitesse de flamme et pour finir vélocimétrie laser, détecteur de concentration (FID), traitement des données et outil de visualisation graphique pour l'étude de maquette de forêt en soufflerie. L'utilisation de ces différents outils et techniques nous ont ainsi permis d'obtenir des résultats pouvant nous permettre d'avancer dans la compréhension des AFF.

Lors du Chapitre I, nous avons montré que le domaine des feux de forêt est complexe et nécessite une approche pluridisciplinaire et que les plantes changent de comportement face au stress hydrique et thermique. Nous avons vu que de nombreux gaz sont émis durant la chauffe et la pyrolyse des plantes avec un maximum d'émission vers 170 °C mais aussi dans les fumées durant leur combustion. Parmi les gaz émis par les plantes, appelés Composés Organiques Volatils biogéniques (COVb), nous avons pris quelques-uns des principaux COVb méditerranéens et

avons étudié leur dégradation thermique de 300 à 900 °C dans le Chapitre II. Nous avons trouvé que les monoterpènes, qui sont les principaux COVb retrouvés dans la littérature traitant des plantes méditerranéennes, ont tendance à s'isomériser entre 300 et 500 °C d'une part puis à former des aromatiques à partir de 600 °C d'autre part, or, les monoterpènes et les aromatiques ont des Limites Inférieures d'Inflammabilité (LII) très faibles ($\approx 1\%$) et libèrent une grande énergie en se dégradant. Cette étude renforce donc l'hypothèse de la formation d'une poche de gaz inflammable en aval du feu de forêt, nous avons donc étudié dans le Chapitre III quelques-unes des propriétés de combustion du principal monoterpène et du principal aromatique retrouvés dans les émissions des plantes et dans les fumées des feux de forêt : l' α -pinène et le benzène. Nous avons étudié différentes richesses et proportions de ces mélanges à différentes températures pour en ressortir des données expérimentales sur les Énergies Minimales d'Inflammation (EMI) ainsi que les probabilités d'allumage dans un premier temps et sur les caractéristiques de propagation de flamme dans un second temps : vitesse fondamentale de flamme et longueur de Markstein pour l'étude de la stabilité de la flamme. Des études avaient déjà été faites pour l' α -pinène et ce chapitre a ainsi montré, qu'en comparaison, les mélanges d' α -pinène/benzène nécessitent des EMI plus faibles et ont des probabilités plus grandes de s'enflammer mais aussi qu'ils possèdent des vitesses de propagation globalement plus élevées et une stabilité de flamme plus grande. Les vitesses fondamentales de flamme sont cependant plus faibles pour des richesses faibles (0,7 à 0,9), représentatives des poches de gaz lors d'un feu de forêt. Au regard des EMI, les mélanges étudiés sont très inflammables pour les différentes richesses étudiées ($EMI < 0,4$ mJ), excepté pour la richesse 0,7 proche de la LII. Si nous nous en tenons aux caractéristiques de combustion étudiées, la présence de benzène aura donc tendance à favoriser l'AFF. Pour améliorer le réalisme des résultats obtenus, il sera possible de choisir un mélange d'étude plus complexe, tels que ceux présents dans les poches de gaz retrouvées près de feux de forêt, en ajoutant par exemple un faible pourcentage d'humidité ou encore un certain pourcentage en CO et CO₂. Pour finir, le dernier chapitre sur l'étude de l'accumulation de gaz issus de la canopée d'une forêt dans une configuration de vallée nous a permis de voir qu'il existe un angle critique ($50^\circ < \alpha < 80^\circ$) à partir duquel on observe une recirculation des écoulements d'air au sein d'une vallée provoquant une accumulation plus importante que lorsque la vallée est ouverte par exemple $\alpha = 80^\circ$. Nous avons ainsi observé des concentrations en éthane quatre fois supérieures à

l'intérieur de la vallée en comparaison aux concentrations mesurées au-dessus d'une forêt plate. L'éthane ayant une densité similaire à celle de l'air, cette étude tient compte uniquement des écoulements d'air. Il restera à estimer l'influence de la densité des COV dégagés lors des feux de forêt sur la concentration au sein d'une vallée. En effet, ces derniers auront tendance à s'accumuler près du sol et à stagner au sein d'une vallée rendant l'étude instationnaire. Ainsi, les fumées provenant du front de feu et contenant de nombreux COV ont tendance à être entraînées dans les thalwegs si on se fie aux cas des AFF d'Opoul et Vingrau (Annexe I), or nos expérimentations n'en tiennent pas compte. En effet, en tenant compte uniquement des écoulements d'air, les émissions de la zone amont n'impactent pas la concentration à l'intérieur de la vallée. Cette étude ne tient pas non plus compte des effets thermiques, des gradients de températures, des courants ascendants et des vents induits qu'ils impliquent. Un modèle numérique est donc sur le point d'être validé par rapport aux résultats expérimentaux. Nous pourrions ainsi jouer sur plus de paramètres que ne le permet l'expérimental, notamment la densité des gaz, les gradients de température et l'angle de la vallée. Ces différentes études représentent ainsi une première approche même si les résultats qui en découlent ont permis de tirer de nombreuses conclusions. Pour se rapprocher des conditions réelles des feux de forêt extrêmes et améliorer encore notre compréhension des AFF, nous avons vu dans les différents chapitres que de nouvelles études expérimentales et numériques peuvent être mises en œuvre.

Pour en revenir à la base du problème qui est de protéger les vies humaines des AFF, nous avons vu que les moyens de lutte et de prévention des feux sont déjà importants dans les zones méditerranéennes et que les pompiers, les collectivités et d'autres groupes de recherche œuvrent pour les améliorer. Cependant, face aux comportements extrêmes du feu, à l'instar des AFF, les moyens de lutte et de prévention restent encore limités. Des recommandations ont ainsi déjà été données aux pompiers qui travaillent dans les climats de type méditerranéen et au vu de nos résultats nous ne saurions manquer d'insister à nouveau sur ces dernières. Tout d'abord, il convient de connaître les conditions propices à un AFF qui sont : une période de fort stress hydrique (fin d'un été sec), des zones encaissées (thalwegs, canyons, combes), une végétation méditerranéenne généralement basse (romarin, ciste, pins, genévrier, etc.). Les signes avant-coureur d'un AFF sont principalement une vue troublée et des sons assourdis, des odeurs aromatiques fortes et des flammes hautes. Des conseils et recommandations peuvent ainsi être

retrouvés sur le site du Centre de Secours Principal de Cavaillon (Michel Mazzoni) ou encore dans l'article de Herblay (2010). La première recommandation est d'avoir une tenue complète (l'EPI, Équipement de Protection Individuelle) pour être protégé du rayonnement thermique extrêmement puissant, ensuite, d'éviter, si possible, de s'engager inutilement dans des zones peu ou pas exposées au vent, comme on l'a vu, un thalweg profond peut engendrer ce genre de phénomène. Il est aussi dit que si un pompier est pris au piège par un feu, faute de mieux, le camion pompier restera un bon moyen de refuge, les organes de sécurité de son engin doivent être connus et maîtrisés, activer l'autoprotection du camion doit ainsi pouvoir être fait les yeux fermés pour pouvoir faire face à la panique et à la fumée ; une habitation traditionnelle peut aussi être un excellent abri. Si aucun véhicule ou habitation ne peut servir d'abri, il faudra rejoindre la zone contenant le moins de végétation et se protéger avec les moyens disponibles, les pompiers possèdent ainsi un équipement complet contenant un abri antifeu (tente de survie/fire shelter) formé de plusieurs couches d'aluminium pour protéger du rayonnement thermique et des fumées. Certaines personnes ont eu la vie sauve en traversant les flammes pour atteindre la zone brûlée au lieu de fuir le feu à l'exemple du feu d'Artemida en Grèce où des survivants ont fui en voiture en traversant les flammes. Frane Lucic a aussi eu la vie sauve en sautant dans une zone brûlée et en se roulant en direction inverse de la propagation du feu durant le feu de Kornati en Croatie (Viegas & Caballero 2009), il a eu la chance d'être dans une strate herbacée arrivant à hauteur des genoux et de ne pas avoir été brûlé plus sévèrement par le rayonnement thermique. Allumer un contre-feu peut aussi être une des solutions pour une personne formée lorsque les conditions sont adéquates. Ainsi, lors du feu de Mann Gulch aux États-Unis 1993 (Rothermel 1993), un contre feu a été allumé et a créé une issue de secours, deux personnes ont aussi survécu en réussissant à atteindre la crête par le versant le plus direct mais aussi le plus pentu. Au vu des différents AFF répertoriés dans la littérature, il semblerait qu'il y en ait au moins deux types, ceux dirigés par les vents induits traversant des surfaces plus grandes et ceux plus brefs et localisés qui semblent être causés par la formation de poches de gaz inflammables. Chatelon *et al.* (2014) pensent aussi qu'il existe plusieurs types d'AFF après discussion avec des personnes impliquées dans la lutte contre le feu. Dans le cas de l'embrasement soudain d'une poche de gaz, il est possible que cette dernière soit formée dans des concentrations proches de la LII tout en étant plus faibles, et qu'une montée en température permette un dépassement de cette LII ; on

pourra rappeler Mason & Wheeler (1918) qui trouvent que de 20 à 100 °C la LII peut être modifiée de 1%. Concernant la prédiction de ces phénomènes, le modèle de Chatelon *et al.* (2013) est pour l'instant le seul outil pratique spécialisé dans la détection de zones à risques d'AFF. Il est à noter qu'un formulaire, mis au point par le Lieutenant Roy Laurent, a aussi été mis à disposition des pompiers dans le SDIS 66 (Annexe VI) afin qu'ils puissent décrire les incidents thermiques qu'ils ont vécu et le contexte dans lequel ils se sont déclarés (végétation, relief, météorologie, etc.). La meilleure arme restera toutefois la prévention, que ce soit pour éviter tout départ de feu accidentel ou criminel ou que ce soit pour limiter la puissance des feux de forêt par la gestion des forêts, du maquis, de la garrigue et des landes comme nous en avons parlé en introduction. La possibilité de cartographier les zones à risque ou de créer un capteur de COV prévenant du seuil de concentration à ne pas dépasser sont pour l'instant des solutions difficiles à mettre en œuvre.

Cette thèse a permis de créer un échange scientifique avec les différentes personnes rencontrées lors de ces trois ans mais a aussi permis de présenter ces travaux de thèse lors de différentes conférences et différents colloques. Les publications et communications scientifiques qui ont découlé de cette thèse sont présentées en Annexe VII.

Annexes

Annexe I : Témoignages de quatre phénomènes thermiques (AFF) qui ont eu lieu dans les Pyrénées-Orientales (66)

Cette annexe comprend la description et les témoignages de quatre AFF ayant eu lieu dans les Pyrénées-Orientales (66). Deux ont eu lieu dans des zones éloignées des villes dans des terrains calcaire au milieu de thalwegs et deux autres en terrains plats en zones proches de vignes dont les traitements phytosanitaires pourraient être la cause première. Ces phénomènes sont appelés phénomènes thermiques par les pompiers. C'est le Lieutenant Royà qui a accepté de me montrer les zones sinistrées et qui m'a mis en relation avec les Lieutenants Maurisard et Olive pour prendre leurs témoignages. Ces phénomènes ont longtemps été un sujet tabou car laissant dans l'incompréhension ceux qui l'ont vécu. Par chance et professionnalisme, il n'y a pas eu de victimes lors de ces quatre AFF mais il s'ensuit une grande remise en question à chaque fois.

- **Opoul-Périllos (Òpol i Perellós)** (témoignage : Lieutenant Laurent Royà)

Un feu a été déclaré à Opoul le 5 septembre 2011 entre 14 et 15h. Poussé par la tramontane, il a parcouru un plateau calcaire avant de descendre une pente le dirigeant perpendiculairement vers un thalweg protégé du vent (combe du Fenouil, Fig. IV.2 et Fig. 1 et 2). De nombreuses plantes aromatiques et arbres méditerranéens peuplent cette zone : romarin, genévrier cade, pins parasols, etc.

