AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)
Département MP — Métrologie des Polluants
Rue du Morvan — CS 60027
54519 Vandœuvre cedex

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC)
Centre National de Recherche Scientifique (CNRS)
1 rue Grandville
54001 Nancy cedex

Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN)
Service d'Etudes et de Recherches en Aérodispersion et Confinement
Bât 389 — Saclay, BP 68
91192 Gif-sur-Yvette

Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole Doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement (RP^2E — ED n°410)

THESE

présentée en vue d'obtenir le diplôme de

Docteur de l'INPL

spécialité

Génie des Procédés et des Produits

par

Sébastien BAU

ETUDE DES MOYENS DE MESURE DE LA SURFACE DES AEROSOLS ULTRAFINS POUR L'EVALUATION DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE.

Soutenue publiquement le 3 décembre 2008 devant le Jury composé de :

Président :	**Michel SARDIN**	Professeur INPL, Directeur du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy Université
Rapporteurs :	**Béatrice BISCANS**	Directeur de Recherche au Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse
	Georges TYMEN	Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale
Examinateurs :	**François GENSDARMES**	Docteur-Ingénieur, Responsable du Laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols à l'IRSN, Gif-sur-Yvette
	Andrew MAYNARD	Docteur, Conseiller Scientifique en Chef du Projet sur les Nanotechnologies à l'Institut Woodrow Wilson, Washington
	Patrick SEBASTIEN	Docteur, Responsable Hygiène Industrielle du Groupe Saint Gobain
	Dominique THOMAS	Professeur à l'Université Henri Poincaré - Nancy Université
	Olivier WITSCHGER	Docteur-Ingénieur de Recherche à l'INRS, Vandœuvre

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)
Département MP — Métrologie des Polluants
Rue du Morvan — CS 60027
54519 Vandœuvre cedex

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC)
Centre National de Recherche Scientifique (CNRS)
1 rue Grandville
54001 Nancy cedex

Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN)
Service d'Etudes et de Recherches en Aérodispersion et Confinement
Bât 389 — Saclay, BP 68
91192 Gif-sur-Yvette

Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole Doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement (RP^2E — ED n°410)

THESE

présentée en vue d'obtenir le diplôme de

Docteur de l'INPL

spécialité

Génie des Procédés et des Produits

par

Sébastien BAU

ETUDE DES MOYENS DE MESURE DE LA SURFACE DES AEROSOLS ULTRAFINS POUR L'EVALUATION DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE.

Soutenue publiquement le 3 décembre 2008 devant le Jury composé de :

Président :	**Michel SARDIN**	Professeur INPL, Directeur du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy Université
Rapporteurs :	**Béatrice BISCANS**	Directeur de Recherche au Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse
	Georges TYMEN	Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale
Examinateurs :	**François GENSDARMES**	Docteur-Ingénieur, Responsable du Laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols à l'IRSN, Gif-sur-Yvette
	Andrew MAYNARD	Docteur, Conseiller Scientifique en Chef du Projet sur les Nanotechnologies à l'Institut Woodrow Wilson, Washington
	Patrick SEBASTIEN	Docteur, Responsable Hygiène Industrielle du Groupe Saint Gobain
	Dominique THOMAS	Professeur à l'Université Henri Poincaré - Nancy Université
	Olivier WITSCHGER	Docteur-Ingénieur de Recherche à l'INRS, Vandœuvre

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Département Métrologie des Polluants de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) et du Service d'Etudes et de Recherches en Aérocontamination et en Confinement de l'Institut de Recherche et de Sûreté Nucléaire (IRSN). A ce titre, je tiens à remercier leurs responsables respectifs, Messieurs Jean-Paul Sandino et Jean-Claude Laborde, pour m'avoir accueilli et permis de mener à bien ce travail de recherche.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Dominique Thomas, Professeur à l'Université Henri Poincaré et Directeur de Recherche du groupe Sysiphe (LSGC / UPR 6811), pour m'avoir offert la possibilité de réaliser un Doctorat et d'avoir accepté de diriger ce travail. Je tiens également à lui témoigner toute ma sympathie et ma gratitude pour son soutien.

Ma reconnaissance s'adresse également à mes deux encadrants, Monsieur Olivier Witschger, Ingénieur de Recherche à l'INRS, et Monsieur François Gensdarmes, Ingénieur de Recherche à l'IRSN et Responsable du Laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols. Leur disponibilité, leurs conseils, leur enthousiasme et leur passion pour les Sciences des Aérosols m'ont permis de mener à bien ce travail dans des conditions particulièrement favorables, tant sur le plan scientifique qu'humain.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Michel Sardin, Professeur à l'ENSIC, pour me faire l'honneur de présider ce Jury de thèse.

J'ai l'honneur de remercier Madame Béatrice Biscans, Directeur de Recherche au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (UMR 5503), et Monsieur Georges Tymen, Vice Président de l'Université de Bretagne Occidentale, pour avoir accepté de faire partie de ce Jury de thèse et d'en être les rapporteurs.

Mes remerciements vont également à Monsieur Andrew Maynard, Conseiller Scientifique en Chef du Projet sur les Nanotechnologies de l'Institut Woodrow Wilson (Washington, USA), et à Monsieur Patrick Sébastien, Responsable Hygiène et Sécurité au sein du groupe Saint Gobain, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer à ce Jury de thèse.

Je souhaite également rendre hommage à Monsieur Jean-François Fabriès, anciennement Responsable du Laboratoire de Métrologie des Aérosols de l'INRS, et décédé durant ma première année de thèse.

Que Monsieur Pierre Görner, Responsable du Laboratoire de Métrologie des Aérosols de l'INRS, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt porté à mes travaux. Je remercie vivement Monsieur Richard Wrobel pour ses conseils techniques avérés et l'élaboration d'outils informatiques, et Monsieur Bernard Bianchi pour son soutien durant la phase expérimentale. J'ai le plaisir de remercier Monsieur Olivier Rastoix pour sa réactivité, ses talents de microscopiste, et son précieux soutien dans la mesure de la dimension fractale.

Enfin, je souhaite témoigner à Mademoiselle Véronique Koehler et à Monsieur Xavier Simon ma reconnaissance pour leurs encouragements et toute ma sympathie.

Pour n'oublier personne, je souhaite adresser un grand merci à tous les membres du Laboratoire de Métrologie des Aérosols de l'INRS, notamment Messieurs Philippe Duquenne et Olivier Deloras et Madame Guylaine Greff-Mirguet, et du Laboratoire de Physique et Métrologie des Aérosols de l'IRSN, en particulier Madame Nathalie Michielsen, Messieurs François-Xavier Ouf, Jean-Christophe Sabroux et Jacques Vendel. Tous ont contribué à la bonne humeur de chaque jour.

Pour terminer, je voudrais témoigner toute mon affection et ma reconnaissance pour leur soutien à Laëtitia, à mes Parents et Grands-parents et à ma Sœur. Mes pensées vont enfin à mon grand-père Roger à qui je souhaite dédier ce mémoire de thèse.

Table des matières

Remerciements i

Liste des figures ix

Liste des tableaux xvii

Notations xix

Introduction générale et problématique 1

Chapitre 1 — Généralités sur les particules nanostructurées 5

1.1 Définitions 5
1.1.1 Généralités 5
1.1.2 Nanomatériaux 6
1.1.3 Nanoparticules et particules nanostructurées 7
1.1.4 Aérosols nanostructurés 8
1.2 Effets chez l'homme 8
1.2.1 Epidémiologie 9
1.2.2 Toxicologie 9
1.2.3 Facteurs de toxicité 9
1.3 Exposition professionnelle 10
1.3.1 Introduction 10
1.3.2 Utilisation et production de particules nanostructurées 10
1.3.3 Salariés potentiellement exposés 10
1.3.4 Moyens de protection 11
1.3.5 Conclusion concernant l'exposition professionnelle aux particules nanostructurées 11
1.4 Conclusion 12

Chapitre 2 — Caractérisation des aérosols nanostructurés 13

2.1 Caractérisation de la continuité du milieu 13
2.1.1 Définition des différents domaines 13
2.1.2 Coefficient de Cunningham 15
2.2 Mobilité 17
2.2.1 Mobilité dynamique 17

2.2.2 Mobilité électrique 18
2.2.3 Coefficient de diffusion 19
2.3 Propriétés électriques 20
2.4 Dimensions caractéristiques et diamètres équivalents 23
2.4.1 Diamètre équivalent en volume 23
2.4.2 Diamètre équivalent de mobilité électrique 24
2.4.3 Diamètre équivalent aérodynamique 24
2.4.4 Diamètre de Stokes 25
2.4.5 Synthèse 25
2.5 Morphologie et dimension fractale 27
2.5.1 Définition de la dimension fractale 28
2.5.2 Méthodes d'analyse fractale 28
2.5.2.1 Rayon de giration 29
2.5.2.2 Box Counting 29
2.6 Conclusion 30

Chapitre 3 — Notions théoriques sur la surface des particules nanostructurées 31

3.1 Surface déposée dans l'arbre respiratoire 31
3.1.1 Notion de probabilité de dépôt 31
3.1.2 Surface déposée 34
3.2 Surface active 36
3.2.1 Définition 36
3.2.1.1 Expression du coefficient de coagulation 36
3.2.1.2 Evolution de l'exposant 37
3.2.1.3 Fraction de surface active 38
3.2.2 Formulation simplifiée 40
3.2.3 Considérations sur le libre parcours moyen 41
3.3 Cas des agglomérats 42
3.3.1 Introduction 42
3.3.2 Correction liée à l'efficacité de charge des agglomérats 42
3.3.2.1 Relation entre le diamètre de mobilité et le nombre de particules primaires d'un agglomérat 42
3.3.2.2 Efficacité de charge et correction 45
3.4 Liens entre les différents paramètres 48
3.4.1 Détermination de la surface par analyse microscopique 48
3.4.2 Détermination de la surface à partir d'une mesure de masse 48
3.4.3 Détermination de la surface à partir de la distribution en surface 50
3.4.4 Détermination de la surface à partir de mesures intégrales 51
3.5 Conclusion 52

Chapitre 4 — Eléments de connaissances relatives aux instruments de mesure des aérosols nanostructurés 55

4.1 Présentation des instruments de mesure 55
4.1.1 Eléments théoriques relatifs à la mesure de la surface des particules nanostructurées dispersées dans l'air 56
4.1.2 Microscopie électronique (MET et MEB) 57
4.1.2.1 Principe 57
4.1.2.2 Paramètres mesurés 59

4.1.3 Compteur de noyaux de condensation (CNC) 60
4.1.3.1 Principe 60
4.1.3.2 Détermination de la concentration en nombre 62
4.1.4 Microbalance à oscillation (TEOM) 62
4.1.4.1 Principe 62
4.1.4.2 Détermination de la variation de masse 63
4.1.5 Mesure de la surface des particules nanostructurées déposées dans l'arbre respiratoire (NSAM et AeroTrak 9000) 63
4.1.5.1 Principe 63
4.1.5.2 Détermination de la concentration en surface totale déposée 65
4.1.6 Epiphaniomètre 66
4.1.6.1 Principe 66
4.1.6.2 Détermination de la surface totale d'interaction atome - particule . 67
4.1.7 Mesure de surface spécifique (BET) 68
4.1.7.1 Principe 68
4.1.7.2 Construction expérimentale de l'isotherme 68
4.1.7.3 Interprétation 70
4.1.7.4 Limitations de la méthode 71
4.1.8 Mesure de concentration en surface active (LQ1-DC) 72
4.1.8.1 Principe 72
4.1.8.2 Détermination de la concentration en surface active totale 72
4.1.9 Analyseur de mobilité (SMPS) 74
4.1.9.1 Sélection des particules 75
4.1.9.2 Détermination de la distribution en nombre 75
4.1.10 Impacteur en cascade basse pression (ELPI) 76
4.1.10.1 Principe 76
4.1.10.2 Détermination de la distribution en nombre 77
4.2 Mesure de la surface spécifique par analyse d'images de MET 79
4.3 Récapitulatif 83
4.3.1 Données relatives aux différents instruments de mesure 83
4.3.2 Fonctions réponse des instruments 85
4.4 Conclusions 86

Chapitre 5 — Description du dispositif expérimental CAIMAN **87**

5.1 Description du banc d'essais CAIMAN 87
5.1.1 Introduction 87
5.1.2 Générateur de particules nanostructurées 89
5.1.3 Générateur d'ions bipolaires 91
5.1.4 Four 92
5.1.5 Volume de vieillissement 92
5.2 Champ d'applications du banc d'essais 94
5.2.1 Granulométrie des aérosols nanostructurés 94
5.2.1.1 Influence des débits aérauliques opératoires 94
5.2.1.2 Influence de la fréquence d'étincelle 95
5.2.1.3 Influence de la nature chimique 95
5.2.1.4 Conclusion 97
5.2.2 Concentrations massiques 97
5.2.3 Etat de charge initial 100
5.2.4 Etat de charge opératoire 102
5.2.5 Morphologie 104

5.2.5.1 Température ambiante . . . 104
5.2.5.2 Température élevée . . . 106
5.2.5.3 Conclusion . . . 109
5.3 Stabilité temporelle . . . 109
5.4 Conclusions . . . 111

Chapitre 6 — Résultats expérimentaux **113**

6.1 Calibration et caractérisation préliminaire des instruments . . . 113
6.1.1 Calibration du CNC . . . 113
6.1.2 Etalonnage du microscope électronique à transmission . . . 114
6.1.3 Limites de détection et de quantification des instruments . . . 114
6.1.4 Détermination des temps de réponse des instruments . . . 115
6.2 Mode monodispersé . . . 116
6.2.1 Montage expérimental et expression des résultats . . . 116
6.2.2 Fonctions de réponse des instruments . . . 118
6.2.2.1 LQ1-DC . . . 118
6.2.2.2 NSAM . . . 119
6.2.2.3 AeroTrak 9000 . . . 120
6.2.3 Corrections des mesures expérimentales liées aux effets de charge multiple et d'agglomération . . . 122
6.2.3.1 Notion de charge multiple et correction . . . 122
6.2.3.2 Cas des agglomérats . . . 125
6.2.3.3 Résumé . . . 125
6.2.4 Fonctions de réponse corrigées . . . 126
6.2.5 Diamètres équivalents en surface, en surface active et en surface déposée . . . 129
6.2.5.1 Comparaison des diamètres équivalents en surface active et des diamètres de mobilité électrique . . . 129
6.2.5.2 Comparaison des diamètres équivalents en surface déposée et des diamètres de mobilité électrique . . . 130
6.2.5.3 Comparaison des diamètres équivalents en surface active et des diamètres équivalents en surface . . . 132
6.2.6 Conclusion . . . 134
6.3 Mode polydispersé . . . 134
6.3.1 Introduction et méthode d'analyse . . . 134
6.3.2 Caractéristiques des aérosols polydispersés générés . . . 136
6.3.3 Evolution des écarts relatifs . . . 138
6.3.4 Hypothèses relatives aux écarts observés . . . 141
6.3.4.1 Influence de la concentration en particules sur la réponse des instruments . . . 141
6.3.4.2 Influence de la distribution des charges électriques des particules . . . 143
6.3.5 Comparaison des diamètres équivalents en surface avec le diamètre médian des aérosols polydispersés . . . 147
6.3.6 Conclusion . . . 149
6.4 Conclusion . . . 149

Conclusions générales et perspectives **151**

Index **155**

Références **159**

Annexe A — Valeurs de référence **173**

Annexe B — Validation de la méthode d'analyse fractale par Box Counting **175**

Annexe C — Détermination du nombre de particules primaires d'un agglomérat par analyse d'images binarisées **177**

Annexe D — Caractérisation par diffraction électronique **179**

D.1 Introduction 179
D.2 Principe de la mesure et interprétation 179
D.2.1 Relation de Bragg 179
D.2.2 Longueur d'onde des électrons 180
D.2.3 Interpétation 181
D.3 Exemple des particules générées dans l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en argent 181

Annexe E — Distributions granulométriques des aérosols générés pour l'étude en mode polydispersé **185**

E.1 Electrodes en carbone 185
E.2 Electrodes en argent 192
E.3 Electrodes en aluminium 194
E.4 Electrodes en cuivre 195

Liste des figures

Chapitre 1 — Généralités sur les particules nanostructurées 5

1.1 Evolution de la fraction de molécules à la surface d'une particule en fonction du diamètre de la particule d_p ; taille des molécules de 0,5 nm, particules denses et sphériques, d'après Preining (1998) 6
1.2 Mise en évidence des différences structurales entre un agglomérat et un agrégat — (a) agglomérat d'alumine Al_2O_3, (b) agrégat d'oxyde de zirconium ZrO_2 7

Chapitre 2 — Caractérisation des aérosols nanostructurés 13

2.1 Evolution du nombre de Knudsen Kn en fonction du diamètre de particule d_p 14
2.2 Evolution du libre parcours moyen de l'air λ_{air} en fonction de la température θ pour différentes pressions 15
2.3 Evolution du facteur de correction de Cunningham Cu en fonction du diamètre de particule d_p dans l'air ($\lambda_g = 66,4$ nm) à partir des coefficients de Kim *et al.* (2005) . 16
2.4 Evolution du rapport des facteurs de correction de Cunningham Cu en fonction du nombre de Knudsen Kn 17
2.5 Evolution de la mobilité dynamique B en fonction du diamètre de particule d_p dans l'air ($\lambda_g = 66,4$ nm) à partir des coefficients de Kim *et al.* (2005) 18
2.6 Evolution de la mobilité électrique Z rapportée à une charge en fonction du diamètre de particule d_p dans l'air ($\lambda_g = 66,4$ nm) à partir des coefficients de Kim *et al.* (2005) 19
2.7 Evolution du coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ en fonction du diamètre de particule d_p dans l'air ($\lambda_g = 66,4$ nm) à partir des coefficients de Kim *et al.* (2005) 20
2.8 Evolution de la fraction de particules portant p charges pour différents diamètres d_p à l'équilibre de Boltzmann 21
2.9 Evolution de la fraction f_p des particules portant p charges positives ($p = 0, 1, 2$) avec leur diamètre ; comparaison des équilibres de Boltzmann et de Wiedensohler 22
2.10 Représentation schématique du diamètre équivalent d'une particule 23
2.11 Evolution du rapport d_X/d_{ev} ($d_X = d_a$, d_m ou d_S) en fonction du diamètre équivalent en volume d_{ev} pour des particules de masse volumique $\rho_p = 2000$ kg·m^{-3} et de facteur de forme $\chi = 1,2$ 26
2.12 Illustration des diamètres équivalents dans le cas d'un agglomérat de deux sphères de 40 nm de diamètre, de facteur de forme $\chi = 1,2$ et de masse volumique $\rho_p = 2000$ kg·m^{-3} 26
2.13 Détermination, à partir d'une distribution en nombre bimodale établie pour des diamètres équivalents en volume, des distributions correspondantes en diamètres aérodynamiques et de mobilité électrique dans le cas de particules de masse volumique $\rho_p = 2000$ kg·m^{-3} et de facteur de forme $\chi = 1,2$ 27

2.14 Morphologie de particules nanostructurées de dimensions fractales différentes, d'après Ouf (2006) 28

Chapitre 3 — Notions théoriques sur la surface des particules nanostructurées 31

3.1 Différentes régions anatomiques des voies respiratoires, d'après la CIPR (1994), figure tirée de Witschger (2007) 32
3.2 Dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires en fonction du diamètre d'après le modèle de la CIPR (1994) pour un travailleur de référence, calculs réalisés à l'aide du logiciel LUDEP (2000) 33
3.3 Dépôt en région alvéolaire en fonction du diamètre aérodynamique équivalent des particules suivant le modèle de la CIPR (1994) pour deux masses volumiques $\rho_p = 1000$ kg·m^{-3} et $\rho_p = 10000$ kg·m^{-3}, calculs réalisés à l'aide du logiciel LUDEP (2000) . . . 35
3.4 Surfaces déposées en régions trachéobronchique et alvéolaire en fonction du diamètre aérodynamique équivalent des particules suivant le modèle de la CIPR (1994), particules de masse volumique $\rho_p = 1000$ kg·m^{-3}, calculs réalisés à l'aide du logiciel LUDEP (2000) 35
3.5 Evolution du coefficient de coagulation $K(d_i, d_j)$ avec le diamètre des particules coagulantes d_i et d_j 37
3.6 Evolution de l'exposant $x(d_p)$ en fonction du diamètre des particules d_p, calculs réalisés avec $d_0 = 1$ μm et $d_1 = 1,5$ nm 38
3.7 Evolution des surfaces active S_a et géométrique S_g en fonction du diamètre des particules d_p — la surface active est calculée en utilisant les relations (3.2), (3.3) et (3.10) 39
3.8 Evolution de la fraction active de la surface géométrique η_a en fonction du diamètre des particules d_p 39
3.9 Evolution de la surface active S_a des particules sphériques en fonction de leur diamètre d_p, d'après Jung et Kittelson (2005) 40
3.10 Evolution du nombre de particules primaires N_{pp} en fonction du diamètre de mobilité d_m de l'agglomérat, d'après Lall et Friedlander (2006) 44
3.11 Exemple de particules (sphérique et agglomérat) de même diamètre de mobilité électrique, d'après les travaux de Lall et Friedlander (2006) 44
3.12 Evolution du rapport des efficacités de charge $\epsilon_{agg}/\epsilon_{sph}$ en fonction du diamètre de mobilité d_m, d'après Lall et Friedlander (2006) - le nombre de particules primaires intervenant dans les calculs est obtenus aux moyens de la relation (3.24) 46
3.13 Distribution en nombre pour des particules sphériques et application de la correction en considérant des agglomérats de particules primaires de 10 nm de diamètre - cas d'un aérosol monomodal lognormal de diamètre médian $d_{50} = 150$ nm et d'écart-type géométrique $\sigma_g = 1,5$ 47
3.14 Relations entre les différentes variables permettant l'estimation de la surface des particules — les flèches en vert correspondent à une hypothèse faite sur la forme ou la taille des particules, celles en rouge supposent une loi de distribution, et celles en bleu nécessitent la connaissance d'une grandeur annexe 49
3.15 Exemple de distributions lognormales en nombre et en surface, d'écart-type géométrique $\sigma_g = 2$ et de diamètre médian en nombre $\bar{d}_{g,N} = 50$ nm 50
3.16 Evolution des surfaces géométrique, active, et déposées en régions alvéolaire et trachéobronchique avec la taille des particules — les particules sont considérées sphériques, les surfaces déposées ont été calculées pour des particules de masse volumique $\rho_p = 1000$ kg·m^{-3} suivant le modèle de la CIPR (1994) à l'aide du logiciel LUDEP (2000) 52

Chapitre 4 — Eléments de connaissances relatives aux instruments de mesure des aérosols nanostructurés **55**

4.1 Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission 58
4.2 Exemples de clichés de microscopie électronique à transmission (MET) réalisés sur différentes substances — (a) Fe_3O_4, (b) mélange ZrO_2/Al_2O_3, (c) nanotubes de carbone multiparois, (d) Fe_2O_3, (e) SiO_2, (f) Al_2O_3 59
4.3 Exemple de cliché brut et binarisé — particule nanostructurée d'alumine Al_2O_3 . . . 60
4.4 Principe d'un compteur de noyaux de condensation (CNC) 61
4.5 Principe de fonctionnement du TEOM 62
4.6 Principe de fonctionnement du NSAM 64
4.7 Principe de fonctionnement d'un épiphaniomètre, d'après Burtscher (2002) 67
4.8 Schéma de montage d'un analyseur BET volumétrique 69
4.9 Schéma d'une isotherme : mise en évidence des différentes étapes de l'adsorption - figure adaptée de Rouquerol *et al.* (2004) 69
4.10 Isotherme d'adsorption d'azote sur Fe_3O_4 70
4.11 Principe de fonctionnement du LQ1-DC, d'après Baron et Willeke (2001) 72
4.12 Vue en coupe d'un DMA 75
4.13 Principe de l'ELPI 76
4.14 Evolution de l'efficacité de charge E_{ch} en fonction du diamètre de mobilité d_m des particules 77
4.15 Evolution du rapport des concentrations en nombre r avec la densité des particules pour des aérosols monodispersés de différents diamètres 78
4.16 Modélisation du recouvrement des particules primaires 79
4.17 Définition du coefficient de recouvrement projeté $C_{ov,P}$ 80
4.18 Comparaison des surfaces spécifiques obtenues par les deux approches (BET et "MET"), d'après Bau (2008) 82
4.19 Réponses normées (normation à 1 μm) de différents instruments en fonction du diamètre d_p des particules 85

Chapitre 5 — Description du dispositif expérimental CAIMAN **87**

5.1 Schéma du banc d'essais CAIMAN 88
5.2 Photographies du banc d'essais CAIMAN 89
5.3 Schéma et photographie de la chambre de génération du GFG-1000 90
5.4 Façade du générateur GFG-1000 90
5.5 Photographies du générateur d'ions bipolaires Topas EAN 581 91
5.6 Vue détaillée du volume de vieillissement du banc CAIMAN 92
5.7 Photographie du volume de vieillissement du banc CAIMAN 93
5.8 Résultat de simulation FLUENT des vitesses au sein du volume de vieillissement — débit d'entrée de 10 L·min^{-1}, débits d'aspiration identiques pour les quatre buses de prélèvement de 1 L·min^{-1} 93
5.9 Evolution de la distribution en nombre $N(d_m)$ pour deux conditions de pression d'air P_{air} avec $\omega = 400$ et une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, électrodes en carbone - données SMPS 94
5.10 Evolution de la distribution en nombre $N(d_m)$ pour différentes fréquences ω pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 0$ bar, électrodes en carbone - données SMPS 95
5.11 Photographie des électrodes utilisées sur le banc CAIMAN 96
5.12 Evolution de la distribution granulométrique cumulée avec la nature chimique des électrodes pour une pression d'air $P_{air} = 0$ bar, une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar et une fréquence d'étincelle $\omega = 300$ - données SMPS 96

5.13 Evolution du diamètre médian en nombre d_{50} des aérosols générés en fonction de la fréquence de l'étincelle ω pour les quatre natures chimiques, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 0$ bar - données SMPS 98
5.14 Evolution du diamètre médian en nombre d_{50} des aérosols générés en fonction de la fréquence de l'étincelle ω pour les quatre natures chimiques, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 1$ bar - données SMPS 98
5.15 Evolution de la concentration massique C_M des aérosols générés en fonction de la fréquence de l'étincelle ω pour les quatre natures chimiques, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 0$ bar - données TEOM 99
5.16 Evolution de la concentration massique C_M des aérosols générés en fonction de la fréquence de l'étincelle ω pour les quatre natures chimiques, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 1$ bar - données TEOM 99
5.17 Evolution de la fraction de particules neutres avec le diamètre médian en nombre de l'aérosol pour des électrodes en carbone, cuivre et aluminium, pression d'argon $P_{Ar} = 1,5$ bar - données CNC/SMEC d'ordre 1 101
5.18 Evolution de l'écart relatif entre les fractions de particules neutres expérimentales et théoriques avec le diamètre médian en nombre de l'aérosol pour des électrodes en carbone, cuivre et aluminium, pression d'argon $P_{Ar} = 1,5$ bar - données CNC/SMEC d'ordre 1 102
5.19 Evolution de la charge moyenne $\bar{p}$ des particules avec la fréquence d'étincelle pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 0$ bar, électrodes en aluminium, et trois configurations expérimentales - données CNC/Electromètre . . . 103
5.20 Evolution de la charge moyenne $\bar{p}$ des particules avec la fréquence d'étincelle pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 0$ bar, électrodes en carbone, et trois configurations expérimentales - données CNC/Electromètre 104
5.21 Clichés de microscopie électronique à transmission réalisés à partir de prélèvements de particules de différentes natures chimiques effectués sur le volume de vieillissement du banc CAIMAN. Conditions opératoires : température ambiante, $\omega = 1000$, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 0$ bar. 105
5.22 Clichés de microscopie électronique à transmission réalisés à partir de prélèvements de particules d'aluminium. Conditions opératoires : $\omega = 1000$, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 0$ bar, temps de séjour $\tau = 6,3$ secondes 107
5.23 Evolution de la distribution en nombre des particules avec la température — électrodes en aluminium. Conditions opératoires : $\omega = 1000$, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 0$ bar, temps de séjour $\tau = 6,3$ secondes - données SMPS . . 108
5.24 Evolution de la dimension des agrégats issus d'électrodes en aluminium mesurée par analyse d'images de MET avec la température du four ; temps de séjour $\tau = 6,3$ secondes 108
5.25 Evolution de la dimension fractale des particules nanostructurées issus d'électrodes en aluminium mesurée par la méthode de Box Counting avec la température du four ; temps de séjour $\tau = 6,3$ secondes 109
5.26 Evolution du rapport entre le diamètre médian en nombre à l'instant t et le diamètre médian en nombre moyen en fonction du temps pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 1$ bar, et une fréquence d'étincelle $\omega = 300$, électrodes en carbone - données SMPS 110
5.27 Evolution du rapport entre la concentration massique à l'instant t et la concentration massique moyenne en fonction du temps pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 1$ bar, et une fréquence d'étincelle $\omega = 300$, électrodes en carbone - données TEOM 110

Chapitre 6 — Résultats expérimentaux **113**

6.1 Comparaison des mesures de concentrations en nombre réalisées en parallèle avec le CNC Grimm 5.403 et le CNC TSI 3786 sur des particules de carbone de taille sélectionnée $d_m = 111,9$ nm 114
6.2 Evolution schématique du signal d'un instrument $\mathcal{S}$ en fonction du temps dans le cas de la mesure d'un créneau de concentration 115
6.3 Schéma du montage expérimental réalisé pour l'étude de la réponse des instruments (mode monodispersé) 117
6.4 Fonction de réponse du LQ1-DC ($\Re = C_{S_a}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données LQ1-DC/CNC 118
6.5 Fonction de réponse du NSAM en mode alvéolaire ($\Re = C_{S_d^{alv}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC 119
6.6 Fonction de réponse du NSAM en mode trachéobronchique ($\Re = C_{S_d^{tb}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC 120
6.7 Fonction de réponse du AeroTrak 9000 en mode alvéolaire ($\Re = C_{S_d^{alv}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC 121
6.8 Fonction de réponse du AeroTrak 9000 en mode trachébronchique ($\Re = C_{S_d^{tb}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC 121
6.9 Fonction de transfert du DMA Grimm pour trois diamètres de mobilité électrique sélectionnés, d'après Heim *et al.* (2004) 123
6.10 Fractions de particules portant $p = -1$ et $p = -2$ charges élémentaires sortant du DMA pour une taille sélectionnée de $d_m = 100$ nm et une distribution de départ lognormale de caractéristiques $d_{50} = 100$ nm et $\sigma_g = 2$, portées à l'équilibre de Boltzmann avant leur sélection 124
6.11 Evolution du rapport des concentrations en nombre r des particules portant $p = -2$ charges par rapport aux particules portant $p = -1$ charge en fonction du diamètre de mobilité électrique d_m des particules sélectionnées au sein du DMA - cas d'un aérosol initial polydispersé de diamètre médian en nombre $d_{50} = 100$ nm et un écart-type géométrique $\sigma_g = 2$ 125
6.12 Fonction de réponse du LQ1-DC ($\Re' = C_{S_a}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données LQ1-DC/CNC 126
6.13 Fonction de réponse du NSAM en mode alvéolaire ($\Re' = C_{S_d^{alv}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC 127
6.14 Fonction de réponse du NSAM en mode trachéobronchique ($\Re' = C_{S_d^{tb}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC 127
6.15 Fonction de réponse du AeroTrak 9000 en mode alvéolaire ($\Re' = C_{S_d^{alv}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC 128
6.16 Fonction de réponse du AeroTrak 9000 en mode trachébronchique ($\Re' = C_{S_d^{tb}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC 128

6.17 Evolution du diamètre équivalent en surface active d_{S_a} avec le diamètre de mobilité électrique d_m établi sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données LQ1-DC/CNC 129
6.18 Evolution du diamètre équivalent en surface déposée en région alvéolaire $d_{S_d^{alv}}$ avec le diamètre de mobilité électrique d_m établi sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC . . 130
6.19 Evolution du diamètre équivalent en surface déposée en région trachéobronchique $d_{S_d^{tb}}$ avec le diamètre de mobilité électrique d_m établi sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC 131
6.20 Evolution du diamètre équivalent en surface déposée en région alvéolaire $d_{S_d^{alv}}$ avec le diamètre de mobilité électrique d_m établi sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC 131
6.21 Evolution du diamètre équivalent en surface déposée en région trachéobronchique $d_{S_d^{tb}}$ avec le diamètre de mobilité électrique d_m établi sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC 132
6.22 Evolution du diamètre équivalent en surface active d_{S_a} en fonction du diamètre équivalent en surface $d_{S,agg}$ de l'agglomérat pour le cas de particules générées dans l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en carbone 133
6.23 Evolution des diamètres équivalents en surface déposée $d_{S_d^{alv}}$ et $d_{S_d^{tb}}$ en fonction du diamètre équivalent en surface $d_{S,agg}$ de l'agglomérat pour le cas de particules générées dans l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en carbone 133
6.24 Schéma de la démarche mise en œuvre pour le calcul des concentrations en surface $C_S^{*,N}$ et $C_S^{*,S}$ 135
6.25 Caractéristiques des aérosols nanostructurés polydipsersés générés dans le banc d'essais CAIMAN pour différentes conditions expérimentales - données SMPS 136
6.26 Evolution de l'écart relatif Δ^N entre la réponse calculée en couplant la réponse expérimentale à la distribution en nombre et la mesure réalisée sur les aérosols polydispersés pour les différents instruments 138
6.27 Evolution de l'écart relatif Δ^S entre la réponse calculée en couplant les fonctions théoriques à la distribution en surface et la mesure réalisée sur les aérosols polydispersés pour les différents instruments 139
6.28 Distributions granulométriques des aérosols nanostructurés issus de l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en argent pour les conditions expérimentales 16 et 17 - données SMPS 142
6.29 Evolution de la fraction de particules portant p charges élémentaires en milieu unipolaire positif, d'après les données issues des travaux de Biskos *et al.* (2005) 145
6.30 Positionnement du problème lié à la distribution des charges des particules mesurées par les instruments 146
6.31 Evolution du rapport des surfaces (géométriques, actives et déposées) en fonction du diamètre des particules, cas de particules sphériques monodispersées engendrant la mesure d'un courant I correspondant à la mesure d'une particule de 40 nm, d'après les données issues des travaux de Biskos *et al.* (2005) 147
6.32 Evolution du diamètre équivalent en surface (active ou déposée en région i) en fonction du diamètre médian en nombre d_{50} des aérosols polydispersés 148
6.33 Evolution de l'écart relatif entre le diamètre équivalent en surface (active ou déposée en région i) et le diamètre médian en nombre d_{50} des aérosols polydispersés 148

Annexe A — Valeurs de référence **173**

Annexe B — Validation de la méthode d'analyse fractale par Box Counting **175**

B.1 Objets de dimension fractale connue 175

Annexe C — Détermination du nombre de particules primaires d'un agglomérat par analyse d'images binarisées **177**

C.1 Exemple de cliché de MET binarisé (échantillon de Fe_3O_4) 177

Annexe D — Caractérisation par diffraction électronique **179**

D.1 Représentation schématique de la distance interréticulaire d_{hkl} 180
D.2 Cliché de microdiffraction électronique obtenu sur des particules nanostructurées générées dans l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en argent 182

Annexe E — Distributions granulométriques des aérosols générés pour l'étude en mode polydispersé **185**

E.1 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°1 - données SMPS 185
E.2 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°2 - données SMPS 186
E.3 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°3 - données SMPS 186
E.4 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°4 - données SMPS 187
E.5 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°5 - données SMPS 187
E.6 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°6 - données SMPS 188
E.7 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°7 - données SMPS 188
E.8 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°8 - données SMPS 189
E.9 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°9 - données SMPS 189
E.10 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°10 - données SMPS 190
E.11 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°11 - données SMPS 190
E.12 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°12 - données SMPS 191
E.13 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°13 - données SMPS 191
E.14 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°14 - données SMPS 192
E.15 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°15 - données SMPS 192

E.16 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°16 - données SMPS 193
E.17 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°17 - données SMPS 193
E.18 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°18 - données SMPS 194
E.19 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°19 - données SMPS 194
E.20 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°20 - données SMPS 195
E.21 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°21 - données SMPS 195
E.22 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°22 - données SMPS 196
E.23 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°23 - données SMPS 196
E.24 Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°24 - données SMPS 197

Liste des tableaux

Chapitre 1 — Généralités sur les particules nanostructurées **5**

Chapitre 2 — Caractérisation des aérosols nanostructurés **13**

2.1 Valeurs expérimentales des constantes de la relation (2.5) 16
2.2 Coefficients d'approximation $a_i(p)$ définissant l'équilibre de Wiedensholer, d'après Wiedensohler (1988), reportés dans Baron et Willeke (2001) avec deux coefficients corrigés 22

Chapitre 3 — Notions théoriques sur la surface des particules nanostructurées **31**

3.1 Paramètres utilisés pour le calcul des probabilités de dépôt pour un travailleur de référence, d'après le manuel TSI NSAM modèle 3550 (basé notamment sur les modèles la CIPR (1994) et les travaux de Vincent (1999)) 33
3.2 Mobilités électriques et masses des ions positifs et négatifs utilisées par différents auteurs 41
3.3 Evolution du rapport des concentrations en nombre pour des agglomérats de particules primaires de 10 nm et des sphères en fonction du diamètre médian de la distribution en nombre établie en supposant les particules sphériques ; écart-type géométrique de la distribution lognormale $\sigma_g = 1,5$ 47

Chapitre 4 — Eléments de connaissances relatives aux instruments de mesure des aérosols nanostructurés **55**

4.1 Classification des principales techniques de mesure des aérosols nanostructurés . . . 56
4.2 Caractéristiques de quelques compteurs de noyaux de condensation courants 61
4.3 Temps de demi-vie et type d'émission des descendants de l'Actinium 66
4.4 Résultats expérimentaux de mesure de surface spécifique par les deux approches BET et MET. Les surfaces spécifiques estimées par la méthode "MET" sont obtenues à partir des relations (4.45) pour les trois substances présentant un recouvrement et (4.37) pour les deux substances sans recouvrement 81
4.5 Mesures brutes et paramètres obtenus des quelques instruments 83
4.6 Synthèse des principaux résultats expérimentaux cités 84

Chapitre 5 — Description du dispositif expérimental CAIMAN **87**

5.1 Propriétés physico-chimiques des quatre natures d'électrodes étudiées 96

5.2 Propriétés des particules nanostructurées générées dans l'installation CAIMAN 106
5.3 Gammes de variation des principales propriétés des particules nanostructurées produites dans le banc expérimental CAIMAN 111

Chapitre 6 — Résultats expérimentaux **113**

6.1 Limites de détection et de quantification des différents instruments 115
6.2 Temps de réponse moyens en croissance et décroissance des différents instruments . 116
6.3 Valeurs des coefficients α correspondant aux pentes des droites de régression issues des figures 6.22 et 6.23 134
6.4 Conditions expérimentales et paramètres caractéristiques des aérosols polydispersés générés dans l'installation CAIMAN 137
6.5 Evolution des écarts moyens pour les différents instruments sur les quatre natures chimiques d'électrodes 140
6.6 Concentrations en surface mesurées pour les conditions opératoires n°16 et 17 - influence de la concentration des particules sur la mesure en mode polydispersé . . . 142
6.7 Evolution de la fraction de particules portant p charges élémentaires avec la taille des particules, d'après les travaux de Biskos *et al.* (2005) 144
6.8 Evolution de la concentration en nombre de particules sphériques de différentes tailles conduisant à la mesure du même courant I qu'une concentration de 1 p·cm^{-3} particule sphérique de 40 nm, d'après les données issues des travaux de Biskos *et al.* (2005) 146

Annexe A — Valeurs de référence **173**

A.1 Valeurs de référence 173

Annexe B — Validation de la méthode d'analyse fractale par Box Counting **175**

B.1 Validation de la méthode de Box Counting pour déterminer la dimension fractale . . 176

Annexe C — Détermination du nombre de particules primaires d'un agglomérat par analyse d'images binarisées **177**

C.1 Valeurs des coefficients k_a et α de différentes études 178

Annexe D — Caractérisation par diffraction électronique **179**

D.1 Longueurs d'onde usuelles en microscopie électronique à transmission 181
D.2 Valeurs expérimentales des distances interréticulaires obtenues sur l'échantillon analysé 182
D.3 Formes cristallographiques de l'argent et de ses oxydes 182
D.4 Plans réticulaires diffractants et distances interréticulaires correspondantes de l'argent et ses oxydes 183

Annexe E — Distributions granulométriques des aérosols générés pour l'étude en mode polydispersé **185**

Notations

Constantes

c	célérité de la lumière	$c = 2,998 \cdot 10^{8}$ m·s^{-1}
ϵ_0	constante diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F·m^{-1}
e	charge élémentaire	$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C
h	constante de Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ kg·m^2·s^{-1}
k_B	constante de Boltzmann	$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J·K^{-1}
m_0	masse d'un électron au repos	$m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg
$\mathcal{N}_A$	nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
$\mathcal{R}$	constante des gaz parfaits	$\mathcal{R} = 8,314$ J·mol^{-1}·K^{-1}

Symboles latins

a_M	surface spécifique	m^2·kg^{-1}
B	mobilité dynamique	s·kg^{-1}
C	paramètre de l'équation BET	
c	vitesse moyenne d'agitation thermique	m·s^{-1}
C_i	concentration en nombre en ions	ions·m^{-3}
C_M	concentration en masse	kg·m^{-3}
C_N	concentration en nombre	p·m^{-3}
C_S	concentration en surface	m^2·m^{-3}
C_V	concentration en volume	m^3·m^{-3}
$C_{ov,P}$	coefficient de recouvrement projeté	
C_{ov}	coefficient de recouvrement	
$\bar{d}$	diamètre moyen	m
$\mathcal{D}$	coefficient de diffusion	m^2·s^{-1}
D_f	dimension fractale	
d_p	diamètre de particule	m

d_{50}	diamètre médian	m
d_{AP}	diamètre d'aire projetée	m
d_a	diamètre équivalent aérodynamique	m
d_{ev}	diamètre équivalent en volume	m
d_{hkl}	distance interréticulaire	m
d_m	diamètre équivalent de mobilité électrique	m
d_{pp}	diamètre de particule primaire	m
d_{qe}	diamètre équivalent de charge électrique	m
d_{S_a}	diamètre équivalent en surface active	m
$d_{S_d^i}$	diamètre équivalent en surface déposée en région i	m
d_S	diamètre équivalent de Stokes	m
E	champ électrique	$V{\cdot}m^{-1}$
E_{ch}	efficacité de charge	$A{\cdot}m^{3}$
F	force de traînée	N
f	fréquence d'oscillation	s^{-1}
f_p	fraction de particules portant p charges élémentaires	
I	intensité électrique	A
I'	intensité lumineuse	Cd
$K(d_i, d_j)$	coefficient de coagulation entre des particules de diamètres d_i et d_j	$m^3{\cdot}s^{-1}$
k_f	préfacteur fractal	
L	longueur	m
$\dot{m}$	débit massique	$kg{\cdot}s^{-1}$
M	masse molaire	$kg{\cdot}mol^{-1}$
m	masse	kg
N	nombre de particules	p
$N(d_{pp})$	distribution en nombre des particules primaires	
N_{pp}	nombre de particules primaires	
P	pression	Pa
P_0	pression de vapeur saturante	Pa
$\bar{p}$	nombre moyen de charges élémentaires portées par une particule	
p	nombre de charges élémentaires portées par une particule	
Q	débit volumique	$m^3{\cdot}s^{-1}$
q	charge électrostatique	C
q_{ads}	quantité adsorbée	$mol{\cdot}kg^{-1}$
q_{ads}^{mono}	quantité adsorbée sur une couche monomoléculaire	$mol{\cdot}kg^{-1}$

$\Re$	réponse d'un instrument	
r_g	rayon de giration	m
$\mathbb{S}_a$	surface active normée	
$\mathcal{S}$	signal d'un instrument	
S_a	surface active	m^2
S_d^i	surface déposée en région i	m^2
S_g	surface géométrique	m^2
S_p	surface d'une particule nanostructurée	m^2
$S_{P,pp}$	surface projetée d'une particule primaire	m^2
$S_{P,p}$	surface projetée d'une particule	m^2
T	température	K
t	temps	s
$t_{1/2}$	temps de demi-vie radioactive	s
U	tension électrique	V
V	vitesse	$m{\cdot}s^{-1}$
v	volume	m^3
$x(d_p)$	exposant issu de la théorie de la coagulation	
Z	mobilité électrique	$m^2{\cdot}s^{-1}{\cdot}V^{-1}$

Symboles grecs

β	coefficient de fixation	$m^3{\cdot}s^{-1}$
χ	facteur de forme dynamique	
χ_{ext}	coefficient d'extinction	m^{-2}
ϵ	efficacité de charge	
η	viscosité dynamique	Pa·s
η_a	fraction de surface active	
η_i	probabilité de dépôt en région i	
η_{DMA}	probabilité d'extraction du DMA	
φ	flux de particules par unité de surface et de temps (loi de Fick)	$p{\cdot}m^{-2}{\cdot}s^{-1}$
κ	activité radioactive	Bq
λ	constante de décroissance radioactive	s^{-1}
λ	libre parcours moyen	m
λ_{el}	conductivité électrique	$S{\cdot}m^{-1}$
λ_{th}	conductivité thermique	$W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$
ω	fréquence d'étincelle	

ρ	masse volumique	kg·m^{-3}
σ	surface occupée par une molécule adsorbée	m^2
σ	écart-type de distribution	m
σ_g	écart-type géométrique	
τ	temps de séjour	s
θ	température relative	°C
ξ	potentiel d'ionisation	J

Paramètres adimensionnels

Cu	facteur de correction de Cunningham
Cu^*	facteur de correction de Cunningham simplifié en régime moléculaire
Kn	nombre de Knudsen

Indices et exposants

agg	relatif à un agglomérat ou un agrégat
alv	relatif à la région alvéolaire
g	relatif au gaz (porteur)
I	en courant
i	relatif à un ion ou à l'espèce i
M	en masse
m	relatif au matériau
N	en nombre
P	projeté
p	relatif à la particule
pp	relatif à une particule primaire
S	en surface
sph	relatif à une sphère (particule sphérique)
t	total
tb	relatif à la région trachéobronchique
$\bar{x}$	valeur moyenne de x
$+$	positif
$-$	négatif
0	initial ou de référence
∞	limite à l'infini

Acronymes

APM	Aerosol Particle Mass analyzer
APS	Aerodynamic Particle Sizer
CNC	Condensation Nuclei Counter, ou Compteur de Noyaux de Condensation
DC	Diffusion Charging
EAD	Electrical Aerosol Detector
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
FMPS	Fast Mobility Particle Sizer
MCM	Mass Concentration Monitor
NSAM	Nanoparticle Surface-Area Monitor
PAS	Photoelectric Aerosol Sensor
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance

Introduction générale et problématique

Depuis déjà quelques années, des particules nanostructurées sont manufacturées et destinées à des usages industriels. Les dioxydes de titane, les silices, les noirs de carbone ou les alumines constituent les substances déjà produites en fort tonnage. Par ailleurs, des laboratoires de recherche et les industries fabriquent, mettent en forme ou manipulent des nouvelles nanoparticules, nanopoudres et nanomatériaux sous différentes formes.

D'autre part, les domaines d'usage de ces particules nanostructurées sont très nombreux : la catalyse, l'énergie, la réduction des pollutions, la filtration de l'eau, les matériaux de construction, les applications médicales...

De fait, les particules nanostructurées sont vouées à une utilisation croissante notamment dans les secteurs de l'industrie chimique, pharmaceutique, cosmétique, ou encore agro-alimentaire. D'autres domaines tels que l'aéronautique, l'automobile, la construction, la défense, l'électronique, la médecine ou encore la métallurgie sont également concernés à plus ou moins court terme.

Cet essor des nanotechnologies, qui peut être à l'origine de situations d'exposition professionnelle aux particules nanostructurées dispersées dans l'air (aérosols nanostructurés), soulève une problématique nouvelle de prévention.

Or, l'absence de consensus et de référence sur les paramètres à mesurer (nombre, masse, surface), de méthode standardisée et de stratégie d'échantillonnage constituent autant de freins aux mesures d'exposition professionnelle. Dans ce contexte, l'une des pistes prioritaires est le développement de la métrologie afin de pouvoir disposer d'instruments capables de mesurer les propriétés caractéristiques des particules nanostructurées en milieu professionnel.

La qualification et la maîtrise de nouvelles techniques dédiées à la mesure des aérosols nanostructurés constitue de ce fait une étape clé en vue d'appréhender des risques potientiels en émergence. De plus, outre les propriétés nouvelles et phares des particules nanostructurées (résistance mécanique, température de fusion, conductivité thermique, réactivité chimique...), d'autres caractéristiques courantes se trouvent modifiées par leur structure nanométrique, notamment en ce qui concerne leur transport, coagulation, dépôt, impact climatique... Ces enjeux importants font des aérosols nanostructurés un domaine de recherche en expansion.

Plus spécifiquement, ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre de l'amélioration de la connaissance sur la mesure des particules nanostructurées dispersées dans l'air. Il s'agit donc d'identifier, développer et valider des méthodes de mesure adaptées. A terme, ces travaux doivent contribuer au développement des techniques d'évaluation de l'exposition professionnelle, dont il n'existe à ce jour pas de valeur réglementaire établie sur les particules nanostructurées.

Pour ce faire, la démarche générale a été décomposée en cinq étapes distinctes.

- **Définition des indicateurs pertinents pour l'évaluation de l'exposition professionnelle.** Dans ce but, la prise en main de résultats issus d'études d'épidémiologie et de toxicologie a été nécessaire. La plupart des travaux réalisés sur ce sujet suggèrent que le paramètre

de surface des particules présente un bon accord avec les effets biologiques observés. En parallèle, cet indicateur semble plus adapté que celui de la masse qui est traditionnellement utilisé.

- **Identification et analyse des méthodes de mesure de la surface** (mesures directe et indirecte, hypothèses...). Cette étape de synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence un certain nombre de techniques expérimentales adaptées à la mesure de la surface des particules nanostructurées dispersées dans l'air. Toutefois, la littérature est peu fournie en éléments témoignant de l'influence de divers paramètres sur les mesures effectuées par ces techniques. D'autre part, il a semblé nécessaire d'établir un positionnement du paramètre de surface vis-à-vis d'autres grandeurs (masse, nombre,...).
- **Développement d'une méthode de référence adaptée aux aérosols nanostructurés.** Pour l'heure, aucune technique n'a été identifiée comme référence pour la mesure de la surface des particules nanostructurées. Seule la méthode BET permettant d'accéder à la surface spécifique est reconnue comme telle. Dans ce travail, une étude a été conduite afin de tester et valider une méthode de mesure de la surface spécifique des particules nanostructurées par analyse d'images de Microscopie Electronique à Transmission.
- **Développement d'expérimentations** pour étudier la capacité des techniques existantes à mesurer la surface des aérosols nanostructurés. Dans ce but, le banc d'essais CAIMAN[1] a été spécialement conçu et caractérisé. Ce dispositif offre la possibilité de générer de particules nanostructurées "test" de propriétés variables (taille, concentration, granulométrie, morphologie, état de charge, nature chimique). En effet, outre la surface, ces paramètres doivent être pris en compte dans l'évaluation des risques liés à l'exposition aux particules nanostructurées.
- **Synthèse**. Chacune des techniques identifiées a ainsi fait l'objet d'études expérimentales permettant de mettre en évidence des relations avec le paramètre de surface des particules nanostructurées dispersées dans l'air.

Les différents points cités ci-dessus sont détaillés dans ce manuscrit, qui est organisé autour de six chapitres.

Dans un **premier chapitre**, nous nous attacherons à présenter des notions générales relatives aux particules nanostructurées.

En particulier, après avoir défini les différentes terminologies concernant ces particules, nous aborderons succinctement leurs effets chez l'homme en présentant quelques résultats issus d'études d'épidémiologie et de toxicologie.

Enfin, nous proposerons des repères relatifs à l'exposition aux particules nanostructurées en milieu professionnel.

Le **chapitre 2**, qui constitue un rappel théorique de physique des particules en suspension, est dédié à la caractérisation des aérosols nanostructurés.

Après avoir défini le nombre de Knudsen caractérisant la continuité du milieu, les propriétés intrinsèques des particules (mobilités dynamique et électrique, diffusion) seront décrites.

Les différentes tailles caractéristiques définies aux moyens des diamètres équivalents seront ensuite présentées.

Enfin, un paragraphe consacré à l'analyse fractale est proposé. Ce type d'analyse permet la détermination de la dimension fractale des particules nanostructurées, caractéristique physique traduisant leur morphologie.

[1] CAractérisation des Instruments de Mesure des Aérosols Nanostructurés

Le **chapitre 3** regroupe des notions théoriques relatives à la surface des particules nanostructurées.

Ainsi, dans un premier temps, les concepts de surface déposée et de surface active sont détaillés. En effet, ces grandeurs, qui représentent une fraction de la surface géométrique totale d'un groupe de particules, font respectivement intervenir des notions de probabilité de dépôt et d'interactions entre particules et espèces environnantes.

Dans un second temps, le cas des agglomérats de particules primaires sera abordé. Nous nous baserons notamment sur des études récentes ayant mis en évidence l'influence de la morphologie des particules nanostructurées sur leur efficacité de charge. Ainsi, nous verrons en quoi ce paramètre joue un rôle sur la distribution granulométrique des aérosols.

Enfin, les liens entre les différents paramètres feront l'objet d'un dernier paragraphe. Cette étape clé du travail de thèse a permis de mettre en exergue l'absence de méthode directe permettant la mesure de la surface des particules nanostructurées dans l'air. Toutefois, moyennant un certain nombre d'hypothèses, des relations ont pu être établies, dont la description fait l'objet de cette section.

Les instruments dédiés à la mesure des particules nanostructurées sont exposés au **chapitre 4.**

Dans un premier temps, une classification des différentes techniques est proposée. Celle-ci permet de distinguer les techniques de mesure intégrales de celles dites discriminantes par rapport à la taille des particules.

Ensuite, une revue non exhaustive de l'instrumentation est réalisée : pour chacune des techniques présentées, le principe de la mesure et son interprétation sont décrits. De plus, pour les instruments les plus récemment développés faisant l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de ces travaux de thèse, une synthèse des résultats de caractérisation issus de la littérature est proposée.

Enfin, l'ensemble des informations relatives à l'instrumentation est regroupée à l'issue de ce chapitre. Dans un but de comparaison des différentes techniques, leurs fonctions de réponse théoriques et expérimentales font l'objet d'une discussion.

Dans le **chapitre 5**, le banc d'essais CAIMAN est présenté.

Ce dispositif expérimental, qui a fait l'objet d'un travail de conception et de caractérisation important, est d'abord décrit dans son ensemble. Ses différentes composantes seront ensuite passées en revue, et justifiées grâce à une synthèse bibliographique spécifique.

Puis, le champ d'applications du banc d'essais CAIMAN sera présenté. Nous nous attacherons dans ce paragraphe à décrire les résultats de caractérisation de l'installation expérimentale en termes de taille moyenne, concentration massique, morphologie et état de charge des particules produites.

Dans un dernier temps, la stabilité dans le temps et la reproductibilité des aérosols générés dans notre dispositif seront discutées.

Le **chapitre 6** regroupe les résultats expérimentaux obtenus successivement en modes monodispersé et polydispersé.

En préalable, les diverses techniques "de référence", que sont le Compteur de Noyaux de Condensation (CNC) et le Microscope Electronique à Transmission, ont été étalonnées.

Dans un second temps, les caractéristiques intrinsèques des instruments étudiés (limites de détection et de quantification, temps de réponse) seront présentées.

Ensuite, les résultats expérimentaux obtenus sur des aérosols monodispersés de propriétés variables feront l'objet d'une discussion. En effet, dans cette partie, nous nous intéresserons à la description des fonctions de réponse des appareils.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux résultats issus d'expérimentations menées sur des aérosols polydispersés de propriétés variables (concentration, taille, nature chimique). Nous

comparerons ainsi différentes approches avant d'exposer nos conclusions principales.

Pour clore ce manuscrit, une **conclusion générale** regroupe les principaux éléments mis en évidence dans le cadre de ce travail de recherche ainsi que leurs apports. Les perspectives qui peuvent être envisagées seront également évoquées.

Chapitre 1

Généralités sur les particules nanostructurées

Les nanomatériaux jouent un rôle clé dans de nombreux domaines comme l'automobile, l'aéronautique, le bâtiment, la catalyse, l'environnement, l'électronique, le nucléaire... Ces développements récents s'accompagnent cependant d'inquiétudes légitimes sur les dangers potentiels : l'impact de nouveaux types de nanoparticules reste inconnu sur l'organisme humain ou les écosystèmes.

Dans ce chapitre, nous aborderons dans un premier temps les définitions des différents termes employés dans ce travail.

Ensuite, la question du risque associé à l'inhalation des particules nanostructurées sera traitée. Nous présenterons succinctement les principaux résultats issus d'études d'épidémiologie et de toxicologie avant d'appréhender les facteurs de toxicité.

Dans un dernier paragraphe, l'exposition professionnelle aux nanoparticules sera décrite. Ainsi, après avoir présenté les secteurs de production et d'utilisation des nanoparticules, nous évoquerons les résultats d'études de filière permettant d'estimer la population de salariés potentiellement exposés.

1.1 Définitions

1.1.1 Généralités

Il existe un grand nombre de techniques qui permettent de créer des objets de structures nanométriques, soit en réduisant la taille de microsystèmes existants (méthode "top-down"), soit en créant des structures à l'échelle atomique ou moléculaire (méthode "bottom-up").

Les méthodes "top-down" regroupent des procédés mécaniques (broyage, frittage), lithographiques, la production d'agrégats en phase gazeuse, l'érosion (ablation laser par exemple), la pyrolyse laser. Ces méthodes sont à l'origine d'un volume important de déchets.

Les méthodes "bottom-up" regroupent la synthèse chimique, l'auto-assemblage des atomes ou molécules par interactions faibles, l'assemblage orienté atome par atome (ou molécule par molécule). Ces méthodes sont moins exigentes en énergie et produisent moins de déchets que les précédentes.