Les fumées poussées par la tramontane traversaient la combe pour venir se heurter à la paroi rocheuse présente de l'autre côté du thalweg (Fig. 3). Une recirculation de ces fumées vers l'intérieur du thalweg a été observée. Les pompiers sont arrivés au niveau du plateau calcaire dominant le thalweg (Fig. 1). Cependant, les fumées épaisses descendant en direction du thalweg les a empêché d'avancer et de se poster en avant du feu pour pouvoir le combattre. À l'arrivée du feu dans le thalweg, la combe s'est embrasée d'un coup. L'AFF a laissé derrière lui une végétation caramélisée et brûlée en surface ainsi que des brindilles et des pommes de pin intactes attestant de la rapidité du phénomène.



Fig. 1. Plateau calcaire en direction de la combe du Fenouil



Fig. 2. Combe du Fenouil dans laquelle a eu lieu un phénomène thermique



Fig. 3. Barrière rocheuse de la combe du Fenouil qui a empêché l'évacuation des fumées et des COV. Végétation brûlée en surface, les brindilles n'ont pas eu le temps de se consumer.



Fig. 4. De nombreux pins étaient présents près de la paroi rocheuse sur la face exposée aux fumées et au rayonnement thermique représentant une source potentielle importante de Composés Organiques Volatils (COVb

- **Vingrau** (témoignages : Lieutenant Michel Maurisard et Laurent Roya)

Un feu s'est déclaré à Vingrau vers 14h30 le 9 août 2011. Le feu a d'abord été attaqué par les pompiers près de sa source mais le vent a permis au feu de franchir la zone d'attaque. Porté par un vent avoisinant les 80 km/h, le feu suit une pente descendante en direction d'une zone militaire creusée par des thalwegs (Fig. 5 et 6). Après autorisation de pénétrer dans la zone, les pompiers ont emprunté un chemin menant au fond du thalweg situé après la confluence des deux lignes d'eau (Fig. 6). Le chemin arrive perpendiculairement au thalweg pour permettre d'y rentrer, 800 mètres séparent ensuite l'entrée du thalweg et la confluence des deux lignes d'eau. Le Groupe d'Intervention Feux de Forêt (GIFF) a été laissé sur le chemin en dehors du thalweg et le Lieutenant Maurisard a décidé de partir seul en reconnaissance avec un Véhicule de Liaison Tout Terrain (VLTT) pour éventuellement attaquer le feu par l'autre côté si le temps le permettait. Cependant, une fois le Lieutenant arrivé à la confluence des deux lignes d'eau, le feu avait déjà descendu le plateau situé entre les deux lignes d'eau. Il y a ensuite eu une saute de feu située à environ 400 mètres en contrebas dans le thalweg où environ 30 m² de végétation ont commencé à brûler. Les fumées semblaient stagner dans le thalweg avec la présence d'un voile trouble laissant penser à une atmosphère chaude et gazeuse. Le Lieutenant Maurisard a donc décidé de faire demi-tour le plus rapidement possible pour ressortir du thalweg avant que celui-ci ne s'embrase. Depuis le véhicule, aucune sensation olfactive ou de lourdeur n'a été perçue. Deux minutes après, à peine ressorti du thalweg par le même chemin, le Lieutenant Maurisard, ainsi que le Lieutenant Roya posté en sécurité au-dessus des thalwegs, ont observé une boule de feu au niveau de la confluence qui s'est propagée au reste du thalweg en direction descendante. Celui-ci s'est embrasé en quelques minutes, laissant apparaître un grand panache de fumées noires. La partie haute et rocheuse du thalweg (Fig. 6 et 9) était peuplée d'une végétation très dense de jeunes arbustes très touffus (pins et arbousiers).

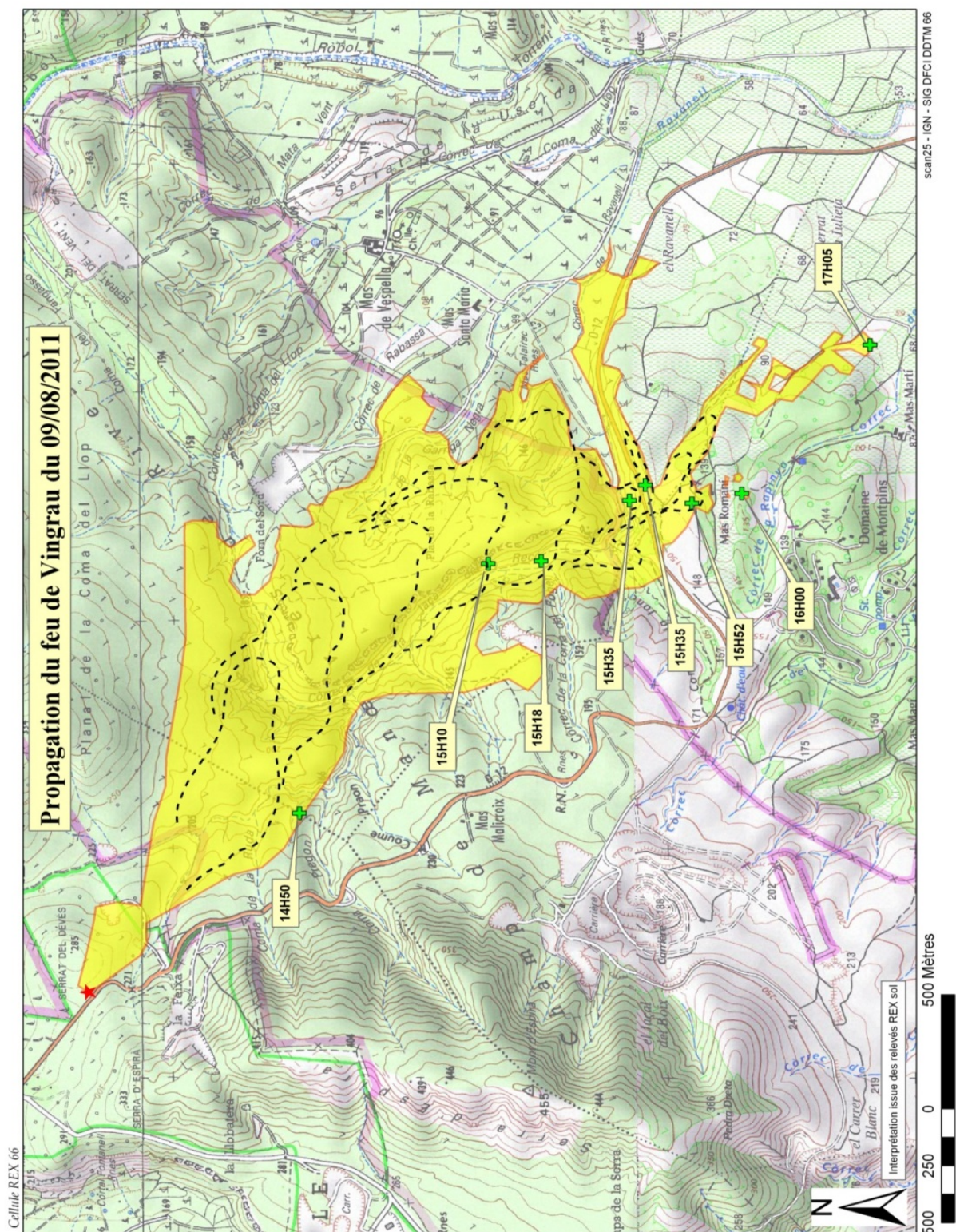


Fig. 5. Carte IGN de la propagation du feu de Vingrau (©SDIS 66)



Fig. 6. Confluence des lignes d'eau qui a favorisé l'apparition d'un AFF. L'éclosion a eu lieu en haut à gauche et le chemin d'accès est visible au centre de la photo sur la gauche (©SDIS66)



Fig. 7. Panache de fumées provenant des thalwegs durant l'incendie de Vingrau (©SDIS66)



Fig. 8. Confluence des lignes d'eau qui a favorisé l'apparition d'un AFF. Le feu provenait de la gauche et a embrasé en une minute tout le bas du thalweg (partie droite de la photo)

Note personnelle : cet accident peut être rapproché de 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. Quant aux fumées noires, elles peuvent être le résultat d'un manque d'air suite à une combustion rapide très consommatrice en dioxygène (se référer à la section I.3.3 sur l'effet d'une humidité faible des végétaux sur leur combustion).

**La mention « (©SDIS66) » signifie que l'image provient des archives du SDIS de Perpignan et qu'ils en ont donc les droits.*

- **Saint Genis** (témoignage : Lieutenant 1ère classe Robert Olive)

Un feu a été déclaré à 13h31 le 13 juillet 2005 dans la commune de Saint Genis. Les températures étaient élevées et un panache de fumée blanche classique s'élevait droit dans le ciel. Le feu s'est propagé dans un champ de chênes récemment plantés (≈ 2 m de hauteur) comportant également des genêts. Une zone était particulièrement dense et non entretenue (zone gauche sur la Figure 8).

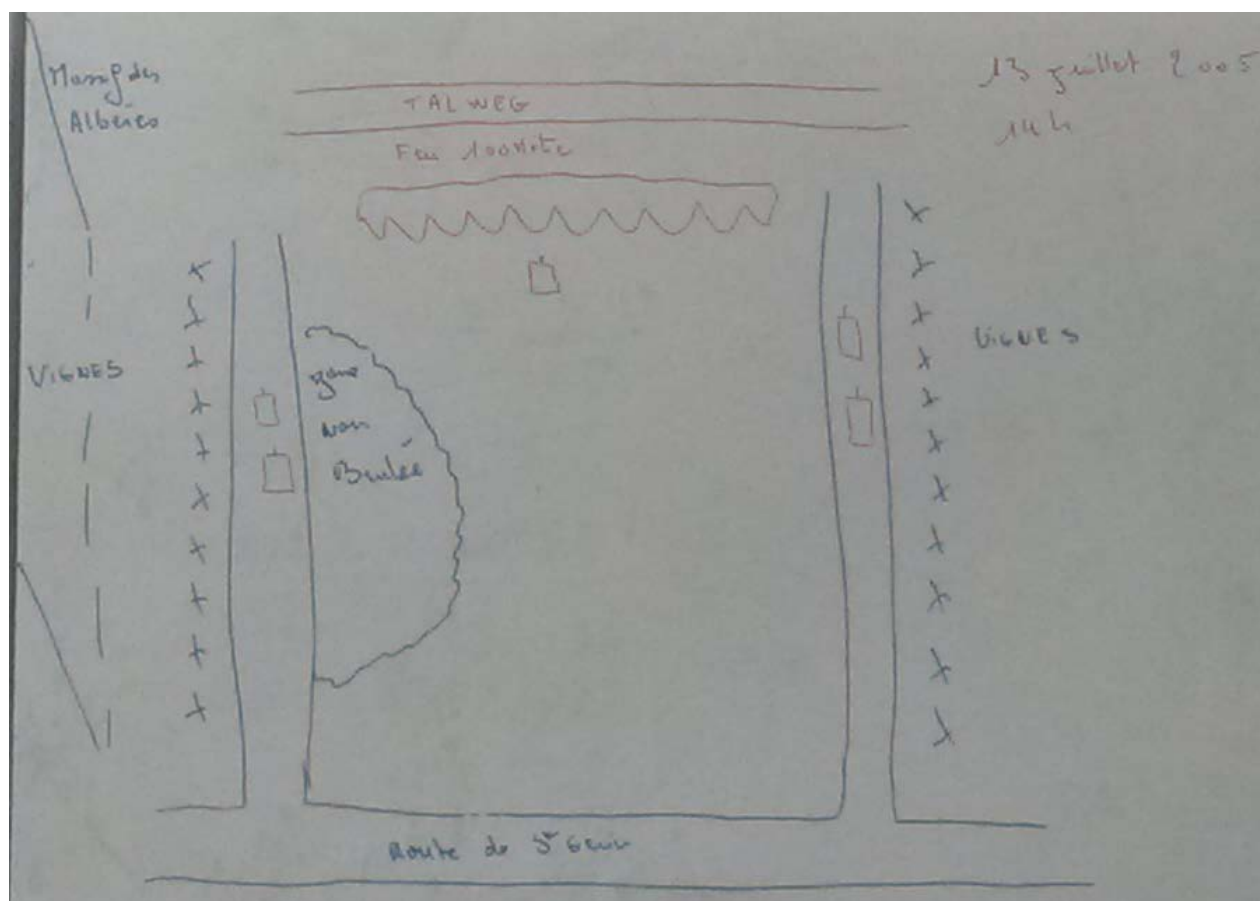


Fig. 9. Schéma de la zone ayant subi un phénomène thermique à Sorède (66)

Le feu avait déjà parcouru une bonne partie du champ et les pompiers ont décidé d'attaquer le feu par les deux flancs en passant d'un côté et d'autre de celui-ci pour éviter qu'il ne passe le thalweg en contrebas. En retrait par rapport au front de flamme, au niveau d'une zone déjà brûlée, les pompiers ont commencé à essayer de lutter contre le feu quand soudain, le temps s'est figé, plus de vent, des sons assourdis, plus d'air et une vision trouble. La zone non entretenue qui avait jusqu'à présent échappé aux flammes a alors créé une véritable boule de feu et les pompiers n'ont

plus eu que leurs jambes pour se mettre à l'abri dans la vigne avoisinante. Une enquête a permis d'apprendre que la vigne avait été sulfatée peu de temps auparavant et a donc pu participer à l'inflammabilité du milieu.

- **Perpignan (Mas Rouma)** (relaté par le Lieutenant Michel Maurisard)

Départ de feu à Perpignan fin juillet 2007 dans une végétation basse et herbacée. Peu de vent, un panache de fumée blanche classique s'échappe du feu qui était censé rapidement être maîtrisé vu ses caractéristiques. Le feu se dirige vers le Mas Rouma qui est protégé par un mur de 3 mètres de hauteur. Les pompiers ont contourné le feu pour l'attaquer de front, aidés par des moyens aériens. Ils ont commencé à dérouler une longueur de tuyau quand tout à coup la zone s'est enflammée puissamment de façon imprévisible. Les différents pompiers ont eu le temps de se protéger mais ont eu droit à une grosse frayeur. À noter qu'après enquête, il a été déterminé qu'une zone importante de la zone incendiée avait été traitée au Gramoxone pour être désherbée (la partie la plus proche du mas).

Note personnelle : pour les deux derniers cas, la configuration est très différente et un intérêt doit être porté sur l'inflammabilité des composés halogénés (chlorés ou encore bromés, iodés et fluorés). Il est à noter qu'un Workshop sur l'exothermicité des hydrocarbures halogénés a été tenu dans les bureaux de NIST (Exothermic Reaction of Halogenated Hydrocarbons). Quant aux deux premiers cas, ils laissent penser à un embrasement généralisé éclair se rapprochant du flashover, c'est d'ailleurs une des impressions qu'a eu le Lieutenant Olive. Cela pourrait s'expliquer par une concentration importante en COV tout le long des thalwegs mais restant en-deçà de la LII. Par la suite, l'embrasement simultané de plusieurs dizaines de mètres carrés de végétation va créer une forte montée en température qui pourrait alors rendre l'atmosphère inflammable et être la cause d'un AFF. En rappel du I.2.2. : plus la température d'un mélange sera importante, plus son domaine d'inflammabilité sera grand (LII plus faible et LSI plus grande, Mason et Wheeler (1918), Rowley *et al.* (2010) et Chetehouna *et al.* (2014a)). L'embrasement généralisé est donc sûrement la cause d'une émission plus importante de COV due à la montée en température, mais aussi à la baisse de la LII du mélange gazeux présent, là encore, due la montée en température.

Annexe II : Tableaux des limites inférieures et supérieures d'inflammabilité de COVb et de températures d'auto-inflammation de quelques COV principaux des feux de forêt

Tab. 1 : Source, Barboni (2006) ; LII, limite inférieure d'inflammabilité ; LSI, limite supérieure d'inflammabilité

COVb	LII	LSI
acétaldéhyde	4	60
butane	1,6	8,4
acide acétique	4,5	16
α -pinène	0,7	6,1
camphène	0,7	6,1
sabinène	0,7	6,1
β -pinène	0,7	6,1
myrcène	0,7	5,2
acetate de hex-3-ényle	2,0	8,0
α -phellandrene	0,7	6,1
α -terpinène	0,7	6,1
1,8-cinéole	0,6	4,1
limonène	0,7	6,1
β -ocimène	0,8	6,0
γ -terpinène	0,7	6,1
α -terpinolène	0,7	6,0
linalol	0,7	4,0
acétate de linalyle	0,7	4,2
acétate de bornyle	0,7	4,8
acétate d' α -terpinyle	0,7	4,8
acétate de géranyle	0,7	4,2
β -caryophyllène	0,5	5,2
β -farnésène	0,5	5,2
α -humulène	0,5	5,2
isovalérate de 2-phényléthyle	0,7	5,8
germacrène D	0,5	5,2
α -muurolène	0,5	5,2
δ -cadinène	0,5	5,2
oxyde de caryophyllène	0,5	5,1
acétate d' α -farnésyle	0,6	5,0
oxyde de manoyle	0,4	4,9

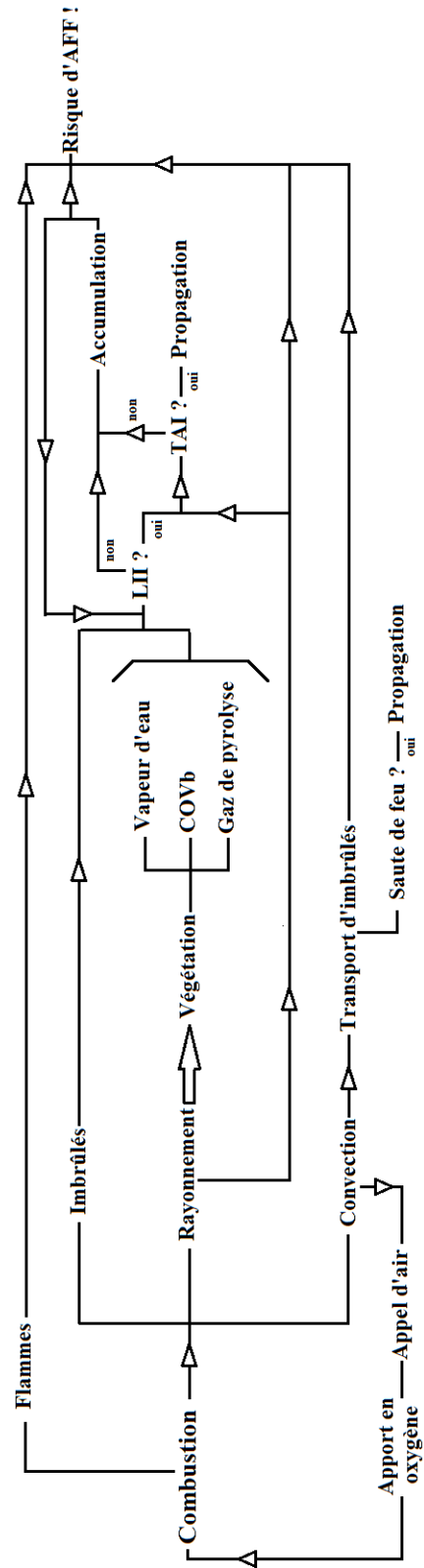
Tab. 2 : Source, Barboni (2006) ; LII, limite inférieure d'inflammabilité ; LSI, limite supérieure d'inflammabilité

COVb	LII	LSI
méthacroléine	2,1	15,2
2,3-butanedione	2,0	15,6
(Z)-hex-3-èn-1-ol	1,2	7,7
(Z)-hex-2-èn-1-ol	1,2	7,7
acétate de (E)-hex-3-ènyle	2,0	8,0
acétate de (Z)-hex-3-ènyle	2,0	8,0
nonanal	0,8	9,5
cis-hydrate de sabinène	0,6	6,0
terpinèn-4-ol	0,6	4,1
α -terpinéol	0,6	4,1
β -cyclocitral	0,6	4,1
dihydro- α -ionone	1,4	7,0
α -ionone	1,5	7,0
β -copaène	0,5	5,2
allo-aromadendrène	0,5	5,2
β -ionone	1,5	7,0
γ -cadinène	0,5	5,2
spathuléol	0,5	5,1
viridiflorol	0,5	5,1
lédol	0,5	5,1
ambrox	0,5	4,9
tubérolactone	0,6	5,5
9-géranyle-para-cymène	0,4	4,9
oxide de 13-épi-manoyle	0,4	4,6
α -kaurène	0,4	4,9
sclaréol	0,4	4,8
oxide de sclaréol	0,4	4,8
labdane-8 α ,15-diol	0,4	4,2
labdane-8 α -ol-15-acétoxy	0,4	4,2

Tab. 3 : Températures d'Auto-Inflammation (TAI)

Composés	COV biogéniques					COV des fumées			
	α -pinène	limonène	dipentène	myrcène	térébenthine	benzène	toluène	xylènes	phénol
TAI (°C)	255	255	245	255	220 à 253	555	480	463 à 528	715

Annexe III : Schéma représentant les mécanismes pouvant mener à un AFF



Annexe IV : Tableaux des produits de décomposition du β -pinène (Kolicheski *et al.* 2007)

Tab. 1. Pourcentage molaire en α -pinène et ses dérivés parmi les produits de dégradation du β -pinène pour des températures de réaction variant de 350 à 550 °C

Substance	Température (°C)								
	350	400	450	500	510	521	530	542	550
α -Pinene	1.55	1.02	0.37	0.11	0.10	0.10	0.08	0.00	0.00
Allo-ocimene	0.10	0.33	0.60	0.54	0.55	0.43	0.34	0.19	0.25
Ocimene	0.00	0.00	0.00	0.19	0.24	0.31	0.38	0.47	0.57
Z-Neo-allo-ocimene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.15	0.15	0.15	0.15

Tab. 2. Principaux produits identifiés ainsi que les produits secondaires de pyrolyse du β -pinène durant la synthèse du myrcène pour des températures de réaction variant de 350 à 550 °C

Substance	Pourcentage molaire en fonction de la température (°C)											
	350	400	452	470	480	490	500	510	521	530	542	550
β -Pinene	92.20	73.44	44.57	35.11	28.00	23.76	14.74	10.72	10.93	9.24	5.26	4.32
Myrcene	4.20	20.37	43.54	49.63	54.29	56.61	62.32	63.00	60.87	60.12	59.73	54.01
Limonene	0.72	2.67	5.58	6.59	7.34	7.76	8.86	9.20	9.43	9.42	9.65	10.22
1[7],8 <i>p</i> -Menthadiene	0.40	1.08	2.34	2.85	3.19	3.41	3.92	4.12	4.24	4.45	4.70	4.88
β -Phellandrene	0.00	0.00	0.30	0.53	0.72	0.88	1.12	1.32	1.55	1.70	2.26	2.57
4,8- <i>m</i> -Menthadiene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.22	0.34	0.46	0.59	0.82	1.01	3.20
<i>i</i> -Limonene	0.08	0.08	0.45	0.83	1.08	1.28	1.13	1.68	1.45	1.60	2.38	2.43
<i>i</i> -Pentene	0.00	0.00	0.23	0.56	0.81	1.12	1.61	2.16	2.80	3.58	4.46	5.67
1-Pentene	0.00	0.00	0.08	0.19	0.28	0.40	0.60	0.83	1.11	1.44	1.88	2.36

Tab. 3. Produits obtenus durant la pyrolyse du β -pinène à 515 °C

Substances	Composition (mol%)
Myrcene	81.90
β -Pinene	1.19
Limonene	9.41
1[7],8 <i>p</i> -Menthadiene	3.95
<i>p</i> -Xylene	0.88
<i>o</i> -Xylene	0.39
<i>m</i> -Xylene	0.19
1 <i>H</i> -Indene, 1-methyl	0.65
Styrene	0.59
<i>i</i> -Limonene	0.37
Verbenene	0.19
<i>i</i> -Pentene	0.21
1-Pentene	0.07

Annexe V : Tableau répertoriant la durée de propagation de différents feux de forêt avant leur accélération

	Alerte de départ de feu	Heure ou délai avant l’AFF	Référence
Mann Gulch (USA - 08/1949)	12h25 (15h30 changement du sens du vent)	18h	Rothermel (1993) A Race That Couldn’t Be Won.
Rattle Snake (USA - 1953)	9 juillet	1 journée après changement de vent (« fumée noire »)	Cliff <i>et al.</i> (1953) The Rattlesnake Fire. Forest Service
Aspres (66) (1976)	Reprise du feu 28 Juillet à 12h30	20H	Amigo Jean-Jacques (1978) Contribution à l’étude des feux de forêt,
Pennes Mirabeau (13) (14/02/1989)	9h54	Peu après 11h30	Carbonell G. (2004) Rapport : Embrasement généralisé éclair en feu de forêt
Storm King Mountain (USA - 1994)	Départ 2 juillet. Nouveau départ le 4 juillet à midi	6 juillet 1994 16h00	Butler <i>et al.</i> (1998). Fire Behavior Associated with the 1994 South Canyon Fire on Storm King Mountain, Colorado.
Calabassas (USA - 1996)	21 octobre 10h35	22 octobre peu après 12h25	Carbonell G. (2004) Rapport : Embrasement généralisé éclair en feu de forêt
Palasca (Corse - 17/09/2000)	6h57	8h15	Viegas D.X., D. Caballero (2009). Recent forest fire accidents in Europe, Viegas (ed.)
Thirty Mile (USA - 2001)	9 juillet 9h	10 juillet 17h	Furnish et al (2001). Thirtymile Fire Investigation Report.