Les propriétés de ces nanoparticules ne sont ni celles des matériaux massifs, ni celles des atomes qui les constituent. En effet, ces propriétés spécifiques n'apparaissent que pour des dimensions intermédiaires de quelques nanomètres. Deux caractéristiques permettent d'expliquer cet effet de la taille. Il s'agit :

- de leur très grande surface spécifique, qui varie comme l'inverse du diamètre de la particule. L'augmentation de la surface spécifique liée à la diminution de la taille des particules conduit

à une énergie surfacique de la particule plus importante, d'où leur plus grande réactivité (Cao, 2004).

- de la fraction de plus en plus importante des atomes à la surface de ces particules.

La figure 1.1, adaptée des travaux de Preining (1998), présente la fraction de molécules à la surface d'une particule de diamètre d_p.

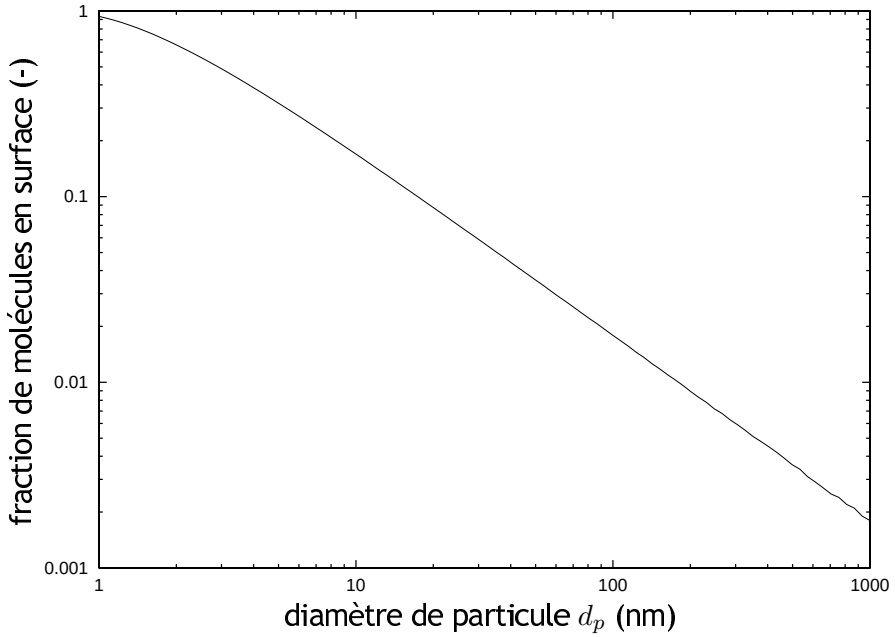


Figure 1.1 – Evolution de la fraction de molécules à la surface d'une particule en fonction du diamètre de la particule d_p ; taille des molécules de 0,5 nm, particules denses et sphériques, d'après Preining (1998)

Si, pour une particule de 1 μm, la fraction de molécules (ou d'atomes) à sa surface ne représente que 0,2 %, cette fraction devient très importante ($>$ 10 %) en-deçà de 20 nm. Ceci implique que la structure de la particule, dans son ensemble, se rapproche de celle des atomes qui la composent, d'où une très grande réactivité (chimique, optique, magnétique, biologique, catalytique, etc...). C'est précisément ce qui confère aux nanoparticules les propriétés recherchées (dureté, résistance, adhésion...).

1.1.2 Nanomatériaux

Un nanomatériau se caractérise pour tout ou partie d'éléments constitutifs ayant au moins une dimension inférieure à 100 nm qui lui confèrent une ou un ensemble de propriétés spécifiques (BSI British Standard, 2005; ASTM International, 2006). En effet, les propriétés physiques, chimiques et/ou biologiques des matériaux classiques peuvent évoluer en fonction de la taille des éléments qui les constituent, jusqu'à devenir très différentes de celles que l'on peut observer pour le matériau massif (Cao, 2004).

Hansen *et al.* (2007) ont établi une classification des nanomatériaux. Leur travail conduit à une division des nanomatériaux en trois catégories :

- les matériaux nanostructurés en volume (par exemple, les matériaux nanoporeux, ou encore les zéolites céramiques largement utilisées dans le domaine de la catalyse),
- les matériaux nanostructurés en surface (par exemple, les revêtements de surface appliqués sur les verres aux propriétés auto-nettoyantes),
- les matériaux constitués de particules nanostructurées (par exemple, les suspensions colloïdales, les poudres nanostructurées, les aérosols nanostructurés).

Dans cette étude, la discrimination des différents nanomatériaux est alors réalisée vis-à-vis de la localisation de l'échelle nanométrique.

1.1.3 Nanoparticules et particules nanostructurées

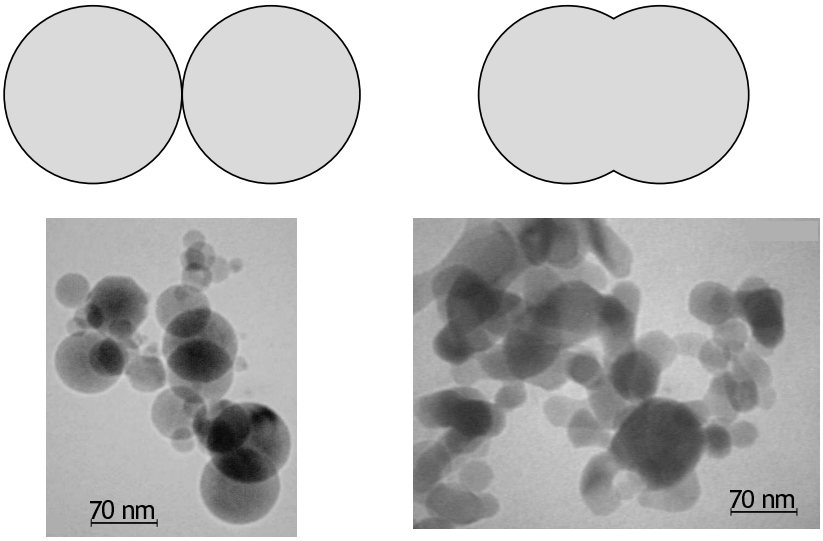
Les particules nanostructurées sont définies comme des particules dont les éléments constitutifs ont au moins une dimension inférieure à 100 nm, qui peut influencer leurs propriétés physiques, chimiques ou biologiques (ISO, 2007b). Ces éléments peuvent se trouver sous forme individuelle ou groupés en agglomérats (dimension pouvant alors atteindre quelques centaines de nanomètres).

Maynard et Aitken (2007) ont proposé une classification des nanoparticules, prenant en compte aussi bien leur forme, leur degré d'homogénéité (en termes de composition chimique), leur état d'agglomération, ou encore leur activité biologique. Ainsi, leur classification, divisée en trois catégories, s'étend d'une particule sphérique homogène de diamètre inférieur à 100 nm jusqu'à un agglomérat hétérogène de diverses particules primaires dont la forme peut être complexe et dont la taille globale peut atteindre 1000 nm. Enfin, des particules nanostructurées dites "multifonctionnelles" figurent dans la classification proposée, correspondant à des particules dont le comportement et les propriétés (physiques, chimiques et/ou biologiques) dépendent de paramètres environnants, ou de stimuli externes.

A ce stade, il semble important de souligner la différence entre agglomérat et agrégat, tous deux caractérisant une particule nanostructurée. Leur différence de structure peut être liée à leur mode de production, ainsi qu'au phénomène de coagulation de particules primaires[1]. Aitken *et al.* (2004) ont proposé les définitions suivantes :

- un agglomérat est une association de particules liées par des forces de faible intensité (de type Van der Waals, électrostatiques ou de tension superficielle), chacune d'entre-elles étant tangentes[2].
- un agrégat est une particule hétérogène dans laquelle les différents constituants ne peuvent pas être facilement séparés car l'intensité des forces de liaison (type liaison covalente) est beaucoup plus importante. Ce cas peut être par exemple rencontré lors de la fusion partielle de particules primaires.

La figure 1.2 présente ces deux types de particules nanostructurées.



(a) agglomérat (b) agrégrat

Figure 1.2 - Mise en évidence des différences structurales entre un agglomérat et un agrégat — (a) agglomérat d'alumine Al_2O_3, (b) agrégat d'oxyde de zirconium ZrO_2

[1] rappelons que le phénomène de coagulation apparaît de façon significative dès lors que les particules se trouvent à une concentration en nombre suffisante, typiquement supérieure à 10^5 p·cm^{-3}

[2] la norme ISO (2007a) précise que la surface externe totale de l'agglomérat correspond à la somme des surfaces externes des particules primaires le composant

1.1.4 Aérosols nanostructurés

On appelle aérosol nanostructuré une suspension dans un gaz (le plus souvent de l'air) de particules nanostructurées.

Dans l'environnement, notamment urbain, les aérosols nanostructurés sont en partie de nature anthropogénique et proviennent des procédés de combustion, et en particulier de l'émission des véhicules motorisés. Les réactions chimiques en phase gazeuse ainsi que la nucléation constituent également une source de nanoparticules. Leur concentration en nombre, qui peut varier de mille à un million de particules par centimètre cube, est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des particules micrométriques (Harrison *et al.*, 2000). Ainsi, en zone urbaine, si les concentrations en nombre de particules nanostructurées peuvent localement atteindre 10^6 p·cm^{-3}, elles sont généralement de l'ordre de 10^5 p·cm^{-3}, contre 10^4 p·cm^{-3} en zone non urbaine (Gensdarmes, 2007).

Sur les lieux de travail, les aérosols nanostructurés peuvent être émis dans l'air par différentes sources, qui dépendent du type d'activité et du procédé mis en jeu. Même si des particules nanostructurées sont présentes depuis de nombreuses années dans les atmosphères de travail, ce n'est que depuis peu qu'elles font l'objet d'études spécifiques, essentiellement en raison du développement de techniques et de méthodes de mesure permettant de les caractériser, mais également du fait de la nécessité de connaître l'exposition (Witschger, 2007). En milieux professionnels, on distingue alors deux types de particules nanostructurées, avec d'une part les particules nanostructurées correspondant aux émissions secondaires (ou non intentionnelles) et d'autre part celles produites volontairement à des fins commerciales à plus ou moins grande échelle.

Ainsi, dans l'industrie classique, ce sont majoritairement les procédés à haute énergie qui sont à l'origine de particules nanostructurées (Vincent et Clement, 2000). Cette première catégorie concerne les procédés dits thermiques, pour lesquels on peut par exemple citer l'élaboration et le traitement des métaux et alliages, le soudage, l'utilisation de laser et la dégradation thermique. La seconde catégorie regroupe les procédés mécaniques tels que l'usinage haute vitesse ou encore le polissage fin par abrasion.

Dans le domaine de la radioprotection, les particules nanométriques considérées proviennent en partie de la désintégration du gaz radon qui donne naissance à des descendants solides (Malet, 1997). En dehors du cas des descendants du radon, signalons qu'il n'existe pas d'"état des lieux" sur la présence de nanoparticules radioactives artificielles dans le domaine des laboratoires et usines du nucléaire.

Un domaine plus récent dans lequel les particules nanostructurées peuvent également exister est celui des nanotechnologies et plus particulièrement des nanomatériaux (nanotubes de carbone, noir de carbone, dioxyde de titane, ...). En effet, des expositions sont possibles s'il y a un transfert direct des particules à l'air, par exemple lors de la chute de poudres. De plus, du fait de l'essor de ce secteur, l'exposition aux particules nanostructurées dispersées dans l'air peut se produire lors du développement, de la fabrication, de l'utilisation ou après élimination des nanomatériaux sous forme de déchets. A titre d'exemple, on peut citer les opérations d'ensachage, de séchage ou calcination de suspensions de nanoparticules.

1.2 Effets chez l'homme

L'enthousiasme avec lequel les communautés scientifiques et techniques considèrent les nanomatériaux et nanoparticules est actuellement tempéré par des questions sérieuses concernant les impacts sanitaires, sociaux et éthiques (The Royal Society and the Royal Academy of Engineering, 2004 ; Schulte et Salamanca-Buentello, 2007).

Il existe de multiples arguments convergents obtenus à partir de diverses approches expérimentales pour affirmer l'existence d'une réactivité biologique particulière des nanoparticules. L'ensemble des données acquises permet de montrer des effets potentiels et souligne la nécessité

de metttre en place des stratégies de prévention (Davies, 2006 ; Maynard, 2007). En effet, un même matériau inhalé sous la forme de particules ultrafines est plus toxique que lorsqu'il est inhalé sous la forme de particules plus grosses (Tsuji *et al.*, 2006). Cette observation est aussi valable lorsque les nanoparticules sont inhalées sous forme d'agglomérats micrométriques nanostructurés (Bermudez *et al.*, 2004).

Les nanoparticules peuvent donc représenter un danger pour l'homme (Comité de la Prévention et de la Précaution, 2006 ; Hervé-Bazin, 2007). L'évaluation des risques sanitaires et environnementaux des nanoparticules apparaît d'autant plus nécessaire que leur utilisation ne cesse de s'accroître dans des secteurs aussi variés que l'automobile, la santé, la chimie ou l'énergie. Cependant, à ce jour, il n'existe pas de méthodologies adaptées pour évaluer les risques pour la santé de l'homme.

1.2.1 Epidémiologie

A la suite d'une analyse de séries de données historiques reliant un excès de risque de mortalité à une exposition à la pollution atmosphérique particulaire dans la région de Londres, Maynard et Maynard (2002) ont pu montrer qu'il existait une relation linéaire entre le taux de mortalité et la concentration en particules lorsque celle-ci est exprimée suivant une métrique surface.

Plus tard, Moshammer et Neuberger (2003) ont montré que la concentration atmosphérique en surface des particules était un bon indicateur de l'apparition de symptômes respiratoires au sein d'une population de jeunes enfants.

1.2.2 Toxicologie

Les effets sur la santé des particules inhalées dépendent de nombreux facteurs physiques et chimiques. L'un des facteurs physiques les plus importants est la taille des particules, car elle détermine le site de dépôt dans les voies respiratoires ainsi que les interactions avec le système biologique (Witschger et Fabriès, 2005a). Par ailleurs, Oberdörster (2001) suggère que la chimie de surface de l'aérosol joue un rôle important dans la toxicité des particules nanostructurées. Dans leur étude, Oberdörster *et al.* (2005) recensent les paramètres clé des particules nanostructurées à l'origine de leur l'activité biologique et biocinétique. On trouve la taille, la forme, la chimie, la cristallinité, les propriétés de surface (aire, porosité, charge), l'état d'agglomération, la biopersistance, et la dose.

Maynard et Kuempel (2005) ont rassemblé des données de la littérature concernant la réponse inflammatoire pulmonaire à différentes substances sous formes de particules fines et ultrafines. Leur analyse conduit à une relation linéaire dose - réponse lorsque la dose est exprimée en termes de surface.

De même, Stoeger *et al.* (2006) ont étudié l'inflammation pulmonaire chez le rat soumis à six types de nanoparticules de carbone par instillation (de 10 à 50 nm). Leurs travaux permettent de mettre en évidence une surface minimale en-deçà de laquelle aucun effet n'est observé, puis une relation linéaire entre dose et effets. A une surface donnée correspond donc un seul effet inflammatoire.

1.2.3 Facteurs de toxicité

A ce jour, aucun des trois indicateurs d'exposition (masse, surface, nombre) ne fait l'objet d'un consensus, mais il semble crucial de s'attacher au développement de moyens de mesure de la surface des particules nanostructurées en suspension dans l'air. En effet, de nombreux résultats expérimentaux récents remettent en cause pour les particules nanostructurées le paramètre de la masse comme indicateur d'exposition, et ils suggèrent que la métrique surface devrait constituer un meilleur critère (Maynard et Kuempel, 2005 ; Oberdörster *et al.*, 2005 ; Ostiguy *et al.*, 2006 ; Maynard et Aitken, 2007).

De plus, outre la surface, d'autres paramètres tels que la taille des particules, la composition chimique ou encore la réactivité de surface sont des facteurs qui doivent être pris en considération pour expliquer les effets toxicologiques observés (Wittmaack, 2007).

1.3 Exposition professionnelle

1.3.1 Introduction

Rappelons que les trois voies de contamination associées à l'exposition aux particules nanostructurées sont l'ingestion, le passage transcutané et l'inhalation, qui constitue la voie de contamination prépondérante en milieu professionnel (Maynard, 2006b).

Dans ce contexte, la mesure des particules nanostructurées en suspension dans l'air en milieu professionnel constitue l'un des challenges à relever dans les années à venir (Maynard *et al.*, 2006 ; Maynard et Pui, 2007 ; Balbus *et al.*, 2007).

La caractérisation des expositions professionnelles aux nanoparticules nécessite la connaissance préalable des secteurs d'activité et des populations de salariés concernés. Les estimations publiées en termes de population professionnelle potentiellement exposée indiquent un chiffre de deux millions de personnes d'ici à 15 ans dans le monde (Schulte *et al.*, 2008).

En faibles quantités (quelques kg), les nanoparticules sont manufacturées par des laboratoires de recherche (privés et publics). Pour les tonnages plus importants (plusieurs milliers de tonnes), la production de nanoparticules est présente dans les industries chimique, optique, pharmaceutique (Comité de la Prévention et de la Précaution, 2006).

1.3.2 Utilisation et production de particules nanostructurées

En ce qui concerne leur utilisation, les particules nanostructurées sont dans la plupart des cas intégrées au sein d'une matrice liquide (industrie cosmétique, peintures, traitements de surface, ...) ou solide (industrie des plastiques, caoutchouc, métallurgie des poudres, industrie mécanique, aéronautique, catalyse...). Il existe déjà aujourd'hui 800 produits de la vie quotidienne utilisant des nanoparticules[3] : les cosmétiques, les bétons (nanoparticules d'oxyde de titane), certains vélos et voitures (nanoparticules de noir de carbone, nanotubes de carbone), réfrigérateurs (nanoparticules d'argent) et l'on recense 1400 types de nanoparticules commercialisés dans le monde.

En France, la production de particules nanostructurées est principalement associée à deux secteurs industriels. Il s'agit d'une part de l'industrie chimique minérale pour les oxydes réfractaires (TiO_2, Al_2O_3, SiO_2) et le noir de carbone, où les procédés mis en œuvre font largement appel au génie chimique. D'autre part, le secteur de la métallurgie des poudres (carbure, nitrure, métaux) est basé sur la mécanosynthèse.

1.3.3 Salariés potentiellement exposés

A partir des données déjà collectées, Honnert et Vincent (2007) proposent une évaluation de la population de salariés français liée à la production de particules nanostructurées[4]. Leur estimation conduit à une population comprise entre 2000 et 4000 salariés.

L'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET, 2006) a réalisé une enquête sur la production, la transformation et l'utilisation de particules nanostructurées. La population potentiellement exposée dans les établissements industriels est estimée à 920 personnes ; elle serait d'environ 500 personnes pour les laboratoires de recherche. L'AFSSET précise que cette estimation est très probablement inférieure à la réalité étant donné le petit effectif

[3] voir notamment la base de données du Woodrow Wilson Institute sur `www.nanotechproject.org/consumerproducts`

[4] seule la production a fait l'objet de l'évaluation, les activités d'utilisation, de transformation et de recherche ne sont pas considérées ici.

ayant répondu à l'enquête (4 réponses exploitables pour les laboratoires de recherche, 26 pour les établissements industriels).

Pour l'Angleterre, Aitken *et al.* (2004) ont recensé 500 travailleurs exposés directement dans la production des nanoparticules, et 102 000 potentiellement exposées à leur manipulation dans les industries utilisatrices. Une projection à l'horizon 2015 conduit à une estimation d'environ 660 000 travailleurs exposés par la production et l'utilisation industrielles de nanoparticules.

Par ailleurs, une étude suisse (Schmid et Riediker, 2008) menée sur près de 200 entreprises a abouti au chiffre de 13 500 salariés exposés, en considérant l'ensemble des activités de production, transformation et utilisation de particules nanostructurées.

Pour l'Allemagne, une étude conjointe à l'Institut Fédéral de Santé et de Sécurité au Travail (Baua) et de l'Union des Industries Chimiques (VCI) conduit à une estimation d'environ 1900 personnes potentiellement exposées aux particules nanostructurées (BAUA, 2007). Il s'agit là encore d'une première estimation pouvant être loin de la réalité.

Enfin, une étude italienne (Boccuni *et al.*, 2008) a recensé plus de 350 000 salariés potentiellement exposés aux particules nanostructurées élaborées, dont la plupart (plus de 340 000) dans des procédés mettant en œuvre des poudres. Une classification en termes de secteurs d'activité a par ailleurs été établie. Les domaines de la construction (matériaux, isolants, ...), de l'industrie automobile (peinture, catalyseurs, ...) puis de la médecine (production de médicaments, prothèses, ...) emploient le plus grand nombre de salariés, viennent ensuite l'électronique (processeurs, ...) et l'industrie chimique (peintures, encres, imprégnation, ...).

Il ressort de ces différentes études qu'un travail de repérage plus exhaustif devrait être réalisé en vue de préciser les populations, dans les différents domaines de recherche et de l'industrie pour les activités de production, mise en œuvre et également recyclage (analyse du cycle de vie).

1.3.4 Moyens de protection

La filtration de l'air est largement utilisée pour la protection des personnes (Thomas et Bémer, 2007) : conditionnement des locaux, sorbonnes de laboratoire, équipements de protection respiratoire...

Si la collecte des particules nanostructurées d'un aérosol est principalement due au mécanisme de diffusion (Thomas *et al.*, 2008), une des incertitudes dans le domaine de la filtration réside dans l'existance d'une diminution de l'efficacité de collecte pour les particules de tailles inférieures à 10 nm. En effet, Wang et Kasper (1991) ont observé une réduction de l'efficacité de filtration en-dessous de 10 nm, notion dite de rebond thermique.

Cette incertitude a été levée dans les travaux théoriques et expérimentaux de Mouret (2008), qui ont permis de démontrer l'absence de rebond thermique pour des particules supérieures à 4 nm. Néanmoins, d'autres questions comme par exemple le cas des fuites restent à traiter (Mouret *et al.*, 2008).

1.3.5 Conclusion concernant l'exposition professionnelle aux particules nanostructurées

Pour une situation d'exposition donnée, la nature et l'importance de l'effet sur la santé dépendent d'une combinaison complexe de facteurs, dont les plus importants sont la distribution en taille des particules, leur concentration et leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques. Ces facteurs permettent de quantifier quelle fraction de l'aérosol pénètre et se dépose dans l'arbre respiratoire, en quelle quantité, et de déterminer le devenir des particules ainsi que les réponses biologiques (effets) associées.

Maynard (2007) postule que le risque potentiel d'une particule de diamètre d d'un matériau donné peut s'exprimer sous la forme :

$$\text{risque} \propto d^{\alpha}.$$

Plusieurs cas de figure peuvent être envisagés :
- $\alpha = 3$ si le risque est lié à la concentration en masse,
- $\alpha = 2$ si le risque est lié à la concentration en surface,
- $\alpha = 1$ si le risque est lié à la concentration en taille,
- $\alpha = 0$ si le risque est lié à la concentration en nombre.

Compte tenu des conclusions des différentes études citées ici, il semble que l'hypothèse $\alpha = 2$ soit pertinente.

Un rapport anglais (The Royal Society and the Royal Academy of Engineering, 2004) estime que la quantité de nanomatériaux produite annuellement devrait être de l'ordre de 58 000 tonnes à l'horizon 2011. Si le risque est lié au nombre ou à la surface de ces matériaux, Maynard (2006a) indique que l'impact de ces nanomatériaux serait équivalent à une quantité de 5 millions à 50 milliards de tonnes de matériaux "conventionnels" suivant la taille des particules considérées.

1.4 Conclusion

Si le secteur des nanotechnologies est en plein essor, il n'est pas le seul domaine dans lequel des situations d'exposition professionnelle aux particules nanostructurées sont rencontrées. Du fait de ce développement considérable, il existe depuis quelques années différents besoins spécifiques, tels que le monitoring des procédés de synthèse de nanoparticules élaborées, ou encore leur détection spécifique.

De plus, il est nécessaire de développer de nouvelles méthodes d'évaluation de la toxicité des particules nanostructurées. En effet, les résultats d'études toxicologiques semblent indiquer que le paramètre de surface des particules nanostructurées pourrait être le plus pertinent afin de corréler leurs effets sur la santé à la dose. Par ailleurs, des stratégies de mesure doivent être développées en vue de mieux connaître les niveaux d'exposition rencontrés sur les lieux de travail. Or, de nombreux aspects liés à la stratégie de prélèvement sont à considérer, comme par exemple la problématique des particules du "bruit de fond", la sélection du point de prélèvement, les écoulements d'air, ou encore les activités génératrices additionnelles.

Dans ce contexte, l'une des pistes prioritaires est le développement de la métrologie afin de pouvoir disposer d'instruments capables de mesurer les propriétés caractéristiques des particules nanostructurées, notamment leur surface. C'est pourquoi ce travail de recherche a pour objectif d'étudier les performances des instruments adaptés à la mesure d'aérosols nanostructurés.

Le chapitre suivant rassemble des notions générales de caractérisation des aérosols.

Chapitre 2

Caractérisation des aérosols nanostructurés

Dans ce chapitre, les différents paramètres caractéristiques des aérosols nanostructurés seront présentés. Notons dès à présent que l'ensemble des relations théoriques présentées ici ne sont valables que pour des particules supérieures à 2 nm. En effet, en-dessous de cette limite, des corrections sont nécessaires afin de rejoindre les équations définies dans la théorie cinétique des gaz.

Dans un premier temps, le milieu dans lequel se trouvent les aérosols nanostructurés sera caractéristisé, notamment en termes de continuité matérielle, et ce par l'intermédiaire du nombre de Knudsen (Kn).

Ensuite, les mobilités dynamique et électrique des particules nanostructurées seront examinées, ainsi que leur coefficient de diffusion.

Dans une troisième partie, les tailles caractéristiques des particules nanostucturées seront passées en revue. En effet, les particules nanostructurées n'étant pas sphériques, des notions de diamètres équivalents sont nécessaires en vue de les caractériser.

Enfin, une dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse fractale, qui permet la caractérisation de la morphologie des particules nanostructurées.

2.1 Caractérisation de la continuité du milieu

2.1.1 Définition des différents domaines

Pour caractériser la continuité du milieu, on utilise le nombre adimensionnel de Knudsen Kn défini par le rapport du libre parcours moyen des molécules[1] du gaz porteur λ_g et du rayon des particules r_p :

$$Kn = \frac{\lambda_g}{r_p} = 2\frac{\lambda_g}{d_p}. \tag{2.1}$$

Trois régimes se distinguent alors :

- lorsque $Kn \ll 1$ ($\lambda_g \ll r_p$) : domaine continu,
- lorsque $Kn \approx 1$ ($\lambda_g \approx r_p$) : régime intermédiaire,
- lorsque $Kn \gg 1$ ($\lambda_g \gg r_p$) : domaine moléculaire.

La figure 2.1 présente l'évolution du nombre de Knudsen avec le diamètre des particules[2], et met en évidence les trois domaines.

[1] le libre parcours moyen d'une molécule est la distance moyenne qu'elle parcourt entre deux collisions

[2] les calculs ont été effectués en prenant $\lambda_g = 66,4$ nm, comme nous le verrons plus loin

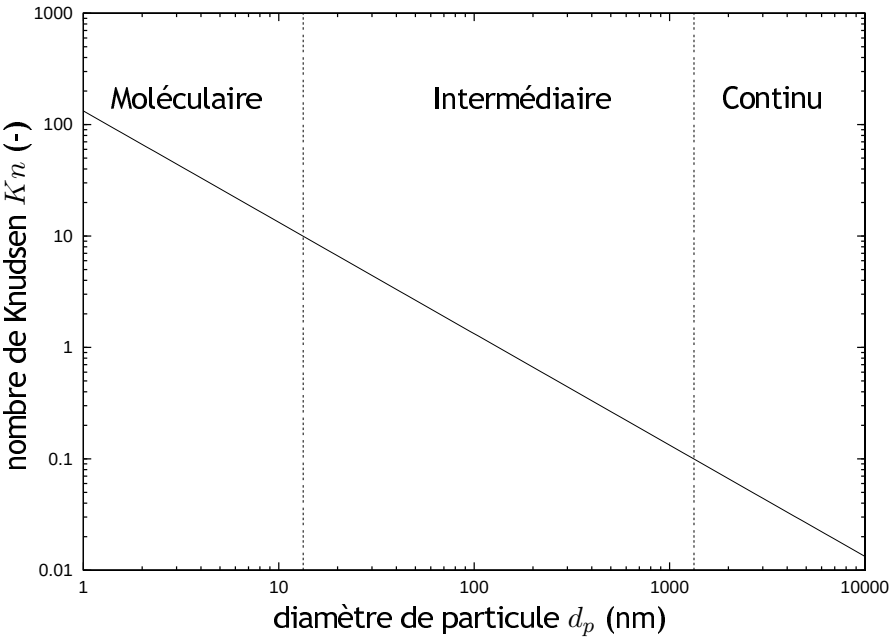


Figure 2.1 - Evolution du nombre de Knudsen Kn en fonction du diamètre de particule d_p

Ces trois régimes traduisent physiquement le fait que l'on puisse considérer ou non le milieu, constitué du gaz porteur et des particules, comme un fluide continu.

En effet, lorsque le nombre de Knudsen est petit ($Kn \ll 1$), le système gaz-solide constitue un milieu continu décrit de façon macroscopique par les variables d'état classiques (vitesse, densité, pression, température).

Lorsque le nombre de Knudsen augmente, des discontinuités interfaciales apparaissent, à l'origine du phénomène de glissement (correspondant à la diminution des forces de frottement agissant sur la particule).

Enfin, à mesure que le nombre de Knudsen devient grand, les collisions entre les molécules du gaz porteur se font plus rares que les collisions gaz-solide et le milieu ne peut plus être considéré comme continu. Ainsi, la présence des particules n'affecte pas vraiment l'écoulement.

Le libre parcours moyen des molécules de l'air est, quant à lui, fourni par la relation empirique (Willeke, 1976) :

$$\lambda_g = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0}\right) \left(\frac{P_0}{P}\right) \left(\frac{1 + \dfrac{110,4}{T_0}}{1 + \dfrac{110,4}{T}}\right), \tag{2.2}$$

avec :

$$\begin{cases} \lambda_0 = 67,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}, \\ P_0 = 101325 \text{ Pa}, \\ T_0 = 296,15 \text{ K}. \end{cases} \tag{2.3}$$

Cette dernière relation est très largement utilisée puisqu'elle permet de déterminer le libre parcours moyen des molécules de l'air[3] dans différentes conditions de température et de pression. La figure 2.2 présente l'évolution du libre parcours moyen des molécules de l'air pour trois pressions en fonction de la température.

[3] qui constitue le gaz porteur le plus fréquent

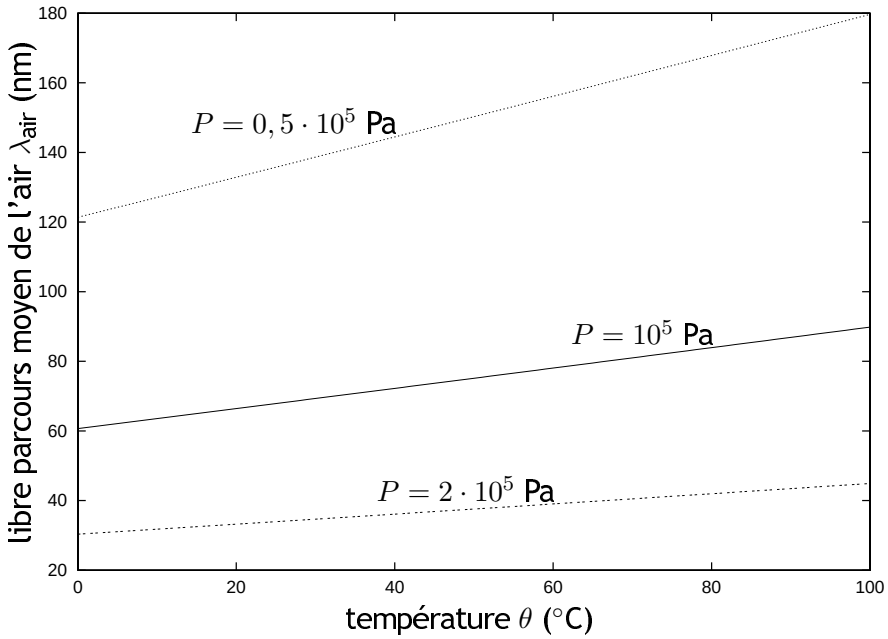


Figure 2.2 - Evolution du libre parcours moyen de l'air λ_{air} en fonction de la température θ pour différentes pressions

On voit sur la figure 2.2 que le libre parcours moyen des molécules de l'air augmente avec la température. Ceci est lié à l'expansion volumique des gaz avec l'augmentation de la température. En effet, si on considère l'air comme un mélange de gaz parfaits, le volume occupé par une mole d'air à pression atmosphérique et à 20°C est de 24 L, contre un peu plus de 30 L à 100°C. Les molécules, en nombre constant, vont alors parcourir une distance moyenne supérieure entre deux collisions. De la même manière, le libre parcours moyen augmente lorsque la pression diminue. Cette propriété est notamment utilisée dans les impacteurs basse pression en vue d'accroître leurs gammes de mesure, comme nous le verrons au chapitre 4.

A une température $\theta = 20°$C et sous la pression atmosphérique, le libre parcours moyen de l'air est alors :

$$\lambda_{air} = 66,4 \text{ nm}. \tag{2.4}$$

Dans le domaine de taille des particules submicroniques, on peut donc considérer que l'on se situe soit dans le régime intermédiaire, soit dans le domaine moléculaire.

2.1.2 Coefficient de Cunningham

Pour les particules nanométriques, le milieu ne peut plus être considéré comme continu. Un coefficient correctif, appelé facteur de correction de Cunningham Cu, permet de prendre en compte la vitesse relative non nulle des molécules du gaz porteur à la surface des particules, correspondant au "glissement" évoqué précédemment. De ce fait, en régime intermédiaire, les particules chutent à une vitesse plus importante que celle prédite par la loi de Stokes. Ce facteur traduit donc la diminution de la force de frottement du gaz sur une sphère en mouvement.

Le facteur de correction du Cunningham dépend du nombre de Knudsen ; Millikan (1923) a proposé d'utiliser une expression exponentielle à trois paramètres adimensionnels (α, β, γ) :

$$Cu(Kn) = 1 + Kn \left[\alpha + \beta \exp\left(-\frac{\gamma}{Kn}\right)\right], \tag{2.5}$$

soit :

$$Cu(d_p) = 1 + 2\frac{\lambda_g}{d_p} \left[\alpha + \beta \exp\left(-\frac{d_p\gamma}{2\lambda_g}\right)\right], \tag{2.6}$$

où α, β et γ sont des constantes déterminées expérimentalement et dépendant du système étudié. Cette relation est couramment employée pour déterminer le facteur de correction de Cunningham, et a fait l'objet de nombreuses études expérimentales visant à optimiser les valeurs des constantes. Le tableau 2.1 rassemble les résultats obtenus par différents auteurs, ainsi que l'incertitude relative sur le coefficient de Cunningham.

Tableau 2.1 - Valeurs expérimentales des constantes de la relation (2.5)

Auteurs	Matériau	α	β	γ	Tailles (μm)	$\Delta Cu/Cu$
Millikan (1923)	Gouttes d'huile	1,250	0,420	0,870	0,35-2,5	N.S.[d]
Allen et Raabe (1982)[a]	Gouttes d'huile	1,155	0,471	0,596	0,35-2,5	$\pm$ 2 %
Buckley et Loyalka (1989)[a]	Gouttes d'huile	1,099	0,518	0,425	0,35-2,5	$\pm$ 5 %
Rader (1990)[b]	Gouttes d'huile	1,207	0,440	0,780		$\pm$ 5 %
Allen et Raabe (1985)	PSL[c]	1,142	0,558	0,999	0,8-5,0	$\pm$ 3 %
Hutchins *et al.* (1995)	PSL	1,231	0,470	1,178	1,0-2,2	$\pm$ 8 %
Kim *et al.* (2005)	PSL	1,165	0,483	0,997	0,02-0,27	$\pm$ 3 %

[a] d'après les travaux de Millikan (1923)
[b] d'après les travaux de Ishida (1923)
[c] PSL : Polystryrene Latex
[d] N.S. : non spécifié

Les derniers en date (Kim *et al.*, 2005) ont été les seuls à travailler sur des particules entre 20 et 270 nm, c'est pourquoi les valeurs de leurs coefficients seront utilisés tout au long de ce document. De plus, contrairement aux autres études, Kim *et al.* ont obtenu des résultats à pression atmosphérique, et ont évalué les incertitudes dues à différents paramètres.

L'évolution du coefficient de Cunningham en fonction du diamètre des particules est présentée sur la figure 2.3 avec $\lambda_g = \lambda_{\text{air}} = 66,4$ nm.

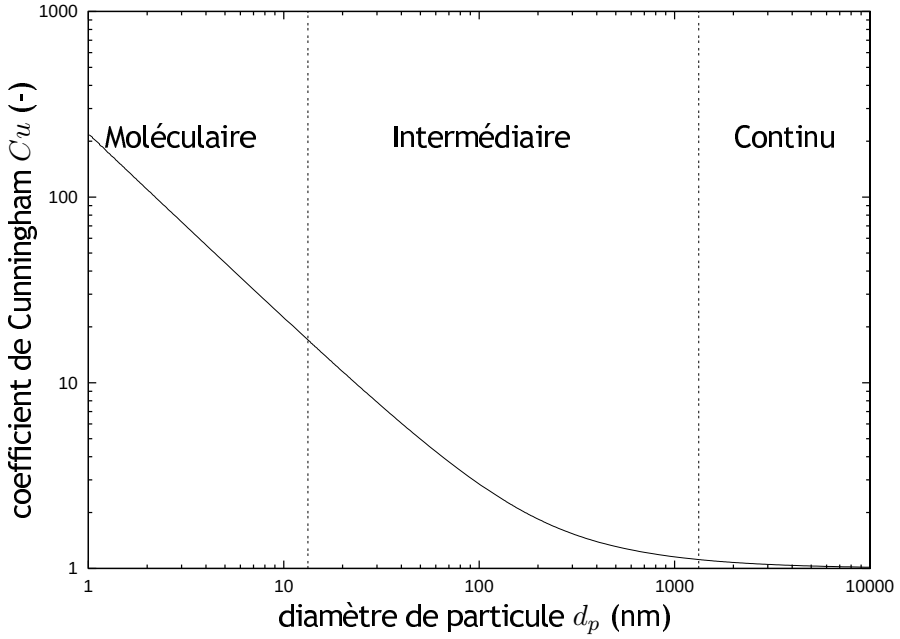


Figure 2.3 - Evolution du facteur de correction de Cunningham Cu en fonction du diamètre de particule d_p dans l'air ($\lambda_g = 66,4$ nm) à partir des coefficients de Kim *et al.* (2005)

On voit sur la figure 2.3 que le facteur de correction Cu augmente lorsque la taille des particules diminue, c'est-à-dire lorsque le nombre de Knudsen augmente. Asymptotiquement, le facteur de

correction de Cunningham Cu tend vers 1 lorsqu'on s'approche du régime continu ($Kn \ll 1$, soit $d_p \gg \lambda_g$).

Malgré la diversité des résultats, toutes les constantes mènent à des valeurs très proches en termes de coefficient de Cunningham. La figure 2.4 présente l'évolution du rapport des coefficients de Cunningham en fonction du nombre de Knudsen, en prenant pour référence les valeurs de Kim *et al.* (2005).

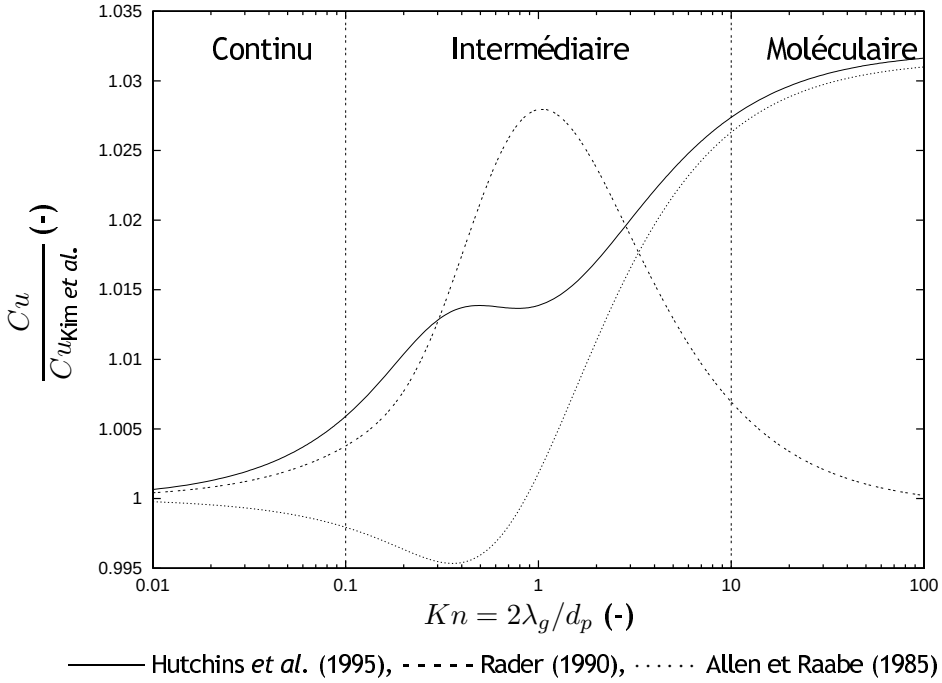


Figure 2.4 – Evolution du rapport des facteurs de correction de Cunningham Cu en fonction du nombre de Knudsen Kn

La figure 2.4 met en exergue que le rapport des coefficients de Cunningham reste très voisin de l'unité, et les biais restent globalement inférieurs à 3 %.

2.2 Mobilité

D'une manière générale, la mobilité correspond au rapport entre la vitesse stationnaire $\vec{V}$ atteinte par la particule et la force $\vec{F}$ agissant sur la particule et lui communiquant cette vitesse. Cette dernière relation s'applique quelle que soit la nature de la force (gravitationnelle, électrique, ...) agissant sur la particule.

2.2.1 Mobilité dynamique

La mobilité dynamique B correspond au rapport entre la vitesse terminale de chute d'une particule V_{TS} et la force de traînée qu'elle subit, soit :

$$B = \frac{V_{TS}}{F_{\text{traînée}}}. \tag{2.7}$$

En régime continu (pour $d_p > 1$ μm environ dans les conditions standard de température et de pression), la mobilité dynamique d'une particule s'écrit :

$$B = \frac{1}{3\pi\eta_g d_p}. \tag{2.8}$$

Ainsi, d_p représente le diamètre équivalent en mobilité dynamique de la particule. En régimes intermédiaire et moléculaire, il faut tenir compte du facteur de correction de Cunningham, si bien que la mobilité dynamique devient :

$$B = \frac{Cu(d_p)}{3\pi\eta_g d_p}. \tag{2.9}$$

La figure 2.5 présente l'évolution de la mobilité dynamique B en fonction du diamètre des particules dans l'air à partir de la relation (2.9).

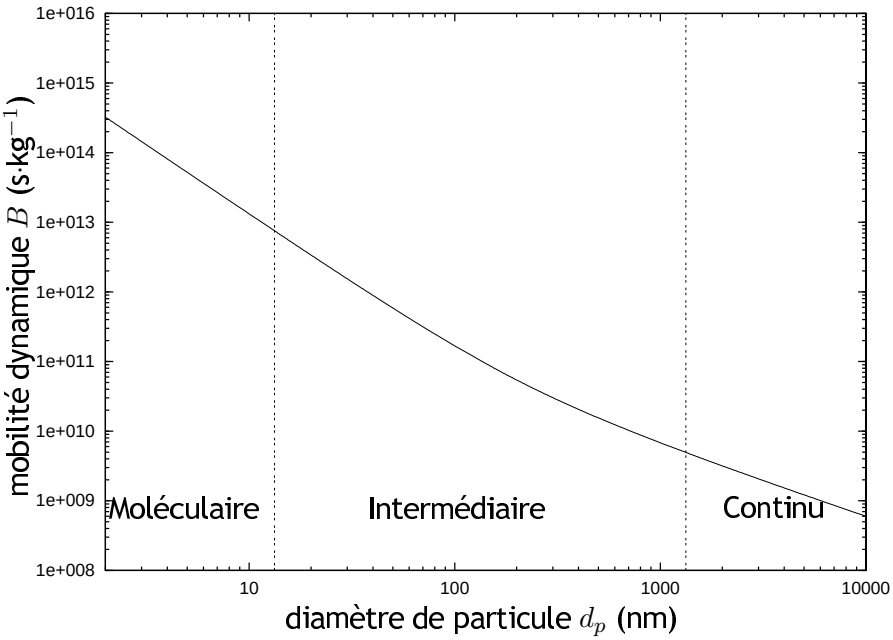


Figure 2.5 - Evolution de la mobilité dynamique B en fonction du diamètre de particule d_p dans l'air ($\lambda_g = 66,4$ nm) à partir des coefficients de Kim *et al.* (2005)

2.2.2 Mobilité électrique

L'étude de la mécanique des aérosols a mis en exergue l'effet des forces électrostatiques sur une particule chargée dans un champ électrique. En présence d'ions, les particules constituant l'aérosol aquièrent des charges électriques, et la force électrostatique agissant sur ces particules peut, dans certains cas, être cent fois plus importante que la force de gravité. Tout comme la mobilité dynamique, une particule chargée soumise à un champ électrique $\vec{E}$ prend une vitesse terminale électrostatique V_{TE} satisfaisant :

$$Z = \frac{V_{TE}}{E}, \tag{2.10}$$

où Z est la mobilité électrique de la particule. Par ailleurs, la charge de la particule ne peut être qu'un multiple entier de la charge élémentaire e, soit :

$$q = pe \qquad , \qquad p \in \mathbb{N}. \tag{2.11}$$

On en déduit[4] :

$$Z = peB = pe\frac{Cu(d_p)}{3\pi\eta_g d_p}. \tag{2.12}$$

La mobilité électrique Z dépend donc du diamètre des particules, et varie dans le même sens que la mobilité dynamique B. Ainsi, Z diminue lorsque le diamètre des particules augmente à charge constante, comme le montre la figure 2.6.

[4]la mobilité dynamique B étant égale à V/F, dans le cas d'une particule soumise à un champ électrique, $F = peE$, d'où $B = V/peE = Z/pe$.

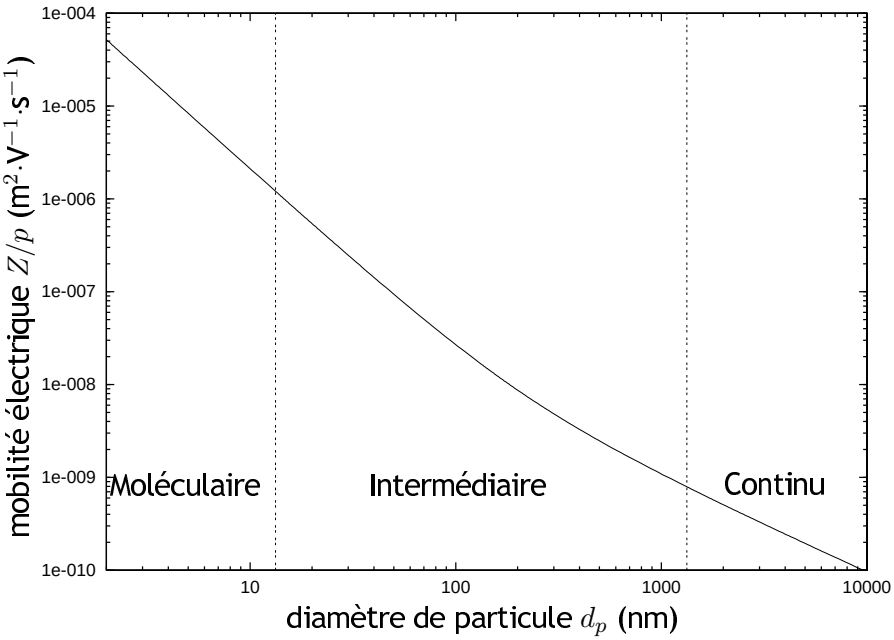


Figure 2.6 - Evolution de la mobilité électrique Z rapportée à une charge en fonction du diamètre de particule d_p dans l'air ($\lambda_g = 66,4$ nm) à partir des coefficients de Kim *et al.* (2005)

Dans un champ électrique donné, une particule de 10 nm aura une mobilité électrique environ 2000 fois supérieure à une particule de 1 μm. Par conséquent, cette propriété est largement utilisée en vue de sélectionner les particules par rapport à leur taille, comme c'est le cas dans les instruments de type SMPS, décrit au chapitre 4.

2.2.3 Coefficient de diffusion

La diffusion est un phénomène de transport irréversible qui se traduit par la migration d'espèces dans un milieu. Ce mécanisme est régi par la loi de Fick qui traduit le flux de particules φ se déplaçant d'une zone de forte concentration vers une zone de faible concentration par unité de surface et de temps :

$$\varphi = -\mathcal{D}\frac{\mathrm{d}C_N}{\mathrm{d}z}. \tag{2.13}$$

Ce flux est par conséquent proportionnel au gradient de concentration suivant la direction z. Dans cette relation apparaît le coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ de la particule, lié à la mobilité dynamique B selon :

$$\mathcal{D} = k_B T B, \tag{2.14}$$

soit :

$$\mathcal{D} = \frac{k_B T C u(d_p)}{3\pi\eta_g d_p}. \tag{2.15}$$

Plus le coefficient de diffusion est élevé, plus la particule est mise en agitation sous l'action du mouvement brownien. Ceci correspond en toute logique aux particules les plus petites, comme le montre la figure 2.7.

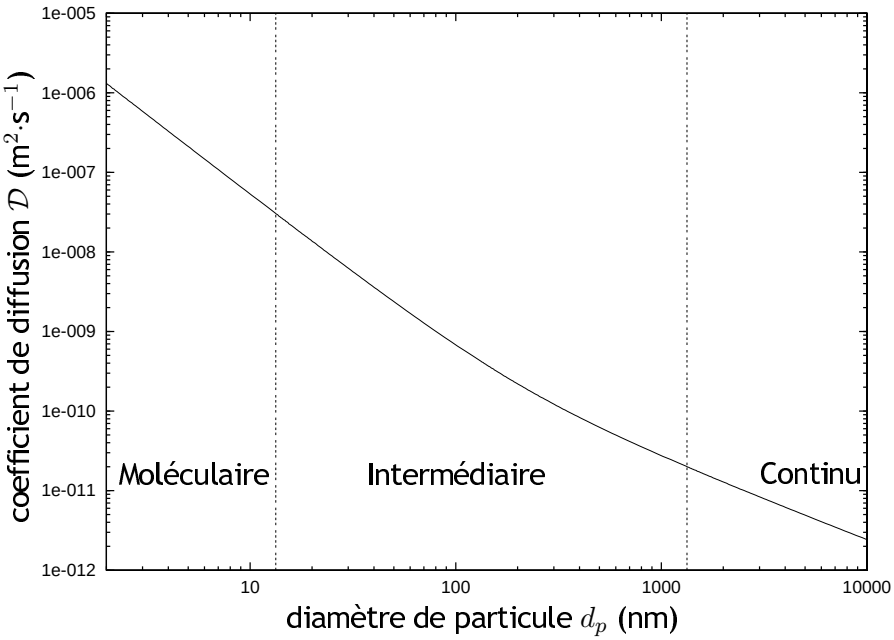


Figure 2.7 - Evolution du coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ en fonction du diamètre de particule d_p dans l'air ($\lambda_g = 66,4$ nm) à partir des coefficients de Kim *et al.* (2005)

Par ailleurs, la distance moyenne $\bar{z}$ parcourue durant un temps t par diffusion est donnée par la première relation d'Einstein :

$$\bar{z}^2 = \mathcal{D}t. \tag{2.16}$$

Ainsi, en une seconde, une particule de 10 nm parcourt par diffusion une distance moyenne de 0,3 mm, ce qui est 40 fois plus qu'une particule de 1 μm.

Ce phénomène peut être notamment à l'origine des pertes en particules les plus fines lors de leur échantillonnage. Ces pertes dépendent principalement du débit (régime d'écoulement) et des paramètres géométriques de la conduite où circulent les particules[5]. Prenons pour exemple la circulation d'un débit d'aérosol de 1 L·min^{-1} dans une conduite de diamètre $d = 0,1$ m et de longueur $L = 1$ m. Dans ce cas, on observe une perte de 0,1 % de particules de 500 nm de diamètre, contre 10,7 % pour des particules de 10 nm.

2.3 Propriétés électriques

Du fait des collisions dues au mouvement brownien des particules avec les ions présents dans l'air, deux processus compétitifs ont lieu au sein de l'aérosol :

- les particules préalablement chargées vont progressivement perdre leur charge à mesure que les ions s'y fixent sous l'action de la force électrostatique et de l'agitation thermique,
- les particules de l'aérosol initialement neutres vont aquérir une certaine charge.

Ces deux processus peuvent conduire à un état d'équilibre, appelé équilibre de Boltzmann, représenté par une distribution des charges électrostatiques d'un aérosol monodispersé en présence d'ions bipolaires, comme le montre la figure 2.8. Il traduit la fraction de particules d'une taille donnée portant p charges élémentaires.

[5] une relation générale permettant de calculer la fraction de particules perdues par diffusion η_d dans une conduite est donnée ici (Baron et Willeke, 2001) :

$$\eta_d = 1 - \exp\left(-\frac{\pi d L V_d}{Q}\right),$$

où d est le diamètre de la conduite, L la longueur de la conduite, V_d la vitesse de diffusion de la particule (fonction de sa taille) et Q le débit volumique.

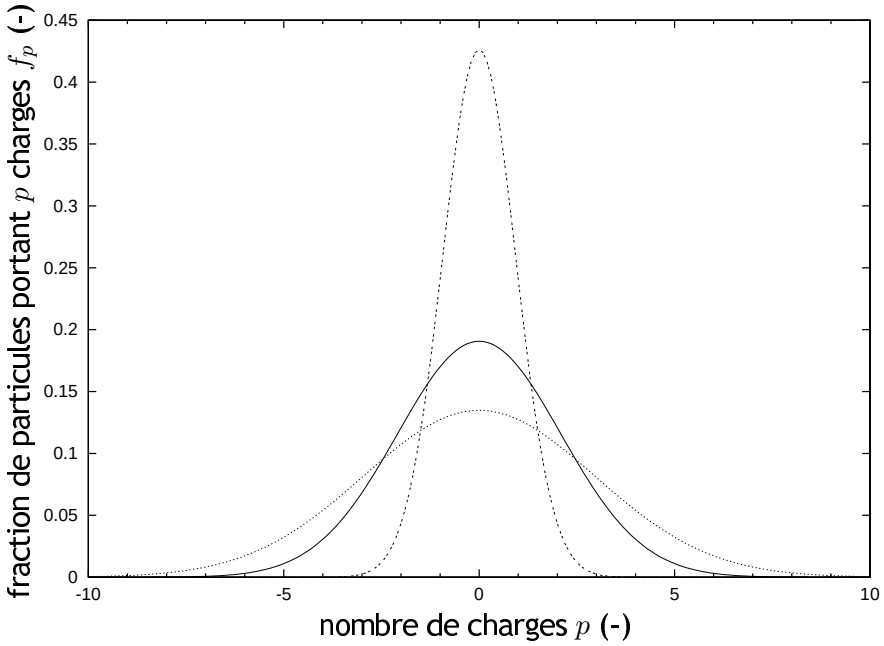


Figure 2.8 - Evolution de la fraction de particules portant p charges pour différents diamètres d_p à l'équilibre de Boltzmann

Pour des concentrations égales en ions positifs et négatifs, la fraction des particules portant p charges élémentaires (positives ou négatives) est :

$$f_p = \frac{\exp\left(\frac{K_E p^2 e^2}{d_p k_B T}\right)}{\sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{K_E k^2 e^2}{d_p k_B T}\right)}. \tag{2.17}$$

Dans cette relation, K_E est une constante liée à la constante diélectrique du vide ϵ_0 :

$$K_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9,0 \cdot 10^9 \ \mathsf{N} \cdot \mathsf{m}^2 \cdot \mathsf{C}^{-2}. \tag{2.18}$$

Pour des particules de diamètre $d_p > 500$ nm, la relation précédente peut s'écrire selon (Hinds, 1999) :

$$f_p = \sqrt{\frac{K_E e^2}{\pi d_p k_B T}} \exp\left(-\frac{K_E p^2 e^2}{d_p k_B T}\right). \tag{2.19}$$

D'après l'équilibre de Boltzmann, plus le diamètre de particule d_p diminue, plus la fraction de particules neutres (f_0) augmente, comme le montre la figure 2.8.

Cependant, pour des particules plus petites que 50 nm, l'équilibre de Boltzmann sous-estime la fraction de particules chargées. Ainsi, Wiedensohler (1988) s'est attaché à mesurer la distribution des charges portées par les particules submicroniques, et a proposé de l'exprimer selon une formulation empirique :

$$f_p = 10^{\left[\sum_{i=0}^{i=5} a_i(p) \left(\log \frac{d_p}{d_0}\right)^i\right]}, \tag{2.20}$$

où d_p s'exprime en nanomètres, $d_0 = 1$ nm est un diamètre de référence, et a_i des coefficients de régression fournis dans le tableau 2.2. Cette dernière relation est valable dans le domaine de 1 à 1000 nm pour $p \in [-1; 1]$ et de 20 à 1000 nm pour $p \in [-2; 2]$.

Tableau 2.2 - Coefficients d'approximation $a_i(p)$ définissant l'équilibre de Wiedensholer, d'après Wiedensohler (1988), reportés dans Baron et Willeke (2001) avec deux coefficients corrigés

p	$a_0(p)$	$a_1(p)$	$a_2(p)$	$a_3(p)$	$a_4(p)$	$a_5(p)$
-2	$-26,3328$	$35,9044$	$-21,4608$	$7,0867$	$-1,3088$	$0,1051$
-1	$-2,3197$	$0,6175$	$0,6201$	$-0,1105$	$-0,126$	$0,0297$
0	$-0,0003$	$-0,1014$	$0,3073$	$-0,3372$	$0,1023$	$-0,0105$
1	$-2,3484$	$0,6044$	$0,48$	$0,0013$	$-0,1553$	$0,032$
2	$-44,4756$	$79,3772$	$-62,89$	$26,4492$	$-5,748$	$0,5049$

Il est à noter que l'équilibre décrit par Wiedensohler n'est pas symétrique, contrairement à l'équilibre de Boltzmann. En d'autres termes, on pourra écrire :

$$f_{-2} \neq f_2 \qquad ; \qquad f_{-1} \neq f_1, \tag{2.21}$$

ce qui est lié au fait que les coefficients a_i ne sont pas symétriques[6]. Cette dernière relation est due aux différences de mobilité des ions positifs et négatifs, paramètre physique n'étant pas pris en compte dans le modèle de Boltzmann résultant de la thermodynamique statistique. Des précisions sur ce point sont données au chapitre 3, paragraphe 3.2.3.