Cramer (USA - 2003)	départ 19 juillet	22 juillet à 15h24 « real smoky »	Synopsis du feu http://www.coloradofirecamp.com/Cramer/synopsis.htm
Lambesc (13) (30/07/2003)	vers 13h	14h45 « fumée très noire »	Carbonell G. (2004) Rapport : Embrasement généralisé éclair en feu de forêt
Cogolin (83) (01/09/2003)	18h	21h30	Carbonell G. (2004) Rapport : Embrasement généralisé éclair en feu de forêt
Freixo de Espada a Cinta, Portugal (05/08/2003)	14h30	17h30	Viegas (2005). A mathematical model for forest Fires blowup,
Guadalajara (Espagne-2005)	16 juillet	17 juillet 17h15	Viegas D.X., D. Caballero (2009). Recent forest fire accidents in Europe, Viegas (ed.)
Famalição (Portugal-2006)	9 juillet 12h30	13h30	Viegas D.X., D. Caballero (2009). Recent forest fire accidents in Europe, Viegas (ed.)
Kornati (Croatia - 30/07/2007)	11h-11h30	15h20 (« Fumée épaisse »)	Viegas D.X., D. Caballero (2009). Recent forest fire accidents in Europe, Viegas (ed.)
Horta de la Sant Joan (Espagne-2009)	20 juillet	21 juillet	El gran silenci, Horta de Sant Joan, Sense ficció, documentaire diffusé le 25/06/2014
Opoul (66) (05/09/2011)	14h55	≈16h20	Cellule REX66
Vingrau (66) (09/08/2011)	entre 14H et 14h50	15h35	Cellule REX66

**Annexe VI : Questionnaire de retour d'expérience sur les phénomènes thermiques (AFF)
mis au point par le lieutenant Laurent Roya (SDIS 66)**



Direction Départementale
des Services d'Incendie et de Secours

Service : Prévision-DFCI
Affaire suivie par : Ltn ROYA
Téléphone : 04 68 63 62 45

Mail : plateforme.administrative@sdis66.fr - laurent.roya@sdis66.fr

Questionnaire sur les Incidents thermiques en milieu naturel

Nom, prénom :

Centre de secours :

Fonction : équipier chef d'agrès chef de groupe

Agrès :

Localisation : Date : Heure : Nom du feu :

Précisions :

Végétation : Herbes Broussailles Chêne vert Pinède Maquis Garrigue Autres



☐ Herbacé



☐ Lande, maquis, garrigue



☐ Avec inflammation ponctuelle des arbres



☐ Feu de cimes



☐ Feu total

Densité : Dense Eparses Continue Autre

Relief : Ascendant Descendant Terrain Plat Thalweg Autre

Météo : Vent : Direction : Vitesse : Température : Sècheresse :

Feu : Couleur des fumées : Vitesse de propagation :

Front de flamme : Intensité :

Expliquez le phénomène observé :

Visa du Chef de Centre:

SERVICE DEPARTEMENTAL D'INCENDIE ET DE SECOURS DES PYRENEES-ORIENTALES
1, rue du Lieutenant Gourbault - B.P. 19935 - 66962 Perpignan Cédex 09
Standard 04.68.63.78.18 - Fax Direction 04.68.63.78.20
Toute correspondance doit être adressée de façon impersonnelle au Directeur Départemental des services d'incendie et de secours

Annexe VII : Publications et communications scientifiques

Ce travail de thèse a donné lieu à différents échanges scientifiques. Les différentes publications et communications scientifiques sont présentées ici selon la classification de l'Agence de l'Evaluation de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur (HCERES).

- **ACL (3) : Articles dans des revues internationales ou nationales avec comité de lecture répertoriées par le HCERES ou dans les bases de données internationales ISI Web of Knowledge, Pub Med, ...**

ACL 1 : Coudour B., K. Chetehouna, L. Courty, J. P. Garo, L. Lemée (2014). Combustion characteristics of two biogenic volatile organic compounds: l-fenchone and 3-hexen-1-ol. Combustion Science & Technology, 186(10-11).

ACL 2 : Conan B., S. Aubrun, B. Coudour, K. Chetehouna, J.-P. Garo (2015). Contribution of coherent structures to momentum and concentration fluxes over a flat vegetation canopy modelled in a wind tunnel. Atmospheric Environment 107(329-341).

ACL 3 : Coudour B., K. Chetehouna, S. Rudz, P. Gillard, J.P. Garo (2015). Investigation on minimum ignition energy of α -pinene–benzene/air mixtures. Journal of Hazardous Materials 283(507–511).

- **ACTI (7) : Communications avec actes dans un congrès international**

ACTI 1 : Coudour B., K. Chetehouna, L. Courty, J.P. Garo, C. Mounaïm-Rousselle, F. Halter, Burning speeds and Markstein lengths of *p*-cymene possibly involved in accelerating forest fires. 6th ECM (2013).

ACTI 2 : Coudour B., K. Chetehouna, L. Courty, J.P. Garo, L. Lemée, C. Mounaïm-Rousselle, F. Halter, Combustion characteristics of two biogenic volatile organic compounds: l-fenchone and 3-hexen-1-ol. 24th ICDERS (2013)

ACTI 3 : Coudour B., K. Chetehouna, S. Rudz, P. Gillard, J.P. Garo, Minimum ignition energy of α -pinene–benzene/air mixtures. ISHPMIE (2014).

ACTI 4 : Coudour B., K. Chetehouna, B. Conan, S. Aubrun, J.P. Garo, Experimental investigation of the influence of geometry on forest emission flow using a V-shape forest model. ICFER (2014)

ACTI 5 : Conan B., S. Aubrun, B. Coudour, K. Chetehouna, J.-P. Garo, Atmospheric instabilities above a vegetation canopy: wind tunnel simulation of VOC concentration fluctuations. 3AF (2014).

ACTI 6 : Coudour B. , K. Chetehouna, F. Halter, C. Mounaïm-Rousselle, J.-P. Garo. Laminar burning speeds of α -pinene/benzene/air mixtures involved in the combustion in forest fires. ICDERS (2015).

ACTI 7 : Coudour B. , K. Chetehouna, L. Lemée, J.-P. Garo, P. Bertin. Thermal degradation of α -pinene. ECCE (2015).

- **COM : Communications orales sans actes dans un congrès international ou national**

Coudour B., K. Chetehouna, B. Conan, S. Aubrun, J.P. Garo. Étude d'upscaling pour expérimenter le potentiel d'accumulation de gaz avant une accélération de feu de forêt, GDR Feux 2015 (GDR CNRS 2864), PRISME, Bourges, France, 29 et 30 janvier 2015.

Bibliographie

- Akagi *et al.* (2011). Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 4039–4072.
- Albini F.A. (1982). Response of free-burning fires to nonsteady wind. *Combustion Science and Technology*, 29(3-6), 225-241.
- Albright L.F., Crynes B.L., Corcoran W.H. (1983). *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*, Academic Press, USA, p. 482.
- Alessio G.A., De Lillis M., Fanelli M., Pinelli P. & Loreto F. (2004). Direct and indirect impacts of fire on isoprenoid emissions from Mediterranean vegetation. *Functional Ecology*, 18, 3357–3364.
- Amigo J.-J., Trabaud L. (1978). Contribution à l'étude des feux de forêts : L'incendie de juillet 1976 dans les Aspres Pyrénées-Orientales (P375). Broché.
- Andreae M, Merlet P. (2001). Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 955–66
- Arnold R.K. et Buck, C.C. (1954). Blow-up fires - silviculture or weather problems? *Journal of Forestry*, 52(6), 408-411.
- Arrabal C., Certijo M., Fernández De Simon B., Vallejo M.C.G., Cadahéa E. (2005). *Biochemical Systematics and Ecology*, 33, 1007-1016.
- Asensio D., S. M. Owen, J. Llusà, J. Peñuelas (2008). The distribution of volatile isoprenoids in the soil horizons around *Pinus halepensis* trees. *Soil Biology & Biochemistry*, 40, 2937–2947.
- Atlas des garrigues, regards croisés (P126). Le collectif des Garrigues. Éditions écologistes de l'Euzière.
- Aubrun S., B. Leidl (2004). Development of an improved physical modelling of a forest area in a wind tunnel. *Atmospheric Environment*, 38, 2797-2801.
- Aubrun S., Koppmann R., Leidl B., Mollmann-Coers M., Schaub A. (2005). Physical modelling of a complex forest area in a wind tunnel-comparison with field data. *Agricultural and Forest Meteorology*, 129 (3), 121-135.
- Babrauskas V. (2003). *Ignition Handbook*, Fire Science Publishers, Issaquah, WA.
- Bane S.P.M., J.L. Ziegler, P.A. Boettcher, S.A. Coronel, J.E. Shepherd (2011). Experimental investigation of spark ignition energy in kerosene, hexane, and hydrogen, *Journal of Loss Prevention Process Ind.*, 26, 290–294.

Bane S.P.M., J. L. Ziegler, Joseph E. Shepherd (2015). Investigation of the effect of electrode geometry on spark ignition. *Combustion and Flame*, 162, 462–469.

Barboni (2006). Caractérisation chimique d'un hybride de clémentine et du myrte commun. Etude de cas d'embrasement généralisé éclair par la détermination des COVb. Analyse des fumées issues de la combustion des végétaux. Thèse de doctorat de l'Université de Corse.

Barboni *et al.* (2010) The Emission of biogenic volatile organic compounds implicated in an eruptive fire for the safety of firefighters. *International Journal of Wildland Fire*, 20, 152-161.

Barboni T, Cannac M, Leoni E, Chiaramonti N. (2011). Emission of biogenic volatile organic compounds involved in eruptive fire, implications for the safety of firefighters. *International Journal of Wildland Fire*, 20, 152-161.

Beger G. (1983). Windkanaluntersuchungen an modellierten Waldkomplexen. *Wissenschaftliche Zeitschrift Technische Universitaet Dresden* 32, H. 5.

Benoît de Coignac G. (1988). Le contre-feu : est-ce la seule technique efficace d'extinction des grands incendies ? *Forêt méditerranéenne*, t. X, n°1, juillet 1988.

Bernard-Degan C. (1998). Seasonal variations in energy sources and biosynthesis of terpenes in maritime pine. *Mechanisms of Woody Plant defenses Against Insects*. New York, Springer: 93-116.

Bertin N. *et al.* (1997). Diurnal and seasonal course of monoterpene emissions from *Quercus ilex* (L.) under natural conditions application of light and temperature algorithms. *Atmospheric Environment*, 31, Supplement 1, 135–144

Boland, D.J., J.J. Brophy, and A.P.N. House. (1991). *Eucalyptus leaf oil: use, chemistry, distillation and marketing*. ACIAR. Canberra, Australia.

Borghi et Destriau (1995). *La combustion et les flammes*. Editions Technip.

Bosschaart K.J., de Goey L.P.H. (2003). Detailed analysis of the heat flux method for measuring burning velocities. *Combustion and Flame*, 132, 170-180.

Bradley D., Gaskell P.H. et Gu X.J. (1996). Burning velocities, Markstein lengths, and flame quenching for spherical methane-air flames: a computational study. *Combustion and Flame*, 104, 176–198.