Plus tard, Wiedensohler et Fissan (1991) ont étudié cette distribution des charges dans d'autres gaz porteurs (argon et azote) en vue de confirmer la validité de la corrélation proposée. Ils conclurent que les distributions de charge bipolaire dans l'argon et l'azote se trouvent être plus asymétriques que dans l'air, ce qui est principalement dû aux incertitudes résidant sur les propriétés des ions (masses et mobilités électriques).

La figure 2.9 présente la fraction de particules portant p charges f_p en fonction de leur diamètre d_p pour les deux approches.

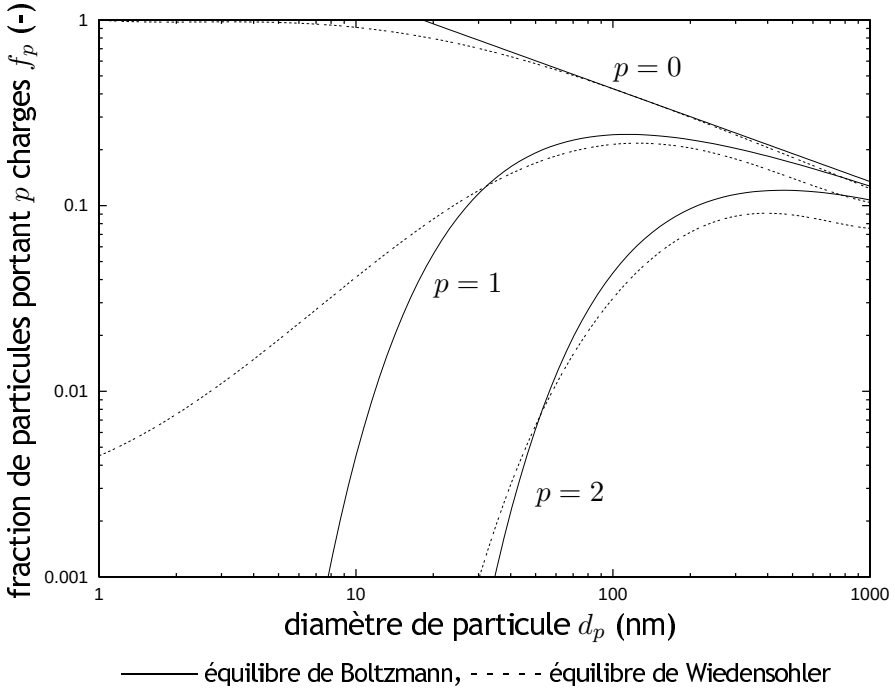


Figure 2.9 - Evolution de la fraction f_p des particules portant p charges positives $(p = 0, 1, 2)$ avec leur diamètre ; comparaison des équilibres de Boltzmann et de Wiedensohler

[6] i.e. $a_i(-p) \neq a_i(p)$

On constate sur la figure 2.9 que pour des particules de diamètre inférieur à 100 nm environ, l'équilibre de Boltzmann ne décrit pas correctement la charge réelle des particules. Ainsi, dans le domaine d'étude des particules submicroniques, l'équilibre de charge en milieu bipolaire utilisé sera celui décrit par Wiedensohler.

2.4 Dimensions caractéristiques et diamètres équivalents

Les théories de la physique des aérosols sont établies, dans la plupart des cas, pour des particules sphériques. Leur taille peut alors être caractérisée par un unique paramètre qu'est le diamètre d_p. Cependant, les aérosols qu'on rencontre habituellement sont loin d'avoir des formes idéales, et la définition de la dimension d'une particule devient plus complexe. Par conséquent, la notion de diamètre équivalent a été introduite.

Si l'on note de manière générique d_e un diamètre équivalent, l'opération consiste à assimiler une particule quelconque à une sphère de diamètre d_e, toutes deux ayant en commun (au moins) une propriété (vitesse terminale de chute, volume, masse, mobilité électrique...). La figure 2.10 représente une particule réelle de propriété $\mathcal{P}$ et une sphère équivalente de même propriété.

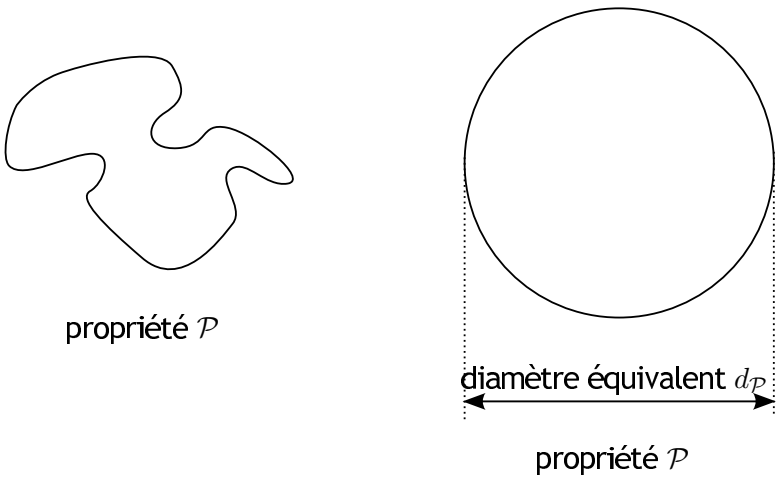


Figure 2.10 – Représentation schématique du diamètre équivalent d'une particule

Nous présentons ici les principaux diamètres équivalents couramment utilisés en métrologie des aérosols.

2.4.1 Diamètre équivalent en volume

Le diamètre équivalent en volume, ou encore diamètre équivalent enveloppe, est défini par le diamètre de la sphère possédant le même volume total v_p que la particule, soit :

$$v_p = \frac{\pi}{6} d_{ev}^3 \Longleftrightarrow d_{ev} = \left(\frac{6v_p}{\pi}\right)^{1/3}. \tag{2.22}$$

Dans cette formulation, les vides internes éventuels sont inclus.

Par exemple, la technique Coulter (décrite par exemple par Schrag et Corn, 1970) permet de mesurer le diamètre équivalent en volume.

2.4.2 Diamètre équivalent de mobilité électrique

Le diamètre de mobilité électrique d_m est défini par le diamètre de la sphère de même mobilité électrique Z que la particule. Ainsi, on peut écrire (DeCarlo *et al.*, 2004) :

$$Z(d_p) = Z(d_m) \Longleftrightarrow \frac{Cu(d_p)}{d_p} = \frac{Cu(d_m)}{d_m}, \tag{2.23}$$

d'après (2.12). Or, le facteur de forme dynamique χ étant défini par le rapport de la force de traînée agissant sur la particule de forme quelconque et celle agissant sur la particule sphérique de même volume[7] :

$$\chi = \frac{F_D(d_p)}{F_D(d_{ev})}, \tag{2.24}$$

on peut déduire :

$$\chi = \frac{d_p}{d_{ev}} \frac{Cu(d_{ev})}{Cu(d_p)}, \tag{2.25}$$

soit :

$$d_m = d_{ev} \chi \frac{Cu(d_m)}{Cu(d_{ev})}. \tag{2.26}$$

Pour des particules sphériques, on a :

$$d_m = d_{ev} = d_p. \tag{2.27}$$

Pour des particules non sphériques, puisque le coefficient de Cunningham Cu diminue avec le diamètre et $\chi > 1$, alors :

$$d_m > d_{ev}. \tag{2.28}$$

A mesure que l'on s'éloigne d'une particule sphérique, cette différence devient plus importante.

Le diamètre équivalent de mobilité électrique est mesuré par les instruments de type SMPS, FMPS par exemple (voir chapitre 4).

2.4.3 Diamètre équivalent aérodynamique

Le diamètre aérodynamique d_a est le diamètre d'une sphère ayant la même vitesse terminale de chute que la particule, et une masse volumique égale à $\rho_0 = 1000$ kg·m^{-3}. Ainsi, on peut écrire :

$$V_{TS}(d_p) = V_{TS}(d_a) \Longleftrightarrow Cu(d_p) d_p^2 \rho_p = Cu(d_a) d_a^2 \rho_0. \tag{2.29}$$

De la même manière, en écrivant que les vitesses terminales de chute des particules de diamètre d_p et d_{ev} sont égales, on obtient une relation entre la diamètre de la particule et son diamètre équivalent en volume :

$$d_p = d_{ev} \left(\frac{Cu(d_{ev})}{Cu(d_p)} \frac{1}{\chi} \right)^{1/2}. \tag{2.30}$$

On en déduit ainsi la relation[8] (Baron et Willeke, 2001) :

$$d_a = d_{ev} \left(\frac{Cu(d_{ev})}{Cu(d_a)} \frac{\rho_p}{\rho_0} \frac{1}{\chi} \right)^{1/2}. \tag{2.31}$$

[7] le facteur de forme dynamique χ est égal à 1 pour une sphère et il est supérieur à 1 pour une particule non sphérique

[8] Pour des particules de diamètre supérieur à environ 1 μm, on prendra la relation simplifiée, très largement employée dans le domaine des aérosols :

$$d_a = d_{ev} \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} \frac{1}{\chi} \right)^{1/2},$$

car les valeurs des coefficients de correction de Cunningham $Cu(d_p)$ et $Cu(d_a)$ sont très voisines de l'unité (voir figure 2.3, page 16).

Les techniques par impaction telles que l'ELPI ou l'impacteur Andersen permettent la mesure du diamètre aérodynamique des particules. Par ailleurs, l'instrument APS donne une réponse en fonction du diamètre aérodynamique (par mesure d'un temps de vol après une phase d'accélération).

2.4.4 Diamètre de Stokes

Le diamètre de Stokes d_S est le diamètre d'une sphère ayant la même vitesse terminale de chute que la particule et dont la masse volumique est identique. Ainsi, il vient :

$$V_{TS}(d_p) = V_{TS}(d_S) \Longleftrightarrow d_p^2 Cu(d_p) = d_S^2 Cu(d_S). \tag{2.32}$$

En réutilisant la relation (2.30), on en déduit :

$$d_S = d_{ev}\left(\frac{Cu(d_{ev})}{Cu(d_S)}\frac{1}{\chi}\right)^{1/2}. \tag{2.33}$$

2.4.5 Synthèse

Le passage d'un diamètre équivalent (mesuré) à un autre nécessite la résolution des équations précédentes, qui sont toutes implicites et font intervenir des calculs itératifs du fait de la présence du coefficient de Cunningham. D'une manière générale, pour obtenir le diamètre équivalent d_Y à partir du diamètre équivalent d_X, il est nécessaire de passer par le calcul du diamètre équivalent en volume :

$$d_X \rightarrow d_{ev} \rightarrow d_Y, \tag{2.34}$$

aux moyens des relations suivantes :

$$\begin{cases} d_m = d_{ev}\chi\dfrac{Cu(d_m)}{Cu(d_{ev})}, \\ \\ d_a = d_{ev}\left(\dfrac{Cu(d_{ev})}{Cu(d_a)}\dfrac{\rho_p}{\rho_0}\dfrac{1}{\chi}\right)^{1/2}, \\ \\ d_S = d_{ev}\left(\dfrac{Cu(d_{ev})}{Cu(d_S)}\dfrac{1}{\chi}\right)^{1/2}. \end{cases} \tag{2.35}$$

La figure 2.11 présente l'évolution du rapport d_X/d_{ev} ($d_X = d_a$, d_m ou d_S) en fonction du diamètre équivalent en volume d_{ev} pour des particules de masse volumique $\rho_p = 2000$ kg·m^{-3} et de facteur de forme $\chi = 1,2$.

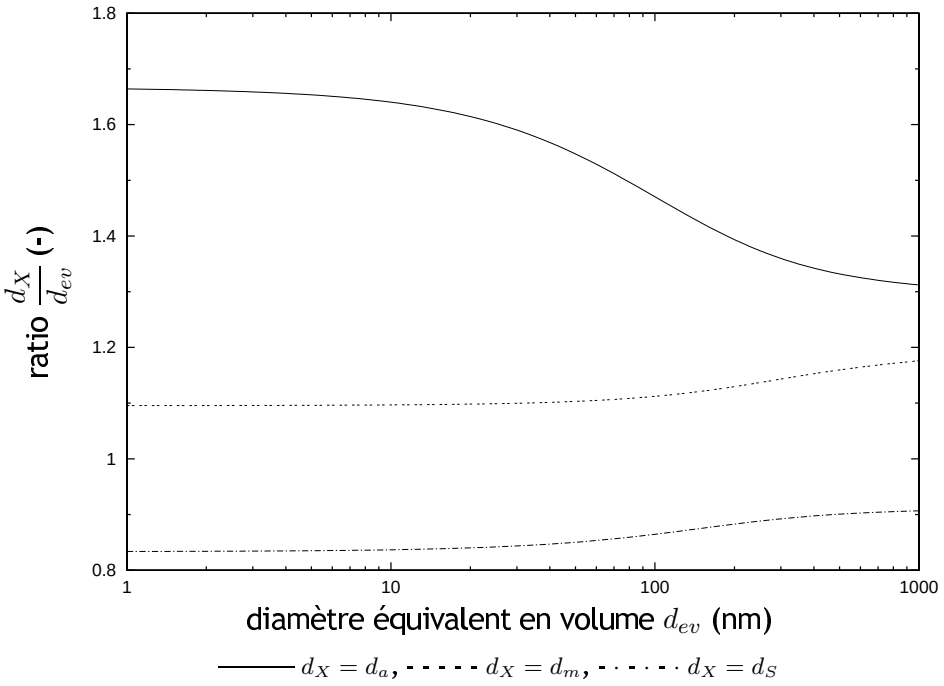


Figure 2.11 - Evolution du rapport d_X/d_{ev} ($d_X = d_a$, d_m ou d_S) en fonction du diamètre équivalent en volume d_{ev} pour des particules de masse volumique $\rho_p = 2000$ kg·m^{-3} et de facteur de forme $\chi = 1,2$

On voit sur la figure 2.11 que les diamètres équivalents représentés sont relativement différents du diamètre équivalent en volume, les ratios étant différents de 1. Il est donc important de préciser lors d'une mesure le diamètre équivalent exprimé.

A titre d'exemple, la figure 2.12 présente les différents diamètres équivalents dans le cas d'une particule constituée de deux sphères agglomérées (facteur de forme $\chi = 1,2$) de diamètre 40 nm et de masse volumique $\rho_p = 2000$ kg·m^{-3}.

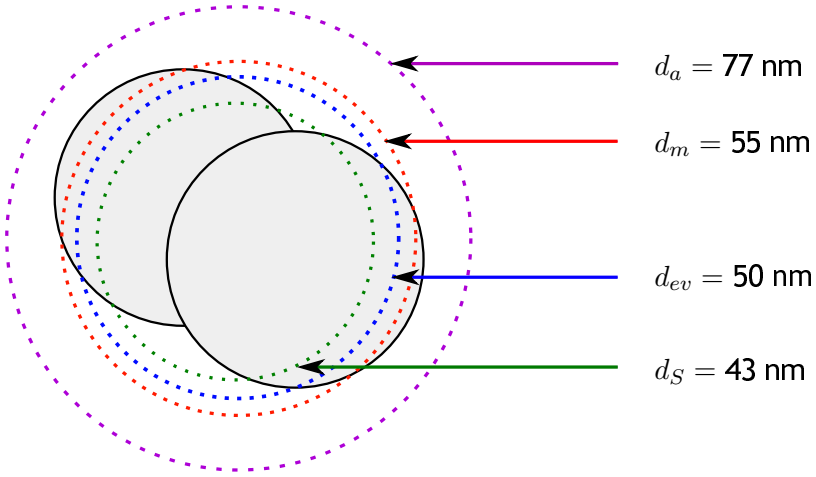


Figure 2.12 - Illustration des diamètres équivalents dans le cas d'un agglomérat de deux sphères de 40 nm de diamètre, de facteur de forme $\chi = 1,2$ et de masse volumique $\rho_p = 2000$ kg·m^{-3}

La figure 2.13 présente, pour une ditribution de départ établie pour des diamètres équivalents en volume d_{ev}, les distributions en nombre calculées en diamètres équivalents aérodynamiques (d_a) et de mobilité électrique (d_m) dans le cas de particules de masse volumique $\rho_p = 2000$ kg·m^{-3} et de facteur de forme $\chi = 1,2$.

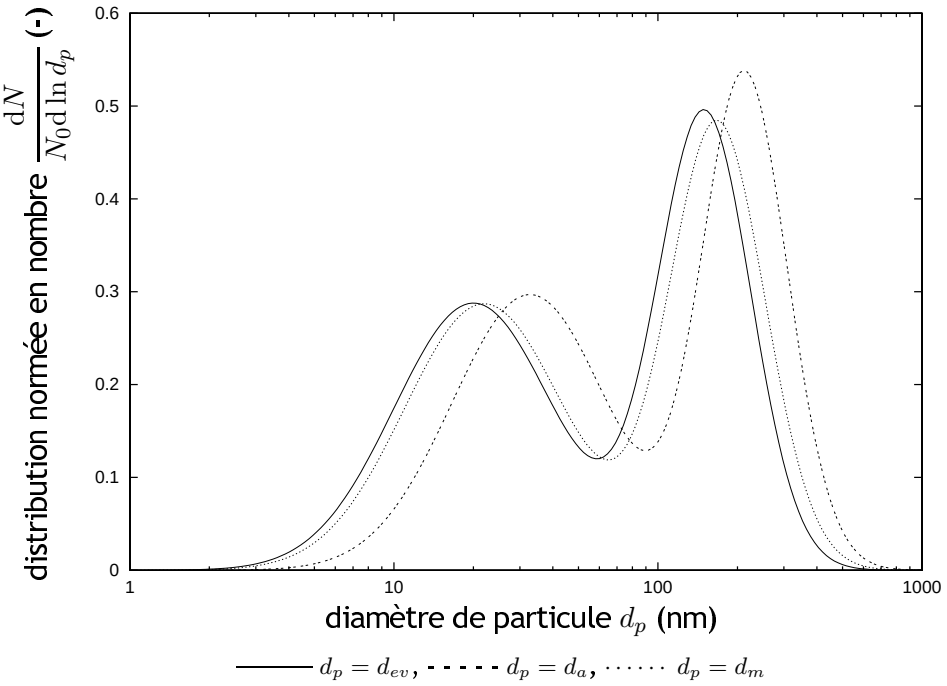


Figure 2.13 – Détermination, à partir d'une distribution en nombre bimodale établie pour des diamètres équivalents en volume, des distributions correspondantes en diamètres aérodynamiques et de mobilité électrique dans le cas de particules de masse volumique $\rho_p = 2000$ kg·m^{-3} et de facteur de forme $\chi = 1,2$

On peut noter sur la figure 2.13 des disparités entre les trois distributions, qui sont simplement dues à la transformation des diamètres. Précisons que les différences observées sur les trois courbes ne correspondent pas à une simple translation, le rapport des diamètres équivalents étant variable avec la taille des particules, comme présenté sur la figure 2.11. Ainsi, si l'on note $f_N(d_X)$ la fonction de distribution normée en nombre établie pour le diamètre d_X :

$$f_N(d_X) = \frac{\mathrm{d}N(d_X)}{N_0 \mathrm{d}\ln d_X}, \tag{2.36}$$

alors la fonction de distribution normée en nombre en fonction du diamètre équivalent d_Y est calculée suivant :

$$f_N(d_Y) = f_N(d_X)\frac{\mathrm{d}\ln d_X}{\mathrm{d}\ln d_Y}. \tag{2.37}$$

Enfin, soulignons qu'il existe d'autres diamètres équivalents, qui seront définis au cours de ce mémoire, notamment le diamètre équivalent en surface d_S, ou encore le diamètre équivalent de charge électrique d_{qe}.

2.5 Morphologie et dimension fractale

C'est en s'initiant aux travaux de Gaston Julia qu'un autre mathématicien français, Benoît Mandelbrot, définit dans les années 1970 les bases d'une nouvelle géométrie fondée sur la notion de dimension liée aux fractales. En effet, si les diamètres équivalents évoqués ci-dessus sont largement utilisés pour décrire les propriétés des particules, le paramètre de dimension fractale permet de caractériser leur morphologie. Cette grandeur est plus particulièrement adaptée au cas des particules nanostructurées qui correspondent à des particules issues de l'agglomération de particules primaires.

Après avoir rappelé quelques définitions, nous nous attacherons ici à décrire deux méthodes courantes d'analyse fractale.

2.5.1 Définition de la dimension fractale

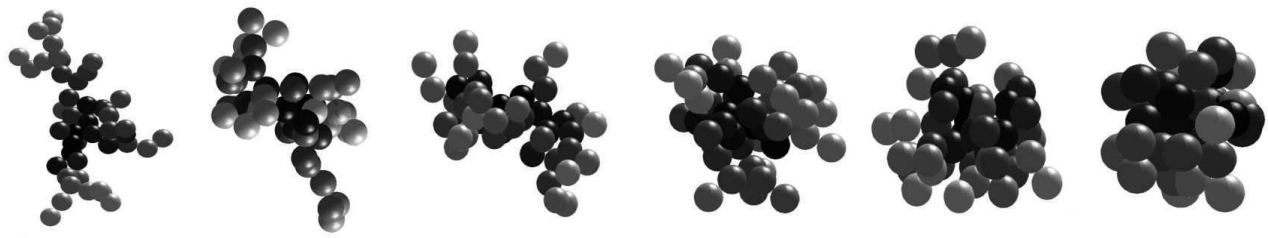
La dimension fractale D_f est un nombre réel positif, caractérisant la manière dont la masse d'un objet est répartie dans l'espace. Si l'objet est de longueur L et que l'on reporte N fois un étalon de longueur n sur l'objet, sa dimension fractale est :

$$D_f = \frac{\ln N}{\ln\left(\frac{L}{n}\right)}. \tag{2.38}$$

La dimension fractale d'un objet est toujours inférieure à la dimension d de l'espace où il est inscrit :

$$D_f \leq d, \tag{2.39}$$

avec $d = 3$ si la fractale est volumique, et $d = 2$ si la fractale est tracée dans une surface. Cela vient simplement du fait que le volume de cette fractale ne peut croître plus vite que son diamètre à la puissance d, cas de l'objet compact. Ainsi, plus D_f s'approche de d, plus l'objet est "compact", comme le montre la figure 2.14 (cas de fractales volumiques, $d = 3$).



$D_f = 1,50$ $D_f = 1,75$ $D_f = 2,00$ $D_f = 2,25$ $D_f = 2,50$ $D_f = 3,00$

Figure 2.14 - Morphologie de particules nanostructurées de dimensions fractales différentes, d'après Ouf (2006)

Les particules primaires d'un agglomérat sont agencées de manière à former des chaînes et des ramifications dont la morphologie est quasi-fractale (Meakin, 1983) : en effet les particules nanostructurées sont trop irrégulières pour être décrites efficacement en termes géométriques traditionnels mais possèdent un motif géométrique commun répétable à toute échelle.

2.5.2 Méthodes d'analyse fractale

L'analyse fractale de particules nanostructurées passe par la détermination de deux critères : la dimension fractale D_f et le préfacteur k_f, qui dépend notamment du mécanisme de coagulation et augmente avec le nombre de particules primaires dans l'agglomérat mais reste constant pour les agglomérats formés en régime moléculaire (Wu et Friedlander, 1993).

Si la nature fractale des particules nanostructurées est connue depuis les travaux de Jullien et Botet (1987), de nombreuses méthodes de détermination de la dimension fractale ont été étudiées. On peut citer par exemple :

- le couplage DMA-ELPI (Ristimaki *et al.*, 2002 ; Virtanen *et al.*, 2004 ; Van Gulijk *et al.*, 2004 ; Maricq et Xu, 2004),
- l'analyse DMA-APM (Mc Murry *et al.*, 2002 ; Ku *et al.*, 2006),
- la diffusion de la lumière (Sorensen, 2001 ; Bushell *et al.*, 2002 ; Kim et Choi, 2003),
- l'analyse de clichés de microscopie électronique à transmission.

Nous présentons ici succinctement deux méthodes d'analyse fractale basées sur l'analyse de clichés.

2.5.2.1 Rayon de giration

Cette méthode est basée sur la détermination du rayon de giration r_g de la particule nanostructurée, qui traduit la répartition de la matière en son sein. Il correspond à la moyenne du carré des distances δ_i des particules primaires au centre de masse (ou barycentre B) de la particule nanostructurée. Ainsi, on a :

$$\delta_i = \sqrt{(x_i - x_B)^2 + (y_i - y_B)^2}, \tag{2.40}$$

d'où l'expression du rayon de giration :

$$r_g^2 = \frac{1}{N_{pp}} \sum_{N_{pp}} \delta_i^2, \tag{2.41}$$

où N_{pp} est le nombre de particules primaires de la particule nanostructurée. Ces diverses variables sont liées par l'intermédiaire de la relation fractale :

$$N_{pp} = k_f \left(\frac{2r_g}{d_{pp}} \right)^{D_f}. \tag{2.42}$$

Par cette méthode, chaque cliché permet d'accéder à un couple de paramètres (N_{pp}, r_g). L'obtention de la dimension fractale D_f par régression nécessite alors l'analyse de nombreux clichés.

Le passage à la dimension fractale en trois dimensions est ensuite réalisé aux moyens de relations empiriques. Lorsque la projection de la particule nanostructurée ne remplit pas tout l'espace ($D_f < 2$) et si elle ne présente pas de superposition des particules primaires, alors les dimensions fractales en deux et trois dimensions sont égales (Meakin *et al.*, 1989) :

$$D_f^{3D} = D_f^{2D}. \tag{2.43}$$

Pour une dimension fractale D_f proche de 2, le recouvrement de particules primaires entraîne un facteur de correction k compris entre 1,1 et 1,5 appliqué pour déterminer la dimension fractale en trois dimensions D_f^{3D} selon (Baron et Willeke, 2001) :

$$D_f^{3D} = k D_f^{2D}. \tag{2.44}$$

Cette méthode reste toutefois dépendante d'une résolution d'images minimale[9] (Gwaze *et al.*, 2006).

Lee et Kramer (2004) ont réalisé une étude numérique concernant la transposition des dimensions fractales de deux en trois dimensions. Une régression empirique est proposée :

$$D_f^{3D} = 1,391 + 0,01 \exp(2,164 D_f^{2D}), \tag{2.45}$$

valable pour $1,3 \leq D_f^{2D} \leq 2$. Notons que cette corrélation a été établie sur des agglomérats simulés de particules primaires sphériques ($10 \leq N_{pp} \leq 1000$).

2.5.2.2 Box Counting

La méthode de box counting consiste à appliquer successivement, sur l'espace étudié, un quadrillage de plus en plus fin et à compter à chaque itération le nombre de cases contenant au moins une partie de l'objet à mesurer. La dimension fractale D_f est alors liée au nombre n de boîtes équivalentes non superposées nécessaires pour remplir la surface projetée de la particule nanostructurée et à la taille s des boîtes selon (Giorgilli *et al.*, 1986) :

$$D_f = \lim_{s \to 0} \frac{\ln n(s)}{\ln \left(\frac{1}{s} \right)}. \tag{2.46}$$

[9] i.e. nombre de pixels par rayon de particule primaire

L'algorithme utilisé pour la régression a été validé en mesurant des ellipses et des rectangles de tailles diverses et sur des particules nanostructurées simulées (Oh et Sorensen, 1997).

Associée à une procédure de calcul développée en interne et basée notamment sur les travaux de Foroutan-Pour *et al.* (1999), la méthode de Box Counting a fait l'objet d'une validation sur des figures géométriques de dimension fractale connue[10]. Des résultats satisfaisants ont été obtenus, puisque l'écart à la théorie est systématiquement inférieur à 4 %.

Enfin, cette méthode présente l'avantage de fournir une valeur de dimension fractale par cliché, ce qui limite le temps de calcul ainsi que le nombre d'images à traiter.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à décrire les paramètres permettant la caractérisation des aérosols nanostructurés, qui seront ensuite utilisés dans ce travail.

Après avoir évoqué le critère de Knudsen permettant de définir le régime continu ou moléculaire dans lequel évolue l'aérosol, les notions de mobilité dynamique et électrique et de coefficient de diffusion des particules ont été abordées.

Ensuite, les différentes tailles caractéristiques des particules nanostructurées ont été exposées, mettant en évidence l'importance de la définition du diamètre considéré.

Enfin, des notions d'analyse fractale, nécessaires à la caractérisation morphologique des particules nanostructurées, ont été présentées.

Le chapitre suivant rassemble des éléments théoriques relatifs aux paramètres de surface des particules nanostructurées.

[10] voir pour plus de détails sur ce point l'annexe B

Chapitre 3

Notions théoriques sur la surface des particules nanostructurées

Dans ce chapitre, les différents paramètres de surface des particules nanostructurées sont examinés. En effet, si la surface géométrique d'une particule sphérique peut être simplement déduite à partir de son diamètre, d'autres paramètres peuvent être pris en compte, permettant dans certains cas de définir d'autres types de surface. C'est ainsi que les notions de surfaces active et déposée sont également décrites ici.

Contrairement à la surface totale géométrique mesurée par la méthode BET via les sites d'adsorption, la surface active est définie à l'aide de la cinétique d'adsorption. Ainsi, elle est mesurée par le taux de collision entre atomes (ou molécules) et particules, et reflète donc la section active (ou efficace) des particules (Burtscher, 2002). La surface déposée, quant à elle, traduit la fraction de la surface géométrique représentée par les particules se déposant, suivant la théorie, dans une des régions de l'arbre respiratoire.

Dans un premier temps, nous présenterons le modèle de dépôt de la Commission Internationale pour la Protection Radiobiologique (CIPR, 1994) permettant de définir, en fonction d'un certain nombre de paramètres, les probabilités de dépôt des particules dans différentes régions anatomiques. Ce modèle sera utilisé en vue de déterminer la surface déposée dans l'arbre respiratoire suite à l'inhalation de particules nanostructurées.

Le concept de surface active fera l'objet de la seconde partie de ce chapitre. Nous aborderons sa définition d'origine ainsi qu'un modèle simplifié proposé plus récemment.

L'ensemble de ces considérations étant basé sur l'hypothèse de sphéricité des particules, le cas des agglomérats sera examiné, en détaillant notamment l'approche proposée par Lall et Friedlander (2006) liée aux efficacités de charge des particules nanostructurées.

Dans une dernière partie, nous présenterons les liens identifiés entre les différents paramètres et la surface des particules nanostructurées.

3.1 Surface déposée dans l'arbre respiratoire

Les voies respiratoires constituant la principale voie d'entrée des particules dans l'organisme humain, comme nous l'avons vu au chapitre 1, il est intéressant de connaître leur site de dépôt, ainsi que d'en quantifier la dose. Nous nous intéresserons ici à définir la notion de probabilité de dépôt avant d'exprimer les surfaces déposées dans les différentes régions de l'arbre respiratoire.

3.1.1 Notion de probabilité de dépôt

La probabilité de dépôt est la probabilité moyenne qu'une particule inhalée d'un diamètre donné se dépose à un endroit donné dans les voies respiratoires : voies aériennes supérieures,

trachée, bronches, bronchioles, sacs alvéolaires. Ce dépôt des particules est dû à l'action de plusieurs mécanismes que sont (Witschger, 2007) :

- la sédimentation (mécanisme gravitationnel), dont l'effet augmente avec la taille, la densité et le temps de séjour de la particule,
- l'impaction (mécanisme inertiel), dont l'effet s'accroît avec la taille et la densité de la particule et la vitesse de l'air,
- l'interception, dont les effets augmentent lorsque la longueur caractéristique de la particule augmente relativement au diamètre des conduits des voies respiratoires,
- la diffusion (mécanisme diffusionnel), qui devient importante à mesure que la taille de la particule diminue,
- les effets électrostatiques agissant sur les particules chargées, notamment la force image.

Un découpage des voies respiratoires en trois régions a été réalisé, comme le montre la figure 3.1.

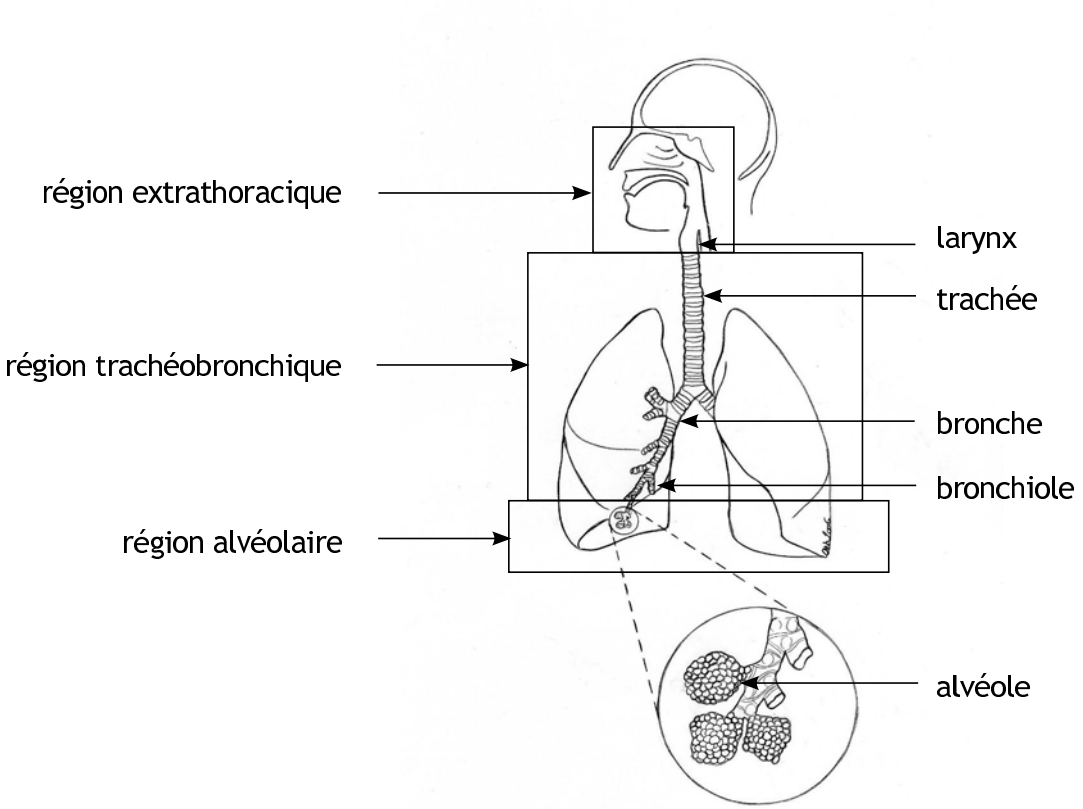
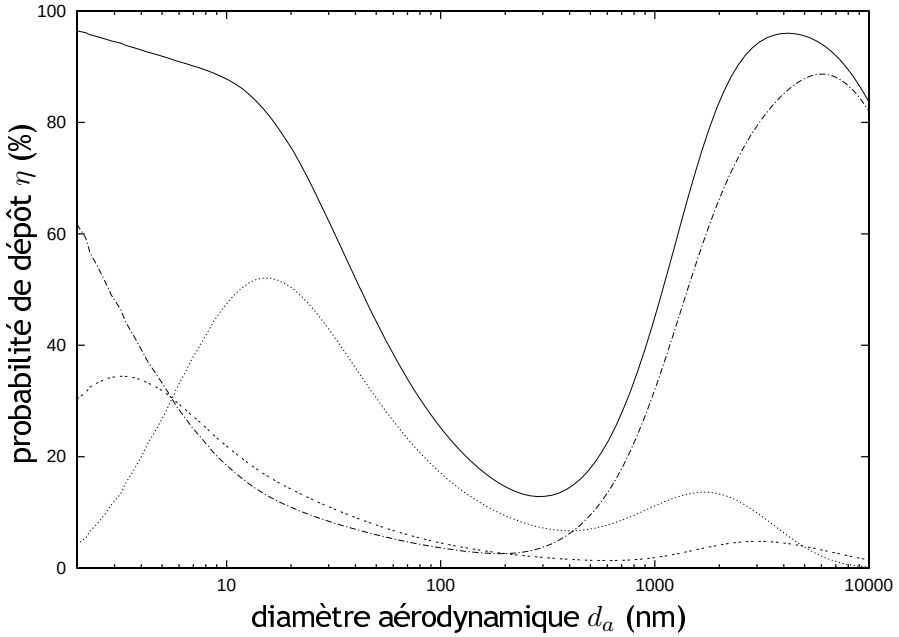


Figure 3.1 - Différentes régions anatomiques des voies respiratoires, d'après la CIPR (1994), figure tirée de Witschger (2007)

La première région est appelée extrathoracique ; elle inclut les fosses nasales, la bouche, le pharynx et le larynx. La seconde région est dénommée thoracique ou trachéobronchique. Elle comprend les voies respiratoires de la trachée aux bronchioles terminales. Enfin, la dernière région se situe au-delà des bronchioles terminales, incluant donc les alvéoles où se produisent les échanges gazeux O_2/CO_2 ; elle est dite région alvéolaire.

La Commission Internationale pour la Protection Radiobiologique (CIPR, 1994) a développé un modèle permettant de déterminer la probabilité de dépôt d'une particule dans chacune des régions anatomiques de l'appareil respiratoire (régions extrathoracique, trachéobronchique et alvéolaire) en fonction de leur diamètre aérodynamique, comme le montre la figure 3.2. Notons que ces probabilités de dépôt sont établies pour un travailleur de référence dont les paramètres sont rassemblés dans le tableau 3.1.



——— dépôt total, ····· région alvéolaire, - - - - - région trachéobronchique, - · - · - · région extrathoracique

Figure 3.2 – Dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires en fonction du diamètre d'après le modèle de la CIPR (1994) pour un travailleur de référence, calculs réalisés à l'aide du logiciel LUDEP (2000)

Tableau 3.1 - Paramètres utilisés pour le calcul des probabilités de dépôt pour un travailleur de référence, d'après le manuel TSI NSAM modèle 3550 (basé notamment sur les modèles la CIPR (1994) et les travaux de Vincent (1999))

Paramètres physiologiques	Sujet	: Mâle adulte
	Poids	: 70 kg
	Taille	: 1,75 m
	Age	: 25 ans
	Capacité résiduelle fonctionnelle	: 2200 cm^3
	Volume mort extra-thoracique	: 50 cm^3
	Volume mort bronchique	: 49 cm^3
	Volume mort alvéolaire	: 47 cm^3
	Diamètre trachéal	: 1,65 cm
	Diamètre bronchique	: 0,165 cm
	Poids de poumon	: 1 kg
	Surface de poumon	: 80 m^2
Paramètres liés à l'activité	Niveau d'activité	: Exercice léger
	Type de respiration	: Nasale
	Débit de ventilation	: 1,3 $m^3 \cdot h^{-1}$
	Fréquence respiratoire	: 15 min^{-1}
	Volume tidal	: 1450 cm^3
	Débit volumique	: 725 $cm^3 \cdot s^{-1}$
	Fraction de respiration nasale	: 1,0
Paramètres de l'aérosol	Masse volumique	: 1,0 $g \cdot cm^{-3}$
	Facteur de forme dynamique	: 1,0

Notons que, du fait de la compétition entre les différents mécanismes, le dépôt total de particules atteint un minimum vers 300 nm. Pour ce diamètre, les particules transportées avec l'air inhalé ont une mobilité diffusionnelle insuffisante, et les phénomènes d'impaction et de sédimentation n'interviennent que très peu du fait de leur faible masse. Ceci conduit au fait que, pour cette taille, seules 10 à 20 % des particules inhalées se déposent dans les voies respiratoires (Witschger, 2005).

En-deçà du minimum de dépôt, la fraction totale déposée croît de manière significative lorsque le diamètre des particules diminue, jusqu'à atteindre 100 %. Ceci s'explique par l'augmentation de la diffusion à mesure que la taille des particules diminue.

En ce qui concerne le dépôt régional, on remarque sur la figure 3.2 que les particules supérieures à environ 10 nm se déposent majoritairement en région alvéolaire, tandis que les plus petites se déposent en région extrathoracique du fait de leur forte diffusivité. Notons que contrairement aux particules microniques dont le dépôt est localisé majoritairement dans la région extrathoracique, les particules submicroniques se déposent dans l'ensemble des régions de l'arbre respiratoire. Ceci contribue à créer plus de sites d'interaction et donc une plus grande capacité d'absorption (Zhang *et al.*, 2005).

Nous avons vu au chapitre précédent que les diamètres équivalents d'une particule dépendent de ses caractéristiques, principalement son facteur de forme dynamique χ et sa masse volumique ρ_p. Ainsi, deux particules sphériques de 10 nm de diamètre auront des diamètres aérodynamiques différents selon leur masse volumique[1] (voir notamment la figure 2.11, page 26). Ceci conduit à des variations qui peuvent être significatives sur les fractions déposées régionales, puisque les phénomènes de dépôt dans les voies respiratoires sont, pour certains, gouvernés par des mécanismes gravitationnels et inertiels, notamment pour les particules les plus grosses.

Par conséquent, les propriétés physiques des particules sont également à prendre en compte en vue de caractériser leur dépôt. A titre d'exemple, la figure 3.3 présente la probabilité de dépôt en région alvéolaire en fonction du diamètre aérodynamique des particules suivant le modèle développé par la CIPR (1994) pour des particules ayant des densités très différentes.

En conséquence, dès lors que les particules diffèrent des conditions idéales ($\rho_p = 1000$ kg·m^{-3}, $\chi = 1$), il est important de bien spécifier le diamètre dont il est question afin d'éviter des erreurs.

3.1.2 Surface déposée

Chaque particule sphérique de diamètre d_p se déposant dans une région anatomique i des voies respiratoires ($i =$ alvéolaire ou trachéobronchique) contribue alors à hauteur de sa surface géométrique à la surface totale déposée dans cette région. La surface déposée dans une région anatomique i des voies respiratoires, notée S_d^i, peut alors être calculée, pour une particule sphérique de diamètre d_p, en multipliant la surface géométrique S_g par la probabilité de dépôt η_i :

$$S_d^i = S_g \eta_i = \pi d_p^2 \eta_i, \tag{3.1}$$

où η_i est la probabilité de dépôt en région i de la particule de taille d_p. La figure 3.4 présente l'évolution des surfaces déposées en régions trachéobronchique et alvéolaire[2] avec le diamètre des particules pour un travailleur de référence suivant le modèle de la CIPR (1994).

[1] soulignons que le diamètre aérodynamique n'est pas le paramètre le plus pertinent pour caractériser une particule de 10 nm. Toutefois, il s'agit ici d'un exemple permettant de mettre en évidence l'effet de la masse volumique des particules sur leur probabilité de dépôt

[2] la surface déposée en région extrathoracique n'a pas été représentée pour favoriser la lisibilité de la figure. De plus, nous verrons dans le chapitre suivant que seules les surfaces déposées en régions alvéolaire et trachéobronchique font l'objet de mesures des instruments TSI NSAM et AeroTrak 9000.

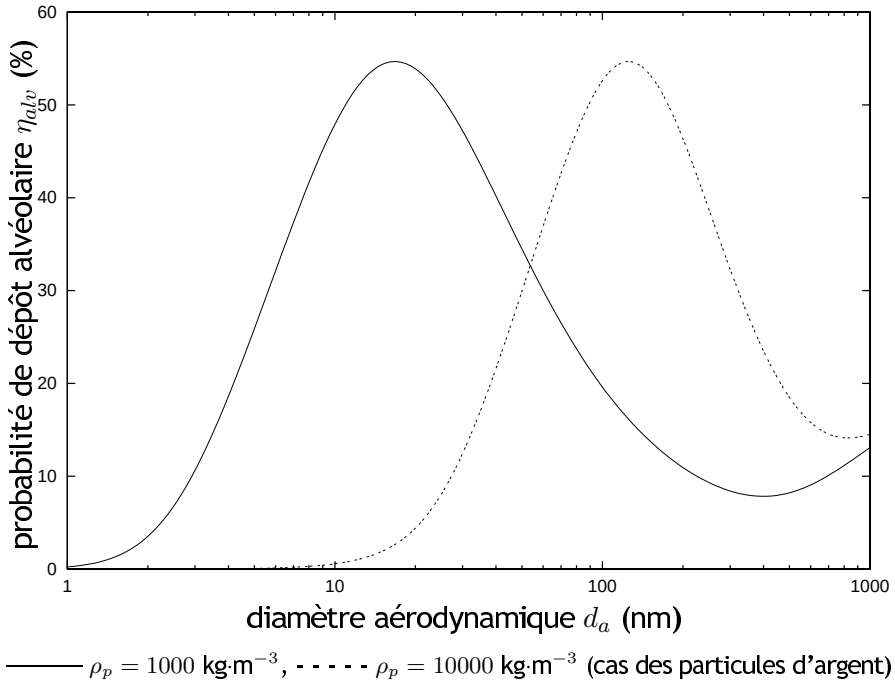


Figure 3.3 - Dépôt en région alvéolaire en fonction du diamètre aérodynamique équivalent des particules suivant le modèle de la CIPR (1994) pour deux masses volumiques $\rho_p = 1000$ kg·m^{-3} et $\rho_p = 10000$ kg·m^{-3}, calculs réalisés à l'aide du logiciel LUDEP (2000)

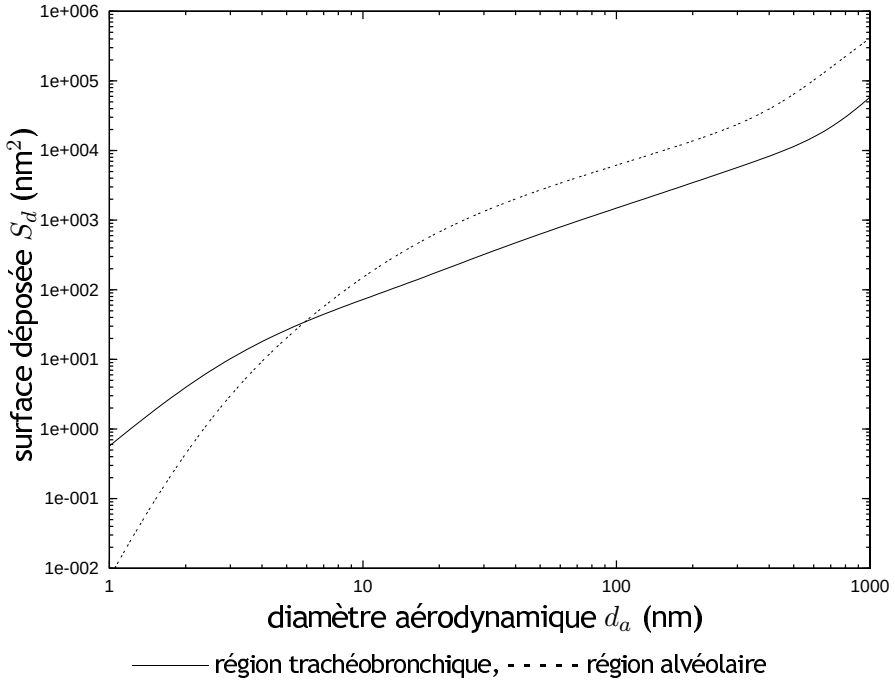


Figure 3.4 - Surfaces déposées en régions trachéobronchique et alvéolaire en fonction du diamètre aérodynamique équivalent des particules suivant le modèle de la CIPR (1994), particules de masse volumique $\rho_p = 1000$ kg·m^{-3}, calculs réalisés à l'aide du logiciel LUDEP (2000)

Comme le laissait présager la figure 3.2 présentant les probabilités de dépôt régionales η_i, la surface déposée en région alvéolaire est supérieure à celle déposée en région trachéobronchique dès que les particules ont un diamètre supérieur à environ 6 nm. Les particules les plus fines, quant à elles, se déposent relativement plus en région trachéobronchique du fait de leur forte diffusivité, d'où l'inversion des courbes pour $d_p < 6$ nm.

3.2 Surface active

3.2.1 Définition

Fuchs (1964) a été le premier à évoquer la surface active d'une particule. A l'origine, c'est la surface active[3] normée, notée $\mathbb{S}_a$, qui a été définie pour une particule sphérique de diamètre d_p selon (Pandis *et al.*, 1991) :

$$\mathbb{S}_a = \left(\frac{d_p}{d_0}\right)^{x(d_p)}, \tag{3.2}$$

où $d_0 = 1$ μm est un diamètre de référence et $x(d_p)$ un exposant variant entre 1 et 2. Il s'agit donc par définition une grandeur adimensionnelle correspondant à la surface active S_a d'une particule sphérique de diamètre d_p normée par la surface active d'une particule sphérique "de référence" de diamètre $d_0 = 1$ μm :

$$\mathbb{S}_a = \frac{S_a(d_p)}{S_a(d_0 = 1\ \mu\text{m})}. \tag{3.3}$$

La surface active représente physiquement la surface d'une particule soumise à des interactions avec le gaz porteur. Par conséquent, elle correspond à une fraction η_a de la surface géométrique de la particule sphérique considérée. Ainsi, pour reprendre le formalisme de la relation (3.1), on peut écrire, dans le cas de particules sphériques :

$$S_a = S_g \eta_a = \pi d_p^2 \eta_a. \tag{3.4}$$

Par la suite, des travaux ont été menés pour déterminer l'évolution de l'exposant $x(d_p)$ en fonction de la taille des particules considérées. Des expérimentations réalisées par Gäggeler *et al.* (1989) ont permis de mettre en évidence que l'exposant $x(d_p)$ est une fonction du coefficient de coagulation entre des particules et des atomes de ^{211}Pb utilisés dans leurs expérimentations, ce coefficient étant décrit par la théorie de la coagulation développée par Fuchs (1964).

Nous détaillons dans les paragraphes suivants d'une part l'expression du coefficient de coagulation permettant d'accéder à la variation de l'exposant $x(d_p)$. D'autre part, nous présentons la variation de la fraction active de la surface géométrique η_a avec la taille des particules considérées, définie par l'équation (3.4).

3.2.1.1 Expression du coefficient de coagulation

Notons $K(d_i, d_j)$ le coefficient de coagulation entre les particules sphériques de diamètres d_i et d_j. Ce coefficient est décrit suivant l'expression (Fuchs, 1964) :

$$K(d_i, d_j) = \frac{2\pi \left(\mathcal{D}_i + \mathcal{D}_j\right)\left(d_i + d_j\right)}{\dfrac{d_i + d_j}{d_i + d_j + 2\sqrt{g_i^2 + g_j^2}} + \dfrac{8\left(\mathcal{D}_i + \mathcal{D}_j\right)}{\left(d_i + d_j\right)\sqrt{c_i^2 + c_j^2}}}, \tag{3.5}$$

avec :

$$c_i = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_i}}, \tag{3.6}$$

[3] on trouve aussi dans la littérature le terme "surface de Fuchs"

$$g_i = \frac{(d_i + \lambda_i)^3 - (d_i^2 + \lambda_i^2)^{3/2}}{3 d_i \lambda_i} - d_i, \tag{3.7}$$

$$\lambda_i = \frac{8\mathcal{D}_i}{\pi c_i}. \tag{3.8}$$

Dans ces relations, c_i représente la vitesse moyenne d'agitation thermique des particules et λ_i leur libre parcours moyen. Le coefficient de diffusion $\mathcal{D}_i$ est par ailleurs déterminé à partir de la mobilité dynamique B_i, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, suivant :

$$\mathcal{D}_i = k_B T B_i = \frac{k_B T C u(d_i)}{3\pi\eta_g d_i}. \tag{3.9}$$

L'évolution du coefficient de coagulation $K(d_i, d_j)$ avec le diamètre des particules coagulantes d_i et d_j est présentée sur la figure 3.5 pour trois configurations.

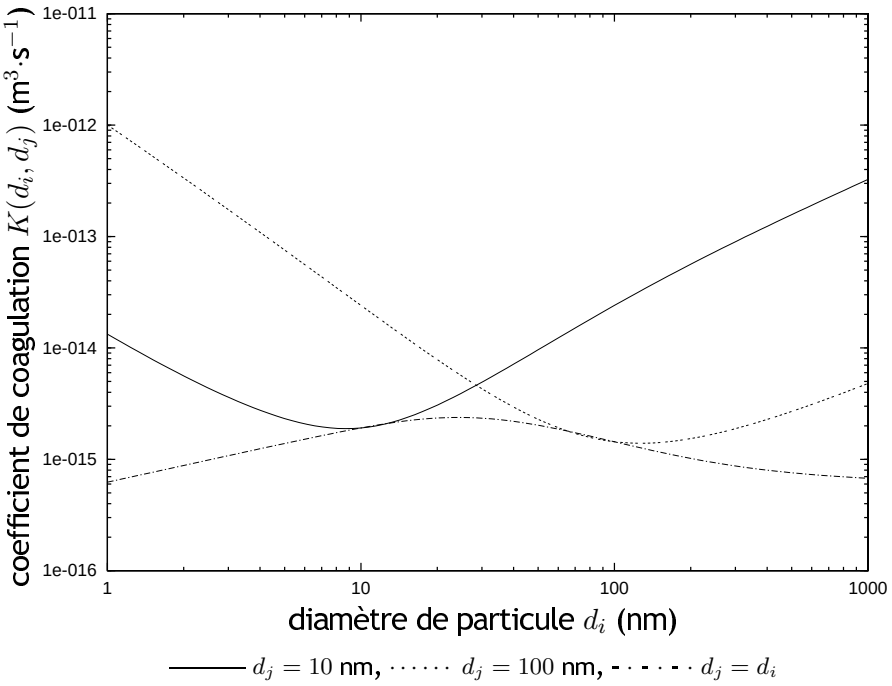


Figure 3.5 - Evolution du coefficient de coagulation $K(d_i, d_j)$ avec le diamètre des particules coagulantes d_i et d_j

On voit sur la figure 3.5 une influence de la taille des particules coagulantes sur la valeur du coefficient de coagulation. En effet, plus le rapport de tailles d_i/d_j est élevé, plus le coefficient de coagulation est élevé. Ceci explique que le coefficient de coagulation passe par un minimum correspondant au cas où $d_i = d_j$.

3.2.1.2 Evolution de l'exposant

Les travaux de Gäggeler *et al.* (1989) conduisent à une expression de l'exposant $x(d_p)$ selon :

$$x(d_p) = \frac{\ln K(d_p, d_1) - \ln K(d_0, d_1)}{\ln d_p - \ln d_0}, \tag{3.10}$$

en considérant des particules de diamètre d_p, des atomes de ^{211}Pb de diamètre $d_1 = 1,5$ nm (Rogak *et al.*, 1991) et toujours avec $d_0 = 1$ μm. La figure 3.6 présente l'évolution de l'exposant $x(d_p)$ en fonction du diamètre des particules.

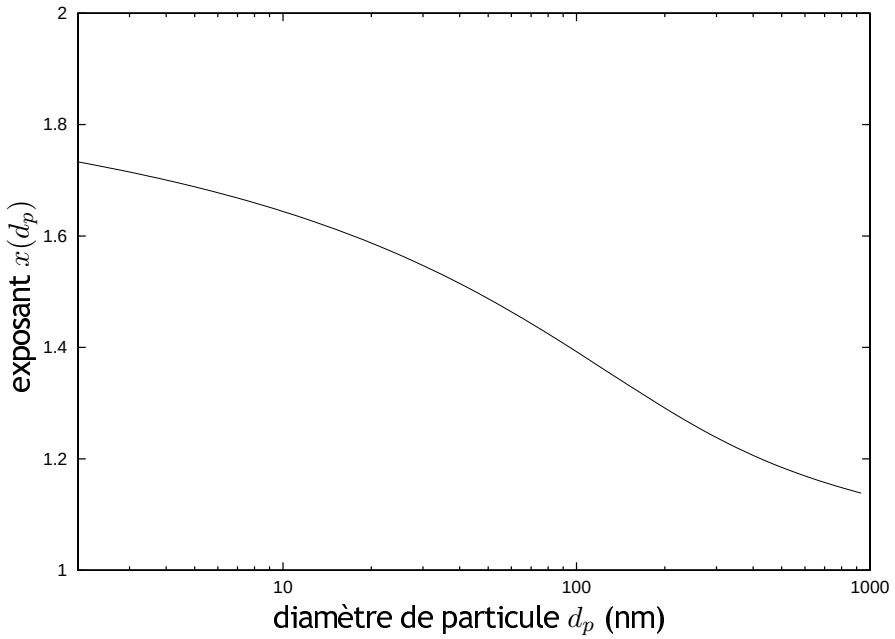


Figure 3.6 – Evolution de l'exposant $x(d_p)$ en fonction du diamètre des particules d_p, calculs réalisés avec $d_0 = 1$ μm et $d_1 = 1,5$ nm

L'exposant $x(d_p)$ tend vers 1 lorsque le diamètre des particules augmente et vers 2 lorsque celui-ci diminue. Ceci signifie que dans le domaine moléculaire, la surface soumise à des interactions est proche de la surface géométrique ($\eta_a \approx 1$), alors que dans le régime continu, seule une fraction de la surface géométrique interagit avec le gaz porteur. La figure 3.7 présente l'évolution des surfaces active S_a et géométrique S_g en fonction du diamètre d_p des particules.

On voit sur la figure 3.7 qu'il existe un décalage significatif entre la surface géométrique (en pointillés) et la surface active (en trait plein) lorsque la taille des particules dépasse environ 20 nm. Ceci est dû à la diminution de l'exposant $x(d_p)$.

3.2.1.3 Fraction de surface active

La différence relative entre la surface géométrique et la surface active d'une particule peut être quantifiée par l'intermédiaire de la fraction active de la surface géométrique η_a, qui est définie par la relation (3.4). Son évolution avec le diamètre de particule d_p est présentée sur la figure 3.8.

Si la surface active S_a correspond à l'intégralité ($\eta_a \approx 1$) de la surface géométrique S_g pour les particules les plus fines ($d_p < 10$ nm), celle-ci chute au-delà de 20 nm, pour atteindre environ 20 % de la surface géométrique des particules de 1 μm.

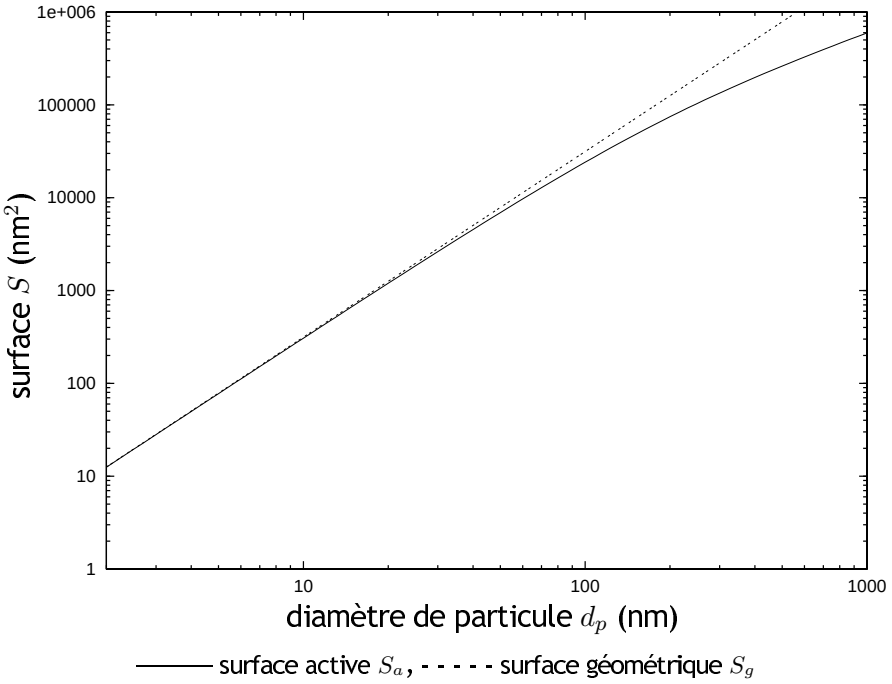


Figure 3.7 – Evolution des surfaces active S_a et géométrique S_g en fonction du diamètre des particules d_p — la surface active est calculée en utilisant les relations (3.2), (3.3) et (3.10)

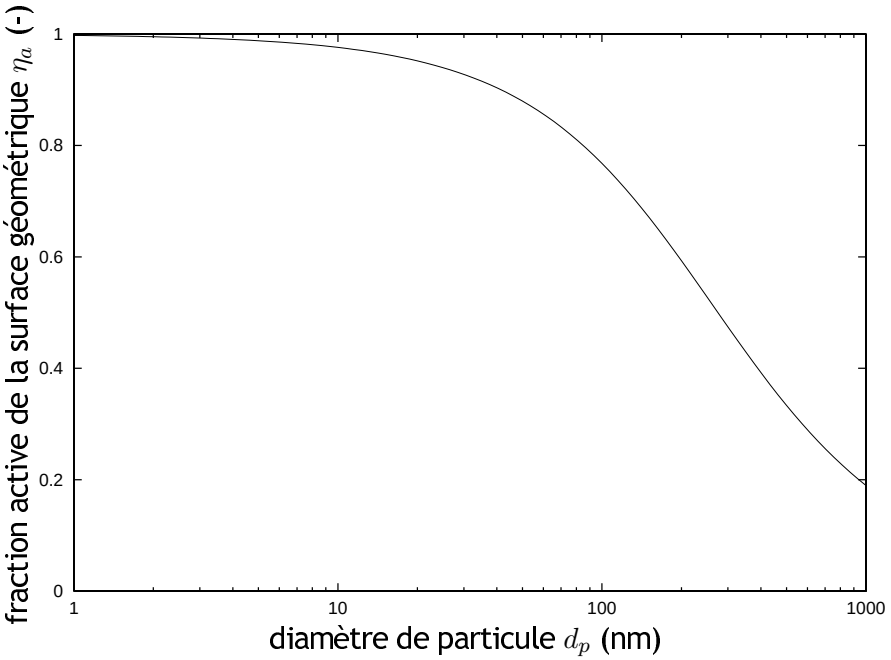


Figure 3.8 – Evolution de la fraction active de la surface géométrique η_a en fonction du diamètre des particules d_p

3.2.2 Formulation simplifiée

Plus tard, Jung et Kittelson (2005) ont proposé une expression de la surface active S_a d'une particule sphérique de diamètre d_p selon :

$$S_a = \pi d_p^2 \frac{2\lambda_g(\alpha+\beta)}{d_p + 2\lambda_g\left[\alpha+\beta\exp\left(-\frac{d_p\gamma}{2\lambda_g}\right)\right]} = \pi d_p^2 \frac{Cu^*(d_p)}{Cu(d_p)}, \tag{3.11}$$

avec Cu le coefficient de correction de Cunningham (voir section 2.1.2 page 15) et Cu^* le coefficient de correction de Cunningham simplifié en régime moléculaire :

$$Cu^*(d_p) = \frac{2\lambda_g}{d_p}(\alpha+\beta). \tag{3.12}$$

La figure 3.9 présente l'évolution de la surface active des particules S_a en fonction de leur diamètre d_p.

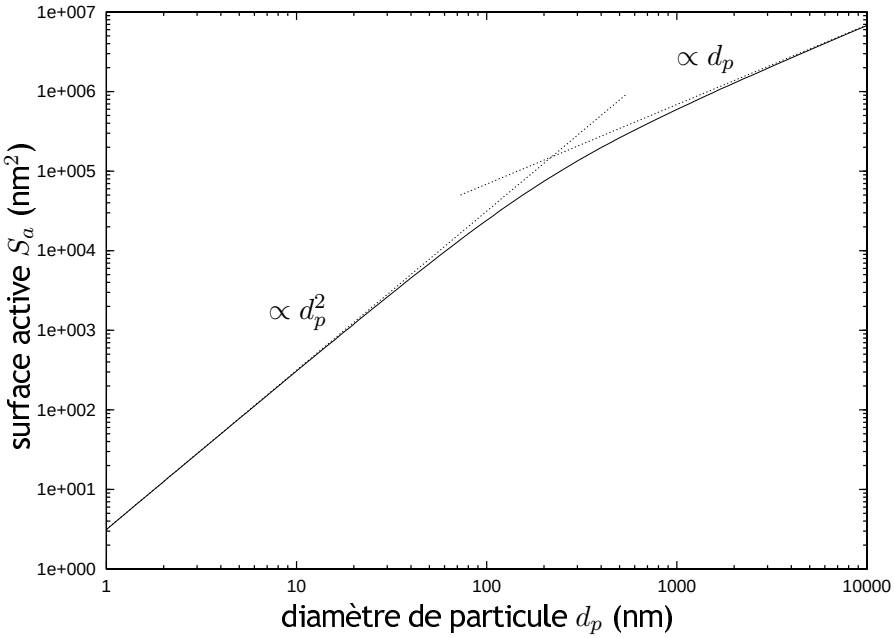


Figure 3.9 - Evolution de la surface active S_a des particules sphériques en fonction de leur diamètre d_p, d'après Jung et Kittelson (2005)

La figure 3.9 met en évidence deux régions, correspondant pour les faibles diamètres au domaine moléculaire, et pour les plus élevés au domaine continu. L'expression de la surface peut ainsi être simplifiée :

$$d_p \ll \lambda_g \quad \Longleftrightarrow \quad S_a^{\text{moléculaire}} = \pi d_p^2, \tag{3.13}$$

et :

$$d_p \gg \lambda_g \quad \Longleftrightarrow \quad S_a^{\text{continu}} = 2\pi\lambda_g(\alpha+\beta)d_p. \tag{3.14}$$

Ces deux dernières relations correspondent aux droites en pointillés de la figure 3.9.

Une comparaison des deux formulations (Fuchs et Jung et Kittelson) réalisée dans ce travail a permis de montrer une équivalence des deux approches à $\pm$ 5 % dans un intervalle de tailles s'étalant de 20 nm à 1 μm. Cependant, les relations utilisées ici ont été établies sur la base de particules sphériques. La question du diamètre équivalent à employer dans le cas de particules non sphériques reste en suspens.

3.2.3 Considérations sur le libre parcours moyen

Dans l'expression de la surface active S_a simplifiée formulée par Jung et Kittelson, le libre parcours moyen λ_g intervient par l'intermédiaire du coefficient de Cunningham. Cependant, dans le cas d'interactions avec des ions (cas des chargeurs par diffusion), le libre parcours moyen à considérer est celui des ions, noté λ_i.

La détermination du libre parcours moyen d'un ion λ_i fait intervenir deux paramètres, que sont sa masse m_i et sa mobilité électrique Z_i. On en déduit la vitesse moyenne d'agitation c_i d'un ion (Adachi *et al.*, 1985) :

$$c_i = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m_i}}, \tag{3.15}$$

ainsi que son coefficient de diffusion :

$$\mathcal{D}_i = \frac{k_BTZ_i}{e}. \tag{3.16}$$

La théorie de Maxwell-Chapmann-Enskog (Bricard, 1965, p. 82) permet la détermination du libre parcours moyen λ_i d'un ion :

$$\lambda_i = \frac{16\sqrt{2}}{3\pi}\frac{\mathcal{D}_i}{c_i}\sqrt{\frac{m_g}{m_g+m_i}}, \tag{3.17}$$

où m_g est la masse d'une molécule de gaz porteur, liée à la masse molaire et au nombre d'Avogadro suivant :

$$m_g = \frac{M_g}{\mathcal{N}_A}. \tag{3.18}$$

Pour de l'air, $M_g = 29\cdot10^{-3}$ kg·mol^{-1}, et $m_g = 4,82\cdot10^{-26}$ kg. Le tableau 3.2 présente les mobilités électriques et les masses des ions positifs (notées Z_i^+ et m_i^+) et négatifs (notées Z_i^- et m_i^-) utilisées par différents auteurs. Notons que les mobilités des ions négatifs sont supérieures à celles des ions positifs du fait de leur plus faible masse.

Tableau 3.2 – Mobilités électriques et masses des ions positifs et négatifs utilisées par différents auteurs

Auteurs	Z_i^+ (m^2·V^{-1}·s^{-1})	Z_i^- (m^2·V^{-1}·s^{-1})	m_i^+ (kg)	m_i^- (kg)	milieu
Adachi *et al.* (1985)	$1,40\cdot10^{-4}$	$1,90\cdot10^{-4}$	$1,81\cdot10^{-25}$	$8,31\cdot10^{-26}$	air
			$2,18\cdot10^{-25}$	$1,66\cdot10^{-25}$	
Hoppel et Frick (1986)	$1,20\cdot10^{-4}$	$1,35\cdot10^{-4}$	$2,49\cdot10^{-25}$	$1,49\cdot10^{-25}$	air
Wiedensohler *et al.* (1986)	$1,35\cdot10^{-4}$	$1,60\cdot10^{-4}$	$2,46\cdot10^{-25}$	$2,16\cdot10^{-25}$	air
Hoppel et Frick (1990)	$1,30\cdot10^{-4}$	$1,80\cdot10^{-4}$	$3,32\cdot10^{-25}$	$1,66\cdot10^{-25}$	air
Wiedensohler et Fissan (1991)	$1,40\cdot10^{-4}$	$1,60\cdot10^{-4}$	$2,32\cdot10^{-25}$	$1,68\cdot10^{-25}$	air
	$1,40\cdot10^{-4}$	$1,70\cdot10^{-4}$	$1,83\cdot10^{-25}$	$9,96\cdot10^{-26}$	argon
	$2,0\cdot10^{-4}$	$2,15\cdot10^{-4}$	$1,83\cdot10^{-25}$	$9,96\cdot10^{-26}$	azote
Romay *et al.* (1991)	$1,40\cdot10^{-4}$	$1,90\cdot10^{-4}$	$2,16\cdot10^{-25}$	$1,66\cdot10^{-25}$	air
Reischl *et al.* (1996)	$1,15\cdot10^{-4}$	$1,425\cdot10^{-4}$	$4,82\cdot10^{-25}$	$2,32\cdot10^{-25}$	air
Zhuang *et al.* (2000)		$1,90\cdot10^{-4}$		$1,66\cdot10^{-25}$	air
Kim *et al.* (2005)	$2,00\cdot10^{-4}$	$2,12\cdot10^{-4}$	$3,16\cdot10^{-26}$	$2,82\cdot10^{-26}$	air à 1300 K
Jiang *et al.* (2007)	$1,10\cdot10^{-4}$		$2,49\cdot10^{-25}$		air
Marquard *et al.* (2007)	$1,10\cdot10^{-4}$	$1,90\cdot10^{-4}$	$1,81\cdot10^{-25}$	$8,30\cdot10^{-26}$	air

Hoppel et Frick (1989) précisent qu'il est difficile de choisir les valeurs les plus appropriées des propriétés (masse et mobilité) des ions. En effet, une fois formés, ces ions sont soumis à des interactions chimiques fortes dépendant de leurs affinités avec les électrons et les protons du gaz porteur considéré.

L'ensemble des valeurs recensées dans le tableau 3.2 permet de déterminer les libres parcours moyens des ions (positifs et négatifs). Ainsi, on pourra considérer :

$$\begin{cases} \bar{\lambda}_i^+ = 15,2 \text{ nm}, \\ \bar{\lambda}_i^- = 18,8 \text{ nm}. \end{cases} \tag{3.19}$$

3.3 Cas des agglomérats

Dans les paragraphes précédents, les relations ont été établies pour le cas de particules sphériques isolées[4]. Toutefois, la coagulation est un des principaux mécanismes conduisant à la formation de particules nanostructurées, c'est-à-dire d'agglomérats constitués par des particules primaires de dimension nanométrique.

3.3.1 Introduction

La coagulation est un processus d'adhésion ou de fusion d'une particule avec une autre (voir les définitions relatives à la distinction entre agglomérats et agrégats au chapitre 1), intervenant de façon significative lorsque la concentration en nombre des particules est suffisamment élevée ($C_N > 10^5$ p·cm^{-3}). Il en résulte une baisse de la concentration en nombre de la population considérée, tandis que le diamètre moyen des particules augmente. On distingue différents types de coagulation (Renoux et Boulaud, 2003) :

- la coagulation thermique ou par diffusion brownienne intervient grâce au mouvement brownien,
- la coagulation par diffusion turbulente a lieu en régime turbulent lorsque deux particules se trouvant dans deux tourbillons voisins entrent en collision,
- la coagulation turbulente inertielle est due à la différence de densité des particules par rapport au fluide porteur. Ainsi, deux particules de tailles différentes peuvent entrer en collision compte tenu de leurs temps de relaxation différents,
- la coagulation cinématique se produit lorsque des champs extérieurs influent sur les particules (champs électriques, champs acoustiques, ...).

Ainsi, les particules nanostructurées issues de ces différents mécanismes de coagulation peuvent avoir des propriétés sensiblement différentes de celles des particules sphériques. Par conséquent, le fait de faire l'hypothèse de sphéricité peut induire, dans certains cas, des biais non négligeables.

3.3.2 Correction liée à l'efficacité de charge des agglomérats

3.3.2.1 Relation entre le diamètre de mobilité et le nombre de particules primaires d'un agglomérat

Chan et Dahneke (1981) ont réalisé des calculs concernant la force de traînée F_D s'exerçant sur des agglomérats composés de chaînes de deux particules primaires. Ils ont postulé que cette force s'exprime selon :

$$F_D = \frac{F^*(N_{pp} - 1) + F^*_{sph}}{2Kn} \eta_g d_{pp} V_p, \tag{3.20}$$

où d_{pp} est le diamètre des particules primaires, N_{pp} le nombre de particules primaires constituant l'agglomérat, F^* une force de traînée adimensionnelle et F^*_{sph} une force de traînée adimensionnelle due à la présence de deux hémisphères aux extrémités de l'agglomérat. F^* dépend de la nature spéculaire ou diffuse[5] de la réflexion de l'agglomérat. Dahneke (1982) propose, en supposant 7 %

[4] on entend par particlues sphériques isolées des particules non agglomérées

[5] la réflexion est dite diffuse lorsque la lumière incidente est réfléchie dans un grand nombre de directions. La réflexion est dite spéculaire lorsque le rayon incident donne naissance à un rayon réfléchi unique.

de réflexion spéculaire et 93 % de réflexion diffuse, de prendre la valeur $F^* = 9,17$ pour des agglomérats orientés aléatoirement.

Pour un nombre de particules primaires $N_{pp} > 12$, la relation précédente se simplifie selon :

$$F_D = \frac{F^* N_{pp} d_{pp} \eta_g V_p}{2Kn}. \tag{3.21}$$

Or, la force de traînée F_D agissant sur une particule sphérique de diamètre d_p s'exprime selon :

$$F_D = \frac{3\pi\eta_g d_p V_p}{Cu(d_p)}, \tag{3.22}$$

et le nombre de Knudsen, dans ce cas, est défini par rapport au diamètre de particule primaire[6] :

$$Kn = 2\frac{\lambda_g}{d_{pp}}. \tag{3.23}$$

On en déduit alors une relation entre le diamètre de mobilité, le nombre et le diamètre des particules primaires de l'agglomérat :

$$\frac{d_m}{Cu(d_m)} = \frac{F^* N_{pp} d_{pp}^2}{12\pi\lambda_g}. \tag{3.24}$$

On remarque alors que le diamètre de mobilité d_m est indépendant de la dimension fractale de l'agglomérat. Notons que cette relation a été établie à partir de plusieurs hypothèses, les principales étant que toutes les particules primaires sont de même taille d_{pp} et que l'agglomérat a une dimension fractale $D_f \leq 2$.

La figure 3.10 présente l'évolution du nombre de particules primaires N_{pp} constituant l'agglomérat en fonction de son diamètre de mobilité d_m pour différentes tailles de particules primaires sphériques à partir de la relation (3.24). Elle est valable pour toute forme d'agglomérat de dimension fractale inférieure à 2, la seule hypothèse étant que les particules primaires formant l'agglomérat ont toutes la même taille et sont indéformables.

[6] Lall et Friedlander précisent que les relations présentées sont basées sur l'hypothèse que le nombre de Knudsen de particule primaire est supérieur à 1. Ceci correspond à l'inégalité $2\lambda_g/d_{pp} \gg 1 \Leftrightarrow d_{pp} \ll 2\lambda_g$

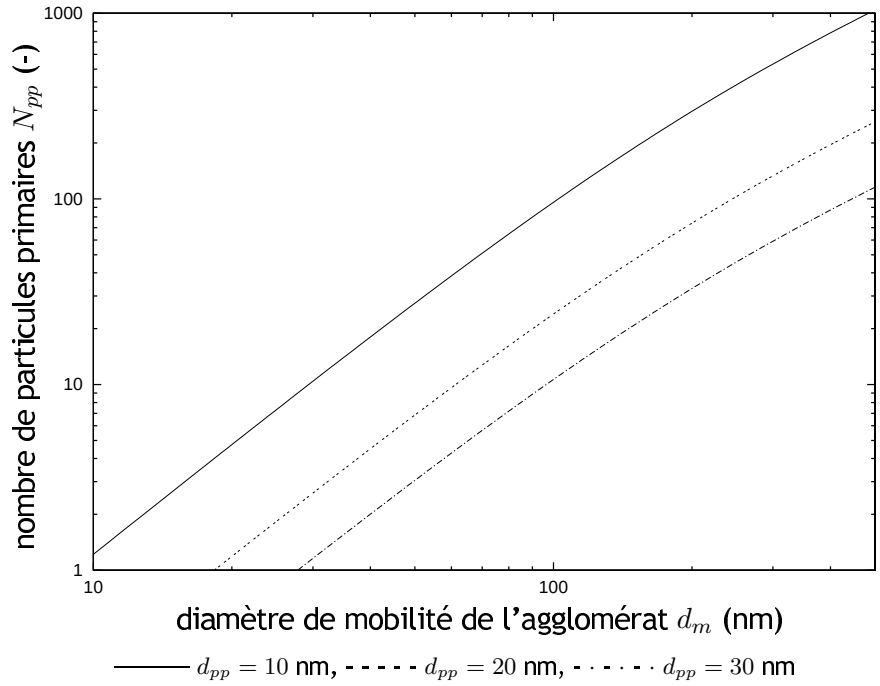


Figure 3.10 - Evolution du nombre de particules primaires N_{pp} en fonction du diamètre de mobilité d_m de l'agglomérat, d'après Lall et Friedlander (2006)

On observe sur la figure 3.10 que le nombre de particules primaires constituant l'agglomérat augmente fortement à mesure que son diamètre de mobilité augmente. A titre d'exemple, la figure 3.11 présente une particule sphérique et un agglomérat de 23 particules primaires de diamètre $d_{pp} = 20$ nm ayant tous les deux le même diamètre de mobilité $d_m = 100$ nm.

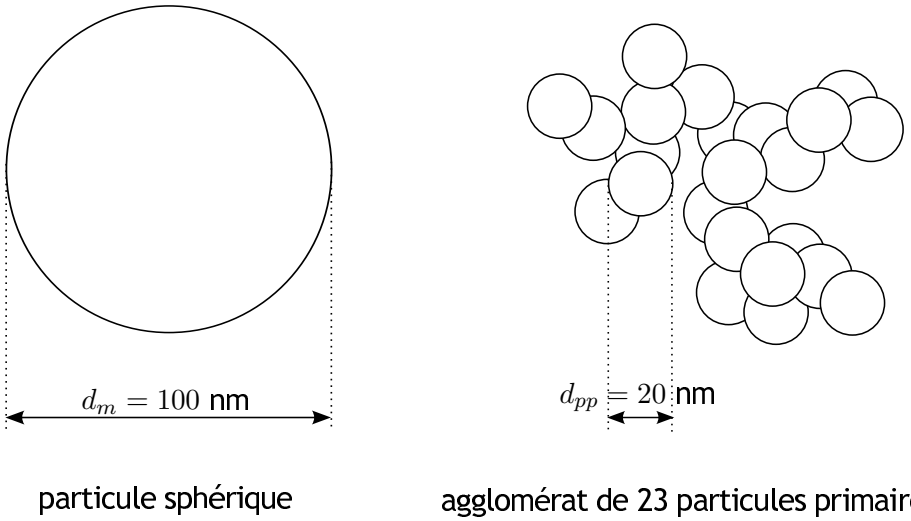


Figure 3.11 – Exemple de particules (sphérique et agglomérat) de même diamètre de mobilité électrique, d'après les travaux de Lall et Friedlander (2006)

3.3.2.2 Efficacité de charge et correction

Du fait de la nature fractale des aérosols, Lall et Friedlander ont cherché à caractériser l'efficacité de charge d'un agglomérat constitué de N_{pp} particules primaires. En se basant notamment sur l'étude de la charge des particules fibreuses réalisée par Wen *et al.* (1984a), ils ont alors montré qu'un agglomérat a une efficacité de charge supérieure à une particule sphérique de même diamètre de mobilité. En effet, cette efficacité se calcule, pour une particule de diamètre d portant p charges élémentaires, selon :

$$\epsilon = \sqrt{\frac{K_E e^2}{\pi d k_B T}} \exp\left(-\frac{K_E p e^2}{d k_B T}\right), \tag{3.25}$$

où K_E est une constante dépendant de la constante diélectrique du vide ϵ_0, déjà présentée au chapitre précédent :

$$K_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9,0 \cdot 10^9 \ \mathsf{N} \cdot \mathsf{m}^2 \cdot \mathsf{C}^{-2}. \tag{3.26}$$

La relation (3.25) appliquée à l'ensemble des diamètres représente une loi de distribution correspondant à l'équilibre de Boltzmann (Hinds, 1999). Le diamètre d intervenant dans le calcul de l'efficacité de charge dépend du type de particule. En effet :

$$d = d_p \text{ pour une sphère}^7, \tag{3.27}$$

tandis qu'on prendra (Wen *et al.*, 1984b) :

$$d = d_{qe} = \frac{d_{pp} N_{pp}}{\ln(2N_{pp})} \text{ pour un agglomérat}, \tag{3.28}$$

valable pour $N_{pp} \geq 10$. Dans le cas d'un agglomérat, d_{qe} représente le diamètre de charge équivalente (Lall et Friedlander, 2006).

Lall et Friedlander (2006) ont alors pu montrer que la distribution en nombre mesurée sur la base de particules sphériques doit être corrigée du fait de la prise en compte de l'agglomération. Cette correction correspond au rapport des efficacités de charge pour obtenir la distribution en nombre des agglomérats $N_{agg}(d_m)$:

$$N_{agg}(d_m) = N_{sph}(d_m) \frac{\epsilon_{sph}}{\epsilon_{agg}}, \tag{3.29}$$

où ϵ_{agg} et ϵ_{sph} sont les efficacités de charge respectivement pour un agglomérat et une sphère de charge unique. La figure 3.12 présente l'évolution du rapport des efficacités de charge $\epsilon_{agg}/\epsilon_{sph}$ en fonction du diamètre de mobilité des particules pour trois tailles de particules primaires.

On peut noter à la vue de la figure 3.12 une forte variation du rapport des efficacités de charge avec la taille des particules (sphérique ou agglomérat), ainsi qu'avec la taille des particules primaires. De plus, on remarque que pour des agglomérats de diamètre de mobilité supérieur à environ 100 nm, le rapport des efficacités de charge chute, ce qui a pour conséquence directe de sous-estimer la concentration en nombre.

[7] d_p est le diamètre de la particule sphérique. De ce fait, le diamètre de mobilité électrique d_m est égal à d_p

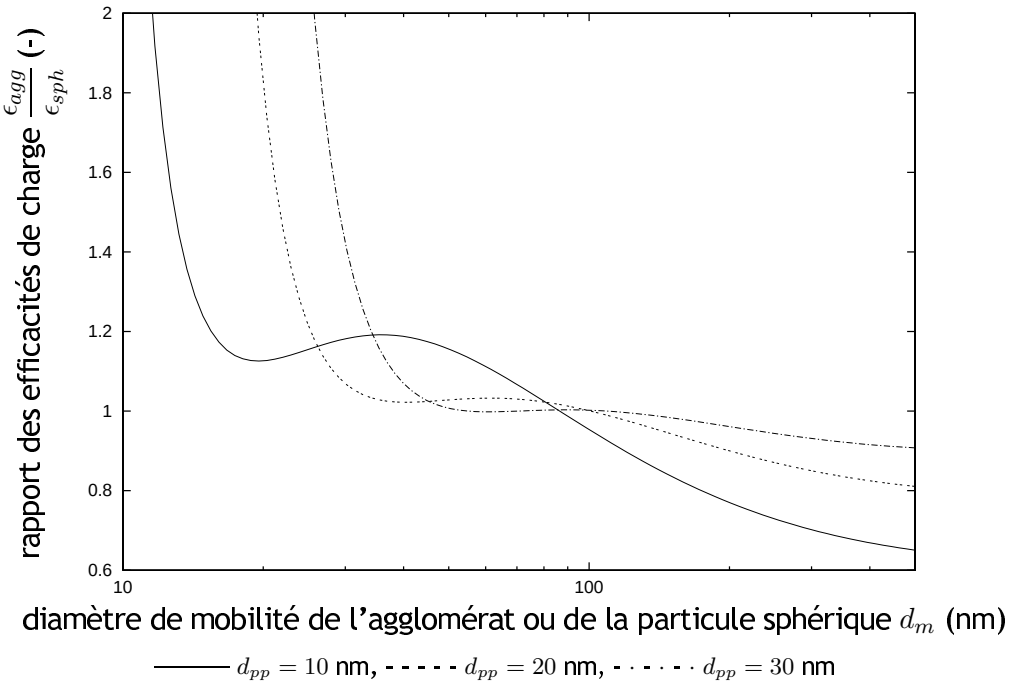


Figure 3.12 – Evolution du rapport des efficacités de charge $\epsilon_{agg}/\epsilon_{sph}$ en fonction du diamètre de mobilité d_m, d'après Lall et Friedlander (2006) - le nombre de particules primaires intervenant dans les calculs est obtenus aux moyens de la relation (3.24)

Ainsi, la mesure d'une concentration en nombre de 100 p·cm^{-3} considérées comme sphériques et de 200 nm de diamètre correspond, après correction, à une concentration réelle d'environ 130 agglomérats·cm^{-3} de même mobilité, constitués de particules primaires de 10 nm.

Par conséquent, l'application de la correction liée à l'efficacité de charge tend à décaler les distributions granulométriques mesurées pour des particules sphériques vers la droite puisque le rapport des efficacités de charge devient inférieur à 1. A titre d'exemple, la figure 3.13 montre la correction apportée à une distribution en nombre (trait plein) de diamètre médian $d_{50} = 150$ nm et d'écart-type géométrique $\sigma_g = 1,5$ en considérant des agglomérats constitués de particules primaires de $d_{pp} = 10$ nm.

On note sur la figure 3.13 une variation du diamètre médian (passage de 150 nm à 165 nm), ainsi que des concentrations. En effet, la concentration en nombre obtenue suite à la correction liée aux efficacités de charge est de 20 % supérieure à celle obtenue pour des sphères dans cet exemple. Cet écart de concentration en nombre varie avec les paramètres de la distribution granulométrique établie en supposant les particules sphériques. Par exemple, en supposant l'écart-type géométrique constant et égal à $\sigma_g = 1,5$, le tableau 3.3 présente l'évolution du rapport entre les concentrations en nombre corrigée et non corrigée en fonction du diamètre médian de l'aérosol.

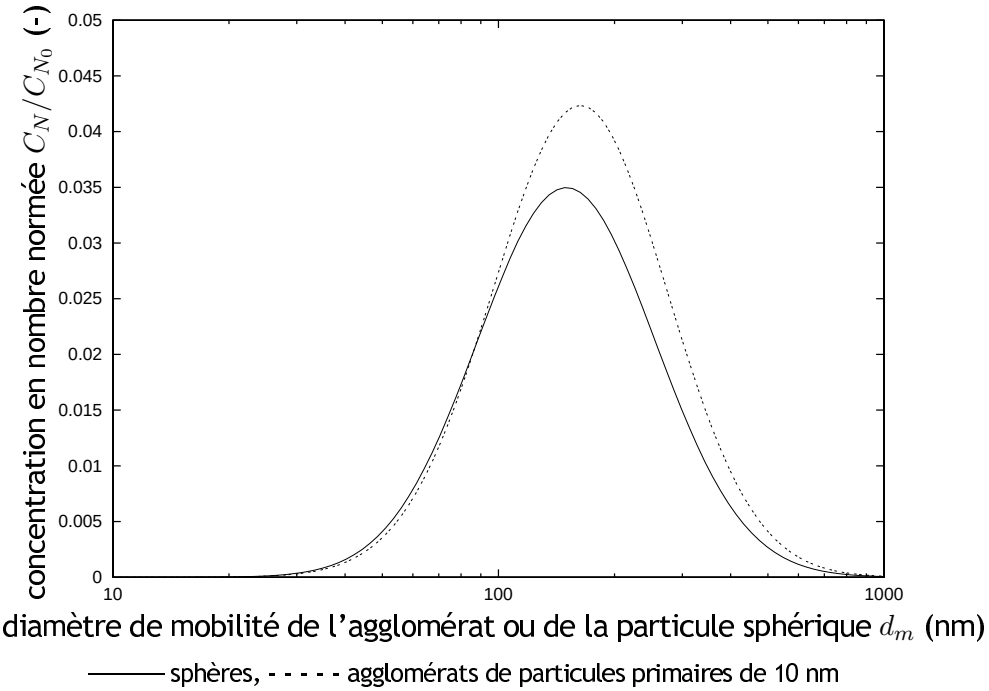


Figure 3.13 – Distribution en nombre pour des particules sphériques et application de la correction en considérant des agglomérats de particules primaires de 10 nm de diamètre - cas d'un aérosol monomodal lognormal de diamètre médian $d_{50} = 150$ nm et d'écart-type géométrique $\sigma_g = 1,5$

Tableau 3.3 - Evolution du rapport des concentrations en nombre pour des agglomérats de particules primaires de 10 nm et des sphères en fonction du diamètre médian de la distribution en nombre établie en supposant les particules sphériques ; écart-type géométrique de la distribution lognormale $\sigma_g = 1,5$

diamètre médian d_{50} (nm)	ratio $\frac{C_N(\text{agglomérats})}{C_N(\text{sphères})}$ (-)
50	0,90
100	1,06
150	1,19
200	1,29
250	1,36
300	1,41

De plus, les distributions en surface, en volume et en masse font intervenir les différents concepts présentés précédemment, aux moyens des équations :

$$S_{agg}(d_m) = N_{agg}(d_m) N_{pp}(d_m) \pi d_{pp}^2, \tag{3.30}$$

$$V_{agg}(d_m) = N_{agg}(d_m) N_{pp}(d_m) \frac{\pi}{6} d_{pp}^3, \tag{3.31}$$

et :

$$m_{agg}(d_m) = N_{agg}(d_m) N_{pp}(d_m) \frac{\pi}{6} d_{pp}^3 \rho_{pp}, \tag{3.32}$$

où $N_{pp}(d_m)$ est obtenu à partir de la relation (3.24).

Par la suite, ce modèle a été validé par Lall *et al.* (2006) sur des particules nanostructurées d'argent dont la morphologie (agglomérat et sphères) a été maîtrisée grâce à un four permettant leur restructuration. Cette variation morphologique est détaillée au chapitre 5.

3.4 Liens entre les différents paramètres

Il n'existe à ce jour aucune méthode stabilisée permettant la mesure de la surface des particules nanostructurées. Aussi, en vue de qualifier les différentes techniques de mesure destinée à l'estimation de ce paramètre, une des étapes clé de ce travail a consisté à identifier les différentes stratégies permettant d'accéder à la surface des particules.

Pour mesurer la surface de façon indirecte, il est par conséquent nécessaire de positionner ce paramètre de surface par rapport aux autres grandeurs pour lesquelles on dispose de moyens de mesure directs. La figure 3.14 identifie les liens entre différents paramètres intervenant dans l'estimation de la surface de particules nanostructurées (Bau *et al.*, 2006 ; Bau *et al.*, 2007). Chacun des chemins aboutissant à la surface nécessite une ou plusieurs hypothèses, qui peuvent porter sur la forme des particules (flèches en vert), la loi de distribution (flèches en rouge) ou encore la connaissance d'une grandeur annexe (flèches en bleu).

La figure 3.14 met en exergue différents moyens de détermination de la surface, dont les principaux sont détaillés dans les paragraphes suivants.

3.4.1 Détermination de la surface par analyse microscopique

Deux voies peuvent être envisagées afin d'estimer la surface à partir d'analyse de clichés de microscopie.

Tout d'abord, la détermination du nombre de particules primaires N_{pp} et de leur diamètre d_{pp} permet, par analyse fractale, la détermination de la dimension fractale D_f. En effectuant des hypothèses sur les liaisons entre les particules primaires, une relation peut alors être proposée afin de lier la surface S_{D_f} à ces grandeurs.

Dans un second temps, lorsque les particules sont supposées sphériques (ou de forme connue), la détermination de leur diamètre équivalent de surface projetée d_{AP} est un autre moyen d'estimer leur surface projetée selon :

$$S_{P,p} = \frac{\pi}{4} d_{AP}^2. \tag{3.33}$$

Ensuite, un comptage du nombre total de particules N (effectué soit par microscopie soit à l'aide d'un CNC disposé en parallèle durant le prélèvement) permet d'aboutir à la surface projetée totale lorsque toutes les particules ont le même diamètre :

$$S_{P,t} = N S_{P,p}. \tag{3.34}$$

Dans le cas où les particules sont de différentes tailles, la surface projetée totale est calculée par multiplication du nombre de particules d'une taille d_{AP_i} donnée (noté $N(d_{AP_i})$) et de la surface projetée unitaire :

$$S_{P,t} = \sum_{d_{AP_i}} N(d_{AP_i}) S_{P,p_i}. \tag{3.35}$$

3.4.2 Détermination de la surface à partir d'une mesure de masse

La mesure d'une masse totale m (déposée sur un filtre par exemple) peut être liée à la surface à partir de la connaissance de la surface spécifique massique a_M déterminée par la méthode BET selon :

$$S_{\text{BET}} = m a_M \tag{3.36}$$

Toutefois, dans le cas des particules nanostructurées, cette voie semble délicate à mettre en œuvre car la collecte d'une masse suffisante en vue d'une mesure BET est délicate et longue. En revanche, ce type d'analyse reste possible pour des particules générées en laboratoire en concentrations massiques suffisamment élevées.

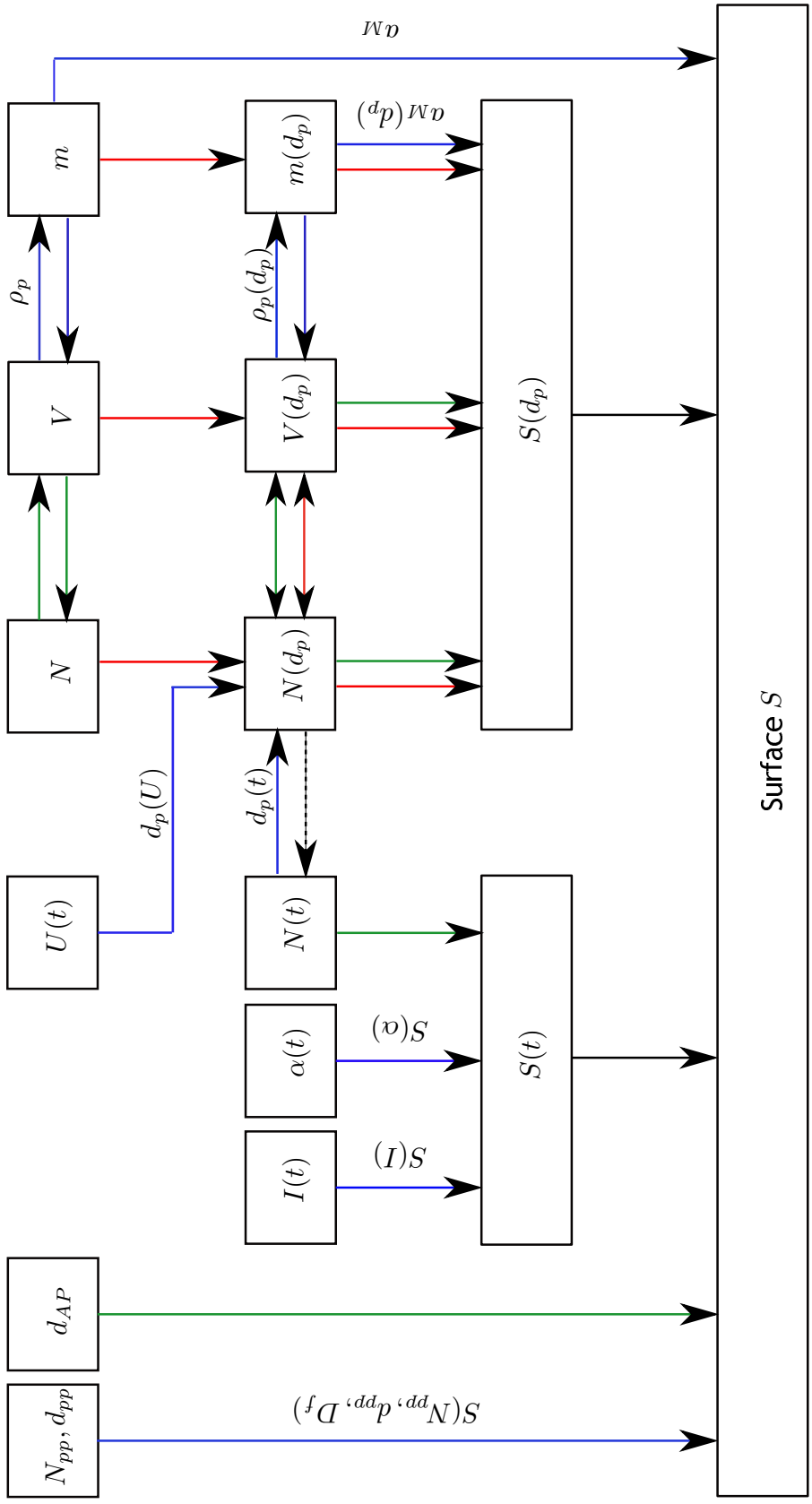


Figure 3.14 – Relations entre les différentes variables permettant l'estimation de la surface des particules — les flèches en vert correspondent à une hypothèse faite sur la forme ou la taille des particules, celles en rouge supposent une loi de distribution, et celles en bleu nécessitent la connaissance d'une grandeur annexe

3.4.3 Détermination de la surface à partir de la distribution en surface

La distribution en surface peut être déterminée par différents moyens, et sa connaissance permet le calcul de la surface totale par simple intégration.

A partir d'une mesure de distribution en nombre $N(d_p)$ avec des dispositifs adéquats (SMPS, FMPS, ELPI), une hypothèse de sphéricité des particules peut être employée pour l'obtention de la distribution en surface géométrique selon :

$$S_g(d_p) = N(d_p)\pi d_p^2, \tag{3.37}$$

soit, par intégration, la surface géométrique totale :

$$S_{g,t} = \sum_{d_p} S_g(d_p) = \sum_{d_p} N(d_p)\pi d_p^2. \tag{3.38}$$

Une autre méthode de calcul de la distribution en surface est basée sur la connaissance des relations de Hatch-Choate. En effet, si la distribution en nombre $N(d_p)$ est connue et lognormale, il est possible d'en déduire la distribution en surface à partir du diamètre médian en nombre $\bar{d}_{g,N}$ et de l'écart-type géométrique σ_g selon :

$$\bar{d}_{g,S} = \bar{d}_{g,N} \exp(2 \ln^2 \sigma_g). \tag{3.39}$$

En effet, dans le cas de distributions lognormales, l'écart-type géométrique σ_g est conservé, et seuls les diamètres médians sont décalés. Le passage de la distribution en nombre à la distribution en surface est alors réalisé par simple translation, comme le montre la figure 3.15.

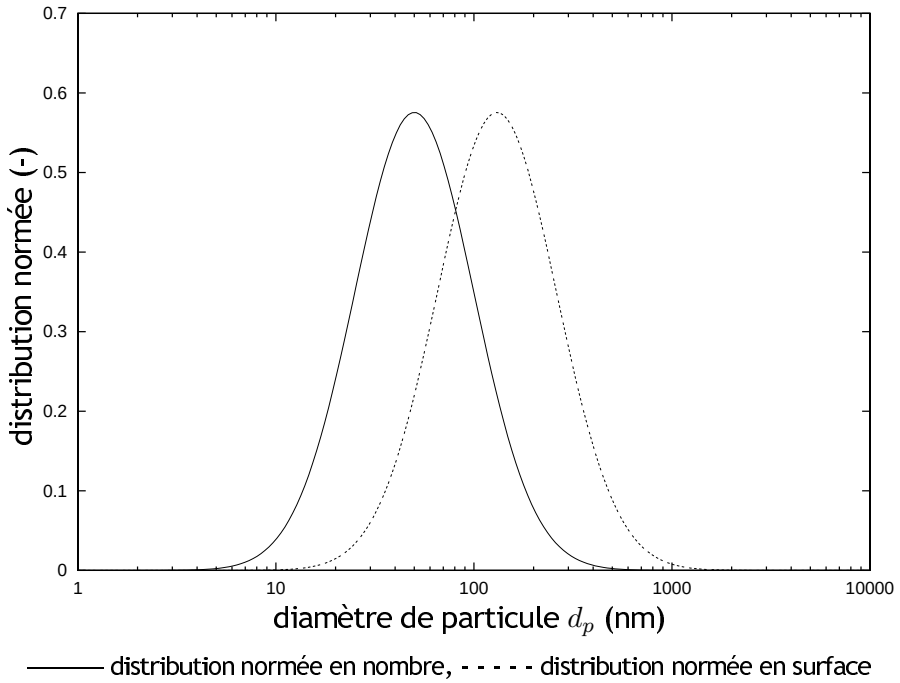


Figure 3.15 - Exemple de distributions lognormales en nombre et en surface, d'écart-type géométrique $\sigma_g = 2$ et de diamètre médian en nombre $\bar{d}_{g,N} = 50$ nm

Ensuite, la surface géométrique totale est calculée par intégration de la distribution en surface. Cette formulation suppose que la distribution en nombre soit lognormale et que les particules soient sphériques.

3.4.4 Détermination de la surface à partir de mesures intégrales

Les autres façons de déterminer la surface sont basées sur des mesures dites intégrales, c'est-à-dire non discriminantes par rapport à la taille des particules.

Dans ce cas, une relation entre la surface et la grandeur mesurée doit être connue. A titre d'exemple, on peut citer les instruments à mesure électrique (LQ1-DC, NSAM, AeroTrak 9000) dont la réponse $\Re$ est corrélée à la surface, ou encore l'épiphaniomètre (mesure de radioactivité α).

Woo *et al.* (2001) ont étudié une méthode de suivi en continu d'un aérosol atmosphérique à partir de mesures intégrales. Pour ce faire, trois techniques ont été utilisées : une mesure de la concentration en nombre (CNC), une mesure de la concentration en masse (MCM), et une mesure de courant (EAD). Afin de connaître la distribution en nombre de l'aérosol étudié, un SMPS a été ajouté en parallèle. La méthode décrite consiste à construire, à l'aide d'une méthode d'optimisation, la distribution en surface supposée lognormale. Soit f_S cette distribution en surface, correspondant à :

$$f_S = \frac{\mathrm{d}S}{S_0 \mathrm{d}\ln d_p}. \tag{3.40}$$

Cette distribution est soumise à des contraintes correspondant aux mesures intégrales. En effet, chaque mesure correspond à l'intégrale de la distribution différentielle. Ainsi, on peut écrire :

$$\begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\ln d_p}\mathrm{d}d_p = C_N, \\ \displaystyle\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}\ln d_p}\mathrm{d}d_p = C_M, \\ \displaystyle\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}\ln d_p}\mathrm{d}d_p = C_I, \end{cases} \tag{3.41}$$

où C_N, C_M et C_I sont les valeurs de concentration en nombre (CPC), en masse (MCM) et charge électrique (EAD) à un instant t. Il s'agit donc d'un système de trois équations à trois inconnues (d_{50}, σ_g et C_N). Soulignons que dans le cas où l'on cherche à déterminer une distribution normée, la première équation disparaît, et l'on se trouve en présence d'un système de deux équations à deux inconnues (d_{50} et σ_g).

En supposant une distribution lognormale en surface (donc en fixant un diamètre médian en surface $\bar{d}_{g,S}$ et un écart-type géométrique σ_g), il est possible de calculer les distributions en nombre, en masse et en courant correspondantes. Les paramètres de la distribution en surface sont alors ajustés de manière à satisfaire les relations (3.41), et la surface $S_{\text{opt,log}}$ est obtenue par intégration de la distribution.

Une comparaison avec la distribution en surface $S_{\text{SMPS,sph}}$ calculée à partir de la mesure SMPS en nombre et de l'hypothèse de particules sphériques a été effectuée. Les résultats expérimentaux obtenus mettent en exergue une linéarité entre les deux surfaces :

$$S_{\text{SMPS,sph}} = 0,485 \cdot S_{\text{opt,log}}. \tag{3.42}$$

Woo *et al.* précisent qu'il est, à ce jour, impossible de sélectionner l'une des deux méthodes de calcul de surface. Toutefois, il est possible de suivre en continu l'évolution du nombre total, de la surface totale et du volume total d'un aérosol à partir de trois mesures intégrales. L'inversion des signaux permet la construction de la distribution, basée sur un modèle lognormal.

Maynard (2003) a adapté cette méthode à seulement deux mesures intégrales. Pour cela, il est nécessaire de faire une hypothèse supplémentaire sur l'écart-type géométrique de la distribution (toujours supposée lognormale) en surface. Les mesures réalisées à l'aide d'un CNC et d'un photomètre donnent accès aux concentrations en nombre et en masse au cours du temps. Lorsque l'écart-type supposé est proche de la réalité, les résultats obtenus sont satisfaisants.

Des distributions bimodales ont ensuite été envisagées. Dans ce cas, l'estimation de la surface est très médiocre, et peut conduire à une surestimation d'un facteur 9.

Enfin, Park *et al.* (2007) ont proposé une méthode de détermination de la distribution granulométrique des particules submicroniques à partir de deux mesures intégrales (mesures de courant en sortie de chargeur unipolaire par diffusion d'ions et de chargeur unipolaire par champ électrique). Après avoir comparé leurs résultats à des mesures SMPS, ils ont montré que leur méthode d'optimisation est fiable à 10 %, tout en assurant une mesure à une fréquence très élevée (temps de réponse inférieur à 3 secondes).

3.5 Conclusion

Ce chapitre était consacré aux différentes définitions des paramètres de surface des particules nanostructurées. Ainsi, les surface déposée, active, géométrique d'une particule sphérique ont pu être distinguées. La figure 3.16 résume la variation de ces différentes surfaces avec le diamètre de particule.

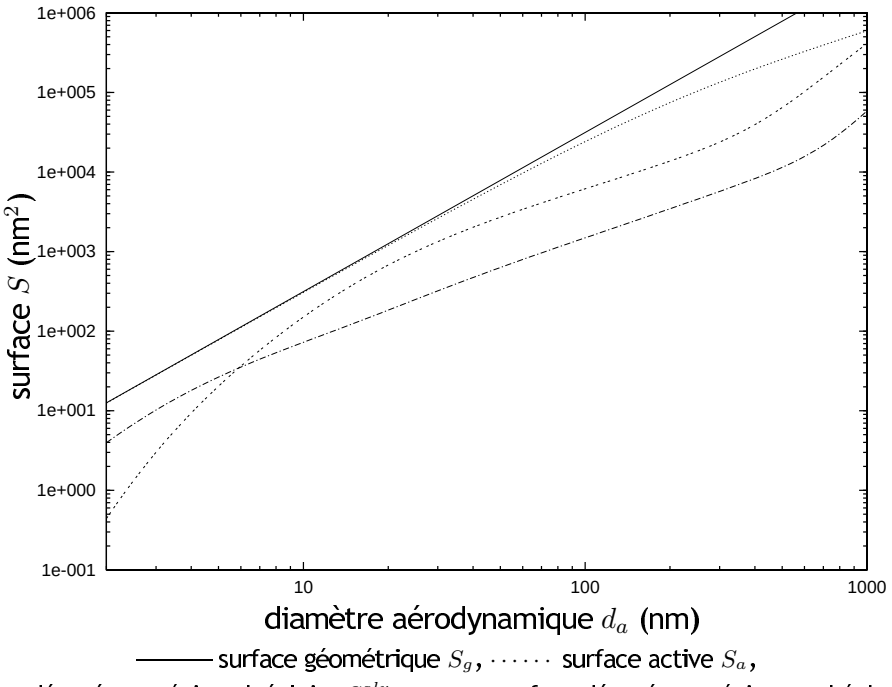


Figure 3.16 – Evolution des surfaces géométrique, active, et déposées en régions alvéolaire et trachéobronchique avec la taille des particules — les particules sont considérées sphériques, les surfaces déposées ont été calculées pour des particules de masse volumique $\rho_p = 1000$ kg·m^{-3} suivant le modèle de la CIPR (1994) à l'aide du logiciel LUDEP (2000)

Notons que dans ces expressions les particules sont supposées sphériques. De plus, le lecteur doit garder à l'esprit que la surface d'une particule de 10 nm de diamètre aérodynamique équivalent est très différente de la surface d'une particule de 10 nm de diamètre équivalent en mobilité électrique[8].

De plus, le cas où les particules considérées ne sont pas sphériques mais sous forme d'agglomérats a été détaillé, en particulier via le module de correction permettant de prendre en compte la différence d'efficacité de charge entre particules sphériques et agglomérats.

[8]pour une particule de masse voumique $\rho_p = 2000$ kg·m^{-3} et de facteur de forme dynamique $\chi = 1,2$, le rapport des surfaces géométriques alculées en prenant respectivement les diamètres équivalents aérodynamique ($d_a = 16,4$ nm) et de mobilité électrique ($d_m = 11,0$ nm) est de 2,2.

Enfin, différentes voies ont été mises en exergue afin d'obtenir une estimation de la surface des particules d'un aérosol submicronique. Cependant, malgré la simplicité de la figure 3.14, il faut garder à l'esprit que toutes ces méthodes nécessitent de faire une ou plusieurs hypothèses. Celles ci pourront, par couplage d'instruments par exemple, être validées.

Dans le chapitre suivant, nous présentons le principe de fonctionnement des instruments dédiés à la mesure des particules nanostructurées dispersées dans l'air.

Chapitre 4

Eléments de connaissances relatives aux instruments de mesure des aérosols nanostructurés

Nous venons de voir au chapitre précédent des notions théoriques sur la surface des particules nanostructurées. Ce chapitre est dédié à la présentation détaillée des instruments de mesure des aérosols nanostructurés. Cette base sera largement utilisée dans la suite de ce travail.

Une description du matériel[1] est proposée ici, regroupant pour chacune des techniques présentées le principe de la mesure ainsi que le mode d'interprétation du signal brut.

Cette présentation de différentes techniques instrumentales est complétée par une synthèse des principales études où elles ont été mises en œuvre. Soulignons dès à présent que la littérature est relativement pauvre en ce qui concerne les réponses des instruments décrits ici, notamment les plus récents.

Pour clore ce chapitre, nous rappellerons le mode de fonctionnement et la gamme de chacune des techniques de mesure, ainsi que leurs fonctions de réponse théoriques.

4.1 Présentation des instruments de mesure

Outre le fait que la mesure soit opérée en temps réel ou différé, on distingue classiquement deux types de mesures relatives à un aérosol donné (Gensdarmes et Witschger, 2007) :

- les mesures intégrales correspondent aux instruments dont la réponse n'est pas discriminante par rapport à la taille des particules,
- les mesures de distribution granulométrique de l'aérosol permettent l'obtention d'une information en fonction de la taille des particules. Ces mesures sont effectuées aux moyens d'instruments couplant des étapes de marquage, de sélection et de détection.

Le tableau 4.1 regroupe les différents types de mesures couramment employés pour la caractérisation des aérosols nanostructurés.

On voit sur le tableau 4.1 qu'il existe un grand nombre de techniques permettant d'accéder au nombre de particules. Deux appareils sont couramment employés à la détermination de la distribution en nombre, ce sont l'ELPI (sélection aérodynamique et détection électrique) et le SMPS (sélection électrique et détection optique). Par ailleurs, notons que le paramètre de nombre est requis si l'on souhaite calculer, sur la base d'hypothèses, les autres paramètres de l'aérosol, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

[1] la liste des appareils décrits ici ne se veut pas exhaustive

Tableau 4.1 - Classification des principales techniques de mesure des aérosols nanostructurés

	Intégrale		Distribution	
	différée	temps réel	différée	temps réel
nombre	prélèvement + comptage MEB/MET	compteur de noyaux de condensation (CNC)		• analyseur de mobilité électrique (SMPS, FMPS) • batterie de diffusion • impacteur basse pression à mesure électrique (ELPI)[a]
surface	prélèvement + BET	chargeur par diffusion (NSAM, LQ1-DC, EAD)		
masse	prélèvement + gravimétrie	microbalance TEOM	impacteur basse pression (LPI)	

[a] la mesure brute de l'ELPI est une distribution en courant

Le tableau 4.1 montre également que le paramètre de surface des aérosols nanostructurés ne peut être déterminé en temps réel que par le biais de mesures intégrales, basées sur la diffusion de charge. En temps différé, la technique BET permet la détermination de la surface spécifique des particules collectées. Elle nécessite alors d'être couplée à une mesure de masse et du volume échantillonné afin de pouvoir en déduire la concentration en surface de l'aérosol analysé. Notons que la mise en œuvre d'une analyse BET sur un prélèvement requiert la collecte d'une masse conséquente (quelques centaines de mg) de particules, ce qui constitue la limitation majeure de cette méthode.

En ce qui concerne le critère de masse, on retrouve classiquement le prélèvement couplé à une mesure en gravimétrie, ou encore l'utilisation d'un impacteur basse pression permettant d'établir la distribution granulométrique massique des particules de l'aérosol.

Nous présentons dans les paragraphes qui suivent le principe de fonctionnement de quelques instruments dédiés à la mesure des particules nanostructurées ainsi que l'interprétation des données brutes.

4.1.1 Eléments théoriques relatifs à la mesure de la surface des particules nanostructurées dispersées dans l'air

D'une manière générale, pour déterminer la surface des particules, il est nécessaire de les "marquer" en attachant à leur surface des atomes (ou des molécules) ou encore des ions, afin de rendre possible leur détection ultérieure. Les techniques de mesure en temps réel de la concentration en surface des aérosols nanostructurées sont basées sur la diffusion de charge.

Elles consistent à charger électriquement les particules par la fixation des ions provenant de l'ionisation d'air propre par un effet couronne. Un piège à ions est ensuite disposé dans le flux d'aérosol afin de retirer les ions restés libres; les particules chargées sont recueillies sur un filtre dont on mesure le courant en fonction du temps.

L'intensité du courant rapporté au débit d'aspiration peut alors être corrélée à la concentration en surface des particules. En effet, le coefficient de fixation β est défini par l'équation bilan

résultant de l'attachement d'ions de concentration C_i à des particules neutres de concentration C_N selon (Baron et Willeke, 2001) :

$$\frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}t} = -\beta C_N C_i. \tag{4.1}$$

Dans cette relation, $\mathrm{d}C_i/\mathrm{d}t$ correspond à la cinétique de disparition des ions dans le milieu considéré, liée à leur fixation à la surface des particules présentes dans l'aérosol. Lorsque les particules sont chargées électriquement par la fixation d'ions, on peut écrire (Baron et Willeke, 2001) :

$$\frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{I}{e}, \tag{4.2}$$

I étant le courant mesuré au niveau du filtre. En régime moléculaire, le coefficient de fixation β correspond, d'après Siegmann et Siegmann (2000) et Keller *et al.* (2001), au produit de la section de la particule et de la vitesse moyenne des ions environnants :

$$\beta = \begin{pmatrix} \text{section de} \\ \text{la particule} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \text{vitesse moyenne} \\ \text{des ions environnants} \end{pmatrix} = \frac{\pi d_p^2}{4} V_i. \tag{4.3}$$

La vitesse moyenne des ions, due au mouvement brownien, est liée à leur masse m_i selon :

$$V_i = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_i}}. \tag{4.4}$$

On en déduit (Ku et Maynard, 2005) :

$$S_g = \frac{4I}{eC_i C_N}\sqrt{\frac{m_i}{3k_B T}}. \tag{4.5}$$

Cette dernière relation met en évidence la possibilité de déterminer la surface des particules à partir d'une mesure de courant. Soulignons que cette formulation ne nécessite aucune hypothèse portant sur la forme ou la taille des particules.

4.1.2 Microscopie électronique (MET et MEB)

4.1.2.1 Principe

Dans le cadre de la caractérisation de particules issues d'un aérosol submicronique, la microscopie électronique est une technique incontournable en donnant accès aux paramètres de taille, de morphologie et de composition chimique par microanalyse.