Bradley D, Hicks RA, Lawes M, Sheppard CGW, and Woolley R. (1998). 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, 126–144.

- Brilli F., Tsonev T., Mahmood T., Velikova V., Loreto F. & Centritto M. (2013). Ultradian variation of isoprene emission, photosynthesis, mesophyll conductance and optimum temperature sensitivity for isoprene emission in water-stressed *Eucalyptus citriodora* samplings. *Journal of Experimental Botany* 64, 519–528.
- Britton L. G., *Avoiding Static Ignition Hazards in Chemical Operations* (1999). ISBN 978-0-8169-0800-4.
- Brooks, B. T. (1948). Role of surface-active catalysts in formation of petroleum: *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 32, 2269-2286.
- Brunet Y., M.R. Irvine (2000). The control of coherent eddies in vegetation canopies: streamwise structure spacing, canopy shear.
- Burwell, R. L. (1951). The Mechanism of the Pyrolyses of Pinenes. *Journal of American Chemical Society*, 73 (9), pp 4461–4462.
- Butler *et al.* (1998). Fire Behavior Associated with the 1994 South Canyon Fire on Storm King Mountain, Colorado.
- Byram G.M. (1959). Combustion of forest fuels, *Chapitre de Forest Fire: Control and Use*, K.P. Davis (ed.), McGraw-Hill.
- Caissard J. C. et Meekijironenroj A. (2004). Localization of production and emission of pollinator attractant on whole leaves of *Chamaerops humilis* (Arecaceae). *American Journal of Botany*, 91(8), 1190-1199.
- Cancellieri (2005). Thèse de troisième cycle, Université de Corse.
- Candel S. (2014). Recherches en combustion : un dialogue entre les connaissances et les applications. Présentation INSIS Journées des nouveaux entrants.
- Carbonell G. (2004). Rapport : Embrasement généralisé éclair en feu de forêt, Ecole des Mines d'Alès - Sdis 13.
- Carbonell G., Monet J. P., Bozabalain J. J., Dusserre G. et Jorda L. (2005). Embrasement Généralisé Éclair (EGE) lors de feux de forêt. Face au risque n° 410 - février 2005.
- Catoire L., V. Naudet (2005) Estimation of temperature-dependent lower flammability limit of pure organic compounds in air at atmospheric pressure. *Process Safety Progress*, 24, 130-137.
- CEREN (1998). Potentialités d'inflammation des formations végétales méditerranéennes, mécanismes d'émission dans l'air ambiant des molécules terpéniques par les végétaux méditerranéens, Ed. CEREN.

CEREN (2003). La sécurité lors des feux de forêts: les composés organiques volatils. Rapport d'étude, Ed. CEREN.

Chalmeton V. (1969). Étude de la phase initiale du claquage d'un gaz par un laser. *Journal de Physique*, 30, 8-9 et 687-699.

Chatelon, F.J., Balbi, J.H., Rossi, J.L., Marcelli, T., Rossa, C., Filippi, J.B. (2011). The importance of fire front width in the anticipation of eruptive fires. Seventh Mediterranean Combustion Symposium, Italy.

Chatelon, F.J., Balbi, J.H., Rossi, J.L., Marcelli, T., Rossa, C., Filippi, J.B., Simeoni, A., Viegas, D.X. (2013). Comportement du feu et prédiction de l'éruption, Réunion Université – Opérationnels, Corti.

Chatelon, F.J., Sauvagnargues S., Dusserre G., Balbi J.H. (2014). Generalized Blaze Flash, a "Flashover. Behavior for Forest Fires—Analysis from the Firefighter's Point of View. *Open Journal of Forestry*, 4, 547-557.

Chen Z, Burke MP, and Ju Y. (2009). Effects of Lewis number and ignition energy on the determination of laminar flame speed using propagating spherical flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32, 1253–1260.

Chetehouna K, Barboni T, Zarguili I, Leoni E, Simeoni A, et Fernandez-Pello AC. (2009). Investigation on the emission of volatile organic compounds from heated vegetation and their potential to cause an accelerating forest fire. *Combustion Science and Technology*, 181, 1273–1288.

Chetehouna K., Courty L., Mounaïm-Rousselle C., Halter F. & Garo J. P. (2013). Combustion Characteristics of p-Cymene Possibly Involved in Accelerating Forest Fires. *Combustion Science and Technology*, 185(9), 2013.

Chetehouna K., L. Courty, J.P. Garo, D.X. Viegas, C. Fernandez-Pello (2014a). Flammability limits of biogenic volatile organic compounds emitted by fire-heated vegetation (*Rosmarinus officinalis*) and their potential link with accelerating forest fires in canyons: A Froude-scaling approach. *Journal of Fire Sciences*, 32, 316–327.

Chetehouna *et al.* (2014b). Volatile Organic Compounds: Emission, Pollution and Control. Nova Science Publishers

Chevrou R.B. (1998). Prévention et lutte contre les grands incendies de forêts. Forêt méditerranéenne t. XIX, n°1, février 1998.

Ciccioli P. *et al.* (2014). Biogenic volatile organic compound emissions from vegetation fires. *Plant. Cell and Environment* 37, 1810–1825.

Cliff EP, Price JH, Lindh CO, Mays LK, Cochran HD (1953) The Rattlesnake Fire. Forest Service. U.S. Department of Agriculture.

Colin *et al.* (2001a). Protection des forêts contre les incendies. Fiches techniques pour les pays du bassin méditerranéen. CEMAGREF

Colin *et al.* (2001b). International Handbook on Forest Fire Protection. Technical guide for the countries of the Mediterranean basin. CEMAGREF.

Conan B., Aubrun S., Coudour B., Chetehouna K., Garo J. P. (2015). Contribution of coherent structures to momentum and concentration fluxes over a flat vegetation canopy modelled in a wind tunnel. *Atmospheric Environment*, 107, 329-341.

Conant, J. B.; Carlson, G. H. (1927). By hydrogenation, dipentene product was postulated to be responsible for the thermally induced loss of optical activity of α -pinene. Subsequent work established that, in addition, α -pinene undergoes racemization albeit slower than formation of dipentene. *Journal of the American Chemical Society*, 51, 3464.

Conceicao Cruz Costa, Robert A.W. Johnstone, David Whittaker (1996). Catalysis of gas and liquid phase ionic and radical rearrangements of α - and β -pinene by metal(IV) phosphate polymers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 104, 25, 1-259.

Constable J. V. H., Litvak E. *et al.* (1999). Monoterpene emission from coniferous trees in response to elevated CO₂ concentration and climate warming. *Global Change Biology*, 5(3), 255-267.

Copolovici L. O., Filella I. *et al.* (2005). The capacity for thermal protection of photosynthetic electron transport varies for different monoterpenes in *Quercus ilex*. *Plant Physiology*, 139(1), 485-496.

Core, J.E., Cooper, J.A., DeCesar, R.T., Houck, J.E. (1982). Residential Wood Combustion Study, EPA 910/9-82-089.

Core, J.E., Cooper, J.A., Newlicht, R.M. (1984). Current and projected impacts of residential wood combustion on Pacific Northwest air-quality. *Journal of Air Pollution Control Association*, 34, 138-143.

Coudour B, Chetehouna K, Courty L, Lemée F, Mounaïm-Rousselle C, Halter F. (2014a). Combustion characteristics of two biogenic volatile organic compounds: 1-fenchone and 3-hexen-1-ol. *Combustion Science and Technology*, 186, 1–11.

Coudour B., K. Chetehouna, S. Rudz, P. Gillard, J.P. Garo (2014b). Minimum ignition energy of α -pinene–benzene/air mixtures. *Conférence internationale ISHPMIE 2014*.

- Coudour B., K. Chetehouna, S. Rudz, P. Gillard, J.P. Garo (2015a). Investigation on minimum ignition energy of α -pinene–benzene/air mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 507–511.
- Coudour B., K. Chetehouna, B. Conan, S. Aubrun, J.P. Garo. (2015b). Experimental investigation of the influence of geometry on gas accumulation using a V-shape forest model. 2015, Imprensa da Universidade de Coimbra. DOI:http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0884-6_21
- Coudour B., K. Chetehouna, B. Conan, S. Aubrun, J.P. Garo. (2015c). Étude d’upscaling pour expérimenter le potentiel d’accumulation de gaz avant une accélération de feu de forêt, GDR Feux 2015, (GDR CNRS 2864).
- Courty (2012a). Étude de l’émission et des propriétés de combustion des composés organiques volatils potentiellement impliqués dans les feux de forêts accélérés. Thèse de doctorat de l’École Nationale Supérieure de Mécanique et d’Aérotechnique, Poitiers.
- Courty L., Chetehouna K., Halter F., Foucher F., Garo J.-P., Mounaïm-Rousselle C. (2012b). Flame speeds of α -pinene/air and limonene/air mixtures involved in accelerating forest fires. *Combustion Science and Technology*, 184(10-11), 1397-1411.
- Courty L., K. Chetehouna, L. Lemee, C. Fernandez-Pello, J.P. Garo (2014a). Biogenic volatile organic compounds emissions at high temperatures of common plants from Mediterranean regions affected by forest fires. *Journal of Fire Sciences*, 32(5), 459-479.
- Courty L., Chetehouna K., Garo J.-P., Fernandez-Pello C. (2014b). Experimental investigations on accelerating forest fires thermochemical hypothesis, ICFFR 2014.
- De Lillis M., Bianco P.M. & Loreto F. (2009). The influence of leaf water content and isoprenoids on flammability of some Mediterranean woody species. *International Journal of Wildland Fire* 18, 203–212.
- Debry E. (2010). Modélisation des aérosols atmosphériques. Notes de cours Master SGE-AQA INERIS.
- Degenhardt J., Köllner T. G., Gershenzon J. (2009). Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants. *Phytochemistry* 70, 1621–1637
- Desmond C.J., S.J. Watson, S. Aubrun, S. Avila, P. Hancock, A. Sayer (2014). A study on the inclusion of forest canopy morphology data in numerical simulations for the purpose of wind resource assessment. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics* 126, 24-37.
- Dewick P. M. (2002). The biosynthesis of C5–C25 terpenoid compounds. *Natural Product Reports*, 16, 97.

Dicka N., Saintobert H., Triquet J. (2011). Projet d'évaluation des risques sanitaires : feux de biomasse.

Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 Avril 2004.

Dold J., Zinoviev A. (2009a). Fire eruption through intensity and spread rate interaction mediated by flow attachment. *Combustion Theory and Modeling*, 13, 763-793.

Dold J., A. Simeoni, A. Zinoviev, R. Weber (2009b). "The Palasca Fire, September 2000: Eruption of Flashover?", *Recent Forest Fire Related Accidents in Europe*, edited by Domingos Xavier Viegas, 54-64, European Communities publications.

Dold J., Zinoviev A., Leslie E. (2011). Intensity accumulation in unsteady firelines: A simple model for vegetation engagement. *Fire Safety Journal*, 46, 63–69.

Dudareva N. et Pichersky E. (2000). Biochemical and molecular genetic aspects of floral scents. *Plant Physiology*, 122(3), 627-633.

Duetz W. A., Ann H. M. Fjällman, Shuyu Ren, Catherine Jourdat, et Bernard Witholt (2001). Biotransformation of D-Limonene to (+)trans-Carveol by Toluene-Grown *Rhodococcus opacus* PWD4 Cells. *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, 67, n° 6, 2829-2832

Dupuy J. L. (2000). Les apports possibles de la physique du feu à la conception et à l'entretien des coupures de combustible. *Forêt Méditerranéenne*, t. XXI, n° 4, décembre 2000

Dyakov I.V., Konnov A.A., De Ruyck J., Bosschaart K.J., Brock E.C.M., De Goey L.P.H. (2001). Measurement of adiabatic burning velocity in methane-oxygen-Nitrogen mixtures. *Combustion Science and Technology*, 172, 81-96.

Eckhoff R.K., M. Ngo, W. Olsen (2010). On the minimum ignition energy (MIE) for propane/air, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 293–297.

El-Rabii H. (2005). Étude de l'allumage par laser de mélanges en phase liquide dispersée et gazeuse. Thèse de doctorat du Laboratoire d'Énergétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion (EM2C) du CNRS et de l'ECP.

Erman W.E., in: P.G. Gassman (Ed.) (1985), *Chemistry of the Monoterpenes*. Part B, Marcel Dekker, New York, 929 (Chapter 10).