Un microscope permet la visualisation d'objets de petite taille ; il est d'autant plus performant qu'il permet d'en distinguer des détails de plus en plus fins. L'analyse d'image par microscopie (MET, MEB) donne accès à des grandeurs géométriques des particules nanostructurées. L'utilisation du Microscope Electronique en Transmission (MET) est plus particulièrement adaptée en offrant une résolution de l'ordre du nanomètre et en laissant la possibilité de déterminer la structure cristalline de l'échantillon par diffraction d'électrons. La figure 4.1 présente un schéma de principe d'un microscope électronique à transmission.

La source des électrons peut être constituée d'un filament de tungstène, d'un cristal LaB_6 ou d'une pointe de tungstène chauffée. A la sortie du canon, deux couples de lentilles condenseur permettent de modifier à volonté la densité du courant électronique et l'ouverture du faisceau sous laquelle l'objet est éclairé. Le faisceau d'électrons traverse alors l'échantillon de faible épaisseur.

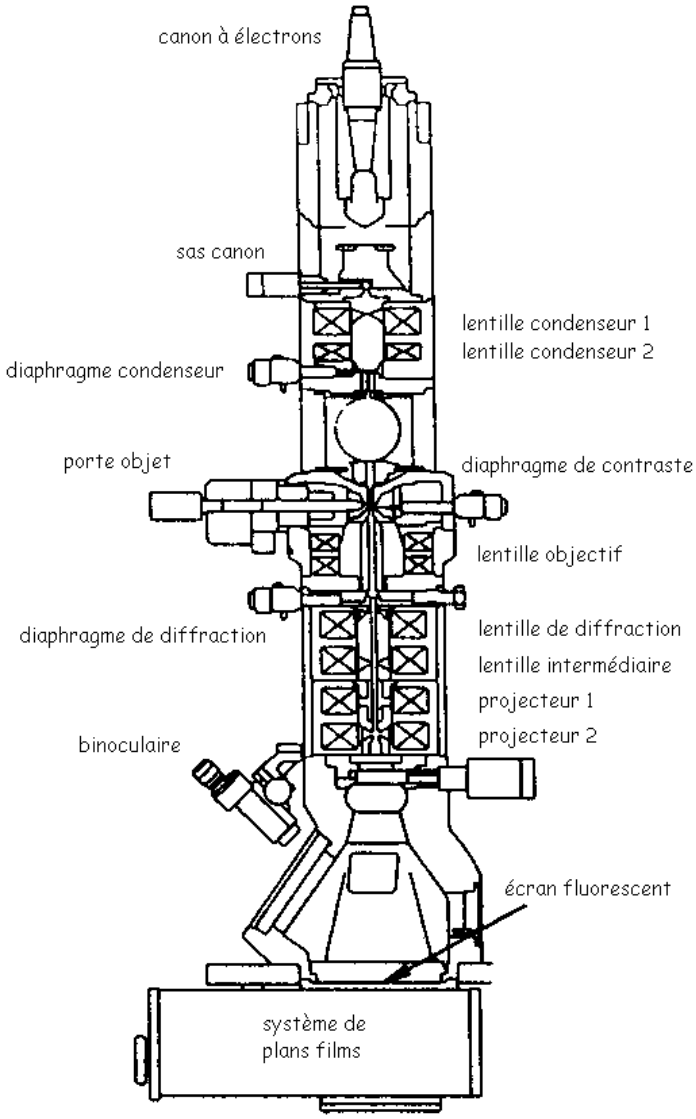


Figure 4.1 - Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission

Les observations courantes au MET sont effectuées en mode champ clair (ou "bright field mode") : en modifiant le courant traversant les lentilles magnétiques, l'écran d'observation phosphorescent du MET est dans le plan image de la lentille objectif. Une partie du faisceau d'électrons incident peut être diffractée par les plans atomiques de l'objet en position de Bragg. En se plaçant dans le plan focal de la lentille objectif, on peut obtenir une figure de diffraction caractéristique du matériau cristallin en présence.

En sélectionnant un faisceau diffracté particulier, l'utilisateur obtient une image dite en champ sombre. Selon l'orientation de l'objet observé, celui-ci laisse apparaître un contraste clair (si les électrons sont transmis) ou un contraste sombre (si les électrons sont déviés par diffraction) (Reimer, 1997).

L'opportunité de choisir l'origine du faisceau observé fait de la microscopie électronique à transmission un instrument de choix dans l'observation de matériaux cristallins : l'association de ces divers modes permet de mettre en évidence les différentes phases en présence, d'évaluer leur degré de cristallinité, de mesurer la taille des domaines cohérents (cristaux), de connaître leurs localisations et leurs orientations entre eux et dans l'objet.

Ainsi, l'opérateur peut induire depuis l'image obtenue à partir du faisceau transmis un contraste

lié aux propriétés diffractantes de l'objet en introduisant un diaphragme de diffraction sélectif. En outre, on peut accéder à la structure cristalline de tout ou partie de l'objet en exploitant son cliché de diffraction.

Cependant, seuls les échantillons de coupe mince peuvent être observés (Hirsch *et al.*, 1977). Leur épaisseur doit être inférieure à 500 nm pour l'étude d'un cristal par exemple. Les objets à étudier doivent être montés sur une grille (généralement en cuivre) de 3 mm de diamètre et les préparations doivent impérativement être sèches.

De plus, une analyse chimique peut être réalisée à l'aide d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Son principe est basé sur l'éjection d'un photon X issu du changement d'orbitale d'un électron secondaire. En effet, le faisceau d'électrons provoque l'excitation des atomes constituant l'échantillon observé au point d'impact. Lorsque l'énergie des électrons incidents est supérieure à l'énergie d'ionisation, un électron d'une orbitale interne est éjecté. L'atome retourne à son état fondamental par une ou plusieurs migrations successives d'un électron d'une orbitale plus externe. La différence d'énergie lors de ces transitions électroniques est émise sous forme d'un photon X caractéristique de l'élément chimique. Ce processus donne lieu à une spectroscopie dite en dispersion d'énergie de rayons X ou EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) ou encore EDS : l'énergie des rayons X permet l'identification des éléments chimiques[2] présents et la mesure des surfaces des raies autorise leur quantification par comparaison de standards.

4.1.2.2 Paramètres mesurés

A titre d'exemple, la figure 4.2 présente des clichés de MET de particules nanostructurées de différentes substances.

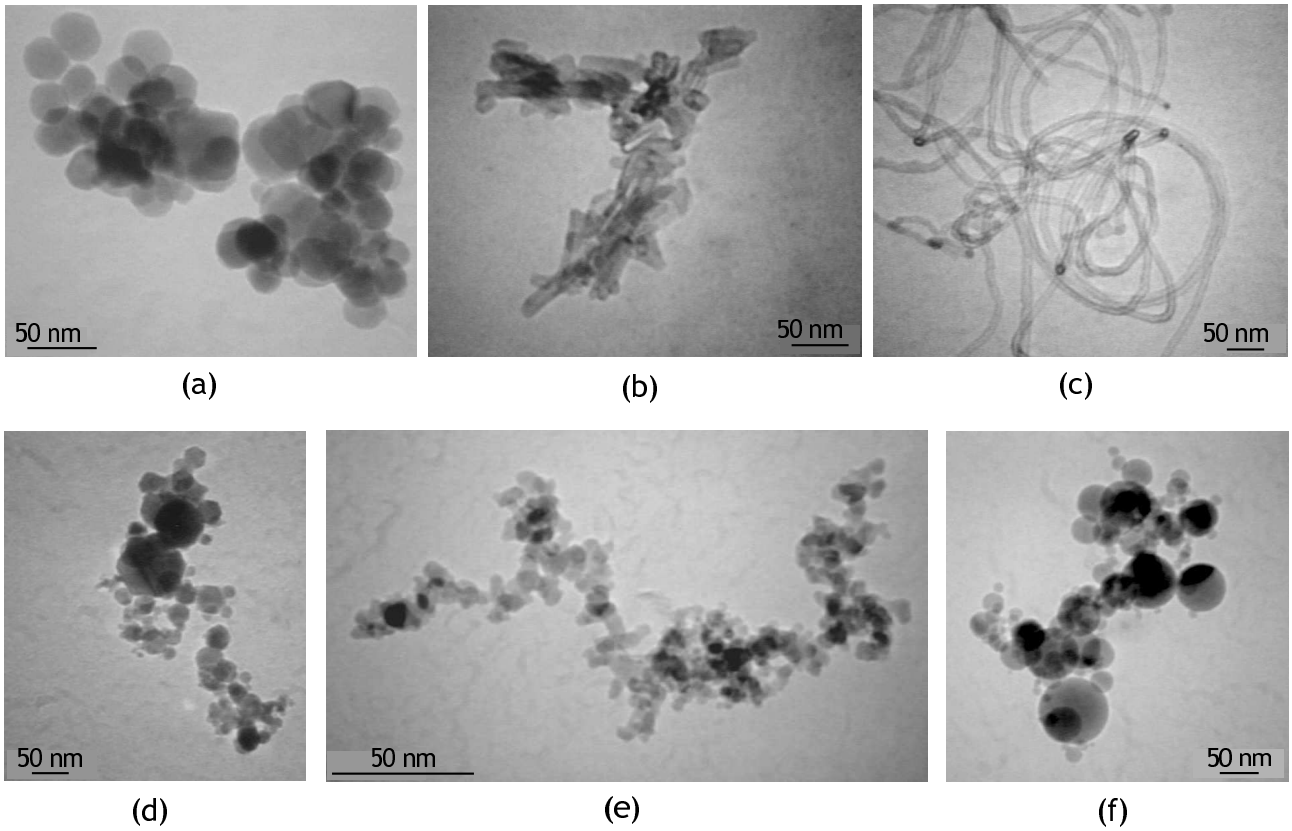


Figure 4.2 - Exemples de clichés de microscopie électronique à transmission (MET) réalisés sur différentes substances — (a) Fe_3O_4, (b) mélange ZrO_2/Al_2O_3, (c) nanotubes de carbone multiparois, (d) Fe_2O_3, (e) SiO_2, (f) Al_2O_3

[2]théoriquement possible du Bore à l'Uranium

On remarque sur la figure 4.2 que les particules nanostructurées peuvent avoir des morphologies très variables. Aussi, l'on distingue sur la figure 4.2 des particules constituées de particules sphériques (fusionnées partiellement ou non) ou cylindriques. Le cas des nanotubes de carbone est particulier car il s'agit d'un objet nanostructuré en une dimension (longueur de quelques micromètres).

De façon directe, l'observation de clichés permet la détermination de la distribution en taille des particules primaires $N(d_{pp})$, ainsi qu'aux dimensions des particules nanostructurées (longueur, largeur).

La binarisation des images[3] est une étape nécessaire en vue de déterminer d'autres paramètres des particules nanostructurées, que sont sa surface projetée $S_{P,p}$, ou encore sa dimension fractale D_f (voir chapitre 2, paragraphe 2.5). La figure 4.3 est un exemple de cliché de particule nanostructurée d'alumine brut et binarisé.

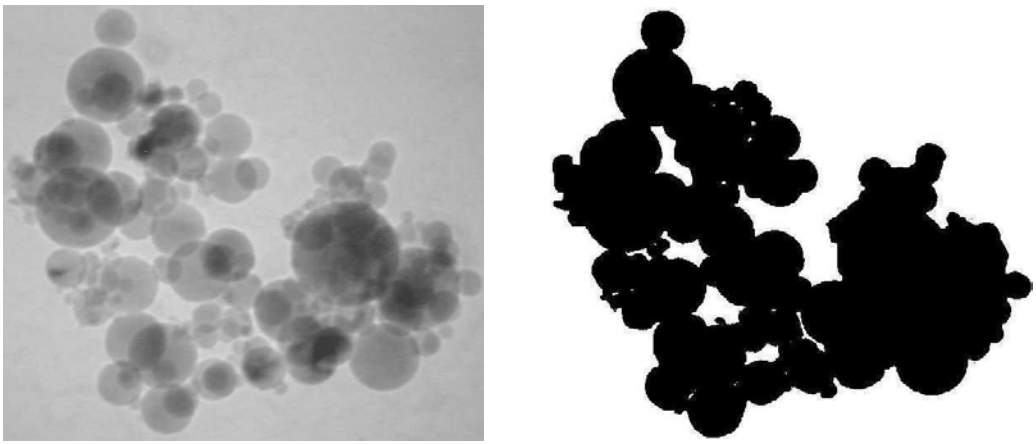


Figure 4.3 - Exemple de cliché brut et binarisé — particule nanostructurée d'alumine Al_2O_3

Pour plus d'informations, le lecteur trouvera une synthèse des principales grandeurs accessibles par analyse de clichés de microscopie électronique à transmission dans les travaux de Park *et al.* (2004) ou encore Ouf (2006).

4.1.3 Compteur de noyaux de condensation (CNC)

4.1.3.1 Principe

Le principe d'un compteur de noyaux de condensation est basé sur la condensation de vapeur sur les particules échantillonnées. Les particules de petits diamètres ($d_p < 100$ nm environ) ne sont pas détectées par des méthodes optiques classiques (Liu, 1976). Ainsi, la détection des particules nanostructurées est accomplie après avoir fait croître les particules pour atteindre des dimensions micrométriques. Une détection optique est alors mise en œuvre à l'aide d'un faisceau laser. La figure 4.4 présente le principe de fonctionnement du CNC.

Les particules pénètrent d'abord dans la chambre de saturation, où des molécules d'alcool sont présentes sous forme gazeuse. Cette chambre se trouve typiquement à une température de 35°C. Les molécules d'alcool vont ainsi diffuser et s'adsorber à la surface des particules. Ensuite, l'aérosol entre dans une chambre de condensation, où la température est inférieure à 10°C. Les particules servent alors de sites de condensation aux vapeurs d'alcool, ce qui engendre une croissance des particules (Hinds, 1999). Elles sont ensuite dirigées vers un détecteur optique.

[3]la binarisation d'un cliché de microscopie électronique à transmission requiert un logiciel de traitement d'images. Dans ce travail, c'est le logiciel gratuit *ImageJ* disponible sur internet qui a été utilisé (téléchargement possible sur `http://rsbweb.nih.gov/ij/`).

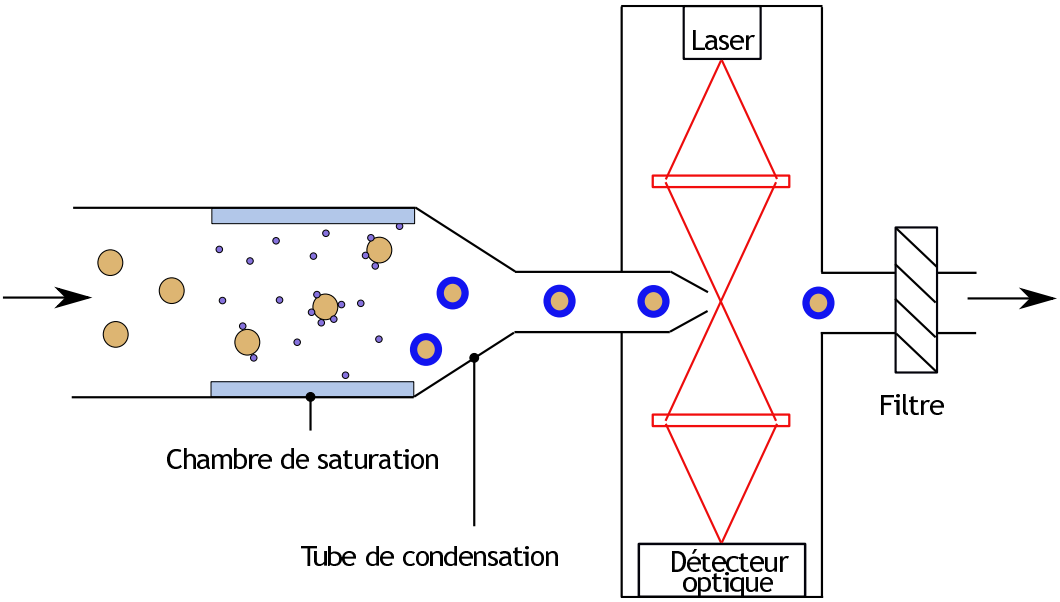


Figure 4.4 - Principe d'un compteur de noyaux de condensation (CNC)

Plus récemment, des compteurs de noyaux de condensation portables ont été développés en vue de réaliser des mesures en entreprises (TSI 3007, TSI P-Trak 8525). Notons qu'il existe d'autres types de compteurs à noyaux de condensation (à eau par exemple, TSI 3786). Pour plus d'informations sur les compteurs à noyaux de condensation, le lecteur pourra se reporter à Renoux et Boulaud (1998).

Un compteur de noyaux de condensation est généralement caractérisé par le diamètre pour lequel son efficacité de comptage est de 50 % (noté $d_{50\ \%}$). De nombreuses études ont fait l'objet d'une caractérisation des compteurs de noyaux de condensation, qui sont, dans la plupart des cas, considérés comme instrument de référence pour la mesure de la concentration en nombre. Le tableau 4.2 rassemble les diamètres de coupure et les concentrations en nombre maximales de quelques compteurs de noyaux de condensation courants.

Tableau 4.2 - Caractéristiques de quelques compteurs de noyaux de condensation courants

modèle	$d_{50\ \%}$ (nm)	$C_{N_{\max}}$ (p·cm^{-3})	auteurs
TSI 3007	10	10^5	Hämeri *et al.* (2002)
TSI P-Trak 8525	20	$5 \cdot 10^5$	Matson *et al.* (2004)
TSI 3025A	3	10^5	Kesten *et al.* (1991)
TSI 3022A	7	10^7	Sem (2002)
TSI 3786[a]	$2,5$	10^5	Mordas *et al.* (2008)
GRIMM 5.403	$7,5$[b]	10^7	Heim *et al.* (2004)

[a] le CNC TSI 3786 est en mode impulsionnel sur toute la gamme de concentration
[b] le constructeur indique une valeur de $4,5$ nm établie sur des aérosols d'argent et d'oxyde de tungstène. Heim *et al.* (2004) ont, pour leur part, réalisé la courbe d'efficacité de comptage sur des aérosols de chlorure de sodium.

Dans ce travail, le CNC utilisé est le Grimm 5.403. Ce dernier a fait l'objet d'une qualification par comparaison avec le TSI 3786 (voir chapitre 6).

4.1.3.2 Détermination de la concentration en nombre

L'interprétation du signal recueilli par un CNC est basée sur le simple fait que chaque particule présente dans le faisceau induit un déficit énergétique $\mathrm{d}I'$ correspondant à la quantité de lumière diffusée par celle-ci. Chacune des particules engendre donc une variation du signal mesuré (qu'il s'agisse de la quantité de lumière diffusée ou de la quantité de lumière transmise) sous forme d'une impulsion (Renoux et Boulaud, 1998) :

$$\mathrm{d}I' = \frac{\pi d_p^2}{4} I' \chi_{ext}, \tag{4.6}$$

où χ_{ext} est le coefficient d'extinction de la particule, dépendant de sa taille, et I' l'intensité locale du faisceau lumineux.

Chacune des particules induit donc une variation du signal sous forme d'impulsion. L'analyse du signal électrique permet ainsi d'accéder au nombre de particules échantillonnées, et donc à la concentration en nombre de l'aérosol (Hinds, 1999).

Il est à noter que deux modes de détection sont possibles : pour de faibles concentrations en nombre (typiquement $C_N < 10^3$ p·cm^{-3}, mais jusqu'à 10^5 pour certains modèles avec correction de coïncidence), la détection s'opère en mode impulsionnel ("single-count mode"), c'est-à-dire que chaque particule est comptée individuellement. Au-delà de 10^3 p·cm^{-3}, l'instrument estime la concentration en particules à partir des calibrations dont il a fait l'objet : c'est le mode photométrique, qui tient compte de la coïncidence de plusieurs particules devant le photodétecteur. Précisons que cette correction est gérée par un algorithme intrinsèque à l'instrument auquel l'utilisateur ne peut avoir accès.

4.1.4 Microbalance à oscillation (TEOM)

4.1.4.1 Principe

Dans une microbalance, l'aérosol est collecté sur un substrat de collecte (filtre en PVC par exemple) positionné au sommet d'un tube en verre fin et conique oscillant. De nombreux systèmes oscillants ont été développés et mis en œuvre en vue de mesurer en temps réel la concentration massique d'un aérosol (Patashnick et Rupprecht, 1986, 1991).

En effet, la variation de masse est déterminée par la variation de fréquence d'oscillation de l'élément oscillant. La mesure de la fréquence de vibration est réalisée au moyen d'une diode dont on mesure le signal lumineux transmis à l'aide d'un phototransistor (Baron et Willeke, 2001). La figure 4.5 présente le fonctionnement de l'instrument.

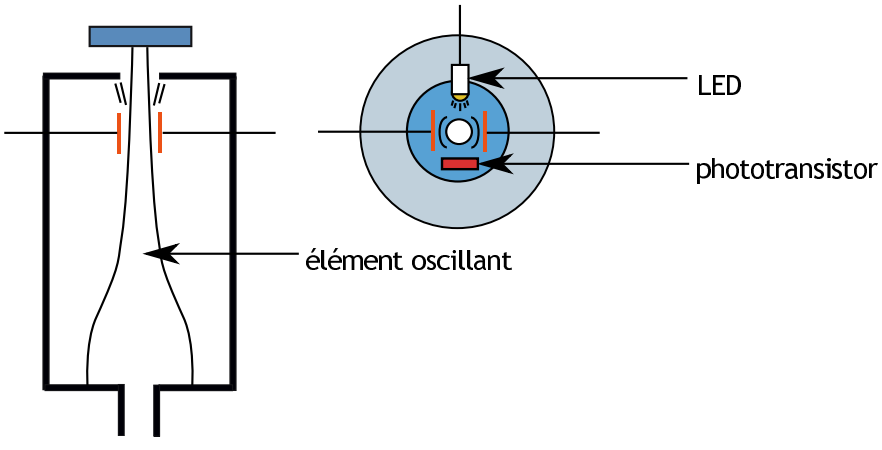


Figure 4.5 – Principe de fonctionnement du TEOM

Par ailleurs, les performances du TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) ont été étudiées, notamment en ce qui concerne les conditions de température à l'entrée du système et au sein de la chambre de mesure, sur des aérosols constitués de composés volatils (Allen *et al.*, 1997).

L'ajout d'un sélecteur en entrée, décrit dans les travaux de Patashnick *et al.* (2000), a permis de faire du TEOM un instrument de référence pour le suivi de la pollution urbaine. Cette version a par ailleurs fait l'objet d'une comparaison avec un impacteur MOUDI sur l'aérosol atmosphérique (Jacques *et al.*, 2004), qui a montré une bonne concordance des concentrations massiques.

Enfin, notons qu'un système portatif (TEOM Series 3600 Personal Dust Monitor) a été développé récemment, dont les performances restent à évaluer.

4.1.4.2 Détermination de la variation de masse

L'équation décrivant le comportement d'un système de type TEOM est dérivée des équations du mouvement pour un oscillateur harmonique simple (Baron et Willeke, 2001) :

$$\Delta m = K_0 \left(\frac{1}{f^2} - \frac{1}{f_0^2} \right), \tag{4.7}$$

où Δm est la masse collectée sur le filtre, f_0 la fréquence d'oscillation antérieure à l'échantillonnage et f la fréquence d'oscillation après dépôt de la masse sur l'élément vibrant. K_0 est une constante correspondant au gain du système.

Cette constante, propre à chaque système et fournie par le constructeur, peut être déterminée en mesurant la variation de fréquence induite par le dépôt d'une masse connue sur le filtre.

La concentration massique est alors calculée à partir de la variation de masse pendant une période Δt et du débit Q régulé par l'instrument :

$$C_M = \frac{\Delta m}{Q \Delta t}. \tag{4.8}$$

Par ailleurs, soulignons que la limite de détection de l'instrument dépend de la durée d'intégration. En effet, plus la durée d'intégration est élevée, plus la concentration massique minimale (limite de détection) diminue, comme le montre la relation précédente. Dans ce travail, on considèrera une limite inférieure de 20 μg·m^{-3}.

4.1.5 Mesure de la surface des particules nanostructurées déposées dans l'arbre respiratoire (NSAM et AeroTrak 9000)

Dérivé d'un instrument plus ancien (EAD TSI, modèle 3070A), le NSAM est un instrument permettant la mesure de la concentration en surface déposée en régions alvéolaire et trachéobronchique. Les travaux de Wilson *et al.* (2003) sur l'EAD avaient mis en exergue ce fait, qui est à l'origine du développement du NSAM.

4.1.5.1 Principe

L'instrument est constitué de deux parties, dont l'une permet de charger les particules échantillonnées positivement, et l'autre leur détection. La figure 4.6 est un schéma de principe de l'appareil.

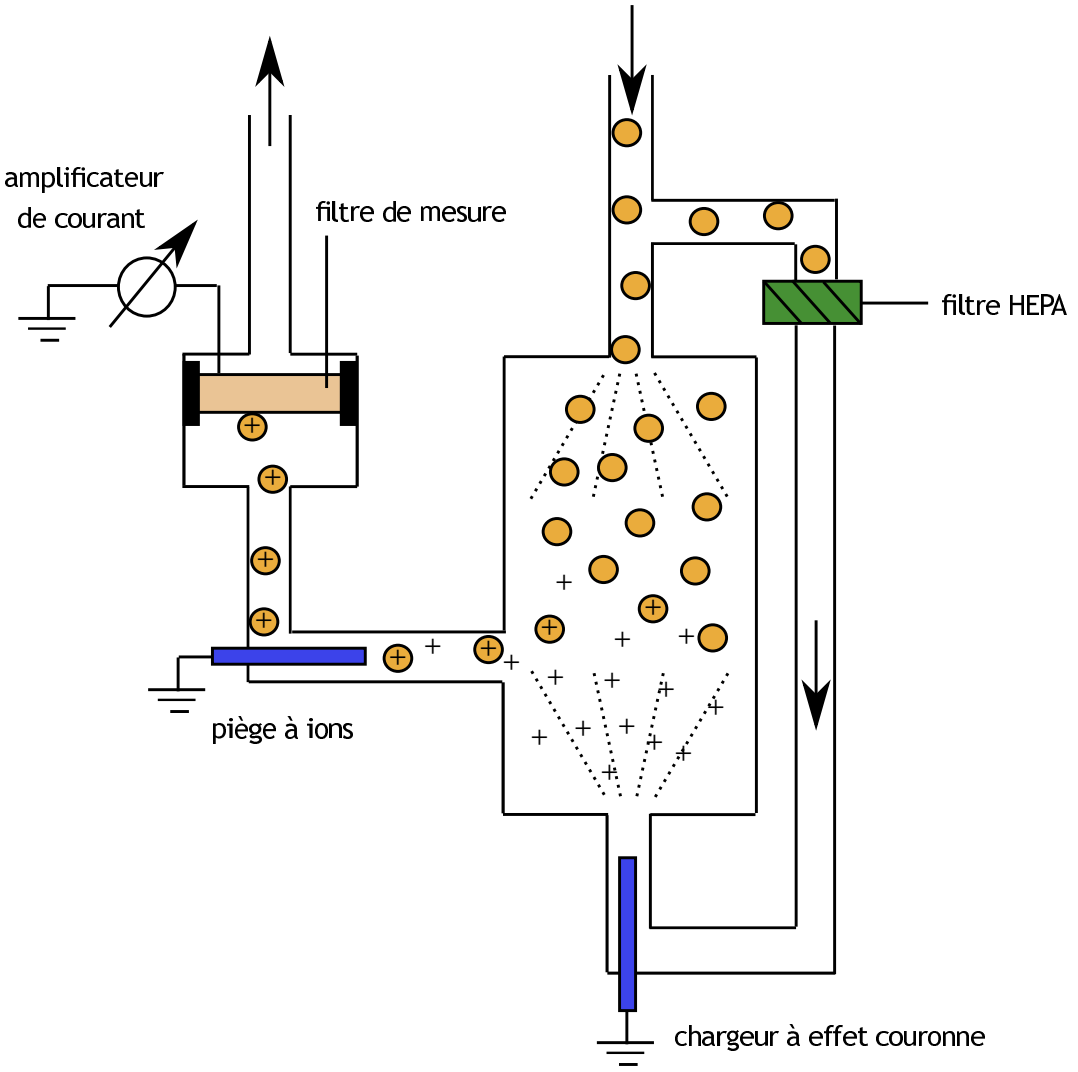


Figure 4.6 – Principe de fonctionnement du NSAM

Cet instrument récemment développé fonctionne sur le même principe que l'EAD (Electrical Aerosol Detector). Le flux d'aérosol pénétrant dans l'instrument, dont les particules supérieures à 1 μm sont arrêtées à l'aide d'un impacteur, est divisé en deux fractions, l'une (débit de 1 L·min^{-1}) étant dirigée vers un filtre très haute efficacité en vue de produire de l'air propre, qui est ensuite ionisé à l'aide d'une électrode à effet couronne (2,5 kV environ), basée sur les travaux de Medved *et al.* (2000). La seconde fraction (débit de 1,5 L·min^{-1}) est introduite dans la chambre de mélange à contre courant des ions positifs. De fait, les particules acquièrent une charge positive par fixation d'ions positifs à leur surface.

L'aérosol chargé est épuré des ions positifs produits en excès aux moyens d'un piège à ions, puis dirigées vers un filtre dont on mesure le courant à l'aide d'un électromètre.

L'intensité mesurée est ensuite convertie en termes de surface déposée (voir chapitre 3, paragraphe 3.1), et deux types de dépôts sont disponibles : trachéobronchique et alvéolaire. La sélection de la région d'intérêt correspond physiquement à une modification de la tension appliquée au niveau du piège à ions (100 V pour la région trachéobronchique et 200 V pour la région alvéolaire) établie dans les travaux de Fissan *et al.* (2007).

4.1.5.2 Détermination de la concentration en surface totale déposée

La surface totale déposée $S^i_{d,t}$ dans une région i (i = alvéolaire ou trachéobronchique) de l'appareil respiratoire est fournie par :

$$S^i_{d,t} = \int_t Q(t) C_{S_{d^i}}(t) \mathrm{d}t, \tag{4.9}$$

où Q est le débit de respiration et $C_{S,d}$ la concentration en surface déposée dans la région i des particules de diamètre d_p. La réponse $\Re(t)$ de l'instrument correspond à la concentration en surface déposée, c'est-à-dire à la somme, sur l'ensemble de la distribution, des surfaces déposées :

$$\Re_i(t) = \sum_{d_p} C_{S_{d^i}}(d_p, t) = \sum_{d_p} C_{S_g}(d_p, t)\eta_i(d_p). \tag{4.10}$$

La réponse $\Re$ est donc calculée selon le produit de la concentration en surface géométrique $C_{S,g}(d_p, t)$ et de la probabilité de dépôt $\eta_i(d_p)$ des particules dans la région i considérée.

La tension appliquée au niveau du piège à ions étant pilotable, elle permet de retenir également une fraction des particules chargées. Fissan *et al.* (2007) ont étudié l'évolution du courant mesuré en fonction de la tension du piège à ions pour des particules monodispersées de différentes tailles. Ils ont mis en évidence qu'il existe une valeur de tension optimale pour laquelle la réponse de l'instrument correspond à la fraction déposée des particules en région alvéolaire ou trachéobronchique.

De plus, Shin *et al.* (2007) ont testé différents aérosols afin de valider la constante de calibration de l'instrument. Ils ont observé une faible variation (13 %) de cette constante de calibration avec la nature chimique des particules, en faisant des expérimentations sur des particules d'argent et de chlorure de sodium. Enfin, les auteurs ont cherché à déterminer l'influence de la polydispersion sur la constante de calibration pour des particules d'argent. Celle-ci est 5 % supérieure pour les aérosols polydispersés que pour les aérosols monodispersés.

Des simulations numériques des trajectoires des particules en sortie de la chambre de mélange entre ions et particules ont été réalisées. Cette étude permet de décrire les effets électrophorétiques mis en jeu dans cette zone de l'instrument pour différentes tensions appliquées au niveau du piège à ions. Les résultats obtenus corroborent bien les expérimentations.

Récemment, une version portative de cet instrument a été commercialisée (AeroTrak 9000). Ce modèle est identique au NSAM, mais utilise deux tensions prédéfinies, correspondant à la surface déposée soit en région alvéolaire, soit en région trachéobronchique. De plus, la géométrie de la chambre de mélange a été modifiée pour optimiser la charge des particules.

A ce jour, seules quelques études ont été menées sur cet instrument. La mise en œuvre du NSAM (en mode alvéolaire uniquement) sur des aérosols environnementaux, réalisée par Ntziachristos *et al.* (2007), a mis en évidence une corrélation satisfaisante entre le diamètre médian en surface des aérosols obtenu à partir d'une mesure de distribution SMPS (voir plus loin la description de l'instrument) et le diamètre moyen en surface défini à l'origine par Kittelson *et al.* (2000) :

$$\bar{d}_S = \sqrt{\frac{C_S}{\pi C_N}}, \tag{4.11}$$

valable pour des sphères de concentration en surface géométrique C_S et dont la concentration en nombre est C_N. Cette relation a été modifiée par Ntziachristos *et al.* (2007) afin de prendre en considération la probabilité de dépôt η des particules dans l'arbre respiratoire. Nous proposons au chapitre 6 une définition différente du diamètre équivalent en surface calculé à partir de la mesure du NSAM.

Une autre étude a été conduite par Myojo *et al.* (2008) sur des nanotubes de carbone multiparois générés en laboratoire. Le NSAM a également été utilisé en configuration alvéolaire, et les mesures de concentrations en surface ont été comparées aux concentrations en nombre obtenues

par un CNC. Leurs travaux ont montré que le rapport $C_{S_d^{alv}}/C_N$ est constant pour des concentrations variant entre 5000 et 22000 p·cm^{-3}. Notons que ce rapport correspond à la surface moyenne d'une particule, comme nous le verrons au chapitre 6.

Enfin, Shin *et al.* (2007) ont établi la fonction de réponse du NSAM dans les deux configurations (alvéolaire et trachéobronchique) pour des particules de chlorure de sodium et d'argent. Ils ont montré une bonne corrélation avec les courbes théoriques entre 10 et 100 nm établies par le modèle de la CIPR (1994) pour des particules sphériques de masse volumique $\rho_p = 1000$ kg·m^{-3} (décrites au chapitre précédent). De plus, l'influence de la morphologie a été testée en comparant les concentrations en surface du NSAM à celle issue d'une mesure de granulométrie par un SMPS (Asbach *et al.*, 2007). Il semble que pour des particules sphériques, la réponse du NSAM est en concordance avec la théorie dès lors que les particules supérieures à 400 nm n'apportent pas une contribution significative à la surface totale. Soulignons qu'à ce jour, il n'existe, à notre connaissance, aucune donnée relative à la fonction de réponse du NSAM dans le cas de particules non sphériques.

4.1.6 Epiphaniomètre

4.1.6.1 Principe

L'épiphaniomètre a été développé à l'Institut Paul Scherrer (PSI, Suisse) dans les années 1980. Son principe est basé sur l'attachement d'atomes de plomb ^{211}Pb produits par décroissance radioactive d'une source de ^{227}Ac selon (Baltensperger *et al.*, 1988 ; Gäggeler *et al.*, 1989) :

$$^{227}\text{Ac} \rightarrow {}^{227}\text{Th} \rightarrow {}^{223}\text{Ra} \rightarrow {}^{219}\text{Rn} \rightarrow {}^{215}\text{Po} \rightarrow {}^{211}\text{Pb} \rightarrow {}^{211}\text{Bi} \rightarrow {}^{207}\text{Tl} \rightarrow {}^{207}\text{Pb}. \qquad (4.12)$$

Le tableau 4.3 présente le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de chacun des éléments et le type d'émission radioactive associée.

Tableau 4.3 – Temps de demi-vie et type d'émission des descendants de l'Actinium

Elément	$t_{1/2}$	Emission
^{227}Ac	21,8 ans	β
^{227}Th	18,7 jours	α
^{223}Ra	11,4 jours	α
^{219}Rn	3,96 s	α
^{215}Po	1,8 ms	α
^{211}Pb	36,1 min	β
^{211}Bi	1,17 min	α
^{207}Tl	4,77 min	β

La figure 4.7 décrit schématiquement le principe de l'épiphaniomètre.

Une source d'actinium ^{227}Ac placée au bas de la chambre permet une émanation constante de ^{219}Rn sous forme gazeuse. Ce dernier décroît rapidement en ^{211}Pb, qui se fixe alors à la surface des particules introduites. Le flux est ensuite dirigé, au moyen d'un tube, vers un détecteur α. Les atomes de ^{211}Pb restés libres diffusent sur les parois du tube, ce qui permet de mesurer uniquement les particules contenues dans l'aérosol.

La concentration en ^{211}Pb est déterminée via la décroissance α de son descendant, le ^{211}Bi. Cette radioactivité α est mesurée par prélèvement de l'aérosol sur une membrane Nuclépore.

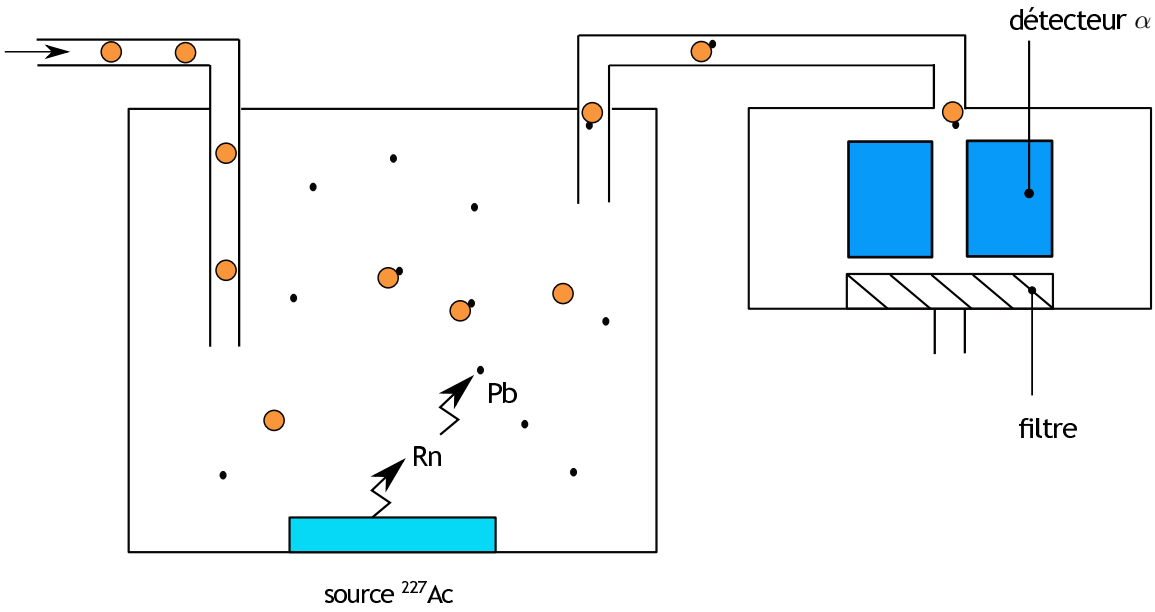


Figure 4.7 - Principe de fonctionnement d'un épiphaniomètre, d'après Burtscher (2002)

4.1.6.2 Détermination de la surface totale d'interaction atome - particule

En régime stationnaire, la vitesse de décroissance du ^{211}Bi est égale à la vitesse de dépôt du ^{211}Pb sur le filtre. Le nombre d'émissions α comptées pendant un temps Δt dépend de la quantité de plomb déposée sur le filtre durant cette période, mais également celle déposée avant. En notant Y_i le nombre d'émissions α mesurées pendant l'intervalle i, on peut écrire la vitesse de dépôt sur l'intervalle $i+1$, notée f_{i+1}, selon (Rogak *et al.*, 1991) :

$$f_{i+1} = \frac{Y_{i+1} - Y_i \exp(-\lambda \Delta t)}{1 - \exp(-\lambda \Delta t)}, \tag{4.13}$$

où λ est la constante de décroissance du ^{211}Pb donnée par :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}. \tag{4.14}$$

La concentration en ^{211}Pb peut être déterminée à partir de la connaissance de l'activité initiale $\kappa(t=0)$ de la source d'Actinium, liée au nombre d'atomes $N_1(t=0)$ de ^{227}Ac suivant :

$$N_1(t=0) = \frac{\kappa(t=0)}{\lambda_{^{227}\text{Ac}}}. \tag{4.15}$$

En supposant qu'à l'instant initial les concentrations des descendants sont nulles ($C_{N_i}(t=0) = 0$ pour $i > 1$), le nombre d'atomes du $i^{\text{ème}}$ descendant à l'instant t est obtenu en utilisant l'équation de Bateman (Bateman, 1910) :

$$N_i(t) = N_1(t=0) \prod_{j=1}^{i-1} \left[\lambda_j \sum_{k=1}^{i} \frac{\exp(-\lambda_k t)}{\prod_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{i} (\lambda_l - \lambda_k)} \right]. \tag{4.16}$$

La réponse de l'épiphaniomètre permet de calculer la surface totale d'interaction entre les particules de l'aérosol et les atomes de ^{211}Pb. Cette surface sera notée $S_{\alpha,t}$.

Gäggeler *et al.* (1989) ont montré que pour de faibles valeurs de diamètres aérodynamiques ($d_a < 100$ nm), le signal de l'épiphaniomètre est proportionnel à la surface géométrique S_g des particules de l'aérosol. Ce résultat est aussi valable pour des agglomérats. Dans ce cas, une corrélation est observée lorsqu'on considère leur diamètre de mobilité électrique d_m. Pour des particules plus grosses ($d_a > 3$ μm), le signal est proportionnel au diamètre des particules.

Plus récemment, Shi *et al.* (2001) ont réalisé des mesures à l'épiphaniomètre sur des aérosols urbains, et comparé les résultats de concentration en surface active avec ceux issus d'une mesure SMPS. Ils ont mis en évidence un facteur constant entre les deux indications ($S_\alpha = 3,9 S_{\text{SMPS}}$), permettant la mesure de la surface géométrique totale directement avec l'épiphaniomètre. De bonnes corrélations entre surfaces géométriques sont observées lorsque l'aérosol est composé majoritairement de particules inférieures à 700 nm. Dans le cas contraire, des divergences significatives apparaissent.

4.1.7 Mesure de surface spécifique (BET)

La méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) développée en 1938 est basée sur l'adsorption de molécules de gaz à la surface d'un solide. Cette méthode, rappelons le, constitue la référence pour les études de toxicologie et dans la caractérisation de la surface spécifique des poudres.

4.1.7.1 Principe

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. La désorption, qui correspond au mécanisme inverse, est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide.

L'énergie décroissant avec la distance entre une molécule et le solide, celle-ci va spontanément s'en rapprocher et se stabiliser à une distance correspondant à un minimum d'énergie, où elle se trouve à l'état physisorbé. A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions P comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante P_0 du gaz adsorbable est appelé isotherme d'adsorption : elle est caractéristique du couple adsorbant/adsorbât étudié.

Beaucoup de solides se présentant sous la forme de grains poreux du fait de la présence d'anfractuosités (fissures, trous), il existe une surface externe du grain (celle de son enveloppe macroscopique) et une surface interne (celle des pores). La porosité des particules est ainsi à l'origine de différents types d'isothermes, typiquement classées en cinq types fondamentaux, et les pores classés en trois catégories :

- les micropores, de largeur inférieure à 2 nm,
- les mésopores, de largeur comprise entre 2 et 50 nm,
- les macropores, de largeur supérieure à 50 nm.

Nous abordons dans les paragraphes suivants les aspects expérimentaux et théoriques relatifs à cette méthode.

4.1.7.2 Construction expérimentale de l'isotherme

Les isothermes expérimentales de physisorption traduisent la quantité de molécules adsorbées sur le solide en fonction de leur quantité disponible, exprimée en termes de pression. Ainsi, celles-ci peuvent être tracées jusqu'à la pression limite de vapeur saturante P_0 à laquelle apparaît la condensation. La technique volumétrique de tracé de l'isotherme, couramment employée, consiste en la mesure du volume de produit adsorbé. Le schéma d'un tel dispositif est présenté sur la figure 4.8. L'échantillon solide (en violet) est placé dans une enceinte de volume connu et de température constante ($T = 77,4$ K). Le gaz à adsorber (N_2) est admis par ajouts successifs et la pression P_2 est suivie au cours du temps.

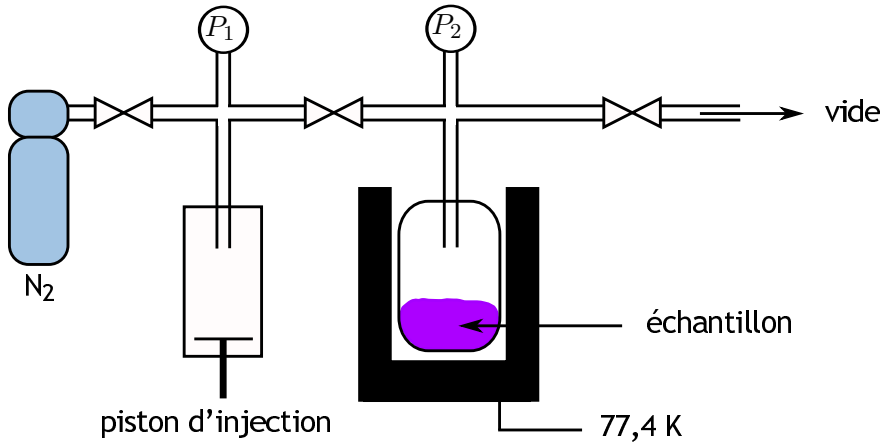


Figure 4.8 - Schéma de montage d'un analyseur BET volumétrique

Ainsi, l'isotherme est tracée point par point pour différentes pressions relatives de gaz à adsorber. Après équilibre de la pression P_2, la pression P_{eq} est lue et la quantité adsorbée q_{ads} est obtenue par différence entre la quantité totale admise dans l'enceinte et celle présente en phase gazeuse (résiduelle) suivant :

$$q_{ads} = \alpha \Delta P = \alpha (P_{eq} - P_{ini}), \tag{4.17}$$

avec α dépendant notamment du volume de l'enceinte, de la température, ainsi que de la masse de l'échantillon. Notons que l'emploi de cette technique conduit à exprimer couramment la quantité adsorbée par son volume gazeux équivalent sous conditions normales (en $cm^3 \cdot g^{-1}$).

Brunauer, Emmet, et Teller se sont attachés à décrire l'isotherme par différents processus apparaissant successivement, comme le présente schématiquement la figure 4.9. Cette figure représente une isotherme de type IV d'après la classification internationale (IUPAC, 1985 ; IUPAC, 1994).

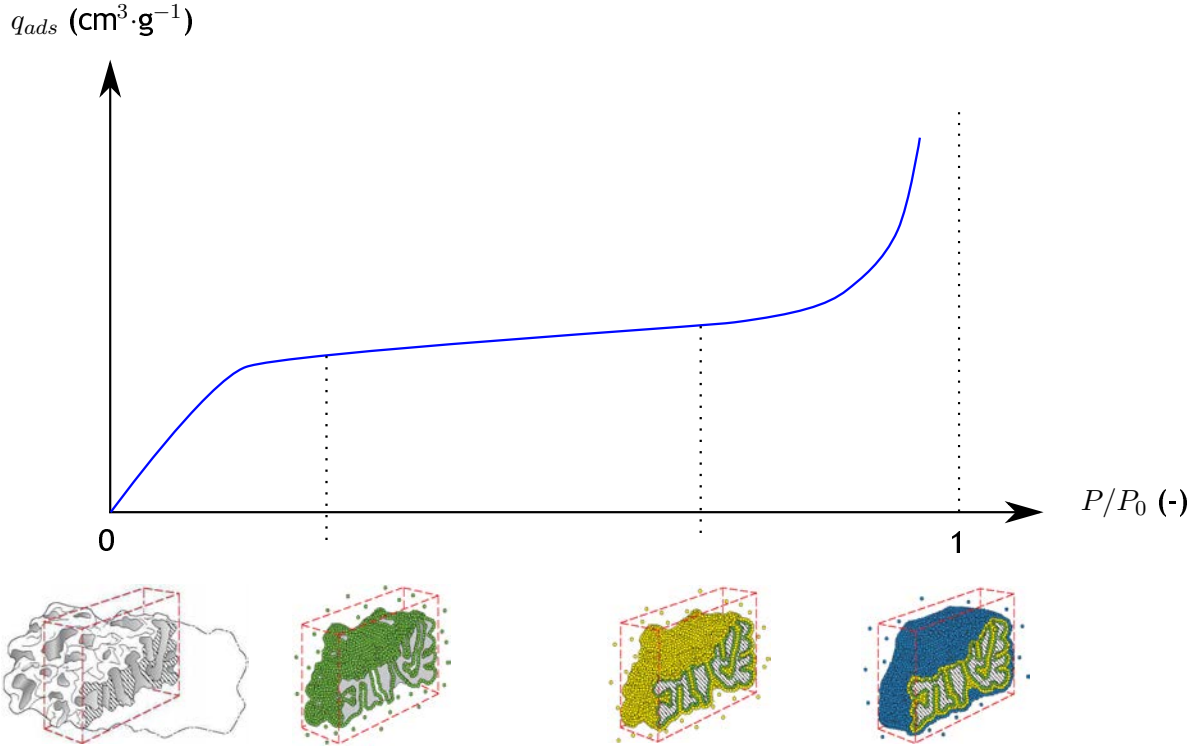


Figure 4.9 - Schéma d'une isotherme : mise en évidence des différentes étapes de l'adsorption - figure adaptée de Rouquerol *et al.* (2004)

Dans un premier temps, pour de faibles pressions d'azote, il se forme une couche monomoléculaire sur la surface du solide (en vert sur la figure 4.9). Les molécules adsorbées dans une couche sont supposées constituer des sites d'adsorption pour une nouvelle couche, ce qui permet de considérer l'existence d'un très grand nombre de couches adsorbées et conduit à une notion statistique de couche monomoléculaire.

L'addition de molécules de gaz conduit ensuite à la constitution de multicouches d'adsorption (en jaune sur la figure 4.9), stade précurseur de la dernière étape qui est la condensation (en bleu sur la figure 4.9).

A titre d'exemple, la figure 4.10 présente l'isotherme d'adsorption d'azote N_2 sur Fe_3O_4[4].

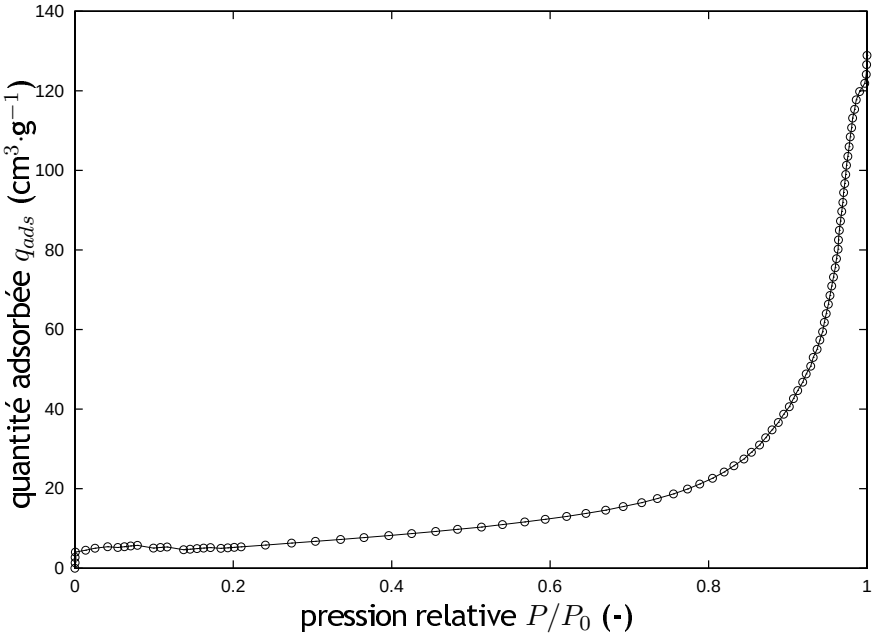


Figure 4.10 - Isotherme d'adsorption d'azote sur Fe_3O_4

4.1.7.3 Interprétation

En faisant l'hypothèse que l'adsorption sur la couche 1 et les suivantes est identique à la condensation, et réversiblement que la désorption est identique à l'évaporation, on obtient, lorsque le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini :

$$\frac{q_{ads}}{q_{ads}^{mono}} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)}, \qquad x = \frac{P}{P_0}, \tag{4.18}$$

où q_{ads}^{mono} est la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire et C une constante[5]. La valeur du paramètre C est à l'origine de la forme de l'isotherme : plus C est grand, plus le "coude" est marqué. Lorsque le paramètre C devient très grand, l'adsorption prend place à des pressions relatives très faibles, et la condensation devient négligeable (Scacchi *et al.*, 1996).

[4]il s'agit ici d'une poudre nanostructurée d'oxyde de fer de surface spécifique $a_M = 40,3$ m^2·g^{-1}

[5]La constante C est liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1, à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbât E_l, à la température T et à la constante des gaz parfaits $\mathcal{R}$ selon :

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{\mathcal{R}T}\right)$$

La relation précédente s'écrit plus couramment sous sa forme linéarisée (équation BET) :

$$\frac{x}{q_{ads}(1-x)} = \frac{1}{q_{ads}^{mono}C} + \frac{C-1}{q_{ads}^{mono}C}x. \tag{4.19}$$

Ainsi, la mesure de pression P au cours du temps permet le calcul de la quantité adsorbée q_{ads}. Notons que cette expression représente généralement de façon satisfaisante les isothermes pour des pressions relatives P/P_0 de l'ordre de 0,05 à 0,35.

La surface spécifique d'un échantillon se calcule à partir de la connaissance de deux paramètres : la quantité adsorbée d'une monocouche q_{ads}^{mono} par unité de masse et l'encombrement d'une molécule adsorbée à la surface du solide σ. Cette surface correspond à la surface totale accessible aux molécules d'azote, c'est-à-dire aussi bien l'enveloppe externe de la particule que les éventuels pores (ouverts) qu'elle contient. Elle est définie suivant :

$$a_M = q_{ads}^{mono}\mathcal{N}_A\sigma, \tag{4.20}$$

où $\mathcal{N}_A$ est le nombre d'Avogadro. L'aire σ occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide peut être déduite de la relation :

$$\sigma = \left(\frac{M}{\rho_l \mathcal{N}_A}\right)^{2/3} f, \tag{4.21}$$

où M est la masse molaire de l'adsorbat, ρ_l la masse volumique de l'adsorbat liquide, et f un facteur tenant compte de l'arrangement des molécules dans la couche monomoléculaire. Dans le cas d'adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77,4 K), l'union internationale de chimie pure et appliquée recommande la valeur (IUPAC, 1972) :

$$\sigma = 0,162 \text{ nm}^2. \tag{4.22}$$

4.1.7.4 Limitations de la méthode

D'une manière générale, la surface minimale mesurable sur un échantillon de poudre est d'une dizaine de mètres carrés pour atteindre une précision suffisante[6]. Si l'on note S_r la surface requise pour une analyse BET précise, C_M la concentration massique de l'aérosol à prélever, et Q le débit de prélèvement, la durée Δt d'échantillonnage est donnée par la relation :

$$\Delta t = \frac{S_r}{a_M C_M Q}, \tag{4.23}$$

en considérant une efficacité de collecte de 100 %. Ainsi, en prenant $S_r = 10$ m^2 et en fixant comme paramètres $C_M = 1$ mg $\cdot$ m^{-3} et $Q = 10$ L $\cdot$ min^{-1}, on obtient :

$$a_M \Delta t = 10^6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}.$$

Pour un aérosol nanostructuré de surface spécifique $a_M = 50$ m$^2\cdot$g^{-1}, la durée du prélèvement sera de l'ordre de 14 jours. Par conséquent, cette méthode qui nécessite une quantité massique relativement importante de matière ne semble pas adaptée aux aérosols nanostructurés. Sa mise en œuvre paraît donc délicate pour des mesures d'exposition (Witschger et Fabriès, 2005b).

Afin de pallier à cette problématique, nous nous sommes attachés à développer et tester une méthode de mesure de la surface spécifique par analyse d'images de MET. Cette technique, plus adaptée au cas des aérosols nanostructurées, a été validée dans le cas de cinq poudres nanostructurées commerciales de dimension fractale de l'ordre de 1,8. Sa description détaillée fait l'objet du paragraphe 4.2.

[6] cette limite peut descendre à 1 m^2 pour les modèles d'analyseurs les plus récents

4.1.8 Mesure de concentration en surface active (LQ1-DC)

4.1.8.1 Principe

Dans un appreil à fixation de charge électrique, des ions positifs créés par une électrode diffusent sur les particules de l'aérosol traversant l'instrument. Comme décrit précédemment, les ions restant sont stoppés par un piège à ions. Les particules chargées sont ensuite recueillies sur un filtre, dont on mesure le courant (Kasper *et al.*, 2000). Le courant traversant le filtre est proportionnel à l'attachement des ions sur les particules, et donc à la surface active des particules collectées, comme l'ont montré Kostandopoulos *et al.* (2004).

La figure 4.11 présente le principe de fonctionnement de cet appareil.

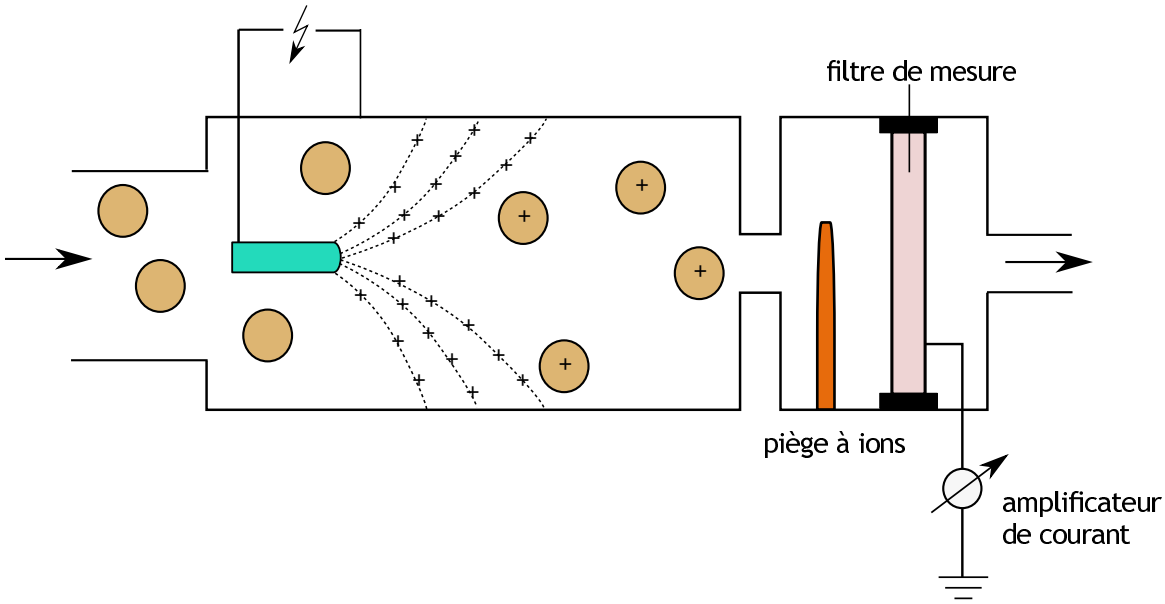


Figure 4.11 - Principe de fonctionnement du LQ1-DC, d'après Baron et Willeke (2001)

Soulignons que cet appareil n'est pas équipé de pré-sélecteur en entrée, contrairement aux dispositifs NSAM et AeroTrak 9000. De fait, toutes les particules aspirées sont mesurées.

La notion de surface active, présentée au chapitre précédent, permet de quantifier l'attachement de particules neutres (atomes de plomb) à la surface des particules. Siegmann et Siegmann (2000) ont adapté cette notion au cas de l'attachement d'espèces chargées (en l'occurence, des ions) sur les particules. De plus, les travaux de Adachi *et al.* (1985) ont démontré que l'attachement des ions à la surface des particules dépend de la taille des particules et que leur nature chimique ne semble pas jouer un rôle important dès lors que les particules sont supérieures à 10 nm (Siegmann *et al.*, 1999 ; Bukowiecki *et al.*, 2002).

4.1.8.2 Détermination de la concentration en surface active totale

Le courant I mesuré au niveau du filtre étant proportionnel à la concentration en surface active $C_{S,a}$ des particules nanostructurées, on peut écrire (Kasper *et al.*, 2001) :

$$I_{\mathrm{DC}} \propto C_{S_{a,t}}. \tag{4.24}$$

La surface active totale $S_{a,t}$ est donc :

$$S_{a,t} = \int_t Q(t) C_{S_a}(t) \mathrm{d}t, \tag{4.25}$$

où C_{S_a} correspond à la somme, sur l'ensemble des particules, de leurs surfaces actives.

La réponse $\Re(t)$ de l'instrument est donc, dans le cas de particules sphériques de diamètre d_p :

$$\Re(t) = \sum_{d_p} C_{S_a}(d_p, t) = \sum_{d_p} C_{S_g}(d_p, t)\eta_a(d_p), \tag{4.26}$$

où η_a est la fraction active de la surface géométrique (voir chapitre 3, paragraphe 3.2).

Couplé à une mesure de concentration en nombre (CNC), le LQ1-DC permet la détermination d'un diamètre équivalent en surface active[7]. Bukowiecki *et al.* (2002) ont ainsi comparé ce diamètre équivalent à celui déterminé à partir de la mesure de la distribution granulométrique obtenue par un SMPS en supposant les particules sphériques. Les aérosols étudiés ont été générés en laboratoire, et simulent des aérosols issus d'échappements de camions diesels. Ils ont ainsi mis en évidence que les deux diamètres sont équivalents lorsque les particules sont fines (< 50 nm), mais divergent pour des particules plus grosses. Ce constat semble simplement lié au fait que la surface active s'écarte de la surface géométrique lorsque la taille des particules augmente, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

Matter *et al.* (1999) ont mis en œuvre le LQ1-DC sur le terrain sur des particules submicroniques de diesel. Leur travail, qui consistait notamment à étudier l'applicabilité d'un groupe d'instruments pour le suivi des particules submicroniques, a permis de mettre en exergue la bonne résolution temporelle de l'instrument ainsi que sa sensibilité satisfaisante, ce qui rend possibles les mesures de terrain.

Jung et Kittelson (2005) ont étudié la réponse d'instruments basés sur une mesure de courant destinés à la mesure de la surface d'un aérosol nanostructuré dans le régime de transition. L'intensité du courant, qui résulte de la charge totale portée par les particules, est corrélée à la surface dite active des particules. L'emploi d'un DMA permet la sélection des particules selon leur diamètre de mobilité électrique d_m ; et une loi de type $S \propto d_m^{\alpha}$ peut ainsi être obtenue. Deux types d'aérosols ont servi à l'étude : des particules de NaCl produites par nébulisation, ainsi que des agglomérats de suie diesel produites à l'aide d'un moteur. Notons que les particules sortant du DMA traversent un neutraliseur et un précipitateur électrostatique afin de réaliser les mesures sur des particules neutres.

Les particules de NaCl ont été étudiées dans le domaine de 30 à 150 nm, et la théorie prévoit, dans cette plage de dimension, une dépendance de la surface de active par rapport au diamètre selon :

$$S_a \propto d_p^{1,39}. \tag{4.27}$$

En notant $\Re$ la réponse de l'instrument, les auteurs obtiennent expérimentalement :

$$\Re \propto d_m^{1,36}. \tag{4.28}$$

Les résultats expérimentaux obtenus par Jung et Kittelson (2005) mettent en évidence que la réponse du LQ1-DC correspond à la surface active des particules.

Des agglomérats de suie ont également été étudiés. La charge mesurée sur les suies est supérieure à celle des particules de sel (de 15 à 17 %). Les agglomérats sont donc plus chargés que les sphères de même mobilité électrique. Ces résultats sont en accord avec ceux de Laframboise et Chang (1977) et Rogak et Flagan (1992), qui ont obtenu une charge supérieure de 10 % pour des agglomérats de différentes substances (PSL, $(NH_4)_2SO_4$ et TiO_2) dans une gamme de taille de 100 à 800 nm. Par ailleurs, Oh *et al.* (2004) ont montré que les agrégats de faible dimension fractale (de l'ordre de 1,7) portent une charge 30 % supérieure à celle des particules sphériques du même matériau.

Les résultats de Jung et Kittelson (2005) indiquent que la diffusion des ions sur les agglomérats de suies est supérieure à celle mesurée sur des particules sphériques de même mobilité électrique. Ceci est en désaccord avec les valeurs obtenues par Rogak *et al.* (1991), qui ont montré que les particules sphériques et les agglomérats de même mobilité ont le même taux de fixation de

[7] ce paramètre sera détaillé au chapitre 6

^{211}Pb. Le taux de diffusion d'espèces neutres[8] sur des agglomérats est donc le même que sur des particules sphériques de même mobilité. Ces résultats différents peuvent être dus au mécanisme de charge des particules. En effet, dans les instruments à diffusion de charge, la fixation des ions positifs s'effectue dans un milieu polarisé par une ionisation à effet couronne. En revanche, dans l'épiphaniomètre, la fixation des atomes de ^{211}Pb a lieu dans un milieu ionisé bipolaire du fait des désintégrations α et β des différents radionucléides.

Néanmoins, dans cette étude les particules de suie ne sont pas caractérisées du point de vue de leur morphologie et les analyses des expériences restent qualitatives.

Enfin, Ku et Maynard (2005) ont travaillé sur des particules d'argent monodispersées et comparé les surfaces obtenues par différentes techniques : microscopie électronique à transmission (MET), diffusion de charge (DC) et mesure SMPS. Pour cela, des particules d'argent sont générées à l'aide d'un four contenant un fil d'argent. Les particules produites par sublimation et condensation sont ensuite introduites dans une chambre de coagulation, puis pénètrent dans un second four où elles sont chauffées afin de modifier leur morphologie. Un DMA est placé en sortie de ce four pour sélectionner les particules d'une mobilité donnée.

Les surfaces obtenues par MET, SMPS (avec l'hypothèse de particules sphériques) et DC en fonction de la surface calculée à partir des caractéristiques du DMA sont similaires dans une gamme de 20 à 100 nm. Une comparaison entre les distributions obtenues grâce aux clichés de microscopie, donnant accès au diamètre d'aire projetée d_{AP} de la particule, et du SMPS permet de mettre en évidence que les diamètres de mobilité et d'aire projetée d'agglomérats sont identiques pour des particules inférieures à 80 nm. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Rogak *et al.* (1993).

Deux instruments à diffusion de charge ont été comparés, et fournissent des résultats similaires. Pour des particules inférieures à 100 nm, la réponse $\Re$ des deux DC est :

$$\Re_{\text{DC}} \propto d_m^2, \tag{4.29}$$

tandis que sur la gamme 80 nm - 200 nm, la régression fournit :

$$\Re_{\text{DC}} \propto d_m^{1,50}. \tag{4.30}$$

Au delà de 80 nm, les deux appareils ainsi que le SMPS sous-estiment la surface. A cette dimension de 80 à 90 nm correspond la zone où les interactions particules - ions passent de la dynamique moléculaire au régime continu. La théorie prévoit une réduction de l'exposant de 2 à 1 lorsque les particules passent du régime moléculaire au régime continu. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Pui *et al.* (1988) qui ont obtenu une puissance comprise entre 1,64 et 1,71 pour des particules de 7 à 50 nm. De même, les expériences menées par Weber *et al.* (1996) sur des agglomérats d'argent de 70 à 200 nm ont mis en évidence un exposant 1,47.

Enfin, la morphologie des particules a été modifiée à l'aide du second four, en variant la température de 20°C à 700°C. La surface calculée à partir des clichés de MET tend à être identique quelle que soit la température, et donc indépendante de la forme des particules (sphériques ou agglomérats).

4.1.9 Analyseur de mobilité (SMPS)

Le SMPS (Wang et Flagan, 1990) étant un instrument de mesure de distribution granulométrique, il est composé de deux parties distinctes, que sont :

- un DMA (Differential Mobility Analyzer) permettant la sélection, au moyen d'un champ électrique, de particules d'une mobilité électrique Z donnée,
- un CNC permettant le comptage des particules issues du DMA.

[8] l'hypothèse que les atomes de ^{211}Pb sont neutres est faite ici

4.1.9.1 Sélection des particules

La sélection des particules est effectuée à l'aide d'un DMA. Celui-ci est constitué de deux électrodes concentriques entre lesquelles est appliquée une tension. Les particules préalablement portées à un état de charge électrique maîtrisé[9] sont déviées suivant leur mobilité électrique. En bas de la colonne, une fente très étroite permet de recueillir les particules ayant suivi une trajectoire précise, et donc d'une mobilité électrique donnée. Un schéma du DMA est donné en figure 4.12.

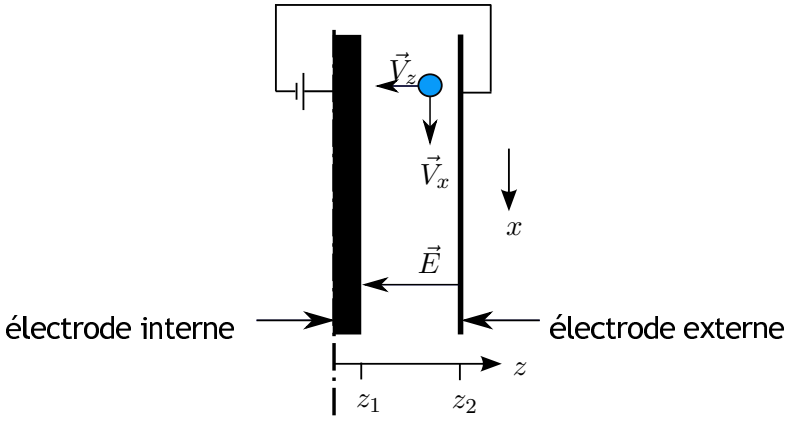


Figure 4.12 - Vue en coupe d'un DMA

La mobilité électrique Z des particules sélectionnées est liée au débit volumique opératoire, à la tension U imposée, ainsi qu'aux paramètres géométriques du DMA selon (Fuchs, 1964) :

$$Z = \frac{Q \ln\left(\frac{z_2}{z_1}\right)}{2\pi U L} \tag{4.31}$$

Par ailleurs, la trajectoire d'une particule sphérique de diamètre d_p peut être déterminée à partir de la seconde loi de Newton. En effet, la particule pénétrant dans la colonne est soumise à deux forces normales entre elles (son poids $\vec{P}$ et une force électrostatique dirigée vers l'intérieur de la colonne). Ainsi, seules les particules de mobilité Z seront extraites en sortie de DMA pour être ensuite comptées dans le CNC.

4.1.9.2 Détermination de la distribution en nombre

En sortie du DMA, l'aérosol est constitué de particules d'une mobilité électrique Z donnée. Ceci correspond à une majorité de particules d'une même taille, ainsi qu'à des particules de tailles supérieures ayant aquis un nombre de charge supérieur (dont la fraction est connue à partir de l'équilibre de Boltzmann)[10]. Cet aérosol entre ensuite dans un CNC, qui permet la détermination de la concentration en nombre des particules $C_N(d_m)$.

La détermination de la distribution granulométrique est ainsi possible en balayant une large gamme de tensions appliquées au DMA, et donc une large gamme de diamètres de mobilité équivalents, de quelques nanomètres à un micromètre environ.

Chacun des canaux est alors compté successivement, et la distribution est construite au fur et à mesure. Notons que la durée d'une mesure complète de la distribution granulométrique est de l'ordre de 5 minutes pour 44 canaux.

[9] l'équilibre de Boltzmann est atteint à l'aide d'une source radioactive de ^{241}Am

[10] ce phénomène, appelé communément "charge multiple", sera abordé plus en détail au chapitre 6

Différents couples DMA - CNC sont disponibles sur le marché, chacun d'entre-eux correspondant à une gamme de mesure. Dans ce travail, il s'agit d'une colonne Vienna type et d'un CNC Grimm 5.403, qui permettent la mesure de la distribution en nombre des particules entre 11 nm et 1083 nm. L'utilisation de la petite colonne donne accès à des tailles inférieures, de 5,5 nm à 350 nm. Notons que ce modèle a fait l'objet d'une étude (Heim *et al.*, 2004) visant notamment à déterminer expérimentalement la fonction de transfert du dispositif sur des aérosols de sel (NaCl).

4.1.10 Impacteur en cascade basse pression (ELPI)

4.1.10.1 Principe

L'impacteur électrique basse pression (ELPI) est un instrument donnant accès à la distribution granulométrique sur une large gamme, s'étalant de 30 nm à 10 μm en configuration normale, et jusqu'à 7 nm en configuration "electrical filter stage".

Il couple deux étapes : après avoir été chargées, les particules sont sélectionnées selon leur diamètre aérodynamique sur différents plateaux d'impaction, puis elles sont comptées globalement par la mesure du courant induit avec des électromètres (Keskinen *et al.*, 1992).

La figure 4.13 est un schéma de principe de l'appareil.

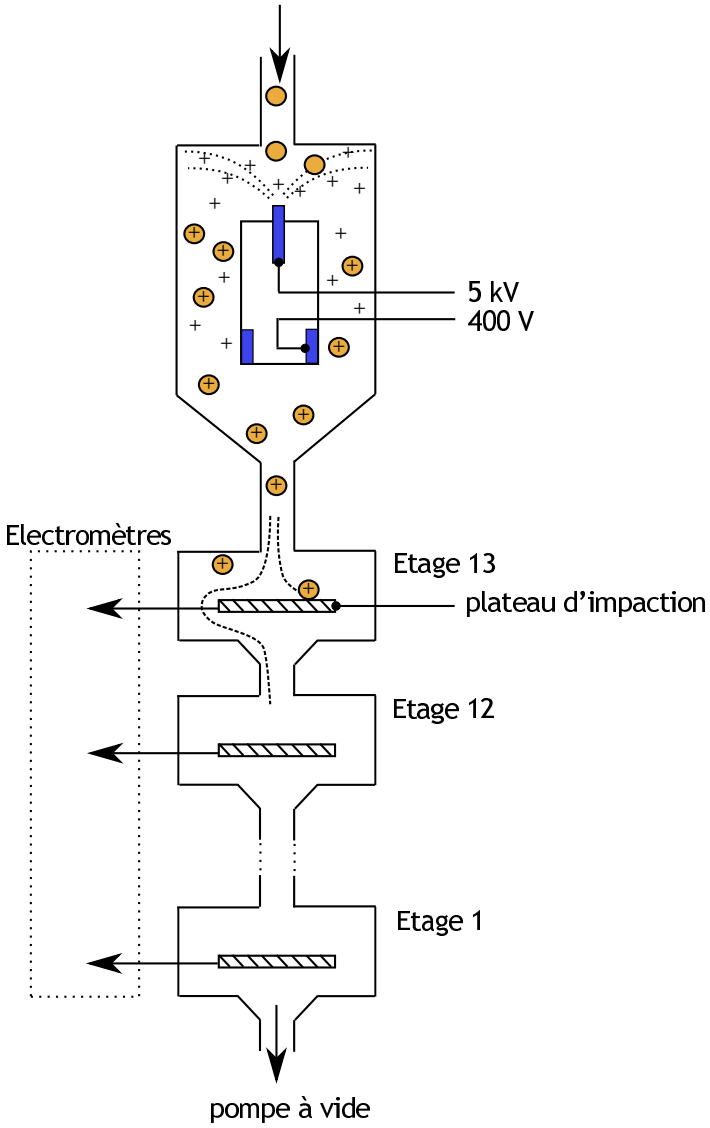


Figure 4.13 - Principe de l'ELPI

4.1.10.2 Détermination de la distribution en nombre

L'obtention de la concentration en nombre de particules sur chacun des étages est le résultat de différentes étapes de calcul qui sont présentées ci-dessous. Tout d'abord, la mesure brute correspond à une intensité (un courant) pour chaque classe de diamètre aérodynamique, soit $I(d_a)$.

L'aérosol entrant dans l'ELPI subit d'abord un processus de charge. Celui-ci est réalisé aux moyens d'un chargeur à effet couronne (+ 5 kV), succédé d'un piège à ions destiné à retirer du flux les ions positifs en excès.

L'efficacité de charge E_{ch} est fournie par le constructeur, et est définie en fonction du diamètre de mobilité électrique d_m des particules selon (Moisio, 1999) :

$$E_{ch}(d_m) = \frac{Q}{10} \begin{cases} 4,48 d_m^{1,9087} & \text{si } d_m < 0,095, \\ 1,293 d_m^{1,3805} & \text{si } 0,095 < d_m < 1,196, \\ 1,3529 d_m^{1,1308} & \text{si } d_m > 1,196. \end{cases} \tag{4.32}$$

Cette loi de charge a été déterminée expérimentalement avec des particules de chlorure de sodium (NaCl) ainsi que des sphères de latex. Signalons que pour le cas de particules non sphériques de type agglomérats, on ne connaît pas actuellement la validité de cette expression. Néanmoins, soulignons que des travaux sont en cours sur ce sujet (Ouf *et al.*, 2008). Dans cette dernière relation (4.32) apparaît le débit Q d'aspiration de l'ELPI. Ce dernier est étalonné par le fabricant pour chaque appareil.

La figure 4.14 présente l'évolution de l'efficacité de charge E_{ch} en fonction du diamètre de mobilité d_m.

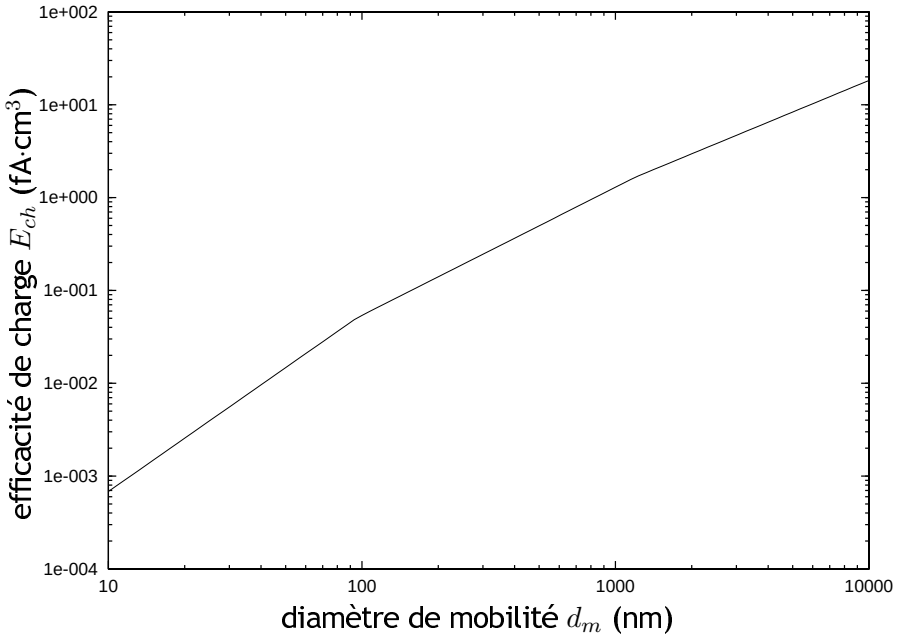


Figure 4.14 - Evolution de l'efficacité de charge E_{ch} en fonction du diamètre de mobilité d_m des particules

La collecte des particules constituant l'aérosol s'effectue par impaction sur les différents étages de l'ELPI. S'agissant d'un processus inertiel, toutes les données relatives à la collecte et au dépôt sont exprimées en termes de diamètre aérodynamique.

Le courant électrique I mesuré sur un étage d'impaction i est lié à l'efficacité de charge $E_{ch}(d_m)$ ainsi qu'à la concentration numérique de particules C_N selon :

$$I = E_{ch}(d_m) C_N(d_m). \tag{4.33}$$

Il est clair que l'analyse de la réponse de l'instrument nécessite la connaissance d'une relation entre d_a et d_m. Cependant, le logiciel de l'ELPI utilise le diamètre de Stokes d_S, qui est assimilé au diamètre de mobilité électrique d_m. La détermination de ce diamètre nécessite un calcul itératif en résolvant :

$$d_a^2 Cu(d_a) = \frac{\rho_p}{\rho_0} d_S^2 Cu(d_S). \tag{4.34}$$

Connaissant $d_S(d_a, \rho_p)$, il est ainsi possible, par mesure de $I(d_a)$, de calculer la concentration en nombre des particules de diamètre d_a.

Toutefois, comme le montre la relation (4.34), la réponse de cet instrument nécessite la connaissance de la masse volumique ρ_p des particules de l'aérosol. Pour quantifier le biais lié à la masse volumique des particules sur la concentration en nombre totale, on définit le rapport r :

$$r = \frac{\text{concentration en nombre pour des particules de masse volumique } \rho_p}{\text{concentration en nombre pour des particules de masse volumique } \rho_0} = \frac{C_N(\rho_p)}{C_N(\rho_0)}. \tag{4.35}$$

La figure 4.15 présente l'évolution de ce rapport en fonction de la densité ρ_p/ρ_0 pour des particules monodispersées de différents diamètres.

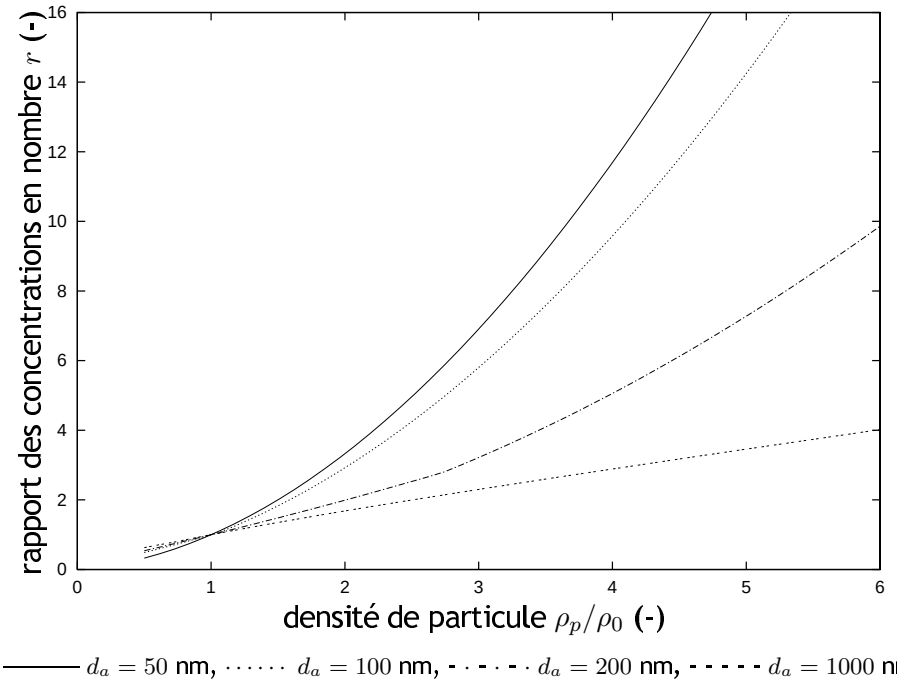


Figure 4.15 - Evolution du rapport des concentrations en nombre r avec la densité des particules pour des aérosols monodispersés de différents diamètres

La figure 4.15 met en évidence une forte influence de la masse volumique des particules sur la réponse de l'instrument en termes de concentration en nombre. Une étude approfondie concernant l'influence de ρ_p sur la réponse en concentration de l'ELPI est actuellement en cours (Basso et Gensdarmes, 2005).

Enfin, le logiciel de l'ELPI propose également les résultats en termes de distributions en surface, en volume, et en masse. Pour cela, les relations suivantes sont utilisées :

$$C_S(d_S) = C_N(d_S)\frac{\pi}{4}d_S^2 \quad ; \quad C_V(d_S) = C_N(d_S)\frac{\pi}{6}d_S^3 \quad ; \quad C_M(d_S) = C_N(d_S)\frac{\pi}{6}d_S^3\rho_p. \tag{4.36}$$

Par ailleurs, une comparaison des distributions granulométriques obtenues avec l'ELPI et le SMPS a permis de montrer une bonne corrélation entre les deux techniques (Marjamäki *et al.*, 2000 ; Maricq *et al.*, 2000).

Notons que pour comparer les deux distributions, il est nécessaire de passer par l'inversion des données de l'ELPI car seuls 12 canaux de mesure sont possibles. Des méthodes mathématiques d'inversion (Marjamäki *et al.*, 2005 ; Lemmetty *et al.*, 2005) ont été développées dans ce but.

Ce n'est que plus récemment que l'ELPI a été identifé comme instrument de mesure directe de la surface des particules nanostructurées (BSI British Standard, 2007), dû au fait que la mesure brute de cet appareil est un courant. En effet, on remarque que la fonction de charge (4.32) des particules les plus fines ($d_m < 0,1$ μm) est proche d'une réponse correspondant à la surface active. Ce point devra, à notre sens, faire l'objet d'une validation expérimentale en mesurant la fonction de réponse de l'ELPI.

4.2 Mesure de la surface spécifique par analyse d'images de MET

Dans le cadre d'une étude expérimentale et théorique (Bau, 2008), une approche basée sur des analyses d'images obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) à la technique de référence BET ont été comparées sur plusieurs poudres nanostructurées. Pour ce faire, les poudres ont été analysées par la technique BET et mises en suspension dans l'air puis collectées sur un support adapté à l'observation en MET. Soulignons que la majorité des analyses de MET a été réalisée par le Laboratoire d'Analyse Inorganique et de Caractérisation des Aérosols (LAICA) de l'INRS ; le LSGC et l'IRSN ont apporté un soutien important permettant de quantifier les contributions aux incertitudes liées à l'opérateur et au nombre de particules primaires considérées.

La génération d'aérosols a été réalisée à l'aide d'un système Vortex dans lequel sont placées les poudres nanostructurées. Ce montage est inspiré des travaux de Baron *et al.* (2002) et Maynard *et al.* (2004) portant sur les nanotubes de carbone.

Bau *et al.* (2007) ont montré que la surface spécifique a_M d'une particule nanostructurée peut être écrite suivant :

$$a_M = \frac{S_p}{m_p} = \frac{6}{\rho_{pp}} \frac{\sum_{d_{pp}} N(d_{pp}) d_{pp}^2}{\sum_{d_{pp}} N(d_{pp}) d_{pp}^3}. \tag{4.37}$$

Cette équation relativement simple ne fait intervenir que la distribution en nombre des particules primaires, ainsi que leur densité. Cette formulation doit être adaptée au cas des agrégats (définis au chapitre 1), pour lesquels les particules primaires présentent une fusion partielle. En effet, dans le cas d'un agglomérat, chaque particule primaire est bien dissociable et sphérique. En revanche, il n'en est pas de même dans le cas d'un agrégat, pour lequel on constate que les particules primaires ne sont pas sphériques, mais correspondent à l'intersection de deux (voire plusieurs) sphères entre-elles. La figure 4.16 met en évidence cette intersection dans le cas de particules primaires de tailles différentes.

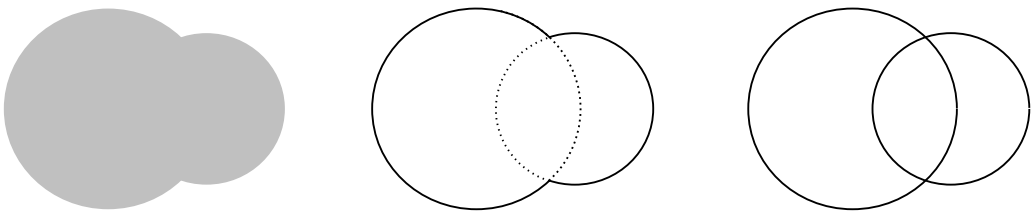


Figure 4.16 – Modélisation du recouvrement des particules primaires

Le coefficient de recouvrement projeté est alors défini. Celui-ci doit être un paramètre dépendant du couple de particules primaires observées et rendre compte de la surface commune de ces deux sphères dans un plan d'observation (intersection des deux disques). Brasil *et al.* (1999)

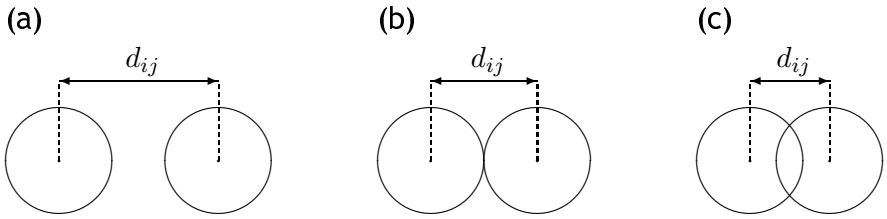
proposent une définition du coefficient de recouvrement projeté, noté $C_{ov,P}$ selon :

$$C_{ov,P} = \frac{\overline{d_{pp}} - d_{ij}}{\overline{d_{pp}}}, \tag{4.38}$$

où d_{ij} correspond à la distance entre les centres des particules primaires i et j et $\overline{d_{pp}}$ est le diamètre de particule primaire moyen du couple considéré, soit :

$$\overline{d_{pp}} = \frac{d_{pp,i} + d_{pp,j}}{2}. \tag{4.39}$$

La figure 4.17 présente différents cas de figure.



Cas	Distance d_{ij}	$C_{ov,P}$	Signification
(a)	$d_{ij} > \overline{d_{pp}}$	$C_{ov,P} < 0$	Pas de recouvrement
(b)	$d_{ij} = \overline{d_{pp}}$	$C_{ov,P} = 0$	Contact ponctuel
(c)	$d_{ij} < \overline{d_{pp}}$	$C_{ov,P} > 0$	Recouvrement partiel

Figure 4.17 - Définition du coefficient de recouvrement projeté $C_{ov,P}$

Les résultats obtenus par Brasil *et al.* sur des agglomérats simulés numériquement indiquent que la transposition du coefficient de recouvrement projeté moyen au coefficient de recouvrement réel moyen en trois dimensions, noté C_{ov}, suit une loi linéaire empirique du type :

$$C_{ov} = \zeta_1 \overline{C_{ov,P}} - \zeta_2. \tag{4.40}$$

Les coefficients ζ_1 et ζ_2 ont été ajustés sur plus de 300 couples de particules primaires simulées. Ici, les valeurs de Brasil *et al.* seront donc utilisées :

$$\zeta_1 = 1,1 \ \pm 0,1 \qquad ; \qquad \zeta_2 = 0,2 \ \pm 0,02. \tag{4.41}$$

Ainsi, puisque $0 \leq \overline{C_{ov,P}} \leq 1$, on a :

$$-0,2 \leq C_{ov} \leq 0,9. \tag{4.42}$$

La prise en considération du recouvrement des particules primaires introduit un terme supplémentaire dans l'expression de la surface géométrique de l'agglomérat. Ainsi, pour $N_{pp} \geq 10$, elle s'écrit (Brasil *et al.*, 1999 ; Gwaze *et al.*, 2006) :

$$S_p = \left[\pi \sum_{d_{pp}} N(d_{pp}) d_{pp}^2\right] \left[1 - \phi C_{ov} \left(1 - \frac{1}{N_{pp}}\right)\right], \tag{4.43}$$

avec ϕ une constante et N_{pp} le nombre de particules primaires de l'agglomérat considéré. Brasil *et al.* proposent une valeur optimale (empirique) du coefficient ϕ :

$$\phi = 1,3. \tag{4.44}$$

Le nombre de particules primaires N_{pp} de l'agglomérat est déterminé par analyse d'images après binarisation (voir annexe C). Dans ce cas, la surface spécifique est alors obtenue à partir de l'expression :

$$a_M = \frac{S_p}{m_p} = \frac{6}{\rho_{pp}} \left[1 - \phi C_{ov} \left(1 - \frac{1}{N_{pp}} \right) \right] \frac{\sum\limits_{d_{pp}} N(d_{pp}) d_{pp}^2}{\sum\limits_{d_{pp}} N(d_{pp}) d_{pp}^3}. \tag{4.45}$$

Notons que la surface spécifique obtenue à partir de cette relation est nécessairement inférieure à celle de l'équation (4.37), la différence étant liée à la surface commune entre les particules primaires contiguës partiellement fusionnées (recouvrement).

Sur chaque cliché, on détermine alors la dimension des particules primaires, ainsi que des recouvrements entre différents couples de particules et on en calcule la moyenne (notée $\overline{C_{ov,P}}$) pour l'ensemble des images observées pour un type d'aérosol donné.

Le tableau 4.4 regroupe les résultats obtenus en termes de diamètres moyens de particules primaires ($\overline{d_{pp}}$), dimensions fractales (D_f) et coefficients de recouvrement projetés moyens ($\overline{C_{ov,P}}$) obtenus à partir de l'analyse des clichés de MET. Ces grandeurs sont données ici avec un écart-type. Les surfaces spécifiques a_M sont présentées sans leur incertitude.

Tableau 4.4 - Résultats expérimentaux de mesure de surface spécifique par les deux approches BET et MET. Les surfaces spécifiques estimées par la méthode "MET" sont obtenues à partir des relations (4.45) pour les trois substances présentant un recouvrement et (4.37) pour les deux substances sans recouvrement

Paramètre	SiO_2	ZrO_2	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Al_2O_3
$\overline{d_{pp}}$ (nm)	7 ± 3	19 ± 7	22 ± 5	22 ± 16	47 ± 21
D_f (-)	$1,74 \pm 0,05$	$1,74 \pm 0,06$	$1,71 \pm 0,07$	$1,73 \pm 0,05$	$1,80 \pm 0,04$
$\overline{C_{ov,P}}$ (-)	$0,24$	$0,16$	$0,21$	N.A.	N.A.
ρ_{pp} ($g \cdot cm^{-3}$)	$2,40$	$5,60$	$5,20$	$5,24$	$4,00$
a_M^{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$198,3$	$39,1$	$40,3$	$39,2$	$36,9$
a_M^{MET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$248,4$	$45,5$	$27,9$	$27,5$	$23,0$
Δ (%)	25	16	-31	-30	-38

On remarque sur le tableau 4.4 une plage de surfaces spécifiques entre environ 25 et 250 $m^2 \cdot g^{-1}$. Par ailleurs, soulignons que la dimension fractale des agglomérats étudiés reste quasiment constante, tandis que la taille moyenne des particules primaires varie entre 7 et environ 50 nm.

La figure 4.18 présente la comparaison des surfaces spécifiques obtenues par les deux méthodes.

Les résultats obtenus sur cinq poudres nanostructurées sont en bon accord. Afin de qualifier cette méthode, un test statistique a été réalisé : il s'est agit de tester l'hypothèse que les moyennes de deux distributions sont égales dans le cas où les écart-types sont connus. La fonction discriminante est alors égale à :

$$u = \frac{a_M^{BET} - a_M^{MET}}{\sqrt{\sigma^2\left(a_M^{BET}\right) + \sigma^2\left(a_M^{MET}\right)}}, \tag{4.46}$$

où $\sigma^2(a_M)$ correspond à la variance de chaque analyse. La région d'acceptation de l'hypothèse que les deux analyses fournissent statistiquement le même résultat correspond à l'intervalle :

$$-K_{\alpha/2} \leq u \leq K_{\alpha/2}, \tag{4.47}$$

avec $K_{\alpha/2} = 1,96$ au niveau de signification $\alpha = 0,05$.

Les valeurs obtenues pour les différentes poudres testées permettant d'affirmer que les deux méthodes (BET et MET) sont statistiquement équivalentes au seuil de signification $\alpha = 0,05$.

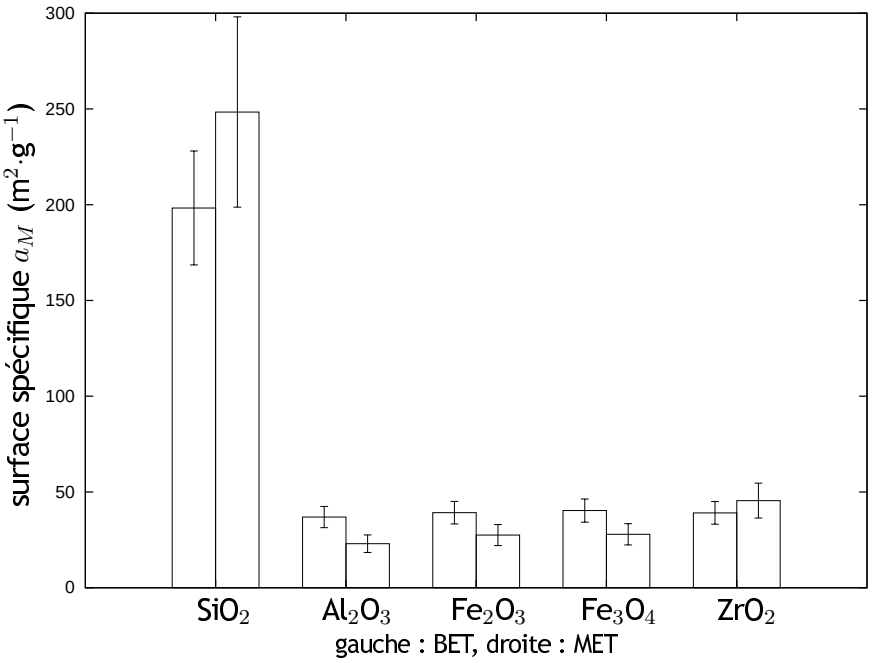


Figure 4.18 – Comparaison des surfaces spécifiques obtenues par les deux approches (BET et "MET"), d'après Bau (2008)

Néanmoins, nos résultats montrent des écarts entre les deux méthodes variant entre $+25\ \%$ et $-38\ \%$. Ces différences pourraient être dues aux différentes hypothèses suivantes, inhérentes à la méthode basée sur l'analyse d'images de MET :

- l'étape de mise en suspension de la poudre nanostructurée n'induit pas de sélection en taille des particules,
- la masse volumique des particules primaires est égale à celle du matériau dans son ensemble,
- les particules primaires ne contiennent pas de micropores,
- les particules nanostructurées ont une dimension fractale de l'ordre de 1,8, ce qui permet d'appliquer les corrélations pour la détermination du nombre de particules primaires.

Ces différents points font l'objet d'une discussion plus approfondie dans un article soumis au journal *Powder Technology* (Bau *et al.*, 2008e).

4.3 Récapitulatif

4.3.1 Données relatives aux différents instruments de mesure

Le tableau 4.5 présente pour chacun des instruments décrits ci-dessus la mesure brute réalisée et le paramètre obtenu.

Tableau 4.5 – Mesures brutes et paramètres obtenus des quelques instruments

Instrument	Mesure brute	Paramètre(s) obtenu(s)	Gamme
LQ1-DC	Courant électrique $I(t)$	$C_{S_{a,t}}(t)$	N.S.[a]
CNC	Intensité lumineuse $I'(t)$	$C_N(t)$	10 nm - 1 μm
BET	Pression partielle $P(t)$	a_M	$>$1 m^2
TEOM	Variation de fréquence $\Delta f(t)$	$\Delta m(t)$	$>$20 μg·m^{-3}
Epiphaniomètre	Emission α, $\alpha(t)$	$C_{S_{\alpha,t}}(t)$	N.S.
SMPS	Intensité lumineuse $I'(t)$ et tension électrique $U(t)$	$C_N(d_m)$[b]	7 nm - 1 μm
NSAM	Courant électrique $I(t)$	$C_{S^i_{d,t}}(t)$	10 nm - 1 μm
ELPI	Courant électrique $I(d_a, t)$	$C_N(d_a, t)$	30 nm - 10 μm
MET	Analyse d'images	N_{pp}, d_{pp}, d_{AP}, D_f	$>$ 1 nm

[a] N.S. : non spécifié
[b] la durée de mesure d'une distribution granulométrique étant de l'ordre de 5 minutes, le SMPS ne sera pas considéré ici comme un instrument permettant une mesure en temps réel

Le tableau 4.6 regroupe les principaux résultats des études citées ci-dessus.

On peut noter d'après le tableau 4.6 d'une part la diversité des instruments étudiés, d'autre part les domaines d'études variés en termes de taille.

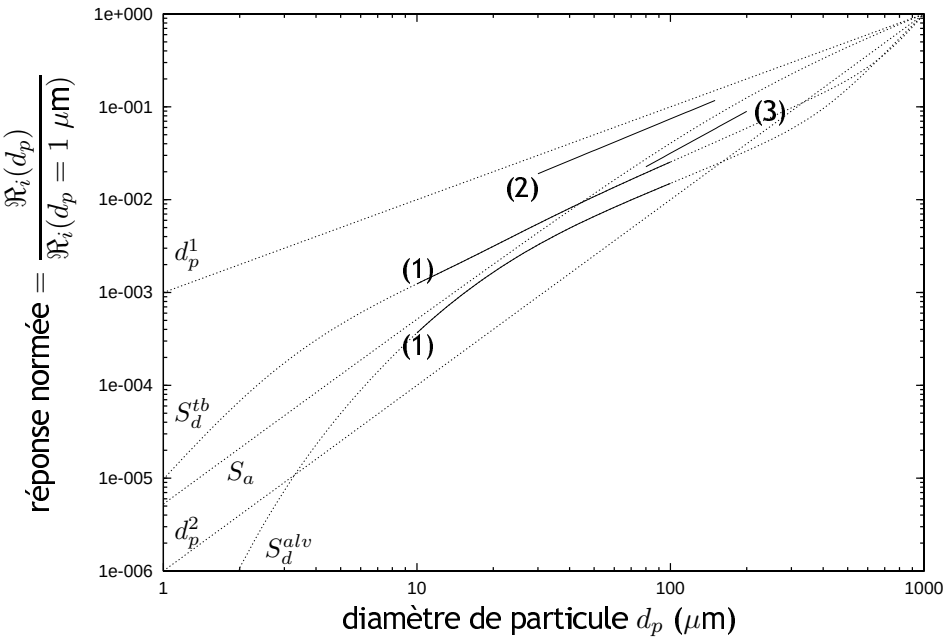
De plus, aussi bien l'effet de la nature chimique des particules que leur morphologie sur la réponse des instruments de mesure ont fait l'objet de quelques recherches. Ce point nécessite toutefois d'être approfondi. Ces principaux résultats forment le point des connaissances sur les instruments destinés à mesurer les aérosols nanostructurés.

Tableau 4.6 - Synthèse des principaux résultats expérimentaux cités

Auteurs	Nature des particules	Taille des particules	Instrumentation	Résultats principaux
Gäggeler *et al.* (1989)	Ag PSL	20 - 90 nm 70 nm - 5 μm	épiphaniomètre	$\Re_{\text{épi}} \propto S_g$ pour $d_a < 100$ nm $\Re_{\text{épi}} \propto d_a$ pour $d_a > 3$ μm
Shi *et al.* (2001)	Aérosol atmosphérique	10 nm - 10 μm	épiphaniomètre, SMPS, APS	$S_\alpha = 3,9 S_{\text{SMPS}}$ pour $d_p < 700$ nm
Woo *et al.* (2001)	Aérosol atmosphérique	$< 2,5$ μm	MCM, EAD, CPC	$S_{\text{opt,log}}$ par optimisation, hyp. lognormale
			SMPS, LPS	$S_{\text{SMPS,sph}}$ par intégration, hyp. sphéricité
				$S_{\text{SMPS,sph}} = 0,485 \cdot S_{\text{opt,log}}$
Bukowiecki *et al.* (2002)	diesel	10 - 300 nm	LQ1-DC, SMPS	$d_{S,\text{LQ1-DC}} \approx d_{S,\text{SMPS}}$ pour $d_p < 50$ nm
Jung et Kittelson (2005)	NaCl	30 - 150 nm	LQ1-DC, EAD	$\Re_{\text{LQ1-DC}} \propto d_m^{1,36}$, $\Re_{\text{LQ1-DC}} \approx S_a$ $\Re_{\text{EAD}} \propto d_m^{1,13}$
Ku et Maynard (2005)	Ag	50 - 200 nm	LQ1-DC	$\Re_{\text{DC}} \propto d_m^2$ pour $d_m < 100$ nm $\Re_{\text{DC}} \propto d_m^{1,50}$ pour $80 < d_m < 200$ nm
			DMA, MET	d_{AP}(agglomérat)$= d_m$ pour $d_m < 80$ nm
			MET et four	restructuration (fractales $\rightarrow$ sphériques)
Lall *et al.* (2006)	Agglomérats d'Ag		SMPS et four	validation modèle d'agglomérats
Shin *et al.* (2007)	Ag, NaCl	7 - 100 nm	NSAM	$\Re_{\text{NSAM}} = S_d^i$ ($i =$ alv ou tb)

4.3.2 Fonctions réponse des instruments

La figure 4.19 présente les réponses normées de différents instruments en fonction du diamètre d_p des particules, supposées sphériques. Soulignons que dans la plupart des études, ce diamètre est assimilé au diamètre équivalent en mobilité électrique d_m lié à l'emploi d'un DMA.



(1) : d'après les travaux de Shin *et al.* (2007) sur le NSAM (configurations alvéolaire et trachéobronchique),
(2) : d'après les travaux de Jung et Kittelson (2005) sur le LQ1-DC,
(3) : d'après les travaux de Ku et Maynard (2005) sur le LQ1-DC.

Figure 4.19 - Réponses normées (normation à 1 μm) de différents instruments en fonction du diamètre d_p des particules

Plusieurs commentaires peuvent être tirés de la figure 4.19. Tout d'abord, l'ensemble des instruments étudiés et représentés ici ont une réponse $\Re$ telle que :

$$\Re \propto d_p^{\alpha} \quad ; \quad 1 \leq \alpha \leq 2 \quad ; \quad d_p \in [10; 1000\ \text{nm}]. \tag{4.48}$$

Maynard (2007) suggère que les instruments dont la réponse $\Re$ est telle que :

$$\Re \propto d_p^{\alpha} \quad ; \quad 1,5 \leq \alpha \leq 2, \tag{4.49}$$

sont susceptibles de fournir des informations qui pourront être corrélées aux effets des particules nanostructurées sur la santé.

La surface active normée se situe pour les grandes tailles de particules proche de d_p^1, et tend, à mesure que le diamètre des particules diminue, vers une réponse en d_p^2. Ce comportement était attendu puisque la théorie prévoit une variation de l'exposant entre 1 et 2 lorsque la taille des particules décroît.

Enfin, les formes plutôt "arrondies" des courbes décrivant le NSAM (dans les deux régions) s'expliquent par les fortes variations des probabilités de dépôt η dans les régions alvéolaire et trachéobronchique, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

On note également sur la figure 4.19 que les résultats obtenus sur le LQ1-DC sont en relativement bon accord avec la surface active théorique. Les données expérimentales issues de l'étude de Shin *et al.* (2007) sur le NSAM dans les deux configurations sont également en bon accord avec les surfaces déposées calculées à l'aide du modèle de la CIPR (1994).

4.4 Conclusions

Dans ce chapitre, les éléments bibliographiques relatifs aux différentes techniques de mesure dédiées aux aérosols nanostructurés ont été exposés. De plus, chacun des instruments a fait l'objet d'une description. Notons à nouveau que très peu d'informations sont disponibles à ce jour sur les réponses de ces instruments, notamment en ce qui concerne les facteurs pouvant affecter la mesure.

Parmi les techniques de mesure présentées ici, trois ont fait l'objet d'une étude dans le cadre de ce travail. Il s'agit d'instruments à diffusion de charge, à savoir le LQ1-DC (mesure de la concentration en surface active), le NSAM et l'AeroTrak 9000 (mesure des concentrations en surface déposée en régions alvéolaire et trachéobronchique). Pour ce dernier, il n'existe pas d'étude à notre connaissance ayant permis de caractériser sa réponse.

Par ailleurs, une méthode de mesure de la surface spécifique adaptée au cas des particules nanostructurées a été proposée et testée. Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que cette technique est statistiquement équivalent à la méthode BET, qui constitue une analyse de référence.

En vue d'établir expérimentalement les fonctions de réponse de ces instruments de mesure, un banc d'essais spécifique a été conçu, dont la présentation fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 5

Description du dispositif expérimental CAIMAN

Ce chapitre est dédié à la description du dispositif expérimental CAIMAN[1] qui permet de produire des aérosols nanostructurés.

Ainsi, après avoir décrit les besoins du banc d'essais, le principe de fonctionnement de chacun de ses éléments sera détaillé.

Dans un second temps, nous présenterons une caractérisation plus spécifique de ce dispositif expérimental en termes de granulométrie, de concentration et d'état de charge initial. De manière moins complète, la variabilité de l'état de charge et de la morphologie des particules produites sera évoquée.

Enfin, la stabilité temporelle du système sera vérifiée en termes de granulométrie et de concentration massique des aérosols.

5.1 Description du banc d'essais CAIMAN

5.1.1 Introduction

La maîtrise de la génération de particules nanostructurées test étant un point clé de ce travail, un banc expérimental a été spécialement conçu et caractérisé. Le banc d'essais CAIMAN doit permettre de faire varier les propriétés des particules nanostructurées, notamment :

- leur taille,
- leur concentration,
- leur granulométrie,
- leur morphologie,
- leur nature chimique,
- leur état de charge.

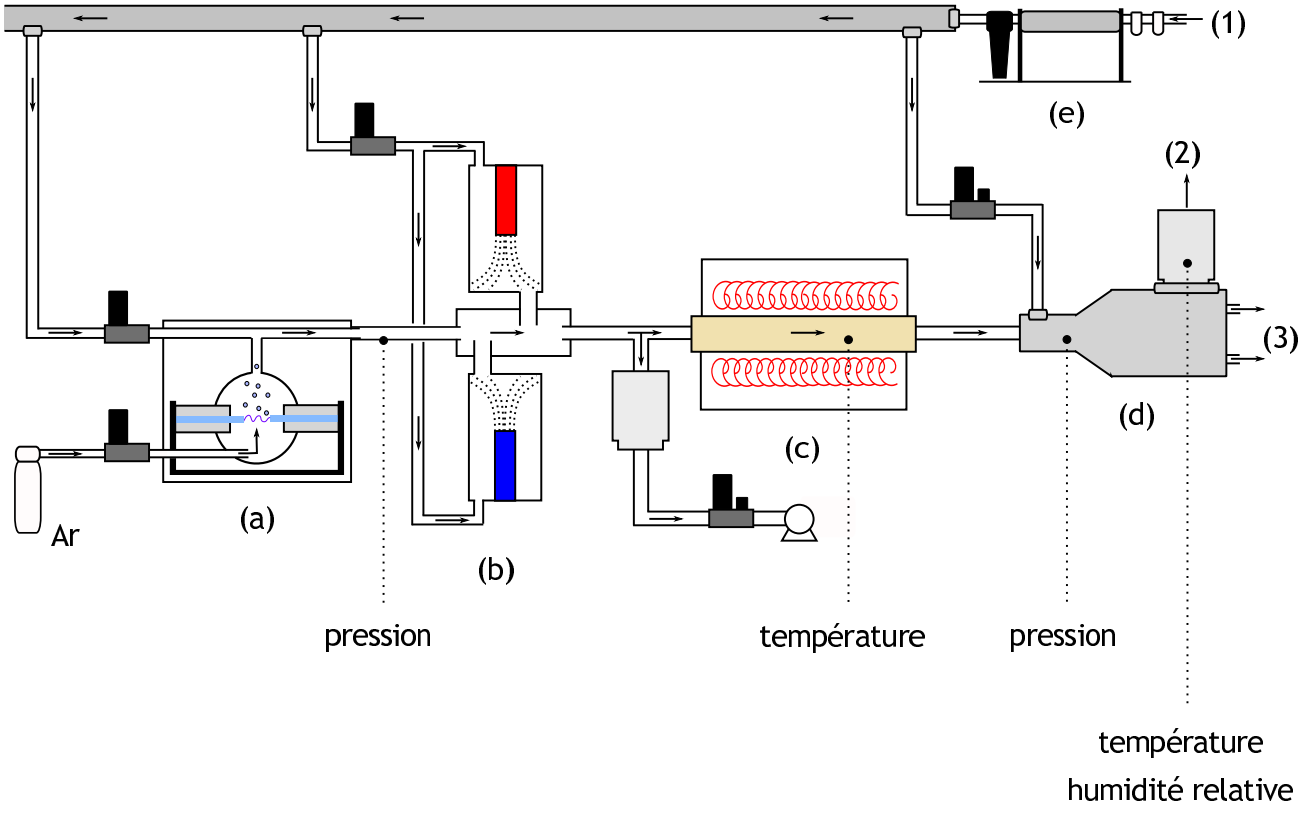
En effet, outre la surface, ces paramètres doivent être pris en compte dans l'évaluation de l'exposition aux particules nanostructurées (Vincent et Clement, 2000).

Ce banc d'essais comporte quatre éléments essentiels :

- un générateur de particules nanostructurées (PALAS GFG-1000) basé sur la décharge électrique entre deux électrodes,
- un système de génération d'ions bipolaires (TOPAS EAN 581),
- un four à haute température (VECSTAR VTF7),
- un volume de vieillissement (volume de 2 litres environ).

Un schéma du banc expérimental est proposé en figure 5.1.

[1] CAractérisation des Instruments de Mesure des Aérosols Nanostructurés



débitmètre massique

débitmètre massique régulateur

filtre THE

pompe RIETSCHLE VGD10

(1) entrée air réseau
(2) sortie air filtré
(3) sortie aérosol
(a) générateur de particules PALAS GFG-1000
(b) générateur d'ions bipolaires TOPAS EAN 581
(c) four haute température VECSTAR VTF7
(d) volume de vieillissement
(e) unité de traitement d'air TSI 3074B

Figure 5.1 – Schéma du banc d'essais CAIMAN

Le générateur PALAS (a), alimenté en argon et éventuellement en air, produit des particules nanostructurées qui sont dirigées vers le système TOPAS de génération d'ions bipolaires (b). En sortie, une fraction de l'aérosol est introduite dans le four VECSTAR haute température (c), et le restant est pompé à travers un filtre très haute efficacité (THE) à un débit réglable permettant l'ajustement du temps de séjour τ des particules dans le four. Celles-ci alimentent enfin le volume tampon (d), ou volume de vieillissement, avant d'être échantillonnées (3), tandis que l'excès d'aérosol est rejeté vers l'extérieur après avoir été filtré (2) aux moyens d'un filtre très haute efficacité (THE).

Notons que l'air introduit au sein du banc CAIMAN est exempt de particules suite à la purification de l'air du réseau (1) assurée par l'unité de traitement d'air (e). Ce point a été vérifié en mesurant la concentration en nombre des particules issues de l'unité de purification avec un CNC.

De plus, des capteurs ont été disposés sur le banc d'essais afin de mesurer les pressions en sortie du générateur et au sein du volume de vieillissement, ainsi que les températures dans le four et en sortie du filtre de rejet de l'excès.

L'étanchéité du banc d'essais a été vérifiée en réalisant des mesures de concentration en particules au niveau des différents raccords à l'arrêt et en fonctionnement. Aucune variation

significative de la concentration n'a été observée.

Des photographies du banc CAIMAN sont fournies sur la figure 5.2.

Figure 5.2 – Photographies du banc d'essais CAIMAN

Les différents éléments du banc d'essais sont décrits dans les paragraphes suivants.

5.1.2 Générateur de particules nanostructurées

Initié par les travaux de Helsper *et al.* (1993), le générateur PALAS GFG-1000 est capable de produire un aérosol de particules nanostructurées par décharge électrique entre deux électrodes dans une chambre balayée par un courant d'argon. Notons que ce principe de production, introduit à l'origine par Schwyn *et al.* (1988), a été identifié comme simple et fiable en termes de stabilité temporelle et de reproductibilité (Roth *et al.*, 1998 ; Brown *et al.*, 2000 ; Evans *et al.*, 2003a ; Evans *et al.*, 2003b ; Horvath et Gangl, 2003 ; Kim et Chang, 2005 ; Tabrizi *et al.*, 2008 ; Byeon *et al.*, 2008). Une vue schématique du générateur est proposée sur la figure 5.3.

Les deux électrodes, d'un diamètre de 6 mm environ, sont espacées d'approximativement 2 mm au sein d'une chambre en polyamide (19 cm^3). Notons que ce matériau est mis en cause par Roth *et al.* (2004) dans la formation de substances volatiles pouvant contaminer jusqu'à hauteur de 25 % en masse l'aérosol formé. Cependant, cette pollution n'a pas été observée lors de l'analyse chimique des aérosols collectés. Par ailleurs, Tabrizi *et al.* (2008) ont montré que l'espacement entre les électrodes a une influence sur le débit massique de particules ainsi que leur distribution granulométrique.