Erskine Hawkins J. et Eriksen W. T. (1954). Physical and Thermodynamic Properties of Terpenes. II. The Heats of Combustion of Some Terpene Hydrocarbons. *Journal of American Chemical Society*, 76 (10), 2669–2671.

Étienne M. (2001). Protection de la forêt méditerranéenne contre les incendies et biodiversité. Dossier de l'Environnement de l'INRA, 21(Agriculture et biodiversité des plantes), 139-143.

Evtyugina M., Calvo A. I., Nunes T., Alves C., Fernandes A. P., Tarelho L., Vicente A., and Pio C. (2013). VOC emissions of smouldering combustion from Mediterranean wildfires in central Portugal. *Atmospheric Environment*, 64, 339–348.

Fall R. et Monson R. K. (1992). Isoprene emission rate and intercellular isoprene concentration as influenced by stomatal distribution and conductance. *Plant Physiology*, 100(2), 987-992.

Fall R., Wildermuth M.C. (1998). Isoprene synthase: from biochemical mechanism to emission algorithm. *Journal of Geophysical Research* 103 (D19), 25599–25609.

Fall R. (1999). Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. In: Hewitt, C.N. (Ed.), *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*. Academic Press, New York.

Fengel D., G. Wegener (1984). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, 182.

Forsich C., M. Lackner, F. Winter, H. Kopecek, E. Wintner (2004). Characterization of laser-induced ignition of biogas–air mixtures. *Biomass and Bioenergy*, 27, 299 – 312

Fuentes J. D., Wang D. *et al.* (1999a). Seasonal variations in isoprene emissions from a boreal aspen forest. *Journal of Applied Meteorology*, 38(7), 855-869.

Fuentes J. D., Wang D. *et al.* (1999b). On the seasonality of isoprene emissions from a mixed temperate forest. *Ecological Applications*, 9(4), 1118-1131.

Furnish J., 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 (2001). *Thirtymile Fire Investigation, Factual Report and Management Evaluation Report*, U.S. Department of Agriculture, Forest Service.

Gajewski J. J. *et al.* (2002). The kinetics, stereochemistry, and deuterium isotope effects in the α -pinene pyrolysis. Evidence for incursion of multiple conformations of a diradical. *Tetrahedron* 58, 6943–6950.

Gerdes F. and D. Olivari (1999). Analysis of pollutant dispersion in an urban street canyon, *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 82, 105-124.

Goh J. (1999). *Railways. Utilities Law Review*, Vol 10, Issue 5, 219–224.

Goldblatt L.A., Savich T.R. 16 mai 1950. Cl 260-677 US n° 2,507,546, USA.

Glidden Company (The), 3 nov. 1959. United States Patent US n° 2,911,442, USA – Ohio.

Granström, K. (2003) Emissions of monoterpenes and VOCs during drying of sawdust in a spouted bed. *Forest Products Journal*, 53, 48-55.

Green L. R. et Schinik H. E. (1971). *Guides for Fuelbreaks in the Sierra Nevada Mixed-Conifer Type* (US Department of Agriculture, Forest Service, Pacific Southwest Forest and Range Experiment Station, Berkley, CA).

Greenberg J., Friedli H., Guenther A.B., Hanson D., Harley P. & Karl T. (2006). Volatile organic emissions from the distillation and pyrolysis of vegetation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 81–91.

Griffiths J., M.J.W. Riley, A. Borman, C. Dowding, A. Kirk, R. Bickerton (2015). Effect of flow velocity and temperature on ignition characteristics in laser ignition of natural gas and air mixtures. *Optics and Lasers in Engineering*, 66, 132–137.

Guenther, A., P Zimmerman, P. Harley. R. Monson, and R. Fall (1993). Isoprene and monoterpene emission rate variability. Model evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research*, 98, 12609-12617.

Guenther *et al.* (1995). A global-model of natural volatile organic-compound emissions. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres*, 103(D11), 13145-13152 et 100, 8873–8892.

Guenther A. *et al.* (1999). Biogenic hydrocarbon emissions and landcover/climate change in a subtropical savanna. *Original Research Article Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 24, Issue 6, 659-667.

Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P., Fall R. (2000). Natural emissions of non-methane volatile organic compounds; carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment*, 34(12–14), 2205–2230.

Guenther *et al.* (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181–3210.

Gwyn J.E., (2001). “Universal” yield models for the steam pyrolysis of hydrocarbons to olefins. *Fuel Processing Technology*, 70, 1–7.

Haase H. (1977). *Electrostatic Hazards, Their Evaluation and Control*, Verlag, Chemie, Weinheim.

Halter F., Tahtouh, Mounaïm-Rousselle C. (2010). Nonlinear effects of stretch on the flame front propagation. *Combustion and Flame*, 157, 1825-1832.

Hatwar P. et D. Verma (2012). Laser ignition in internal combustion engines. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, 2, Issue.2 341-345 ISSN: 2249-6645.

- Heilman W. E. *et al.* (2014). Wildland fire emissions, carbon, and climate: Plume rise, atmospheric transport, and chemistry processes. *Forest Ecology and Management*, 317, 1, 70–79.
- Herblay S. (2010). Feux de forêt : l’embrasement généralisé éclair. *Soldat du feu. Magazine* n°39, juillet/août 2010.
- Holzke C. *et al.* (2006). Diurnal and seasonal variation of monoterpene and sesquiterpene emissions from Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *Atmospheric Environment*, 40, 3174–3185.
- Huang Y., Sung C.J., et Eng J.A. (2004). Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures. *Combustion and Flame*, 139, 239–251 et 31, 90 et 91.
- Info DFCI (2004). Bulletin du centre de documentation « forêt méditerranéenne et incendie ». Juin 2005, n°53.
- Info DFCI (2005). Bulletin du centre de documentation « forêt méditerranéenne et incendie ». Juin 2005, n°54.
- Interdisciplinary Working Group (IWG) (2008). The Kornati Accident Report, Split, Zagreb, Croatia, 600 pages, Feb. 2008 (in Croatian).
- Jabbour T., Classification de l’inflammabilité des fluides frigorigènes basée sur la vitesse fondamentale de flamme, Thèse de Doctorat de l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2004).
- Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E., Miller J.A. (1996). 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.
- Kelley A.P., Law C.K. (2009). Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames. *Combustion and Flame*, 156, 1844-1851.
- Kesselmeier J., Staudt M. (1999). Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* 33, 23–88.
- King A. R. (1966). Technical Paper No. 4 (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Chemical Research Laboratories, Melbourne).
- Knudsen JT, Tollsten L, Bergstrom G (1993). Floral scents – a checklist of volatile compounds isolated by head-space techniques. *Phytochemistry*, 33, 253–280.
- Kolicheski M.B. *et al.* (2007). Synthesis of myrcene by pyrolysis of b-pinene: Analysis of decomposition reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80, 92.

Kordali S., Cakir A. *et al.* (2007). Inhibitory effects of monoterpenes on seed germination and seedling growth. *Zeitschrift fur naturforschung C – a Journal of Biosciences*, 62(3-4), 207-214.

Kotchi S. O. (2004). Détection du stress hydrique par thermographie infrarouge. Application à la culture de la pomme de terre. Rapport dans le cadre du programme de maîtrise en sciences géomatiques.

Kuo K.K. (2005). *Principles of Combustion*, John Wiley & Sons (ed.).

Kurata O., Takahashi S., and Uchiyama Y. (1994). Influence of preheat temperature on the laminar burning velocity of methane-air mixtures. *SAE Technical Paper*.

Langer T., G. Gramse, D. Möckel, U. von Pidoll, M. Beyer (2012). MIE experiments and simultaneous measurement of the transferred charge – A verification of the ignition threshold limits. *Journal of Electrostatics*, 70, 97–104.

Langmann, B., Duncan, B., Textor, C., Trentmann, J. et Van der Werf, G. R. (2009). Vegetation fire emissions and their impact on air pollution and climate, *Atmos. Environ.*, 43, 107–116, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.047.

Laothawornkitkul J., J.E. Taylor, N.D. Paul, C.N Hewitt (2009). Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist*, 183, 27-51.

Lavoir A.-V. (2010). Comment le stress hydrique influence les COV biogéniques ? Cas des émissions de monoterpènes chez le chêne vert (*Quercus ilex*). Editions Universitaires Européennes.

Lavrov A. *et al.* (2006). Evaluation of smoke dispersion from forest fire plumes using lidar experiments and modelling. *International Journal of Thermal Sciences*, 45, 848–859.

Le Sapeur-Pompier (2005). Les feux tactiques : contexte, outils, témoignages. Magazine n°96, 5 février 2005. http://www.valabre-ceren.org/fr/actualite-detail.php?actu_id=200

Le Van S. L. (1989). Thermal degradation. Thermal Properties. US Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin, USA. In: Schniewind, Arno P., ed. *Comprehensive Encyclopedia of Wood and Wood-Based Materials* 1st edition. Elmsford, NY Pergamon Press.: 271 – 273.

Lee T.-W., V. Jain, S. Kozola (2001). Measurements of Minimum Ignition Energy By Using Laser Sparks for Hydrocarbon Fuels in Air: Propane, Dodecane, and Jet-A Fuel. Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Arizona State University, Tempe, AZ, 85287-6106, USA.

Lee J.P., S.J. Lee (2012). Piv analysis on the shelter effect of a bank of real fir trees. *Journal of Wind Engineering & Industrial Aerodynamics*, 110, 40-49.

- Liang, L., Xiaofeng, L., Borong, L., Yingxin, Z. (2005). Improved $k-\epsilon$ two equation turbulence model for canopy flows. *Atmospheric Environment*, 40, 762–770.
- Litvak, M.E., Monson, R.K. (1998). Patterns of induced and constitutive monoterpene production in conifer needles in relation to insect herbivory. *Oecologia*, 114 (4), 531–540.
- Llusia J., Peñuelas J. (1998). Changes in terpene content and emission in potted Mediterranean woody plants under severe drought. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne de Botanique*, 76(8), 1366-1374.
- Llusia J., Peñuelas J. (1999). *Pinus halepensis* and *Quercus ilex* terpene emission as affected by temperature and humidity. *Biologia Plantarum*, 42, 317-320.
- Llusia J., Peñuelas J., Guenther A., Rapparini F. (2013). Seasonal variations in terpene emission factors of dominant species in four ecosystems in NE Spain. *Atmospheric Environment*, 70, 149-158.
- Loreto F., Ciccioli P. *et al.* (1998). Measurement of isoprenoid content in leaves of Mediterranean *Quercus* spp. By a novel and sensitive method and estimation of the isoprenoid partition between liquid and gas phase inside the leaves. *Plant Science*, 136(I), 25-30.
- Loreto F., Velikova V. (2001). Isoprene produced by leaves protects the photosynthetic apparatus against ozone damage, quenches ozone products, and reduces lipid peroxidation of cellular membranes. *Plant Physiology*, 127, 1781-1787.
- Lorio P. L. (1986). Growth-Differentiation Balance – a basis for understanding southern pine – beetle-tree interaction. *Forest Ecology and Management*, 14(4), 259-273.
- Lykov A. V. (1967). *Theory of Heat Conductivity (Energiya, Moscow)* [in Russian].
- Maleknia D. S., Bell T. L., Adams M. A. (2009). Eucalypt smoke and wildfires: Temperature dependent emissions of biogenic volatile organic compounds. *International Journal of Mass Spectrometry*, 279, 126–133.
- Mangiavillano A. (2008). Multi-scalarité du phénomène feu de forêt en régions méditerranéennes françaises de 1973 à 2006. Thèse de doctorat de l'Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse.
- Martín-Luengo M.A., Yates M., Martínez Domingo M.J., Casal B., Iglesias M., Esteban M., Ruiz-Hitzky E. (2008). Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, Issues 3–4, 218–224
- Mason W. et Wheeler R. V. (1918). *Transactions. Journal of the Chemical Society*, 113, 45-57.

May Al-J., Turner (1964). Molecular Photoelectron Spectroscopy, Part III.1 The Ionization Potentials of Oxygen, Carbon Monoxide, Nitric Oxide, and Acetylene, J. Chem. Soc. 99 616–622.

McNeill D. H. (2005) Minimum ignition energy for laser spark ignition. Proceedings of the Combustion Institute, 30, 2913–2920.

Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer (2010). Rapport de la mission interministérielle changement climatique et extension des zones sensibles aux feux de forêts.

Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement (2011). Études & documents : le risque de feux de forêts en France.

Miranda A. I., Martins V., Cascão P., Amorim J. H., Valente J., Tavares R., Borrego C., Tchepel O., Ferreira A. J., Cordeiro C. R., Viegas D. X., Ribeiro L. M., et Pita L. P. (2010). Monitoring of firefighters exposure to smoke during fire experiments in Portugal. Environment International, 36, 736–745,

Mokrani N., S. Rudz, P. Gillard (2015). Ignition delay and MIE measurement for n-decane/air mixture induced by laser-spark, ICDEERS 2015.

Moorhouse J., A. Williams, T.E. Maddison (1974). Combustion and Flame, 23, 203–213.

Navarro M. (2015). El primer gran incendi de l'estiu a Catalunya. El periódico, article du 26 juillet 2015.

Ndedy Dicka H., Saintobert H., Triquet J. (2011). Projet : Feux de biomasse. EHESP

Nelson R.M. Jr. (2001). Water relations of forest fuels. In Forest Fires Behaviour and Ecological Effects (eds E.A. Johnson & K. Miyanishi). 79–149. Academic Press, San Diego.

Neuenschwander Ulrich, Florian Guignard et Ive Hermans Prof. (2010). Mechanism of the Aerobic Oxidation of α -Pinene, Chem. Sus. Chem., 3, Issue 1, 75–84, January 25.

Niinemets U. et Hauff *et al.* (2002). Monoterpene emissions in relation to foliar photosynthetic and structural variables in Mediterranean evergreen Quercus species. New Phytologist, 153(2), 243-256.

Noma Y. et Asakawa Y. (2010). Biotransformation of monoterpenoids by microorganisms, insects, and mammals. In: Baser KHC, Buchbauer G (eds). Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications. CRC Press: Boca Raton, FL, 585–736.

Nunes T. V. et Pio C. A. (2001). Emission of volatile organic compounds from Portuguese forests. *Chemosphere – Global Change Science* 3, 239-248.

Ogami Y. et Kobayashi H. (2006). Laminar burning velocity of stoichiometric CH₄/air premixed flames at high-pressure and high-temperature. *JSME international journal. Ser. B, Fluids and thermal engineering*, 48, 603–609.

Ohloff G. (1994). *Scent and fragrances*, Springer, Berlin, Heidelberg.

Ormeño E., Mévy J.P., Bousquet-Mélou A., Vila B., Greff S., Bonin G., Fernandez C. (2006). First international symposium on environment identities and Mediterranean area, IEEE, juillet 10-13, Corte-Ajaccio.

Ormeño E., Fernandez C., Mévy J. P. (2007). Plant coexistence alters terpene emission and content of Mediterranean species. *Phytochemistry*, 68, 840–852.

Owen S. M., C. Boissard, R. A. Street, S. C. Duckham, O. Csiky et C. N. Hewitt (1997). Screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emissions. *Atmospheric Environment*, 31, 101–118.

Owen S.M. , Boissard C., Hewitt N. (2001). Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species: VOC speciation and extrapolation to habitat scale, *Atmospheric Environment*. 35, pp. 5393-5409.

Owen S. M., C. Boissard, R. A. Street, S. C. Duckham, O. Csiky et C. N. Hewitt (2002). Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species. *Atmospheric Environment*, 36, 3147–3159.

Owen S. M. et Peñuelas J. (2005). Opportunistic emissions of volatile isoprenoids. *Trends in Plant Science*, 10(9), 420-426.

Paquet M. (2012). Etude de l'explosion de poussières ultrafines issues de la raffinerie sèche de la biomasse végétale en vue d'applications à la propulsion. Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, Poitiers.

Parra R., Gasso S. *et al.* (2004). Estimating the biogenic emission of non-methane volatile organic compounds from the North Western Mediterranean vegetation of Catalonia, Spain. *Science of the Total Environment*, 329(1-3), 241-259.

Pavageau M. et M. Schatzmann (1999). Wind tunnel measurements of concentration fluctuations in an urban street canyon. *Atmospheric Environment*, 33, 3961-3971.

Pegoraro E., Rey A. *et al.* (2006). Drought effect on isoprene production and consumption in biosphere II – tropical rainforest. *Global Change Biology*, 8(3), 281-288.

Peñuelas J. et Llusà J. (1999). Short-term responses of terpene emission rates to experimental changes of PFD in *Pinus halepensis* and *Quercus ilex* in summer field conditions. *Environmental and Experimental Botany*, 42, 61–68

Phuoc T. X. et F. P. White (1999). Laser-Induced Spark Ignition of CH₄/Air Mixtures. Federal Energy Technology Center, U.S. Department of Energy, P.O. Box 10940, MS 84-340, Pittsburgh, PA 15236-0940, USA.

Phuoc T.X. (2006). Laser-induced spark ignition fundamental and applications, *Optics and Lasers in Engineering*, 44, 351.

Pines H., J. Ryer (1955). Studies in the Terpene Series. XXIII.1,2 Pyrolysis of d-Limonene and of Related Hydrocarbons. Mechanisms of Pyrolysis, *Journal of American Chemical Society*, 77, 4370.

Pyne S.J, P.L. Andrews et R.D. La Ven (1996). Introduction to Wildland Fire, John Wiley & Sons, New-York, p. 769

Raffalli, N., Picard, C., and Giroud, F. (2002). Safety and awareness of people involved in forest fires suppression. In Viegas, D.X. (Ed.) *Forest Fire Research and Wildland Fire Safety*, Coimbra, Portugal.

Rapport d’inventaire national de juin 2009 ADEME.

Reisen F. et Brown S. K. (2009). Australian firefighters’ exposure to air toxics during bushfire burns of autumn 2005 and 2006. *Environment International*, 35, 342–352.

Robles C., Picard C., Garzino S., Giroud F., Korboulewski N., Raffalli N. et Bonin G. (2003). Inflammabilité et émission de composés organiques volatils par des formations végétales méditerranéennes : implications dans les incendies de forêt. *Forêt Méditerranéenne*, t. XXIV, n° 4, décembre 2003.

Rodrigo, Sanz, Van Beeck, J., Dezsö-Weidinger, G. (2007). Wind tunnel simulation of the wind conditions inside bidimensional forest clear-cuts. application to wind turbine siting. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 95(7), 609-634.

Romagnoli E., T. Barboni, P.-A. Santoni, and N. Chiaramonti (2014). Quantification of volatile organic compounds in smoke from prescribed burning and comparison with occupational exposure limits. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 1049–1057.

Rothermel R. C. (1993). Mann Gulch Fire: A Race That Couldn’t Be Won. United States Department of Agriculture. General Technical Report INT-299.

- Rowley J. R., Rowley R. L., Wilding W. V. (2010). Estimation of the lower flammability limit of organic compounds as a function of temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 551-7.
- Rudz S., K. Chetehouna, C. Strozzi, P. Gillard (2013). On the experimental determination of the minimum ignition energy for α -pinene/air mixtures, *ICDERS* 2013.
- Rudz S., K. Chetehouna, C. Strozzi, P. Gillard (2014). Minimum ignition energy measurements for α -pinene/air mixtures, *Combustion Science and Technology*, 186 1–10.
- Runckel W.J., L.A. Goldblatt (1946). Inhibition of Myrcene Polymerization during Storage. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 38, 749.
- Ruud J.B.P., Johannes A.D.V., Renesse V., Duivenbode J.H.D, Henk L.M.V (1993). *Atmospheric Environment*, 28, 2413-2419.
- Sacchettini J. C., Poulter C. D. (1997). Creating Isoprenoid Diversity. *Science Magazine*, Vol. 277, no. 5333, 1788-1789.
- Santoni P. A., et Porterie B. (2015). Présentation à la première école incendie (<http://spe.univ-corse.fr/Session-posters-Supports-de-cours>)
- Schaab G., R Lenz and G. Seufert (1999). A temporal-spatial solar radiation model to improve scaling of biogenic emissions from a sparse mediterranean pine/oak forest. *Physics and Chemistry of the Earth (B)*, 24(6), 673-680.
- Schaab G., Steinbrecher R. (2000). Assessment of long-term vegetation changes on potential isoprenoid emission for a Mediterranean-type ecosystem in France. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D23): 28863-28873.
- Schmidt C. et Ziegler H. (1992). Permeation characteristics of isolated cuticles of citrus-aurantium I. for monoterpenes. *Trees-Structure and Function*, 6(3), 172-177.
- Sense ficció (2014). El gran silenci, Horta de Sant Joan. Documentaire télévisé diffusé le 25/06/2014. Lien internet : <http://www.ccma.cat/tv3/alacarta/sense-ficcio/el-gran-silenci-horta-de-sant-joan/video/5154151/>
- Seto D. *et al.* (2014). Wind and plume thermodynamic structures during low-intensity subcanopy fires. *Agricultural and Forest Meteorology*, 198–199, 53–61.
- Sharkey T. D., Wiberley A. E. (2008). Isoprene emission from plants. *Annual review of plant physiology and plant molecular biology*, 52, 407-436.
- Silvani X. et Morandini F. (2009). Fire spread experiments in the field: Temperature and heat fluxes measurements. *Fire Safety Journal*, 44, 279–285.

Simon V., L. Luchetta, L. Torres (2001). Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem. *Atmospheric Environment*, 35, Supplement No. 1, S115-S126.

Simpson *et al.* (2011). Boreal forest fire emissions in fresh Canadian smoke plumes: C1-C10 volatile organic compounds (VOCs), CO₂, CO, NO₂, NO, HCN and CH₃CN. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 6445–6463.

Spanjol, Z, Rosavec, R., Barcic, D. (2008). Vegetation conditions and flammable material on the island of Kornati related to the Kornati fire on 30 August 2007, *Croatian Meteorological Journal*, 42.

Spanke J., Rannik U., Forkel R., Nigge W., Hoffmann T. (2001). Emission fluxes and atmospheric degradation of monoterpenes above a boreal forest: field measurements and modelling. *Tellus*, 53B, 406–422.

Statheropoulos and Karma (2007a) Complexity and origin of the smoke components as measured near the flame-front of a real forest fire incident: A case study, *Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 430-437.

Statheropoulos, M., and J.G. Goldammer (2007b). *Vegetation Fire Smoke: Nature, Impacts and Policies to Reduce Negative Consequences on Humans and the Environment*. A Publication of the Council of Europe, Directorate of Culture and Cultural and Natural Heritage.

Staudinger H. (1970). *From Organic Chemistry to Macromolecules*, John Wiley & Sons, USA, p. 43.

Staudt, M., Bertin, N., Hansen, U., Seufert, G., Ciccioli, P., Foster, P., Frenzel, B., Fugit, J.L., (1997). Seasonal and diurnal patterns of monoterpene emissions from *Pinus pinea* (L.) under field conditions. *Atmospheric Environment*, 31 (S1), 145–156.

Steeghs M, Bais HP, de Gouw J, Goldan P, Kuster W, Northway M, Fall R, Vivanco JM (2004). Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) as a new tool for real time analysis of root-secreted volatile organic compounds (VOCs) in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Physiology*, 135, 47–58.

Stolle A., C. Brauns, M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, M. Findeisen (2006). Thermal Behaviour of selected C₁₀H₁₆ monoterpenes. *European Journal of Organic Chemistry*, 3317.

Stolle A., Ondruschka B. (2008). Comment to the paper “Synthesis of myrcene by pyrolysis of b-pinene: Analysis of decomposition reactions” by M.B. Kolicheski *et al.* [*J. Anal. Appl. Pyrol.* 80 (2007) 92–100]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, 136–138.