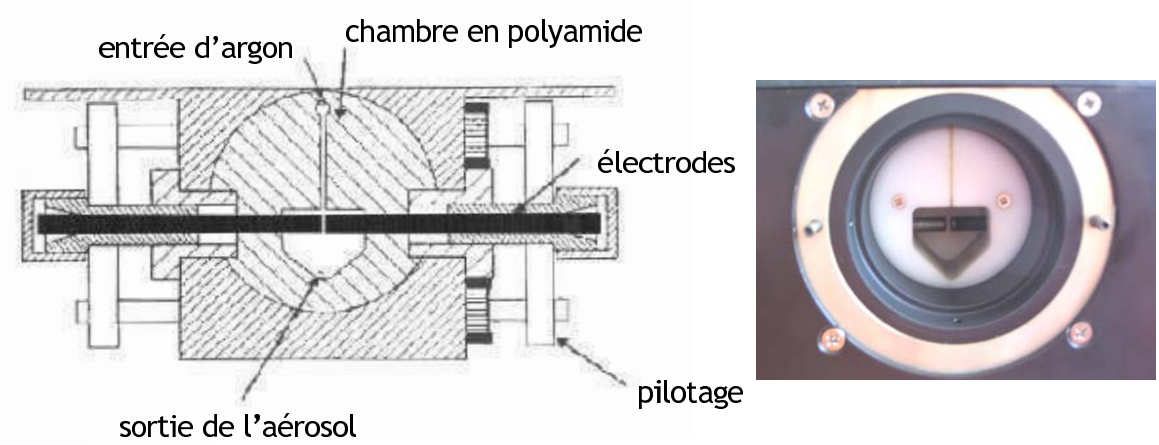


Figure 5.3 - Schéma et photographie de la chambre de génération du GFG-1000

L'étincelle nécessaire à la production des particules est fournie par la décharge d'un condensateur (tension de claquage de 2 kV), lui-même chargé par une source haute tension, dont le courant de sortie est réglable. La décharge électrique ayant lieu entre les deux électrodes induit localement une température très élevée de l'ordre de 10 000 K (Reinmann et Akram, 1997). L'énergie électrique est alors dissipée au sein de l'électrode sous forme d'énergie thermique. De fait, une partie des électrodes s'évapore, et des particules primaires se forment par des processus de condensation et nucléation (Borra, 2006). Les particules primaires vont pouvoir former des agglomérats en fonction de leur concentration. Cette agglomération peut être en partie réduite et contrôlée via la dilution de l'aérosol avec de l'air filtré.

Afin d'éviter l'oxydation des électrodes, un courant d'argon est amené entre elles. Soulignons que le processus de génération est influencé par la température et la pression du gaz vecteur (ici, de l'argon), de la nature de la surface des électrodes, ainsi que de la composition du gaz (Tabrizi *et al.*, 2008). Au fur et à mesure de leur consommation, un système automatique maintient l'espace inter-électrodes constant, assurant au GFG-1000 un régime de fonctionnement et une génération particulièrement stable et reproductible.

Le débit d'argon est particulièrement important à maîtriser afin d'assurer une génération constante et reproductible. Ce débit d'argon envoyé aux électrodes est, tout comme pour le débit d'air de mélange, contrôlé par l'intermédiaire d'un manomètre situé en façade de l'appareil (figure 5.4).

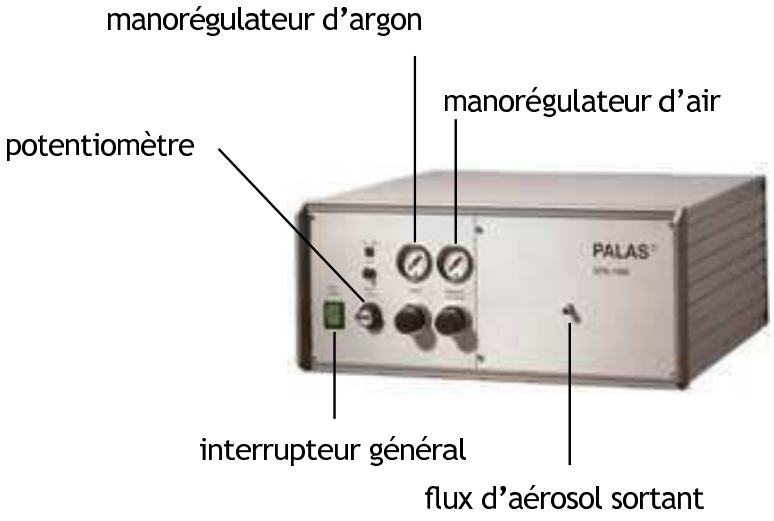


Figure 5.4 - Façade du générateur GFG-1000

Le dernier paramètre est la fréquence f (Hz) d'étincelle qui peut être ajustée à l'aide d'un potentiomètre, également situé en façade de l'instrument. Il est gradué de 0 à 1000, et la correspondance entre son indication ω et la fréquence f est obtenue grâce à la relation suivante, issue de la documentation PALAS :

$$f = 0,3 \cdot \omega. \tag{5.1}$$

Dans ce qui suit, c'est l'indication de fréquence ω qui sera conservée afin d'éviter toute conversion.

5.1.3 Générateur d'ions bipolaires

Le générateur d'ions bipolaires TOPAS EAN 581 peut être utilisé en vue de charger ou de neutraliser des aérosols. Son principe repose sur l'ionisation d'air par effet couronne se produisant dans deux têtes d'ionisation indépendantes (figure 5.1, (b)). Rappelons que l'effet couronne permet d'obtenir des ions d'une seule polarité et en grande quantité (Whitby, 1961). Pour ce faire, un champ électrique est établi entre une pointe et un plan, le gaz devient conducteur et il y a création de charges unipolaires dont la quantité dépend de la géométrie, du champ électrique et des caractéristiques du gaz. La figure 5.5 présente une photographie de la façade de l'appareil ainsi que de l'élément de mélange.

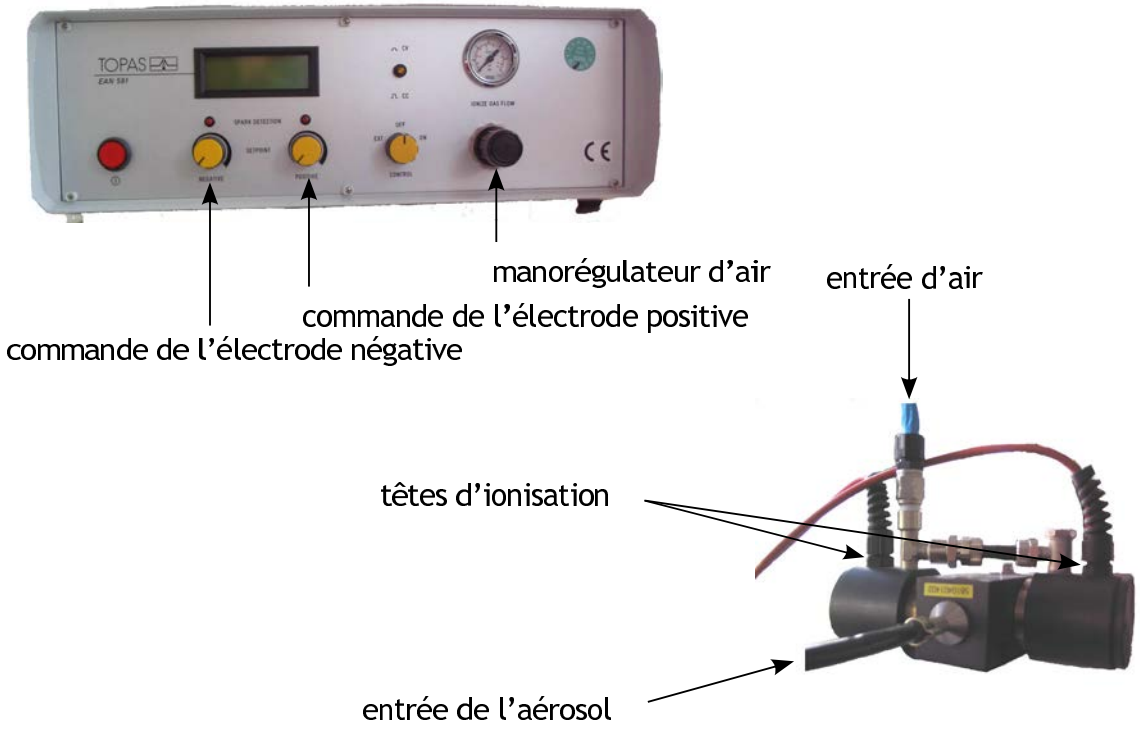


Figure 5.5 - Photographies du générateur d'ions bipolaires Topas EAN 581

Les ions positifs et négatifs générés séparément dans chacune des têtes sont ensuite ajoutés aux particules au sein d'une chambre de mélange, dont la géométrie a été optimisée pour favoriser le mélange et par conséquent l'efficacité de charge des particules. De plus, les débits de production des ions peuvent être ajustés d'une part par le débit d'air comprimé introduit au niveau des têtes d'ionisation, et d'autre part par les paramètres opératoires (tension, courant) imposés sur chacune des pointes couronne.

Son fonctionnement en mode unipolaire a par ailleurs fait l'objet d'une étude (Marquard *et al.*, 2006b) visant à caractériser les pertes de particules, l'efficacité de charge et la charge moyenne par particule. Ces différents critères, exposés dans des travaux préliminaires (Marquard *et al.*, 2006a), n'évoluent pas significativement avec le courant imposé au niveau de la pointe couronne.

Les résultats expérimentaux montrent une efficacité de charge relativement faible (de l'ordre de 50 %), associée à des pertes en particules négligeables. Les auteurs expliquent ces résultats par le temps de séjour très court des particules au sein du générateur d'ions. Enfin, en fonctionnement unipolaire positif, la charge moyenne atteinte par les particules est de l'ordre de $+0,6e$.

5.1.4 Four

Le four haute température VECSTAR VTF7 (ambiance - 1600°C, longueur chauffée de 150 mm) a été disposé sur le banc expérimental CAIMAN en vue de faire varier la morphologie des particules nanostructurées.

En effet, de nombreuses études (Schmidt-Ott, 1988 ; Schmidt-Ott *et al.*, 1990 ; Shimada *et al.*, 1994 ; Weber *et al.*, 1996 ; Weber et Friedlander, 1997 ; Jang et Friedlander, 1998 ; Nakaso *et al.*, 2002 ; Ku et Maynard, 2005 ; Ku et Maynard, 2006 ; Cho *et al.*, 2007) ont mis en évidence l'apparition d'une restructuration des particules par chauffage.

Cette variation de morphologie, quantifiée à travers la dimension fractale des particules nanostructurées, se traduit par le passage d'agglomérats relativement ouverts à des particules beaucoup plus compactes, voire dans certains cas sphériques. La restructuration dépend de nombreux paramètres, dont les plus influents sont la température du four, le temps de séjour τ, et la nature chimique des particules (température de fusion, capacité calorifique).

5.1.5 Volume de vieillissement

D'une capacité d'envrion 2 litres, le volume de vieilissement en acier inoxydable est composé de trois parties, comme le montre la figure 5.6.

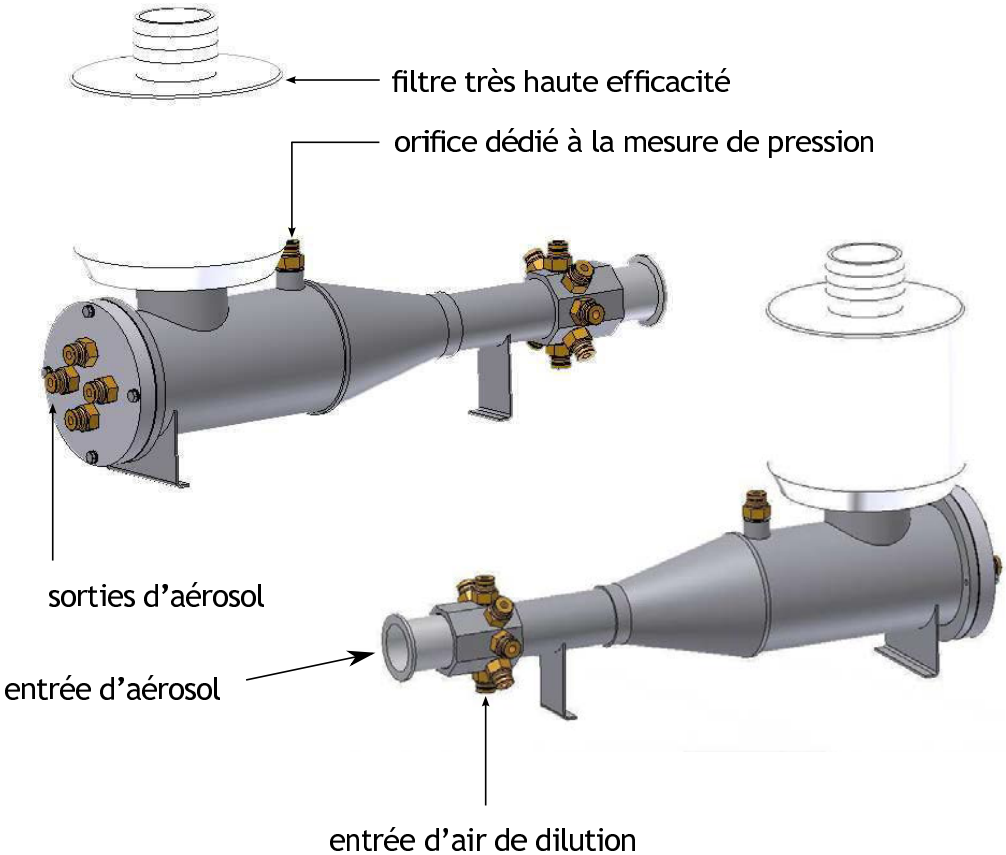


Figure 5.6 - Vue détaillée du volume de vieillissement du banc CAIMAN

Un premier cylindre de diamètre 40 mm constitue l'entrée de l'aérosol issu du four, auquel un débit d'air propre régulé (gamme de 0 à 50 $L \cdot min^{-1}$) peut être ajouté en vue d'ajuster la concentration. Un évasement conduit les particules dans un second cylindre de 100 mm de diamètre, au sein duquel la pression est mesurée. C'est dans cette partie que les particules peuvent être mesurées par l'intermédiaire de quatre lignes de prélèvement. L'excès d'aérosol est filtré aux moyens d'un filtre THE (filtre BAG Camfil) avant d'être rejeté vers l'extérieur.

La figure 5.7 est une photographie du système.

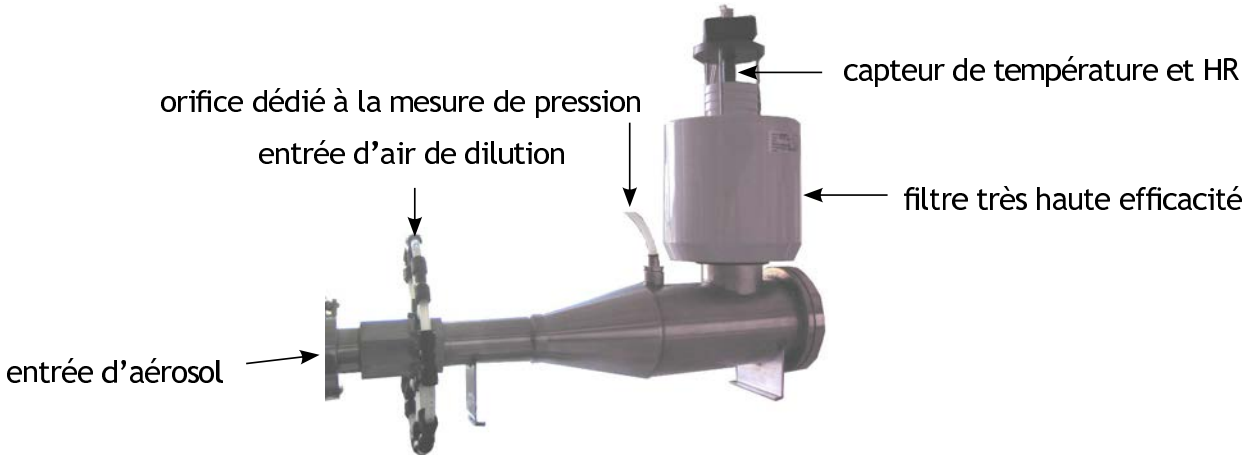


Figure 5.7 – Photographie du volume de vieillissement du banc CAIMAN

L'homogénéité des quatre points de prélèvement a été préalablement testée sur un aérosol de concentration stable dans le temps à l'aide d'un CNC.

Par ailleurs, une modélisation FLUENT a permis de vérifier ce point, comme le montre la figure 5.8, qui présente les vitesses du fluide au sein du volume de vieillissement.

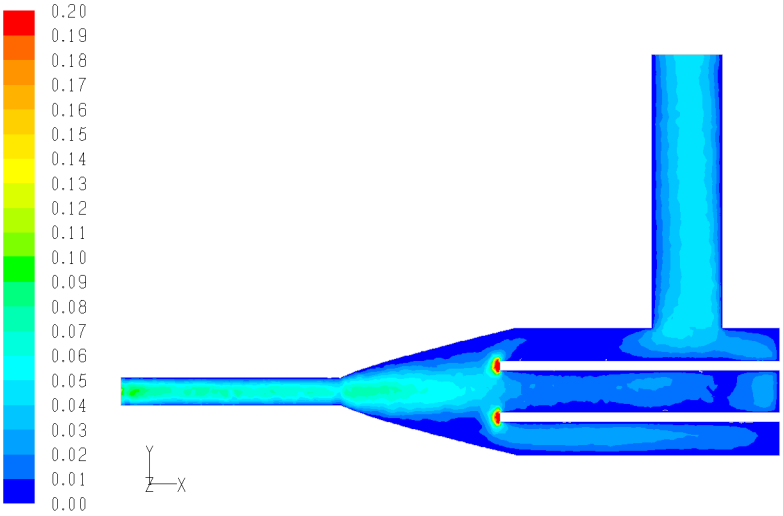


Figure 5.8 – Résultat de simulation FLUENT des vitesses au sein du volume de vieillissement — débit d'entrée de 10 $L \cdot min^{-1}$, débits d'aspiration identiques pour les quatre buses de prélèvement de 1 $L \cdot min^{-1}$

On voit sur la figure 5.8 une répartition relativement symétrique des vitesses de l'aérosol au niveau du cône, ce qui conduit à une homogénéité des prélèvements (seuls deux sont représentés sur cette coupe).

5.2 Champ d'applications du banc d'essais

Nous examinons dans les paragraphes suivants dans quelle mesure les différents composants du banc d'essais CAIMAN permettent la génération d'aérosols nanostructurés de propriétés variables.

Par conséquent, nous nous attacherons à décrire successivement les domaines de granulométrie, de concentration massique, d'état de charge et de morphologie qu'il est possible de balayer grâce à notre dispositif expérimental.

Dans tout ce qui suit, sauf indication contraire, le débit d'air de dilution en entrée du volume de vieillissement est fixé à 10 L·min^{-1}. Ceci évite notamment aux instruments de mesure des dysfonctionnements, décrits par Mouret (2008), liés à une régulation de débit inefficace lorsque le gaz porteur est différent de l'air.

5.2.1 Granulométrie des aérosols nanostructurés

L'utilisation du générateur PALAS GFG-1000 repose aussi bien sur les conditions aérauliques (débits d'air et d'argon) que sur les conditions de génération (fréquence d'étincelle). Nous présentons ici l'influence de ces deux paramètres, ainsi que celle de la nature chimique des électrodes, sur les distributions granulométriques des aérosols mesurées à l'aide d'un système SMPS.

5.2.1.1 Influence des débits aérauliques opératoires

Nous examinons ici l'effet du débit d'air de dilution sur les propriétés granulométriques des aérosols générés. En effet, dans l'ensemble de l'étude, le débit d'argon est resté fixé à une pression opératoire de 1 bar. Les résultats sont présentés en fonction des pressions de réglage de l'instrument, qui correspondent à un débit donné[2]. La figure 5.9 présente les distributions granulométriques obtenues pour des électrodes en carbone dans deux conditions de débits d'air.

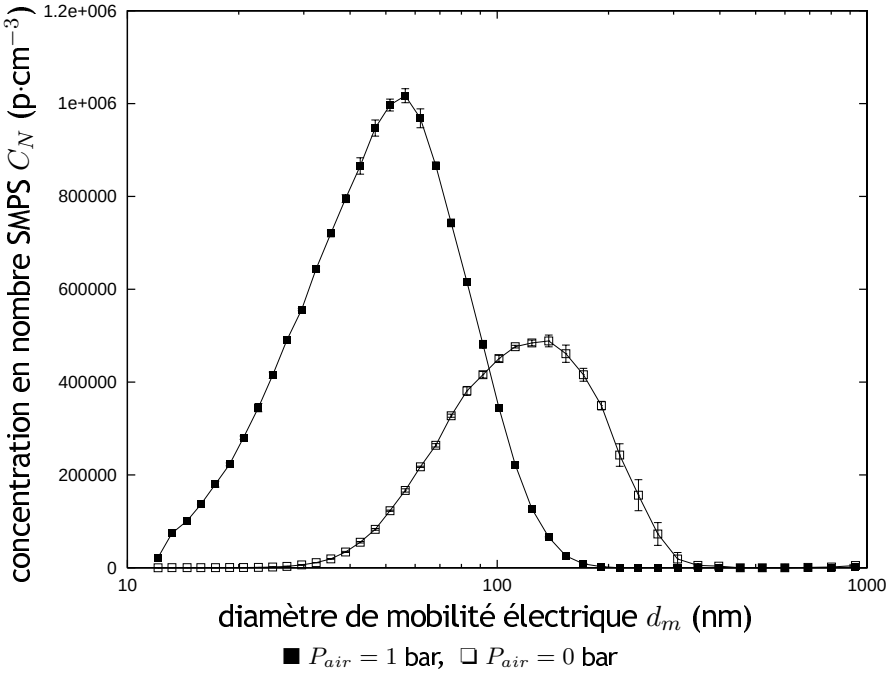


Figure 5.9 - Evolution de la distribution en nombre $N(d_m)$ pour deux conditions de pression d'air P_{air} avec $\omega = 400$ et une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, électrodes en carbone - données SMPS

[2]pour une pression opératoire de 1 bar, le débit est de 25 L·min^{-1} pour l'air, et 4 L·min^{-1} pour l'argon

La figure 5.9 met en évidence une diminution du diamètre médian de l'aérosol lorsque le débit d'air augmente, liée à une baisse des phénomènes de coagulation. Ceci entraîne une augmentation de la concentration en nombre ainsi qu'une diminution du temps de séjour au sein du dispositif expérimental.

5.2.1.2 Influence de la fréquence d'étincelle

Outre les conditions aérauliques, les distributions granulométriques dépendent également de la fréquence de décharge électrique entre les électrodes. Les résultats des distributions sont présentés sur la figure 5.10 pour plusieurs valeurs de fréquences (s'étalant entre 100 et 800), une pression d'air $P_{air} = 0$ bar, une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, et des électrodes en carbone.

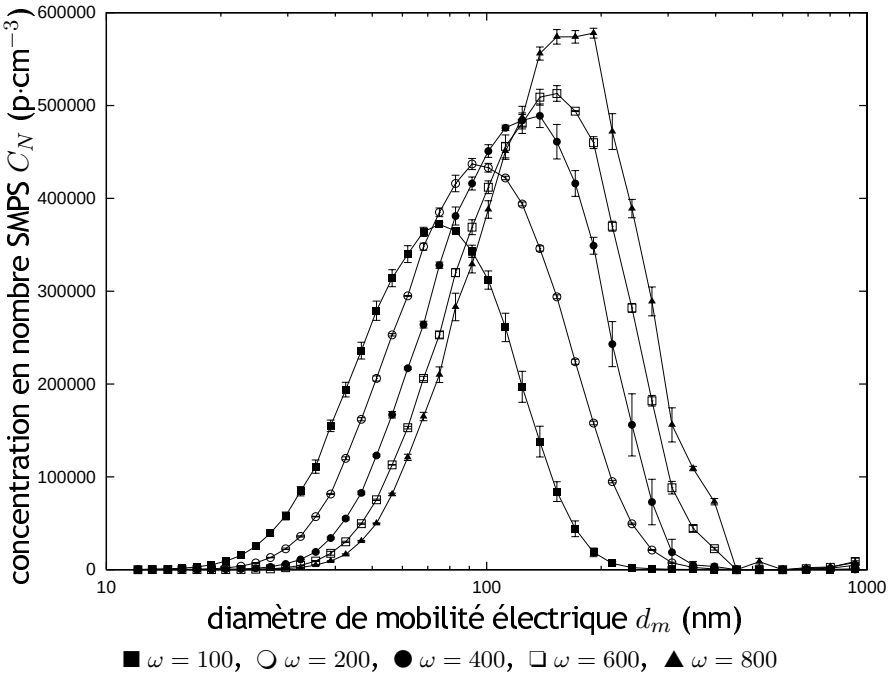


Figure 5.10 - Evolution de la distribution en nombre $N(d_m)$ pour différentes fréquences ω pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 0$ bar, électrodes en carbone - données SMPS

On peut noter que lorsque la fréquence de l'étincelle augmente, la distribution se décale vers les grands diamètres, et les concentrations augmentent. Ceci provient du fait que la quantité de matière générée sous forme d'aérosol au niveau de la chambre de génération est plus importante, puisqu'elle est proportionnelle à la fréquence de la décharge électrique.

5.2.1.3 Influence de la nature chimique

Quatre types d'électrodes ont fait l'objet de mesures. Il s'agit d'électrodes en carbone graphite (livrées avec le générateur PALAS GFG-1000), d'électrodes en aluminium (atelier INRS, type 2017A, pureté supérieure à 93 %[3]), d'électrodes en cuivre (atelier LSGC, pureté supérieure à 99 %[4]), et d'électrodes en argent (Goodfellow, pureté 99,99 %[5]).

Le tableau 5.1 présente quelques propriétés de ces corps purs, et la figure 5.11 est une photographie des différentes électrodes. La figure 5.12 présente les distributions obtenues pour les quatre natures chimiques d'électrodes dans des conditions similaires.

[3]composition en % massique : Al (93,11) - Cu (4,76) - Fe (0,66) - Mn (0,60) - Si (0,55) - Mg (0,32)
[4]composition en % massique : Cu (99,45) - Al (0,50) - Si (0,04)
[5]composition en ppm : Cu (18) - Au (9,1) - Bi (3,1)

Tableau 5.1 - Propriétés physico-chimiques des quatre natures d'électrodes étudiées

Nature	Température de fusion θ_f (°C)	Masse volumique ρ (kg·m^{-3})	Conductivité électrique λ_{el} (S·m^{-1})	Conductivité thermique λ_{th} (W·m^{-1}·K^{-1})	Potentiel d'ionisation ξ (eV)
carbone	3652	2200	$61{\cdot}10^3$	129	11,26[a]
cuivre	1083	8900	$59{\cdot}10^6$	401	7,726[b]
aluminium	660	2700	$37{\cdot}10^6$	238	5,986[c]
argent	960	10490	$63{\cdot}10^6$	429	7,576[d]

[a] d'après les travaux de Hoffield (1930)
[b] d'après les travaux de Sugar et Musgrove (1990)
[c] d'après les travaux de Kaufman et Martin (1991)
[d] d'après les travaux de Loock *et al.* (1999)

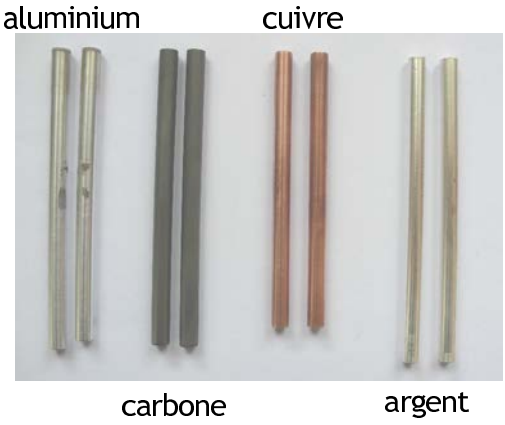


Figure 5.11 - Photographie des électrodes utilisées sur le banc CAIMAN

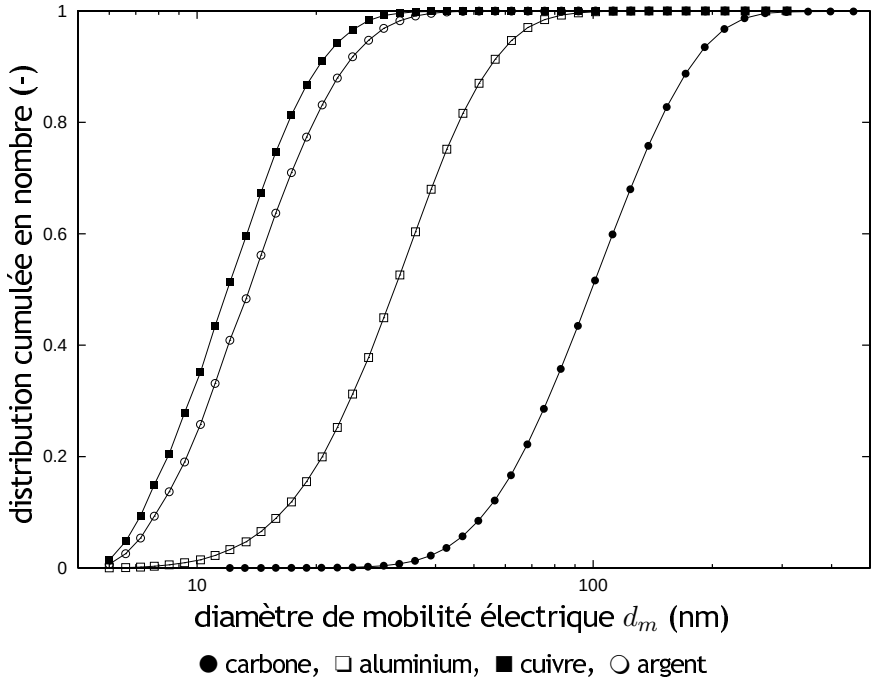


Figure 5.12 - Evolution de la distribution granulométrique cumulée avec la nature chimique des électrodes pour une pression d'air $P_{air} = 0$ bar, une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar et une fréquence d'étincelle $\omega = 300$ - données SMPS

On remarque sur la figure 5.12 que la nature chimique des particules a un effet important sur la distribution granulométrique. A fréquence d'étincelle et pressions fixées, les aérosols de particules de carbone ont une taille nettement supérieure à ceux produits à partir d'électrodes en aluminium, argent puis cuivre. Le carbone ayant les conductivités électrique et thermique les plus faibles, Evans *et al*. (2003b) postulent que l'on peut s'attendre à ce que la génération de particules primaires soit plus efficace car l'énergie dissipée dans l'électrode sera la plus faible. Ceci devrait conduire à des distributions plutôt décalées vers les grands diamètres par coagulation. Concernant les autres substances, ce raisonnement peut également être tenu. On doit donc s'attendre à ce que les aérosols d'argent et de cuivre soient les plus fins. Les résultats présentés sur la figure 5.12 sont en accord avec ce qui était attendu, lié aux propriétés physico-chimiques des composés.

5.2.1.4 Conclusion

Afin de rendre compte de l'étendue granulométrique couverte par le système de génération, les figures 5.13 et 5.14 présentent l'évolution du diamètre médian en nombre des aérosols produits en fonction de la fréquence de l'étincelle pour les quatre natures d'électrodes, une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, et des pressions d'air $P_{air} = 0$ bar et $P_{air} = 1$ bar respectivement.

D'un point de vue général, ces courbes montrent que les diamètres médians des aérosols générés dans le banc d'essais CAIMAN varient :

- entre 8 et 148 nm en l'absence d'air de dilution (figure 5.13),
- entre 6 et 66 nm lorsqu'un débit d'air de dilution est ajouté (pression d'air de 1 bar, figure 5.14).

On remarque en premier lieu que les diamètres médians des aérosols produits dans le cas où la pression d'air est de 1 bar sont inférieurs à ceux des aérosols produits en l'absence d'air de dilution. Ceci s'explique par un effet de dilution qui entraîne une réduction des phénomènes de coagulation. De plus, le temps de séjour dans le banc d'essais se trouve fortement diminué, ce qui limite également la formation d'agglomérats. En effet, si l'on note τ_0 le temps de séjour de l'aérosol en configuration $P_{air} = 0$ bar et τ_1 lorsque $P_{air} = 1$ bar, alors :

$$\frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{Q_0}{Q_1} \approx 0,14, \tag{5.2}$$

soit un facteur 7 entre les deux temps de séjour.

Ensuite, dans des conditions aérauliques fixées, on peut noter que les aérosols de carbone sont constitués des particules nanostructurées ayant les plus grands diamètres.

Les aérosols d'argent et de cuivre ont des tailles très proches, leurs propriétés de conductivités thermiques et électriques étant très voisines. Les aérosols d'aluminium présentent des diamètres médians compris entre ces deux configurations, dus aux propriétés de ce matériau.

5.2.2 Concentrations massiques

Les aérosols produits au sein du banc d'essais CAIMAN ont également fait l'objet de mesures de concentrations massiques. Pour ce faire, un système TEOM a été mis en œuvre.

Les figures 5.15 et 5.16 présentent l'évolution de la concentration massique des aérosols produits en fonction de la fréquence de l'étincelle pour les quatre natures d'électrodes, une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, et des pressions d'air $P_{air} = 0$ bar et $P_{air} = 1$ bar respectivement.

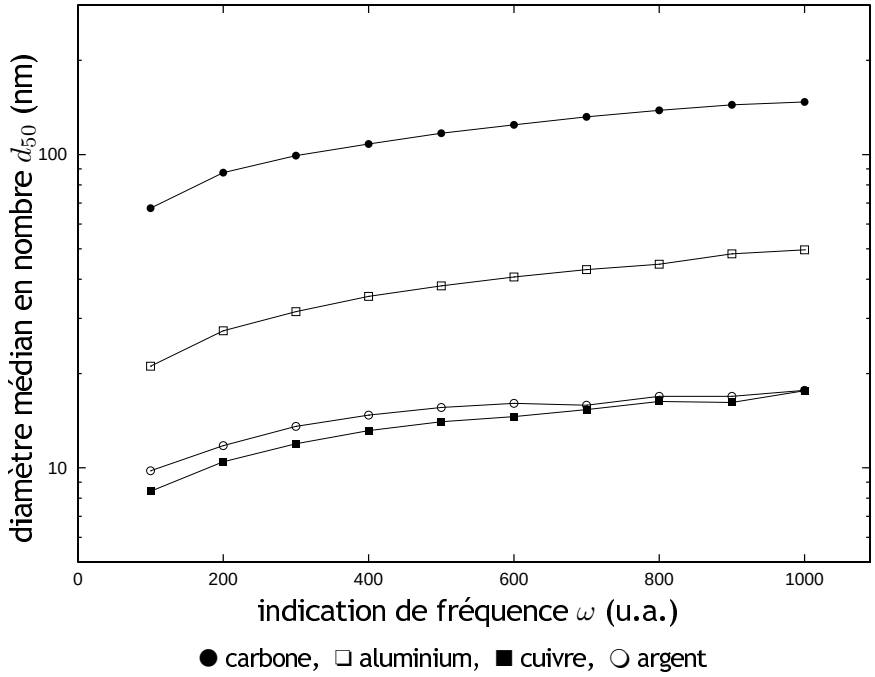


Figure 5.13 - Evolution du diamètre médian en nombre d_{50} des aérosols générés en fonction de la fréquence de l'étincelle ω pour les quatre natures chimiques, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 0$ bar - données SMPS

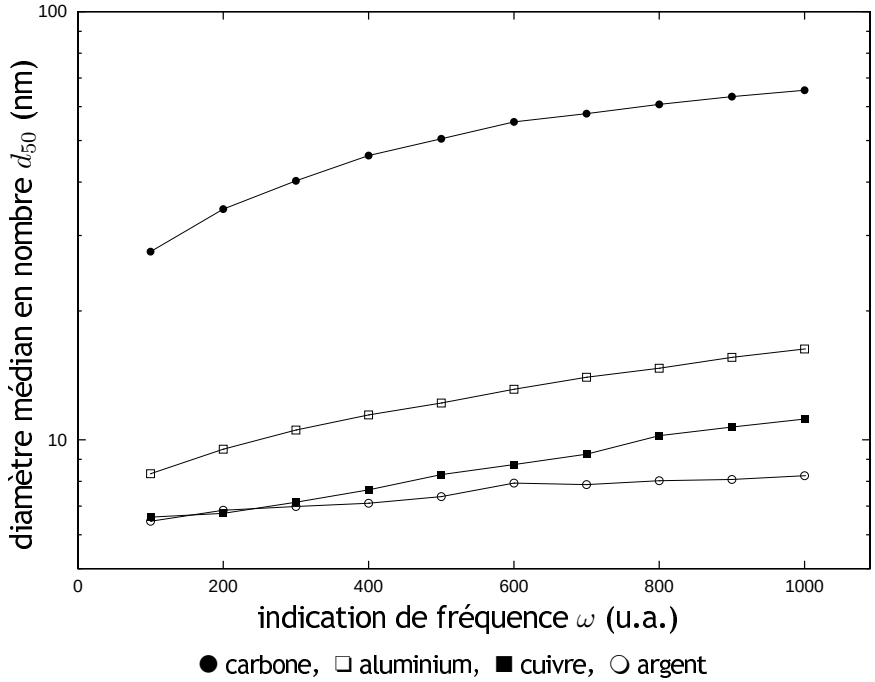


Figure 5.14 - Evolution du diamètre médian en nombre d_{50} des aérosols générés en fonction de la fréquence de l'étincelle ω pour les quatre natures chimiques, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 1$ bar - données SMPS

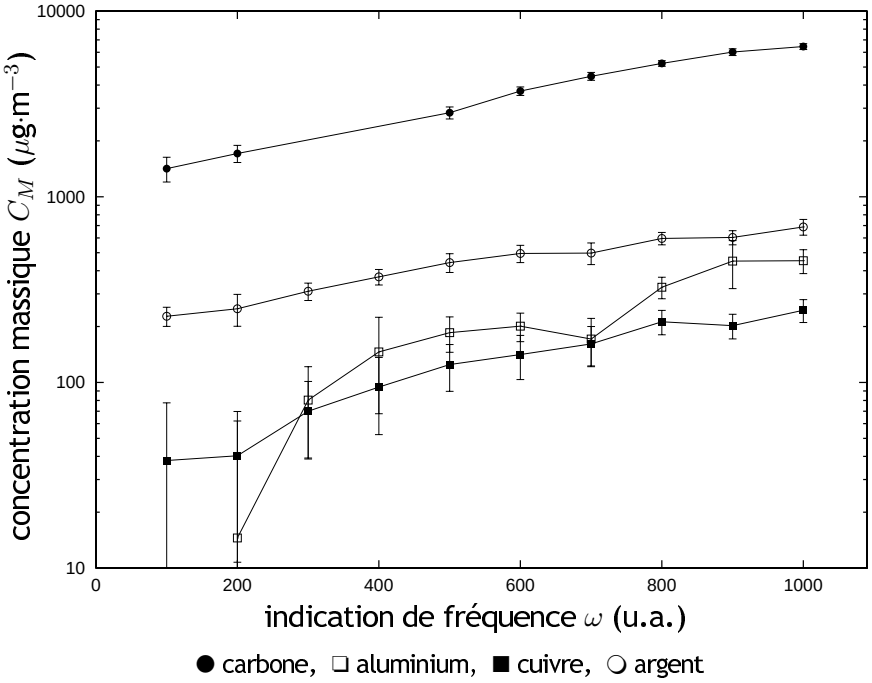


Figure 5.15 - Evolution de la concentration massique C_M des aérosols générés en fonction de la fréquence de l'étincelle ω pour les quatre natures chimiques, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 0$ bar - données TEOM

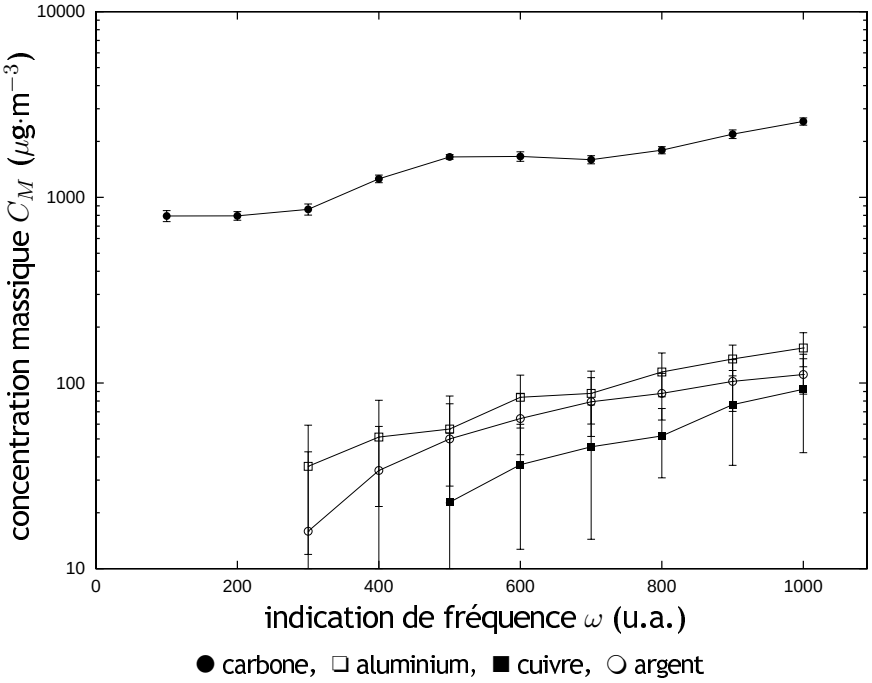


Figure 5.16 - Evolution de la concentration massique C_M des aérosols générés en fonction de la fréquence de l'étincelle ω pour les quatre natures chimiques, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 1$ bar - données TEOM

Les figures 5.15 et 5.16 mettent en évidence une large étendue des concentrations massiques des aérosols produits dans le banc d'essais CAIMAN, s'étalant de moins de 20 μg·m^{-3} (limite de détection basse de l'instrument) à près de 7 mg·m^{-3}.

Les concentrations massiques les plus élevées sont obtenues pour les aérosols de carbone (C_M variant de 0,8 à près de 7 mg·m^{-3}). En revanche, les autres concentrations massiques, toutes conditions opératoires confondues, sont systématiquement inférieures à 1 mg·m^{-3}.

Byeon *et al.* (2008) postulent qu'il existe une corrélation entre le taux de génération et l'énergie d'ionisation[6]. En effet, dans leur étude, Byeon *et al.* (2008) ont mis en évidence qu'une énergie d'ionisation élevée favorise l'enrichissement en atomes à proximité des électrodes, car l'atome considéré reste sous forme neutre. Dans notre cas, on peut assimiler le taux de génération ($\dot{m}$) à la concentration massique (C_M) pour des conditions aérauliques fixées, puisque :

$$\dot{m} = C_M Q. \tag{5.3}$$

En suivant leur raisonnement, on devrait alors observer :

$$C_M(\mathrm{C}) > C_M(\mathrm{Cu}) > C_M(\mathrm{Ag}) > C_M(\mathrm{Al}), \tag{5.4}$$

compte tenu des potentiels d'ionisation présentés dans le tableau 5.1. Or, on observe sur la figure 5.15[7] :

$$C_M(\mathrm{C}) > C_M(\mathrm{Ag}) > C_M(\mathrm{Al}) > C_M(\mathrm{Cu}), \tag{5.5}$$

ce qui n'est pas en accord avec l'hypothèse formulée par Byeon *et al.* (2008). Cependant, une des hypothèses pouvant être avancées pour tenter d'expliquer cette différence est la teneur en impuretés des électrodes.

5.2.3 Etat de charge initial

Outre la distribution granulométrique de l'aérosol, d'autres propriétés comme son état de charge ont été étudiées. Seuls les résultats expérimentaux sont donnés ici, l'ensemble étant décrit par Bau *et al.* (2008a).

Un montage expérimental spécifique mettant en œuvre un SMEC[8] couplé à un CNC et un électromètre a permis de déterminer les fractions neutre et chargées des particules émises par le générateur PALAS.

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à mesurer expérimentalement la fraction de particules électriquement neutres (portant zéro charge, notée f_0) de l'aérosol issu du générateur PALAS.

La figure 5.17 présente les résultats expérimentaux de mesure de la fraction de particules électriquement neutres f_0 en fonction du diamètre médian en nombre de l'aérosol d_{50} pour trois natures chimiques (carbone, cuivre et aluminium) et dans deux conditions de débits d'air (pressions de 0 et 1,5 bar).

[6]Le potentiel d'ionisation ξ ou énergie d'ionisation d'un atome ou d'une molécule (A) est l'énergie nécessaire pour lui arracher un électron, suivant la réaction en phase gazeuse :

$$A_{(g)} \longrightarrow A^+_{(g)} + e^-$$

[7]les résultats de la figure 5.16 ne seront pas discutés ici compte tenu des fortes incertitudes dans le cas d'électrodes en argent, aluminium et cuivre

[8]ce système n'a pas fait l'objet d'une description dans le chapitre précédent car il ne fait partie des instruments dédiés à la mesure des aérosols nanostructurés. Plus d'informations concernant cette technique sont disponibles dans Zhang *et al.* (1995) ; Zhang et Flagan (1996) ; Fissan *et al.* (1998) ou Le Bronec *et al.* (1999).

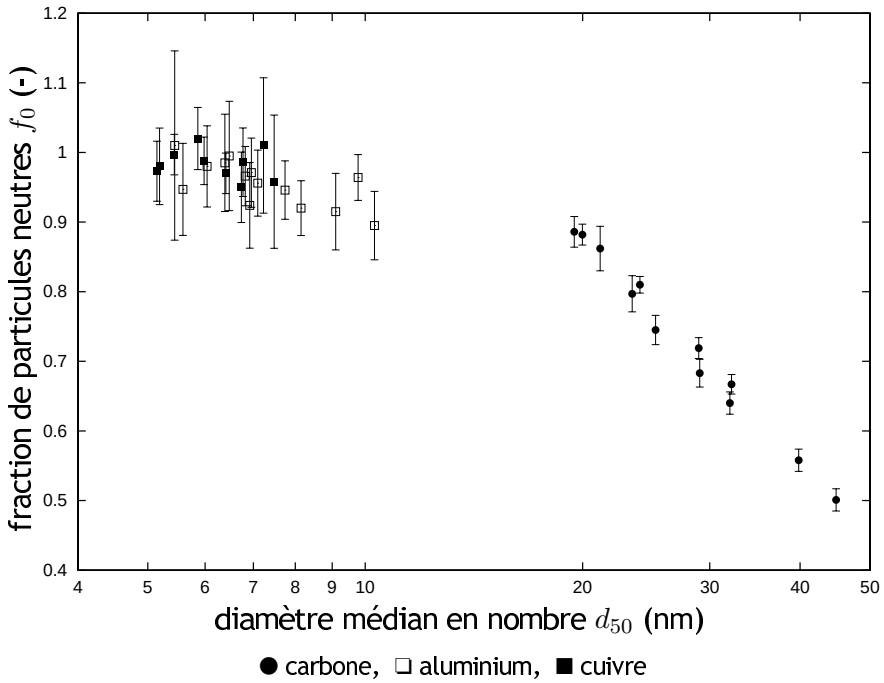


Figure 5.17 - Evolution de la fraction de particules neutres avec le diamètre médian en nombre de l'aérosol pour des électrodes en carbone, cuivre et aluminium, pression d'argon $P_{Ar} = 1,5$ bar - données CNC/SMEC d'ordre 1

On peut noter que pour les aérosols de cuivre et d'aluminium, la fraction de particules neutres est très proche de l'unité (100 % de particules neutres), ce qui est dû à leur faibles tailles. Le comportement des aérosols produits à partir des électrodes de carbone est quelque peu différent. On remarque que la fraction de particules neutres, dans ce cas, décroît lorsque le diamètre médian en nombre d_{50} des particules augmente. Cette variation est en concordance avec la théorie (voir chapitre 2) qui prévoit une diminution de la fraction de particules électriquement neutres avec l'augmentation de leur taille.

Dans un second temps, les résultats expérimentaux ont été comparés à une détermination théorique de la fraction de particules neutres, calculée à partir des relations d'équilibre de charge bipolaire du modèle de Wiedensohler (Wiedensohler, 1988), décrit au chapitre 2, et dont l'expression est rappelée ici :

$$f_p = 10^{\left[\sum_{i=0}^{i=5} a_i(p) \left(\log \frac{d_p}{d_0}\right)^i\right]}. \tag{5.6}$$

L'application de cette relation à toutes les particules de l'aérosol permet d'en calculer la fraction de particules neutres suivant :

$$f_0 = \frac{\sum_{d_m} f_0(d_m) C_N(d_m)}{\sum_{d_m} C_N(d_m)}, \tag{5.7}$$

où $C_N(d_m)$ correspond à la concentration en nombre de particules de diamètre d_m mesurée à l'aide d'un SMPS. L'écart relatif Δ est alors défini :

$$\Delta = \frac{f_0^{\text{exp}} - f_0^{\text{théo}}}{f_0^{\text{théo}}}, \tag{5.8}$$

et représenté en fonction du diamètre médian de l'aérosol sur la figure 5.18.

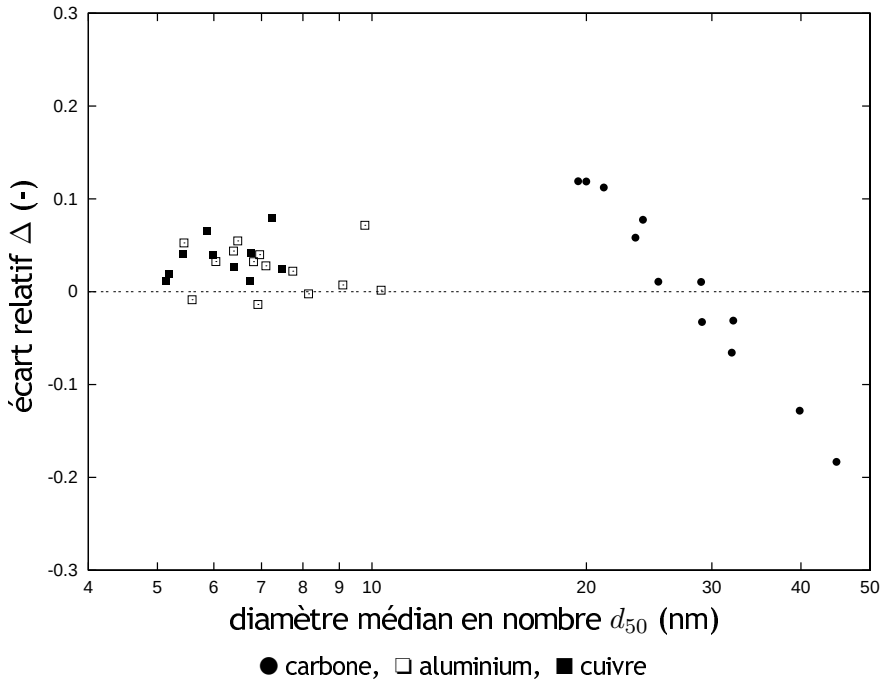


Figure 5.18 - Evolution de l'écart relatif entre les fractions de particules neutres expérimentales et théoriques avec le diamètre médian en nombre de l'aérosol pour des électrodes en carbone, cuivre et aluminium, pression d'argon $P_{Ar} = 1,5$ bar - données CNC/SMEC d'ordre 1

Pour les électrodes en cuivre et en aluminium, les mesures expérimentales sont en très bon accord avec la théorie définie par le modèle de Wiedensohler, et l'écart relatif varie entre -2 % et +7 %. Le cas du carbone conduit à des écarts par rapport à la théorie plus importants que pour les électrodes de cuivre et d'aluminium, les écarts relatifs s'étalant entre -18 % et +12 %. Cette différence peut être due à l'influence de la forme des particules sur la distribution de charge. En effet, le phénomène d'agglomération des particules primaires est plus important dans le cas des électrodes en carbone.

De plus, soulignons que les propriétés des ions produits dans l'argon sont sensiblement différentes de ceux produits dans l'air. La fraction de particules chargées dépendant directement de ces propriétés, cette influence ne peut être observée que dans le cas des aérosols de carbone pour lesquels la fraction de particules chargées n'est pas nulle, contrairement au cas des électrodes en aluminium et en cuivre.

Des compléments d'information concernant l'influence de la morphologie des particules et des propriétés des ions sur la fraction de particules neutres seront obtenus en couplant ces résultats à des mesures des fractions positive et négative de l'aérosol.

5.2.4 Etat de charge opératoire

Le paragraphe précédent a permis de montrer que les particules produites par le système PALAS ont un état de charge proche de celui décrit par l'équilibre de Wiedensohler. Or, il semble important de pouvoir faire varier la charge électrique portée par les particules afin d'étudier l'éventuelle influence de ce paramètre sur la réponse des instruments. En effet, rappelons que la plupart des instruments spécifiques aux particules nanostructurées effectuent des mesures basées sur des principes électriques.

Pour ce faire, l'état de charge opératoire des particules a été piloté à l'aide du système de génération d'ions bipolaires TOPAS décrit précédemment. Cet état de charge a été mesuré par couplage d'un CNC et d'un électromètre (TSI, modèle 3068B) et quantifié aux moyens de la charge

moyenne $\bar{p}$ des particules nanostructurées produites dans le banc CAIMAN, définie selon :

$$\bar{p} = \frac{I}{C_N e Q}, \tag{5.9}$$

où I est le courant mesuré à l'électromètre, C_N la concentration en nombre des particules, e la charge élémentaire et Q le débit d'aérosol aspiré par l'électromètre[9].

Trois conditions opératoires ont été envisagées : d'une part, la charge "brute" des particules a été mesurée sans production d'ions ; d'autre part, la charge en modes unipolaires positif et négatif. Pour ce faire, le générateur d'ions bipolaires TOPAS a été utilisé à débit constant (pression d'air de réglage de 1 bar, soit un débit de 50 L·min^{-1}) dans deux configurations opératoires : l'une en génération unipolaire positive :

$$\begin{cases} U^+ = 4 \text{ kV}, \\ I^+ = 6,6 \ \mu\text{A}, \end{cases} \tag{5.10}$$

l'autre en génération unipolaire négative :

$$\begin{cases} U^- = -3 \text{ kV}, \\ I^- = -13 \ \mu\text{A}. \end{cases} \tag{5.11}$$

Ces trois configurations de fonctionnement permettent ainsi de quantifier la plage de variation de la charge moyenne portée par les particules.

Seuls les aérosols produits à partir d'électrodes en aluminium et en carbone ont fait l'objet d'une qualification en termes d'état de charge. Ainsi, la charge moyenne $\bar{p}$ portée par les particules a été mesurée pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 0$ bar, et pour différentes fréquences d'étincelle ω, comme le présentent les figures 5.19 et 5.20. Ces mesures correspondent à l'état de charge "brut" des particules issues du banc CAIMAN.

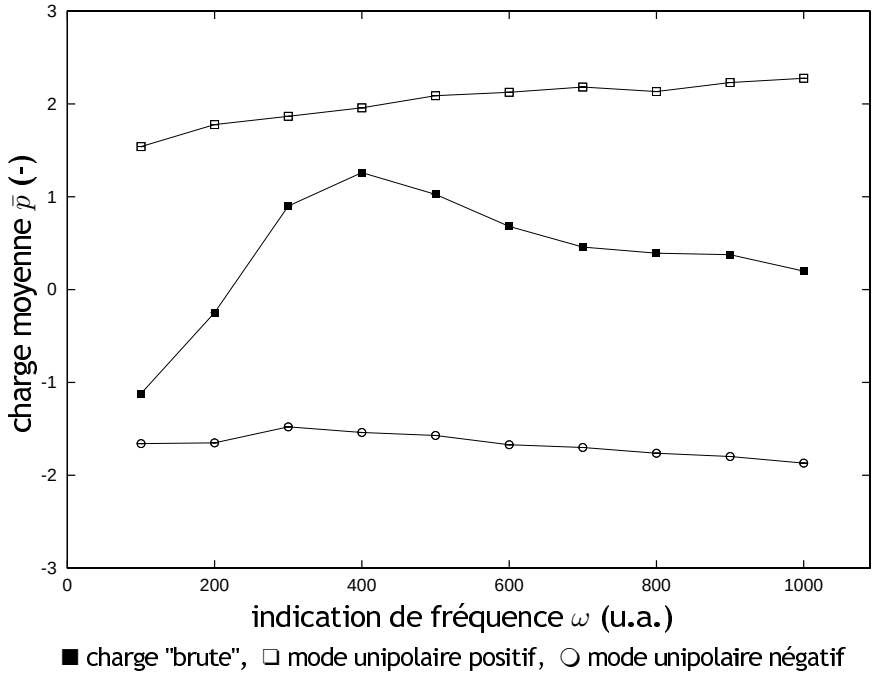


Figure 5.19 - Evolution de la charge moyenne $\bar{p}$ des particules avec la fréquence d'étincelle pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 0$ bar, électrodes en aluminium, et trois configurations expérimentales - données CNC/Electromètre

[9]sur ce modèle d'électromètre, le débit est imposé par l'utilisateur et régulé par l'instrument

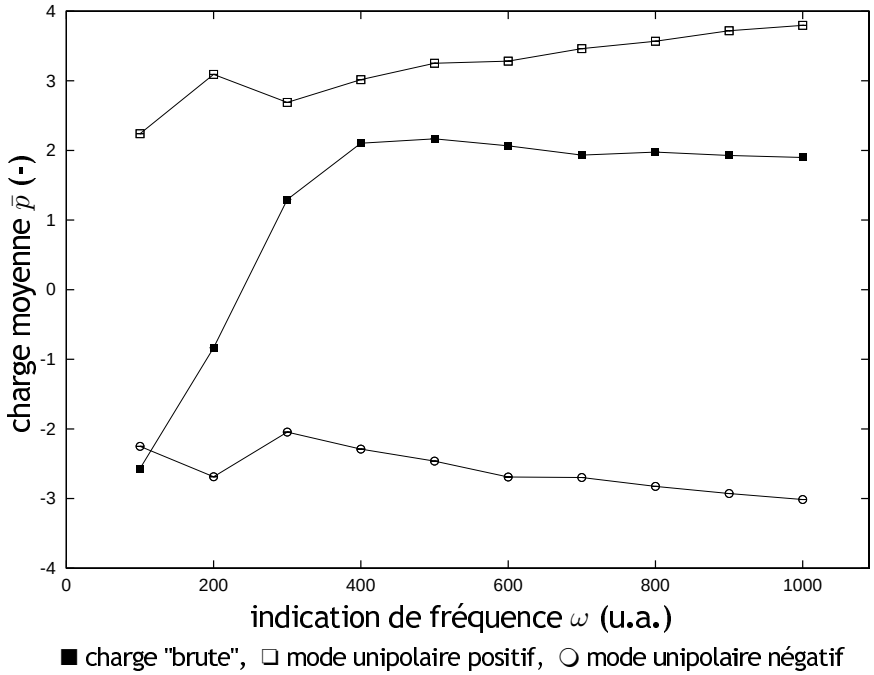


Figure 5.20 - Evolution de la charge moyenne $\bar{p}$ des particules avec la fréquence d'étincelle pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 0$ bar, électrodes en carbone, et trois configurations expérimentales - données CNC/Electromètre

On remarque sur les figures 5.19 et 5.20 une variation significative de la charge moyenne portée par les particules avec la fréquence de l'étincelle. Celle-ci varie entre $-1,1e$ et $1,3e$ pour les particules générées à partir d'électrodes en aluminium, et entre $-2,6e$ et $2e$ dans le cas du carbone. De plus, un changement de signe est observé.