- Stolle A., Ondruschka B. (2009). An effort to generalize the thermal isomerization of 6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptanes and 6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptenes: Comparative pyrolysis of pinane, α -pinene, and β -pinene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 252–259
- Tahtouh T., Halter F., Samson E., Mounaïm-Rousselle C. (2009). Effects of hydrogen addition and nitrogen dilution on the laminar flame characteristics of premixed methane-air flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8329-8338.
- Teresa J.de P., I.S. Bellido, M.R. Alberdi Albistegui, A. San Feliciano, M.G. Benito (1978). *Anal. Quim.* 74 305
- Ternel C. (2006). Contribution au développement de l'allumage par laser pour les moteurs à combustion interne. Thèse de doctorat de l'Université de Rouen.
- Thai W., Sikkenga D. A., Schroeder W (28 juin 2011). United States Patent US n° 20130130345 A1.
- Theis N. & Lerda M. (2003). The evolution of function in plant secondary metabolites. *International Journal of Plant Sciences*, 164, 93-102
- Tihay V. (2007) Contribution expérimentale et théorique pour la modélisation de la combustion dans les feux de forêts, Thèse de Doctorat de l'Université de Corse, 2007.
- Tihay V., P. Gillard, D. Blanc (2012). Ignition study of acetone/air mixtures by using laser-induced spark, *Journal Hazardous Materials*, 209–210 et 372–378.
- Tolnai B., Hlavay J., Möller D., Prümke H., Becker H., Dostler M. (2000). *Microchemical Journal*, 67, 163-169.
- Tozer B.A. (1965). Theory of the Ionization of Gases by Laser Beams. *Physical Review*, 137, A1665 – Published 15.
- Trabaud L. (1979). Etude du comportement de feu dans la garrigue de chêne kermes à partir des températures et des vitesses de propagation. *Annales des Sciences Forestieres*, 36, 13–55.
- Trabaud, L. (1985). "Quantités d'énergie et puissance potentielle de feu de quelques communautés végétales du Sud de la France". *Acta Oecologica*, 6, 387-394.
- Valendik E. N. et Kosov I. V. (2008). Effect of Thermal Radiation of Forest Fire on the Environment. *Contemporary Problems of Ecology*, 1(4), 399–403.
- Van Loo S. & Koppejan J. (2007) *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Earthscan Publ. Limited, London, UK.

Varea E. (2013). Experimental analysis of laminar spherically expanding flames. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2013.

VDI-guideline 3783/12 (2000). Physical Modelling of Flow and Dispersion Processes in the Atmospheric Boundary Layer — Application of Wind Tunnels. Beuth Verlag, Berlin.

Veloo P.S., Wang Y.L., Egolfopoulos F.N., Westbrook C.K. (2010). A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames. *Combustion and Flame*, 157, 1989-2004.

Viegas D. X. *et al.* (2002). Gestosa fire spread experiments. *Forest Fire Research & Wildland Fire Safety*, Viegas (ed.). ISBN 90-77017-72-0.

Viegas D. X. et Pita L. P. (2004). Fire spread in canyons. *International Journal of Wildland Fire*, 13, 253–274

Viegas D.X., (2005). A mathematical model for forest fires blowup. *Combustion Science and Technology*, 177, 1-25.

Viegas D.X., D. Caballero (2009). Recent forest fire accidents in Europe, Viegas (ed.).

Viegas D.X., A. Simeoni (2011). Eruptive behaviour of forest fires. *Fire Technology*, 47, 303-320.

Ward D.E. (1986). Characteristic emission of smoke from prescribed fires for source apportionment, the 23rd Annual meeting, Eugene, Oregon, 19-21 november, 160-166.

Weiland J.J., Guyonnet R., Gibert R. (1998). Analysis of controlled wood burning by combination of thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Thermal Analytical Calorimetry*, 51, 265-274.

Weinrotter M., H. Kopecek, E. Wintner, M. Lackner, F. Winter (2005a). Application of laser ignition to hydrogen–air mixtures at high pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 319–326.

Weinrotter M., H. Kopecek, M. Tesch, E. Wintner, M. Lackner, F. Winter (2005b). Laser ignition of ultra-lean methane/hydrogen/air mixtures at high temperature and pressure. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 29, 569–577.

Weitkamp, A. W. (1959). The action of sulfur on terpenes. The limonene sulfides: *Journal of the American Chemical Society*, 81, 3430-3434.

White R.H., Diitenberger M.A. (2001). Wood products: thermal degradation and fire. *Encyclopedia of materials : science and technology*. [S.l.]: Elsevier Science Ltd, 9712-9716.

Wu C.K. et Law C.K. (1984). On the determination of laminar flame speeds from stretched flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 20, 1941–1949, 6, 42 et 45.

Xu C., D. Fang, Q. Luo, J. Ma, Y. Xie (2014). A comparative study of laser ignition and spark ignition with gasoline–air mixtures, *Optics & Laser Technology*, 64, 343–351.

Zabetakis M. G. (1999). Flammability characteristics of combustible gases and vapors, U.S. Bureau of Mines, Bulletin 627.

Zanetti J. E. & Egloff G. (1917). The thermal decomposition of benzene. *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 9(4), 350–356

Zhao F.J., Shu L.F. & Wang Q.H. (2012). Terpenoid emissions from heated needles of *Pinus sylvestris* and their potential influences on forest fires. *Acta Ecologica Sinica* 32, 33–37.

Zhou J.X., Cordier M., Mounaïm-Rousselle C., Foucher F. (2011). Experimental estimate of the laminar burning velocity of iso-octane in oxygen-enriched and CO₂-diluted air. *Combustion and Flame*, 158, 2375–2383.

- **Bibliographie Internet**

<http://www.larousse.fr/archives/grande-encyclopedie/page/3755>

http://www.prevention2000.org/cat_nat/risques/feu/chevrou/rayonnement.html

<http://www.coloradofirecamp.com/Cramer/synopsis.htm>

http://www.csp-cavaillon.com/memb_phenomenes_thermiques.php?PHPSESSID=eca5574c577062333f51f70ea57176e5#fdf

<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10581#section=Top>

<https://www.youtube.com/watch?v=nrk307e4NDQ>

Archivage de données sur les feux :

- En France, <http://bdiff.ifn.fr/>
- Zones sensibles de France, <http://www.promethee.com/>
- Pyrénées-Orientales, <http://risque-incendie.com/rex/rex66/index.php>

Resumen

Los bomberos mediterráneos son regularmente enfrentados a inflamaciones repentinas de la vegetación cuyos mecanismos todavía no se encuentran bien entendidos. Siendo la vegetación el único combustible, nos hemos centrado sobre el potencial de acumulación de los gases que provienen de dicho combustible. El primer paso ha sido elegir cuatro de los principales Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) biogénicos mediterráneos con el objetivo de estudiar su degradación térmica gracias a un dispositivo de pirólisis flash y un horno tubular. A partir de éste y de la literatura, hemos elegido una mezcla de COV representativos de los incendios forestales cuyos α -pineno, principal COV encontrado en las plantas, y benceno, principal COV detectado en humo de los incendios forestales. Así, hemos determinado la inflamabilidad de mezclas α -pineno/benceno/aire centrándonos sobre sus propiedades de combustión como la probabilidad de ignición, la energía mínima de ignición y la estabilidad de la llama en relación a su velocidad. Estos estudios han sido realizados en cámara de combustión. Inflamaciones repentinas ocurriendo en zonas estrechas, el último capítulo se refiere al estudio de la acumulación de gases en un valle. Dicho estudio requería el uso de una maqueta de bosque 1/400°, la cual fue puesta en un túnel de viento

Palabras-llaves : Aceleraciones de incendios forestales, fuegos eruptivos, COV, combustión, α -pineno, benceno, degradación térmica, pirólisis, cromatografía, FID, TCD, espectrometría de masas, velocidad de combustión, longitud de Markstein, EMI, ignición por láser, flujo de aire, concentración, velocimetría láser, maqueta de bosque

Resum

Els bombers mediterrànics s'afronten regularment a inflamacions sobtades de la vegetació amb mecanismes que no són ben identificats encara. Vist que la vegetació és el únic combustible, ens hem focalitzat sobre el potencial d'acumulació dels gasos que provenen de les plantes mediterrànies. Tot primer, vam escollir quatre dels principals Compostos Orgànics Volàtils (COV) biogènics mediterrànics amb l'objectiu d'estudiar la seva degradació tèrmica gràcies a un dispositiu de piròlisi flash i un forn tubular. A partir d'aquesta experimentació inicial i de les publicacions científiques, vam escollir una mescla de COV representatius dels incendis forestals dels quals α -pinè, el principal COV identificat en les plantes, i benzè, el principal COV detectat en el fum dels incendis forestals. Així, vam determinar la inflamabilitat de mescles α -pinè/benzè/aire focalitzant-nos sobre les seves propietats de combustió com la probabilitat d'ignició, l'energia mínima d'ignició i l'estabilitat de la flama en relació a la seva velocitat. Aquestes experimentacions van ser realitzades en cambra de combustió. Les inflamacions sobtades produïnt-se en zones estretes, el último capítol es refereix a l'estudi de l'acumulació de gasos en una vall. Aquesta investigació requeria l'utilització d'una maqueta de bosc 1/400° col·locada dins un túnel de vent.

Paraules-claus : Acceleracions d'incendis forestals, focs eruptius, COV, combustió, α -pinè, benzè, degradació tèrmica, piròlisi, cromatografia, FID, TCD, espectrometria de masses, velocitat de combustió, longitud de Markstein, EMI, ignició per làser, flux d'aire, concentració, velocimetria làser, maqueta de bosc

Résumé

Les pompiers méditerranéens sont régulièrement confrontés à des embrasements soudains de la végétation dont les mécanismes ne sont pas encore bien compris. La végétation étant l'unique combustible, nous nous sommes penchés sur le potentiel d'accumulation des gaz provenant des plantes méditerranéennes. Nous avons pour cela étudié la composition de ces gaz, leur inflammabilité et leur concentration. Pour étudier la composition, nous avons choisi quatre des principaux Composés Organiques Volatils (COV) émis par les plantes méditerranéennes afin d'analyser les produits issus de leur dégradation thermique à l'aide d'un dispositif de pyrolyse flash et d'un four tubulaire. À partir de cette étude et de la littérature, nous avons choisi un mélange de COV représentatifs des feux de forêt dont l' α -pinène, principal COV retrouvé dans les plantes, et le benzène, principal COV détecté dans les fumées de feux de forêt. Nous avons donc déterminé l'inflammabilité de mélanges α -pinène/benzène/air en nous focalisant sur les propriétés de combustion telles que la probabilité d'allumage, l'énergie minimale d'inflammation, la stabilité de la flamme ainsi que la vitesse fondamentale de flamme. Ces études ont été réalisées en chambre de combustion. Les embrasements soudains ayant lieu dans des zones encaissées de type thalweg ou canyon, le dernier chapitre concerne l'étude de l'accumulation de gaz dans une vallée afin d'estimer les concentrations de gaz que nous pourrions retrouver avant les phénomènes d'embrasement et de les comparer aux limites d'inflammabilité de nos composés. Cette dernière étude originale a été réalisée à partir d'une maquette de forêt 1/400^{ème} disposée dans une soufflerie.

Mots-clés : *Accélérations de Feux de forêt, EGE, COV, combustion, α -pinène, benzène, dégradation thermique, pyrolyse, chromatographie, FID, TCD, spectrométrie de masse, vitesse de flamme, longueur de Markstein, EMI, allumage laser, écoulement d'air, concentration, LDV, maquette de forêt*

Summary

Mediterranean firefighters regularly cope with sudden accelerations of forest fires whose mechanisms are not very well understood. Vegetation being the only fuel, we studied the potential accumulation of gases coming from it. First, we chose four of the main Volatile Organic Compounds (VOCs) emitted by Mediterranean vegetation to analyse the products resulting from their thermal degradation using a flash pyrolysis apparatus and a tubular oven. From this study and literature, we chose a mixture of two VOCs representative of forest fires from which α -pinene, main VOC found in vegetation, and benzene, main VOC detected in forest fire smoke. Then, we determined the flammability of α -pinene/benzene/air mixtures focusing on their combustion properties such as ignition probability, minimal ignition energy, flame stability and laminar burning speed. These studies were realised inside a combustion chamber. Since sudden accelerations occur inside narrow areas, the last chapter experiments the steady-state gas accumulation inside a 1/400 V-shaped forest model in order to estimate potential gas concentrations inside it comparing them to the flammability limits of our compounds.

Keywords: *Accelerating Forest Fires, eruptive fire, VOCs, combustion, α -pinene, benzene, thermal degradation, pyrolysis, chromatography, FID, TCD, mass spectrometry, flame speed, Markstein length, MIE, laser ignition, airflow, concentration, LDV, forest model*