Dans ces conditions, les résultats mettent en exergue une relative stabilité de la charge moyenne aussi bien en mode unipolaire positif que négatif. La charge moyenne $\bar{p}$ des particules issues d'électrodes en aluminium oscille autour de $2e$ lorsque des ions positifs sont ajoutés à l'aérosol, et autour de $-1,7e$ dans le cas d'ions négatifs. Dans le cas d'électrodes en carbone, la charge moyenne varie autour de $-2,7e$ en mode unipolaire négatif et $3e$ en mode unipolaire positif.

5.2.5 Morphologie

Le four VESTAR VTF7 a été disposé sur le banc CAIMAN afin de faire varier la morphologie des particules nanostructurées générées. Nous nous attachons dans ce paragraphe d'une part à décrire la morphologie des particules nanostructurées produites sur le banc CAIMAN à température ambiante. D'autre part, nous évoquerons la restructuration morphologique des particules suite à leur passage dans le four.

5.2.5.1 Température ambiante

A température ambiante, les quatre types de particules nanostructurées ont été collectées sur cassette et ont été observées en microscopie électronique à transmission (MET). La figure 5.21 présente des clichés de MET de particules nanostructurées de chacune des quatre natures chimiques d'électrodes (aluminium, carbone, cuivre et argent).

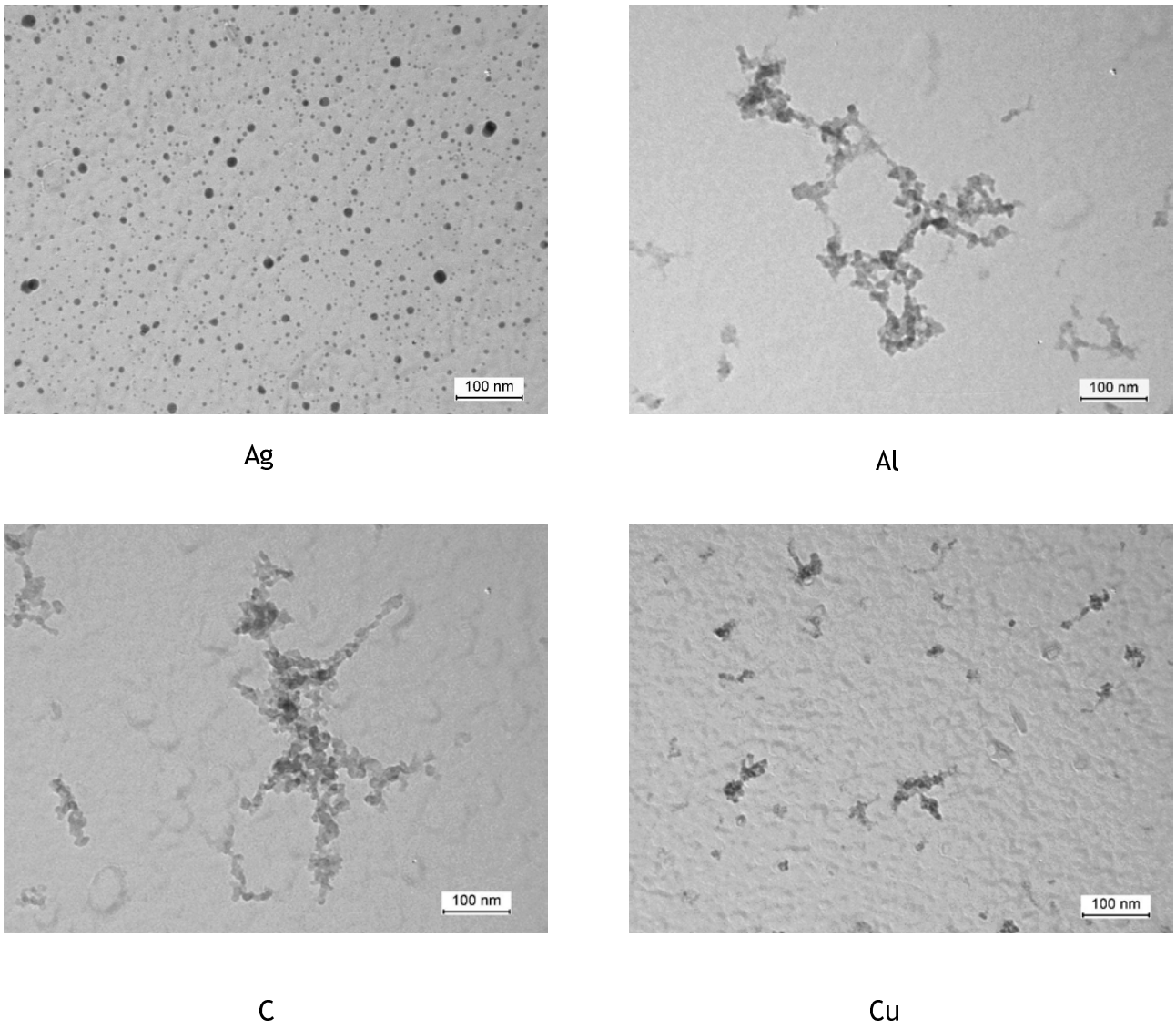


Figure 5.21 - Clichés de microscopie électronique à transmission réalisés à partir de prélèvements de particules de différentes natures chimiques effectués sur le volume de vieillissement du banc CAIMAN. Conditions opératoires : température ambiante, $\omega = 1000$, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 0$ bar.

On voit sur la figure 5.21 que les particules produites à partir d'électrodes en carbone, aluminium et cuivre correspondent à des agglomérats de particules primaires relativement ouverts. En revanche, les particules d'argent sont les plus petites, et sont très denses (voire sphériques pour certaines d'entre-elles).

Par ailleurs, des analyses chimiques par EDS (Energy Dispersive Spectrometry) et par diffraction électronique[10] ont été réalisées afin de vérifier la nature chimique des particules nanostructurées observées. Il apparaît que les particules produites à partir des électrodes en aluminium correspondent à de l'alumine Al_2O_3. De la même manière, les particules nanostructurées issues des électrodes de cuivre se trouvent sous forme oxydée Cu_2O. En revanche, les particules issues des électrodes d'argent se trouvent sous forme métallique Ag. Soulignons qu'il existe une période d'environ 4 heures entre le début de la collecte des particules et leur analyse chimique. Toutefois, compte tenu des cinétiques d'oxydation, on peut supposer que cette durée n'influence pas la nature oxydée ou métallique des particules produites au sein de l'installation.

Les particules nanostructurées produites dans l'installation CAIMAN ont également fait l'objet d'une analyse fractale par la méthode de Box Counting, et les particules primaires ont été mesurées

[10]voir pour plus de détails sur cette technique l'annexe D

à l'aide du logiciel *ImageJ*.

Le tableau 5.2 rassemble les propriétés des particules générées dans l'installation CAIMAN.

Tableau 5.2 – Propriétés des particules nanostructurées générées dans l'installation CAIMAN

Elément	Etat d'oxydation	Diamètre médian en nombre d_{50} (nm)	Concentration massique C_M (μg·m^{-3})
C	C	27 - 147	800 - 6400
Al	Al_2O_3	8 - 50	$<$ 20 - 450
Cu	Cu_2O	6 - 18	$<$ 20 - 240
Ag	Ag	6 - 18	$<$ 20 - 680

Elément	Taille moyenne des agglomérats (nm)	Diamètre des particules primaires d_{pp} (nm)	Dimension fractale D_f^{2D} (-)
C	205 $\pm$ 95	16 $\pm$ 2	1,67 $\pm$ 0,03
Al	550 $\pm$ 46	16 $\pm$ 3	1,59 $\pm$ 0,02
Cu	93 $\pm$ 26	9 $\pm$ 2	1,55 $\pm$ 0,06
Ag	12 $\pm$ 3[a]		N.A.[b]

[a] dans le cas d'électrodes d'argent, les particules produites se trouvent sous forme de particules primaires isolées quasi-sphériques

[b] Non Applicable, les particules observées n'étant pas de morphologie fractale

On peut noter à la vue du tableau 5.2 que les particules primaires mesurées sur les différentes substances ont des tailles relativement similaires. Wentzel *et al.* (2003) ont réalisé une distribution en nombre des particules primaires constituant les agglomérats de carbone issus de ce générateur, établie sur 690 mesures. Ils ont obtenu :

$$\bar{d}_{pp} = 7 \pm 1 \text{ nm}. \tag{5.12}$$

De plus, ils ont mis en évidence le caractère amorphe de ces agglomérats de carbone.

Concernant la forme des particules, le caractère fractal des agglomérats issus d'électrodes en carbone, aluminium et cuivre est confirmé par les valeurs de dimensions fractales ($D_f^{2D} \approx 1,60$).

5.2.5.2 Température élevée

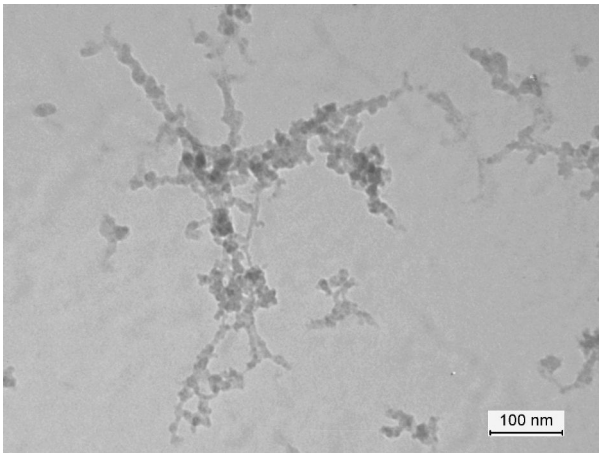
Comme mentionné précédemment, la variation de morphologie des particules nanostructurée dépend des propriétés du matériau, de la température du four, et du temps de séjour τ au sein du four, défini suivant :

$$\tau = \frac{V}{\bar{Q}} = \frac{\pi d^2 L}{2Q_E \left(1 + \dfrac{T_F}{T_E}\right)}, \tag{5.13}$$

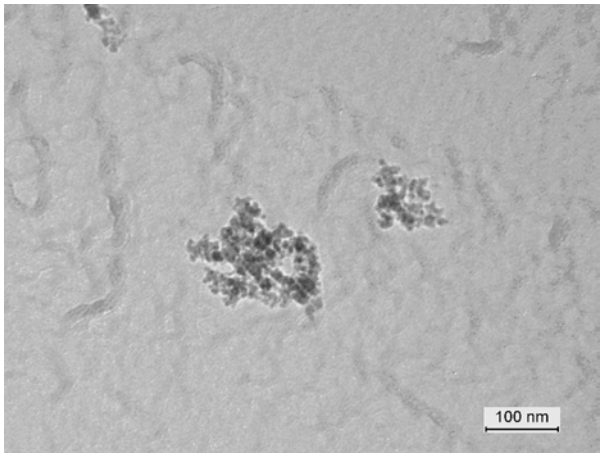
où d et L sont respectivement le diamètre et la longueur du tube chauffé où circule l'aérosol, $\bar{Q}$ le débit volumique moyen, Q_E le débit volumique à l'entrée du four, T_E et T_F les températures à l'entrée (prise égale à 20°C) et au sein du four.

La morphologie des particules produites dans l'installation CAIMAN n'ayant pas été étudiée dans ce travail, seuls des tests de qualification sur les électrodes en aluminium ont été réalisés.

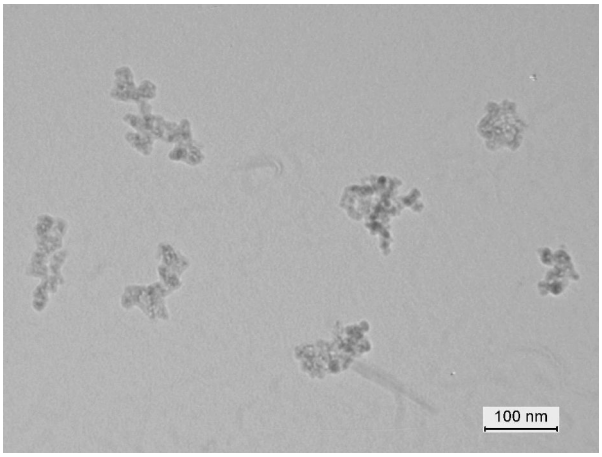
La figure 5.22 présente l'évolution de la morphologie de particules nanostructurées générées à partir d'électrodes en aluminium pour trois températures et un temps de séjour au sein du four $\tau = 6,3$ secondes.



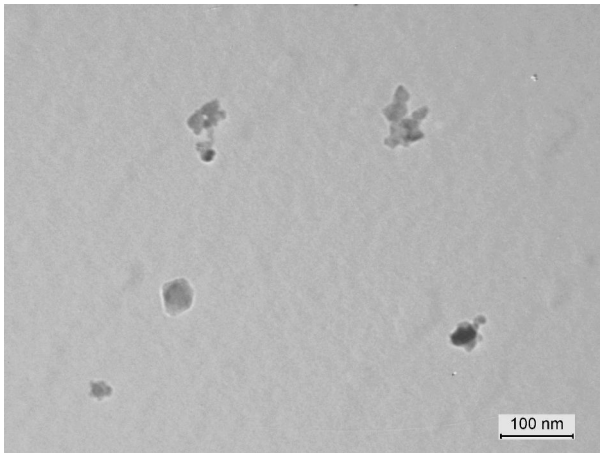
$\theta_1 = 20°C$



$\theta_2 = 900°C$



$\theta_3 = 1200°C$



$\theta_4 = 1500°C$

Figure 5.22 - Clichés de microscopie électronique à transmission réalisés à partir de prélèvements de particules d'aluminium. Conditions opératoires : $\omega = 1000$, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 0$ bar, temps de séjour $\tau = 6,3$ secondes

On remarque sur la figure 5.22 une évolution de la forme des particules, qui passent de l'état d'agglomérats très ouverts à température ambiante, à des agglomérats plus petits et plus compacts à une température $\theta_2 = 900°C$, pour finalement atteindre l'état de particules denses et quasi-sphériques pour $\theta_4 = 1500°C$. En parallèle, des mesures de granulométrie ont été réalisées à l'aide d'un SMPS. La figure 5.23 présente les distributions cumulées en nombre mesurées pour ces quatre conditions de température[11].

On voit sur la figure 5.23 un décalage des distributions vers la gauche à mesure que la température augmente. Toutefois, les distributions mesurées à température ambiante et à 900°C sont quasiment identiques. On peut supposer que les agglomérats qui débutent leur restructuration à cette température ont un diamètre de mobilité constant. Au-delà de cette température, les particules deviennent sphériques, et par conséquent plus fines, toute la matière étant "concentrée". Les diamètres médians en nombre passent alors de 52 nm à température ambiante et à 900°C, à 41 nm à 1200°C puis 35 nm à 1500°C. Afin de vérifier ce fait, les agrégats ont été mesurés à partir de clichés de MET en termes de longueur maximale. Les résultats des mesures effectuées sur dix agrégats sont représentés sur la figure 5.24.

[11] la correction liée aux différences d'efficacité de charge entre agrégats et particules sphériques détaillée au paragraphe 3.3 n'a pas été prise en compte ici

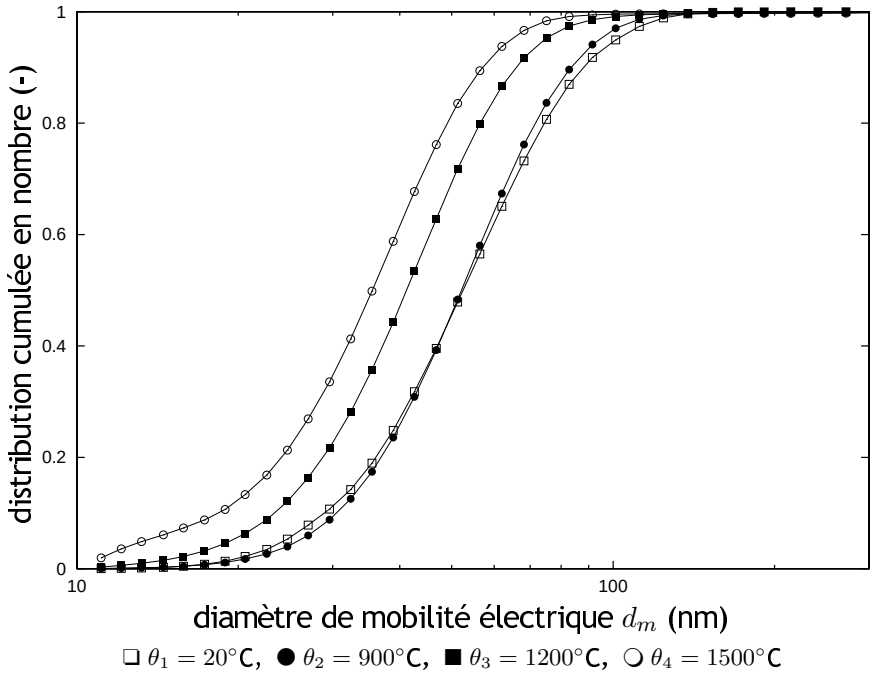


Figure 5.23 - Evolution de la distribution en nombre des particules avec la température — électrodes en aluminium. Conditions opératoires : $\omega = 1000$, pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, pression d'air $P_{air} = 0$ bar, temps de séjour $\tau = 6,3$ secondes - données SMPS

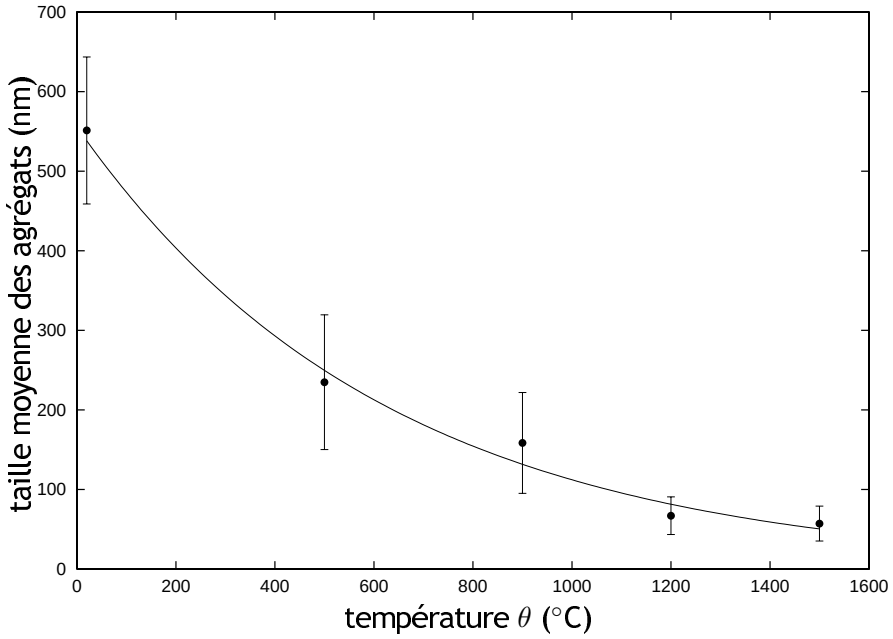


Figure 5.24 – Evolution de la dimension des agrégats issus d'électrodes en aluminium mesurée par analyse d'images de MET avec la température du four ; temps de séjour $\tau = 6,3$ secondes

Pour pouvoir quantifier cette restructuration, associée à une variation de la morphologie des particules, la dimension fractale des particules issues d'électrodes d'aluminium a été mesurée, comme le montre la figure 5.25.

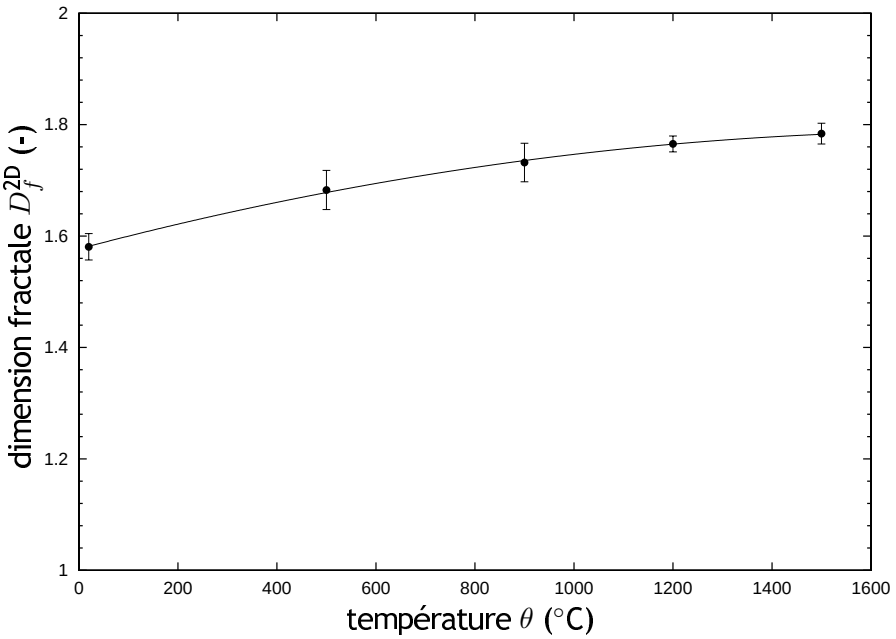


Figure 5.25 - Evolution de la dimension fractale des particules nanostructurées issus d'électrodes en aluminium mesurée par la méthode de Box Counting avec la température du four ; temps de séjour $\tau = 6,3$ secondes

5.2.5.3 Conclusion

Les particules nanostructurées produites sur le banc expérimental CAIMAN à partir d'électrodes de différentes natures chimiques présentent des morphologies relativement variables, puisqu'on peut aussi bien observer des particules denses et quasi-sphériques (cas de l'argent) que des agglomérats assez ouverts (cas du carbone).

De plus, il semble que le four disposé sur le banc d'essais CAIMAN permet de faire varier de manière significative la morphologie des particules nanostructurées produites. Ce point nécessitera d'être approfondi pour les études ultérieures visant à étudier l'influence de la morphologie des particules sur la réponse des instruments.

5.3 Stabilité temporelle

Compte tenu des durées des expérimentations qui devraient être réalisées sur le banc d'essais CAIMAN, il semble important de vérifier la stabilité dans le temps des aérosols générés. La figure 5.26 présente l'évolution du rapport du diamètre médian en nombre à l'instant t (noté $d_{50}(t)$) et du diamètre médian en nombre moyen (noté d_{50}^{moyen}) en fonction du temps.

On peut noter une très bonne répétabilité des mesures sur une durée de près de 3 heures. En effet, la figure 5.26 met en évidence que les variations du diamètre médian en nombre sont relativement faibles, et atteignent au maximum 10 % de la valeur moyenne sur l'ensemble des mesures. Par ailleurs, cette stabilité a été observée sur les autres natures d'électrodes.

D'autres essais ont consisté à réaliser des mesures de concentration massique avec un TEOM sur une durée assez longue. Les résultats, présentés sur la figure 5.27, montrent un coefficient de variation de la concentration massique de 6 %.

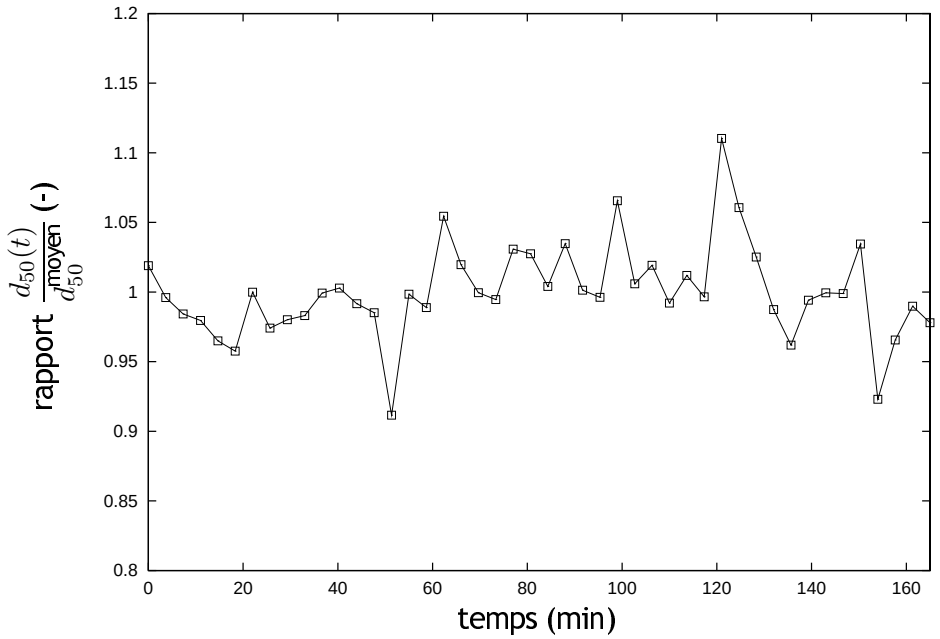


Figure 5.26 - Evolution du rapport entre le diamètre médian en nombre à l'instant t et le diamètre médian en nombre moyen en fonction du temps pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 1$ bar, et une fréquence d'étincelle $\omega = 300$, électrodes en carbone - données SMPS

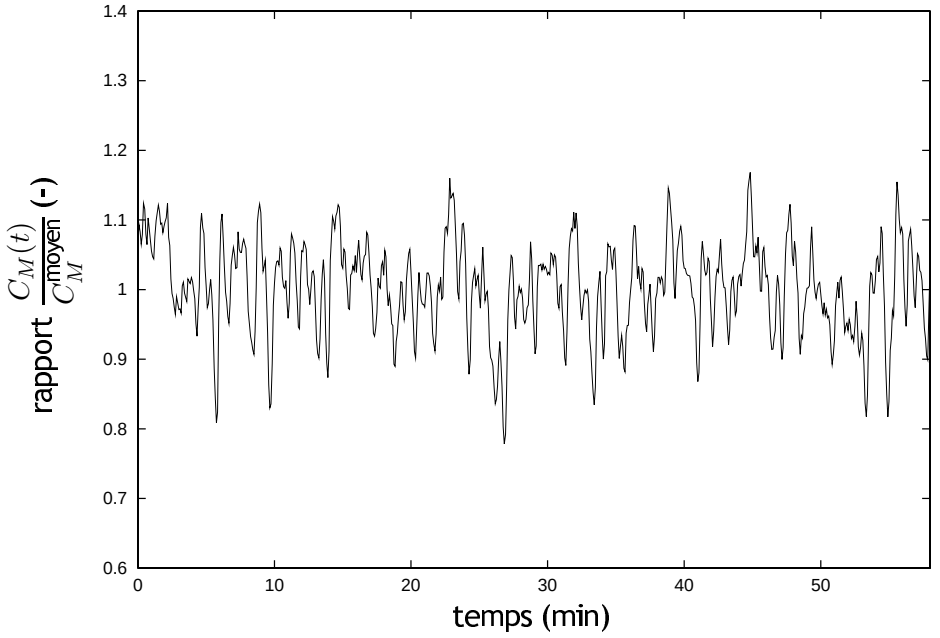


Figure 5.27 - Evolution du rapport entre la concentration massique à l'instant t et la concentration massique moyenne en fonction du temps pour une pression d'argon $P_{Ar} = 1$ bar, une pression d'air $P_{air} = 1$ bar, et une fréquence d'étincelle $\omega = 300$, électrodes en carbone - données TEOM

Les aérosols produits ont donc des propriétés granulométriques stables dans le temps. Ceci permet de s'assurer que lors d'expérimentations de longue durée, ces propriétés restent constantes.

5.4 Conclusions

Ce chapitre avait pour objectif de présenter de façon détaillée le banc d'essais CAIMAN qui a été spécialement conçu dans ce travail de thèse.

Après avoir présenté un schéma général de son fonctionnement, nous nous sommes attachés à décrire chacun des éléments le constituant.

Dans un second temps, le champ d'applications du banc CAIMAN a été exploré. Ainsi, nous avons mis en évidence, pour chacune des propriétés étudiées (granulométrie, concentration, état de charge, morphologie), la gamme d'étude rendue possible dans ce dispositif expérimental. Nous rappelons dans le tableau 5.3 les plages de variation des propriétés des particules produites dans ce banc d'essais.

Tableau 5.3 - Gammes de variation des principales propriétés des particules nanostructurées produites dans le banc expérimental CAIMAN

Propriété		Domaine
nature chimique	:	C, Al, Cu, Ag
diamètre médian en nombre	:	6 à 147 nm ($1,30 \leq \sigma_g \leq 1,60$)
concentration massique	:	$<$20 μg·m^{-3} à 7 mg·m^{-3}
charge moyenne	:	$-$1,9e à 2,3e pour l'aluminium $-$2,7e à 3e pour le carbone
morphologie	:	fractale à quasi-sphérique, dépendant de la nature chimique et de la température du four

Le chapitre suivant est dédié à la présentation des résultats expérimentaux de mesure des fonctions de réponse des instruments en modes monodispersé et polydispersé successivement.

Chapitre 6

Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux de caractérisation des instruments de mesure des aérosols nanostructurés sont présentés. Toutes les données sont issues d'expérimentations ayant été réalisées sur le banc d'essais CAIMAN décrit au chapitre précédent.

Dans un premier temps, nous exposerons les résultats préliminaires ayant permis de vérifier la calibration des instruments pris comme référence dans ce travail, à savoir le compteur de noyaux de condensation (CNC Grimm 5.403) ainsi que le microscope électronique à transmission. Les paramètres caractéristiques des instruments (limites de détection et de quantification et temps de réponse) seront exposés.

Une seconde partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus en mode monodispersé pour les différents instruments de mesure étudiés. Ces expérimentations ont pour but la détermination des fonctions de réponse des instruments étudiés. L'influence des propriétés des particules sera discutée. De plus, les concepts de diamètres équivalents en surface (active et déposée) seront introduits.

Ensuite, nous aborderons les résultats des mesures effectuées en mode polydipsersé. Cette phase expérimentale a en effet pour objectifs d'apporter une validation des résultats établis en mode monodispersé et d'étudier l'influence des paramètres des aérosols sur la mesure intégrale des instruments de mesure.

Pour clore ce chapitre, nous avancerons un certain nombre d'hypothèses permettant d'expliquer les résultats observés expérimentalement.

6.1 Calibration et caractérisation préliminaire des instruments

6.1.1 Calibration du CNC

L'ensemble des mesures des fonctions de réponse des instruments étant basé sur la connaissance de la concentration en nombre des particules (mesure réalisée à l'aide d'un CNC), il a été nécessaire dans un premier temps de vérifier sa bonne calibration. Pour ce faire, le CNC Grimm (modèle 5.403) utilisé pour la qualification des instruments a été comparé à un CNC à eau (TSI, modèle 3786) fonctionnant uniquement en mode impulsionnel ("single count mode")[1], et pris comme référence ici. Ainsi, la correction appliquée pour des concentrations en nombre supérieures à 1000 p·cm^{-3} a pu être testée jusqu'à une concentration de $4 \cdot 10^4$ p·cm^{-3}.

En vue de comparer notre CNC à une mesure de référence, les deux compteurs de noyaux de condensation ont été placés en sortie du DMA sur le banc d'essais CAIMAN, et les mesures ont été réalisées en parallèle à l'aide d'un répartiteur d'écoulement (TSI flow splitter, modèle 3708). La figure 6.1 présente les résultats expérimentaux obtenus sur des particules en carbone, de taille sélectionnée $d_m = 111,9$ nm.

[1] les caractéristiques des deux compteurs de noyaux de condensation sont fournies au chapitre 4, paragraphe 4.1.2

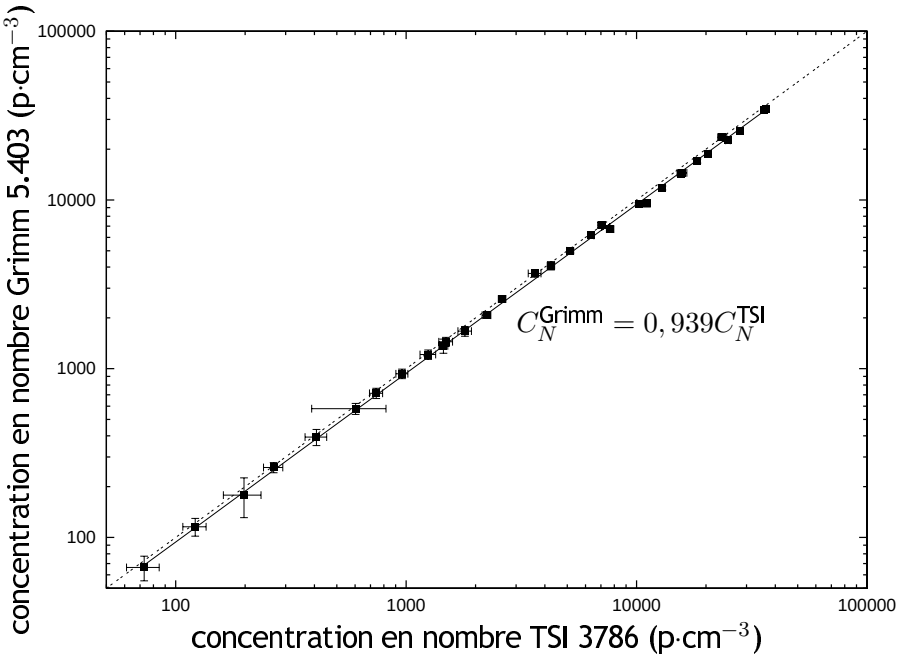


Figure 6.1 - Comparaison des mesures de concentrations en nombre réalisées en parallèle avec le CNC Grimm 5.403 et le CNC TSI 3786 sur des particules de carbone de taille sélectionnée $d_m = 111,9$ nm

Une très bonne corrélation est observée entre les deux instruments, comme le montre la figure 6.1 ($R^2 = 0,998$). De plus, on peut voir qu'il n'y a pas d'influence de la concentration sur la corrélation, c'est-à-dire que les deux modes de détection[2] du CNC pris comme référence dans ce travail (Grimm 5.403) sont en bon accord avec le CNC à eau fonctionnant uniquement en mode impulsionnel.

6.1.2 Etalonnage du microscope électronique à transmission

Afin de garantir l'exactitude des résultats des mesures réalisées au microscope électronique, des essais préliminaires ont consisté à vérifier la mesure de particules nanométriques calibrées. En effet, à ces grandissements importants (typiquement supérieurs à $\times 80000$), il est essentiel d'étalonner le système d'acquisition.

Les particules utilisées dans cette étape sont issues d'un échantillon de nanosphères de polystyrène certifié par le NIST (lot 29492), dont les caractéristiques sont :

$$\overline{d_{pp}} = 46,0 \pm 2,0 \text{ nm} \quad ; \quad \sigma = 7,2 \text{ nm}.$$

La mesure de 53 particules au MET a fourni les résultats suivants :

$$\overline{d_{pp}} = 47,7 \pm 5,0 \text{ nm}.$$

Les résultats montrent une calibration très satisfaisante du microscope et de son système d'acquisition d'images, puisque les mesures sont situées dans l'intervalle de confiance spécifié pour les particules de référence.

6.1.3 Limites de détection et de quantification des instruments

La détermination des limites de détection et de quantification des différents instruments est une étape importante de leur qualification. En effet, elles permettent de vérifier que les mesures sont effectuées dans une gamme de fonctionnement normal de l'instrument.

[2]dans le cas de ce CNC, la détection est réalisée en mode impulsionnel jusqu'à des concentrations de 10^4 p·cm^{-3} (avec correction de coïncidence entre 10^3 et 10^4 p·cm^{-3}. Au-delà, le CNC Grimm 5.403 fonctionne en mode photométrique

Leur mesure a été réalisée en analysant le signal de chaque instrument exposé à de l'air exempt de particules issu d'un système de purification d'air (TSI modèle 3074B). Ce point a été vérifié en plaçant en parallèle un CNC. Durant la mesure, le signal présente une variabilité caractérisée par un écart-type σ. Les limites de détection LOD et de quantification LOQ sont alors :

$$LOD = 3\sigma, \qquad ; \qquad LOQ = 10\sigma. \tag{6.1}$$

Le tableau 6.1 regroupe les résultats des limites de détection et de quantification des différents instruments. Soulignons que seul le LQ1-DC mesure une concentration moyenne différente de 0 ($\bar{C}_S = 1,06$ μm^2·cm^{-3}), ce qui peut être lié à un défaut de réglage. En effet, le zéro est ajusté par l'opérateur sur la mesure sans chargeur sur un aérosol neutre.

Tableau 6.1 – Limites de détection et de quantification des différents instruments

Instrument	LOD (μm^2·cm^{-3})	LOQ (μm^2·cm^{-3})
LQ1-DC	5,11	17,03
NSAM alvéolaire	0,09	0,31
NSAM trachéo-bronchique	0,05	0,17
AeroTrak 9000 alvéolaire	0,17	0,56
AeroTrak 9000 trachéo-bronchique	0,10	0,32

6.1.4 Détermination des temps de réponse des instruments

Afin de s'assurer que la mesure des différents instruments correspond à l'indication en régime permanent[3], une série d'essais a consisté à mesurer leurs temps de réponse. Pour ce faire, des créneaux de concentration ont été générés, et les instruments ont été placés en parallèle au niveau du volume de vieillissement disposé sur le banc CAIMAN.

Notons qu'il existe un effet "tampon" lié au volume de vieillissement, qui a pour conséquence d'induire une inflexion sur le créneau théorique. Cependant, il est difficile de découpler ces effets en vue de déterminer le temps de réponse des instruments. Ce point permet donc uniquement de comparer les appareils entre eux et de s'assurer expérimentalement que les paliers sont atteints rapidement. Remarquons que lors de ces essais le temps de séjour de l'aérosol au sein du volume de vieillissement est de 2,4 secondes, ce qui est relativement faible. La figure 6.2 présente un schéma du signal $\mathcal{S}$ d'un instrument en fonction du temps lors de la mesure d'un créneau de concentration.

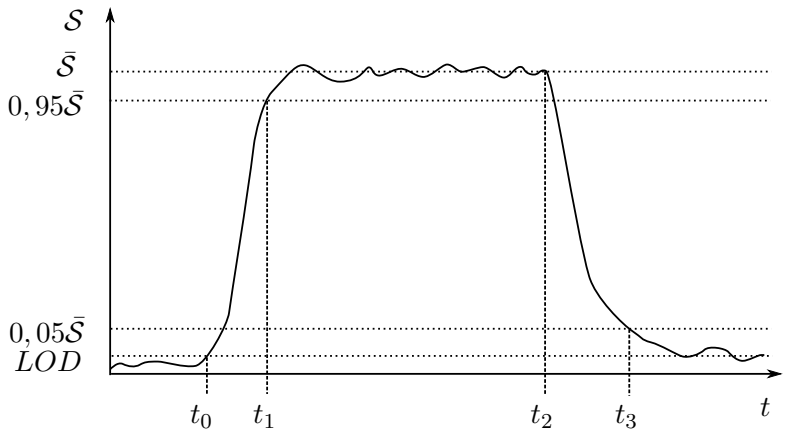


Figure 6.2 – Evolution schématique du signal d'un instrument $\mathcal{S}$ en fonction du temps dans le cas de la mesure d'un créneau de concentration

[3]la génération étant très stable, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la variabilité de la mesure est considérée comme uniquement associée à l'instrument

La figure 6.2 met en évidence différents temps caractéristiques. Tout d'abord, t_0 est le temps à partir duquel l'instrument fournit un signal supérieur à sa limite de détection (LOD). Le temps t_1 correspond au temps où le signal $\mathcal{S}$ atteint 95 % de la valeur du palier, comme l'ont proposé Quant *et al.* (1992). On en déduit le temps de réponse associé à la croissance :

$$\tau_c = t_1 - t_0. \tag{6.2}$$

De la même façon, on note t_2 le temps correspondant au démarrage de la décroissance du signal (une fois l'intervalle de confiance sur la valeur moyenne atteint), et t_3 le temps où le signal devient inférieur à 5 % de la valeur du palier. Le temps de réponse associé à la décroissance est alors :

$$\tau_d = t_3 - t_2. \tag{6.3}$$

Le tableau 6.2 regroupe ces données moyennes mesurées sur 6 créneaux de concentration simultanément pour les quatre instruments obtenues pour une concentration en nombre de $6 \cdot 10^5$ p·cm^{-3}. Soulignons que la fréquence d'acquisition est de 1 seconde pour le CNc et de 5 secondes pour les autres instruments.

Tableau 6.2 - Temps de réponse moyens en croissance et décroissance des différents instruments

Instrument	τ_c (s)	τ_d (s)
CNC 5.403	8,7	9,7
LQ1-DC	<5	11,7
NSAM	<5	11,4
AeroTrak 9000	<5	11,9

On remarque sur le tableau 6.2 que le temps associé à la décroissance τ_d est supérieur à celui caractérisant la montée en concentration τ_c. Cette observation peut être liée à la persistance d'une traînée de concentration en particules au sein du volume tampon. Notons également que l'effet de la concentration sur ces valeurs n'a pas été exploré dans ce travail.

6.2 Mode monodispersé

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats expérimentaux de qualification des instruments de mesure. Les données sont issues d'expérimentations effectuées sur le banc d'essais CAIMAN en mode monodispersé. Avant d'aborder la présentation des résultats expérimentaux, le paragraphe suivant expose le dispositif expérimental ainsi que la méthodologie mise en œuvre.

6.2.1 Montage expérimental et expression des résultats

Pour chacune des substances générées (électrodes en carbone, cuivre, aluminium, argent), un DMA[4] a été disposé en sortie du volume de vieillissement, comme le montre la figure 6.3.

Soulignons que pour l'ensemble des expérimentations menées en mode monodispersé, le débit d'air d'entraînement introduit dans le DMA est de 3 L·min^{-1}, tandis que le débit d'aérosol est de 0,3 L·min^{-1}. Ces paramètres ne sont pas modifiables dans le cas des appareils Grimm.

[4]le principe de fonctionnement d'un analyseur de mobilité (DMA) est rappelé au chapitre 4, paragraphe 4.1.8

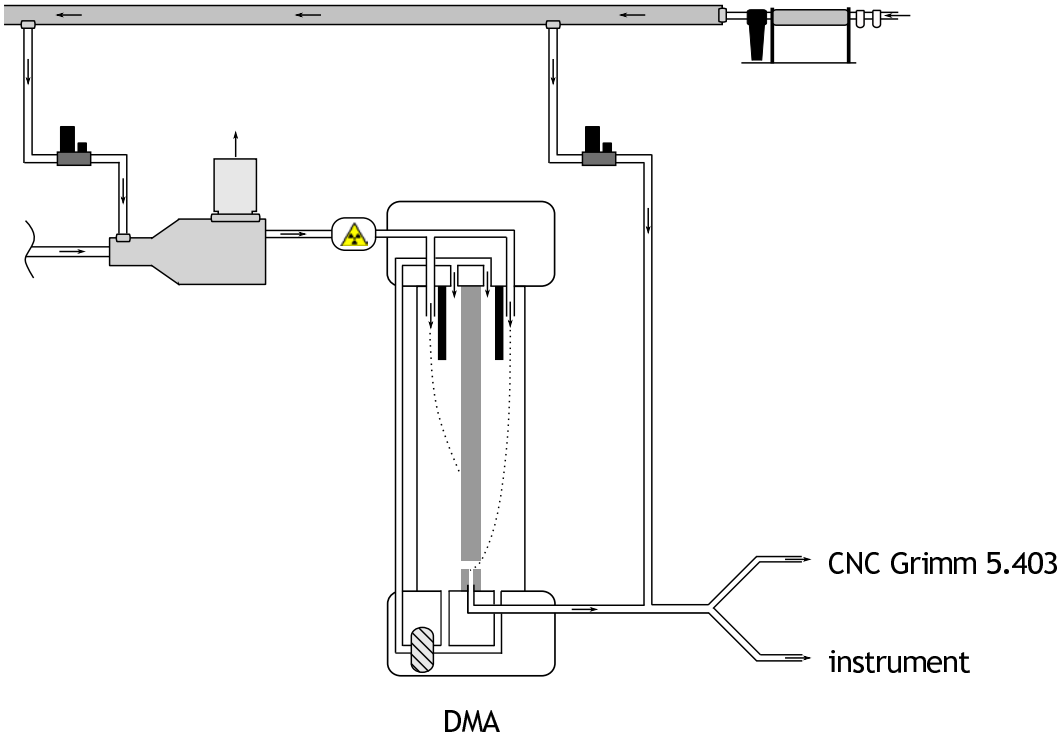


Figure 6.3 - Schéma du montage expérimental réalisé pour l'étude de la réponse des instruments (mode monodispersé)

En sortie du DMA, un aérosol monodispersé de mobilité électrique Z est obtenu. Notons que la largeur de la distribution de sortie, qui traduit la résolution du DMA, est une fonction complexe dépendant entre autres des paramètres géométriques et du rapport des débits circulant au sein de l'analyseur de mobilité. Dans un premier temps, on admettra l'hypothèse que les particules sortant du DMA ne portent qu'une charge élémentaire, ce qui implique qu'à une mobilité électrique Z donnée correspond un diamètre de particule d_m unique[5].

Pour chaque taille d_m sélectionnée avec le DMA, on mesure en parallèle la concentration en nombre C_N à l'aide du CNC et le signal $\mathcal{S}$ de l'instrument étudié[6]. A partir de ces mesures, les valeurs moyennes sont calculées sur une durée d'environ 15 minutes. Le rapport des moyennes de ces deux grandeurs correspond à la réponse moyenne de l'instrument :

$$\Re(d_m) = \frac{\mathcal{S}(d_m)}{C_N(d_m)}, \tag{6.4}$$

c'est-à-dire à l'indication moyenne de l'instrument pour une particule de cette taille. Le calcul de la variance σ^2 associée peut être réalisé en supposant les variables indépendantes suivant la relation générale :

$$\sigma^2(f(x_1, x_2, ..., x_n)) = \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \sigma^2(x_i). \tag{6.5}$$

Ainsi, à cette valeur moyenne $\Re$ de la réponse est associé un écart-type décrit suivant :

$$\sigma^2(\Re) = \left(\frac{1}{C_N(d_m)}\right)^2 \sigma^2(\mathcal{S}(d_m)) + \left(\frac{\mathcal{S}(d_m)}{C_N(d_m)^2}\right)^2 \sigma^2(C_N(d_m)). \tag{6.6}$$

Pour chaque diamètre sélectionné, les mesures ont été répétées au moins trois fois, ce qui a permis la détermination de la réponse moyenne associée à un écart-type global calculé grâce à la relation

[5]voir à ce sujet le chapitre 2, paragraphe 2.4.2

[6]dans notre travail, le signal $\mathcal{S}$ des instruments correspond à une concentration en surface (active ou déposée)

suivante :

$$\sigma(\Re) = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\sigma_i^2(\Re)} \tag{6.7}$$

Dans les résultats qui suivent, les barres d'erreur correspondent à deux écart-types (intervalle de confiance égal à 95 %).

6.2.2 Fonctions de réponse des instruments

Nous présentons dans les paragraphes suivants les résultats expérimentaux bruts des fonctions de réponse des instruments[7].

6.2.2.1 LQ1-DC

La figure 6.4 présente les résultats expérimentaux de la réponse du LQ1-DC pour les quatre natures d'électrodes.

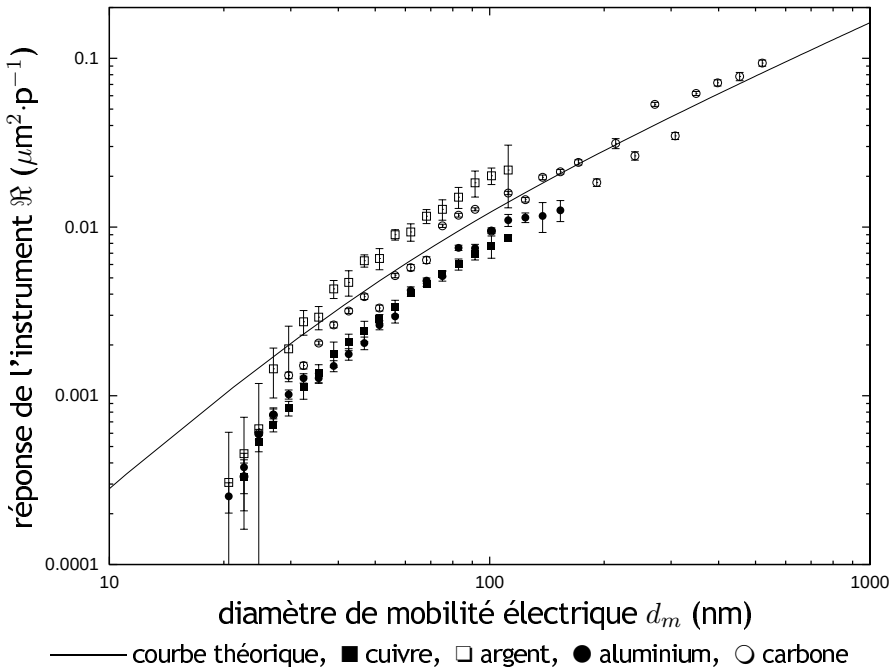


Figure 6.4 – Fonction de réponse du LQ1-DC ($\Re = C_{S_a}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données LQ1-DC/CNC

La figure 6.4 montre une concordance satisfaisante entre les résultats expérimentaux pour des particules entre 30 et 500 nm (écarts variant entre −40 % et +30 %). En effet, en-dessous de cette limite, on observe une chute de la réponse, probablement liée aux dépôts des particules par diffusion au sein du LQ1-DC[8]. Toutefois, cet effet observé expérimentalement ne remet pas en cause la théorie. Notons également qu'à notre connaissance, seuls les travaux expérimentaux de Ku et Maynard (2005) ont permis d'établir la fonction de réponse de l'instrument dans une gamme de 20 à 200 nm sur des particules d'argent à différentes températures.

On observe également sur la figure 6.4 des réponses différentes suivant le type d'électrodes utilisées. Cette influence est liée au fait que les particules produites à partir de ces différentes

[7] notons que ces résultats expérimentaux ont fait l'objet de trois communications internationales (Bau *et al.*, 2008b,c,d)

[8] on suppose que le dépôt se fait préférentiellement dans le LQ1-DC car cette tendance n'est pas observée pour les autres instruments comme nous le verrons plus loin

électrodes ont des morphologies et des tailles relativement différentes. Notons qu'en première approximation Hinds (1999) précise que la nature chimique des particules n'a pas d'influence sur le nombre de charges portées par diffusion.

Le cas d'électrodes en carbone fournit des résultats expérimentaux en très bon accord avec la courbe théorique de surface active (présentée au chapitre 3, paragraphe 3.2) pour une gamme de tailles entre 35 et 520 nm. Pour les autres substances, on peut noter des résultats expérimentaux inférieurs à la courbe théorique dans le cas d'électrodes en aluminium et en cuivre. Cependant, la tendance théorique est respectée, puisqu'on observe expérimentalement le changement de pente lié à la variation de l'exposant[9]. Enfin, dans le cas d'électrodes en argent, les valeurs expérimentales sont supérieures à la courbe de réponse théorique dès lors que les particules atteignent 30 nm.

Pour l'heure, il est difficile d'attribuer ces différences à la nature chimique ou à la forme des particules. Des essais sur les aérosols nanostructurés de morphologie variable à l'aide du four sur les électrodes en aluminium (voir chapitre 5, paragraphe 5.2.5) permettront de conclure sur ce point.

6.2.2.2 NSAM

Les figures 6.5 et 6.6 présentent les fonctions de réponse du NSAM en modes alvéolaire et trachéobronchique respectivement.

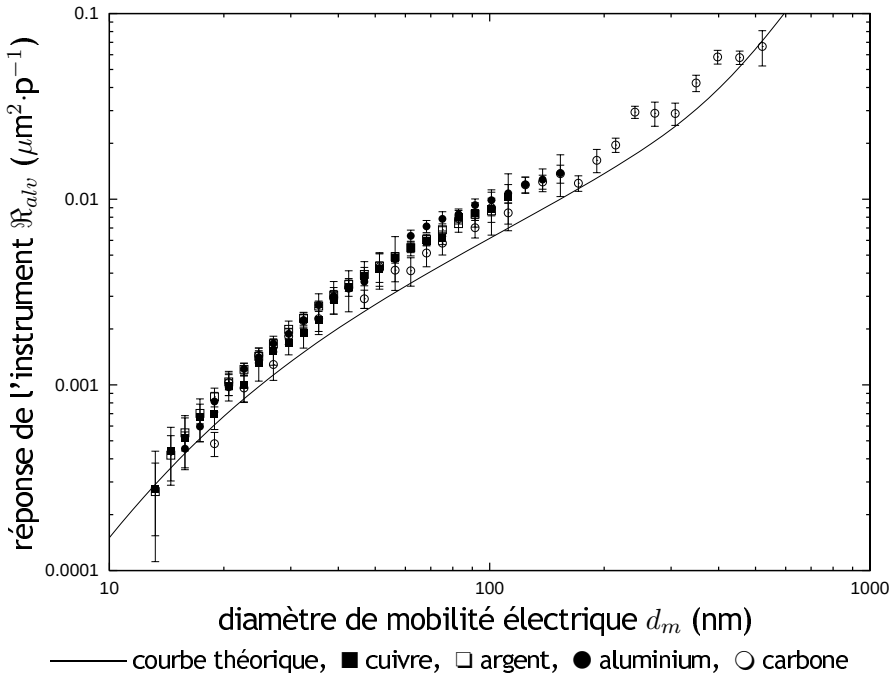


Figure 6.5 - Fonction de réponse du NSAM en mode alvéolaire ($\Re = C_{S_d^{alv}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC

Les figures 6.5 et 6.6 suggèrent que les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les courbes théoriques, sur une gamme de tailles entre 15 et 520 nm. En effet, les écarts relatifs entre théorie et valeurs expérimentales atteignent au maximum 45 %. Notons que quelque soit le diamètre de mobilité sélectionné au sein du DMA, les résultats expérimentaux sont supérieurs à la valeur théorique associée.

[9]pour plus de détails théoriques, le lecteur pourra se reporter au chapitre 3, paragraphe 3.2

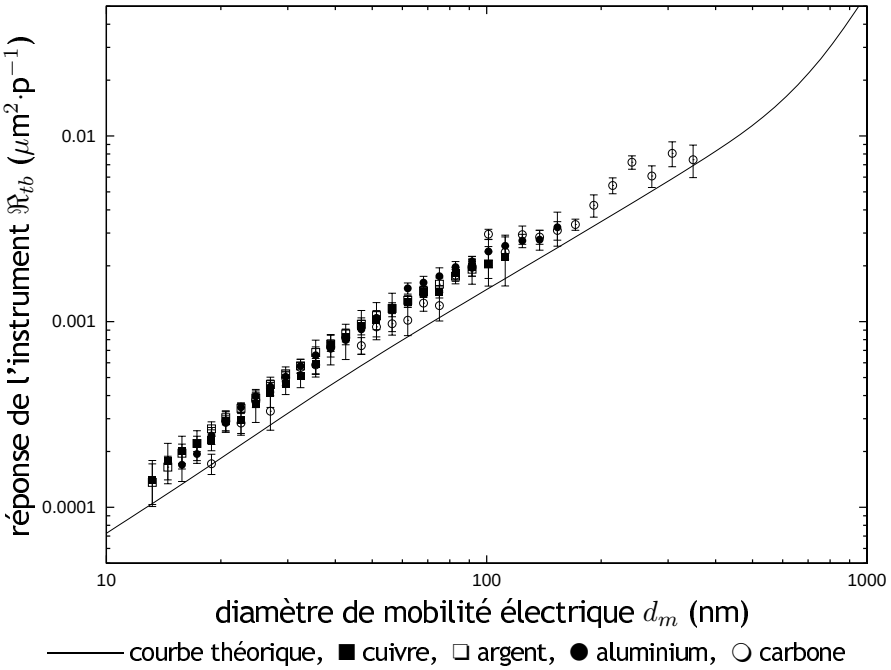


Figure 6.6 - Fonction de réponse du NSAM en mode trachéobronchique ($\Re = C_{S_d^{tb}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC

De plus, aucun effet lié à la nature chimique des électrodes n'est à noter, l'ensemble des données étant groupé. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Shin *et al.* (2007) qui ont établi les fonctions de réponse de cet instrument dans les deux modes sur des particules d'argent Ag et de chlorure de sodium NaCl entre 10 et 100 nm.

6.2.2.3 AeroTrak 9000

Les figures 6.7 et 6.8 présentent les fonctions de réponse du AeroTrak 9000 en modes alvéolaire et trachéobronchique respectivement. Notons qu'il s'agit, à notre connaissance, des seules données de caractérisation de cet instrument, commercialisé depuis juillet 2007.

La figure 6.7 met en évidence une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et la fonction de réponse théorique pour des particules entre 15 et 400 nm. De plus, aucune influence liée à la nature des électrodes n'est à noter.

En mode trachéobronchique, la fonction de réponse de l'instrument est plus écartée de la courbe théorique, notamment dans le cas du cuivre et de l'aluminium. Pour les deux autres substances, on observe sur la figure 6.8 un bon accord entre théorie et valeurs expérimentales et ce pour des particules de tailles de 20 à 520 nm. Il semble toutefois délicat de conclure quant à l'influence de la nature chimique des particules sur la réponse de l'instrument, ce phénomène n'étant pas observé en mode alvéolaire.

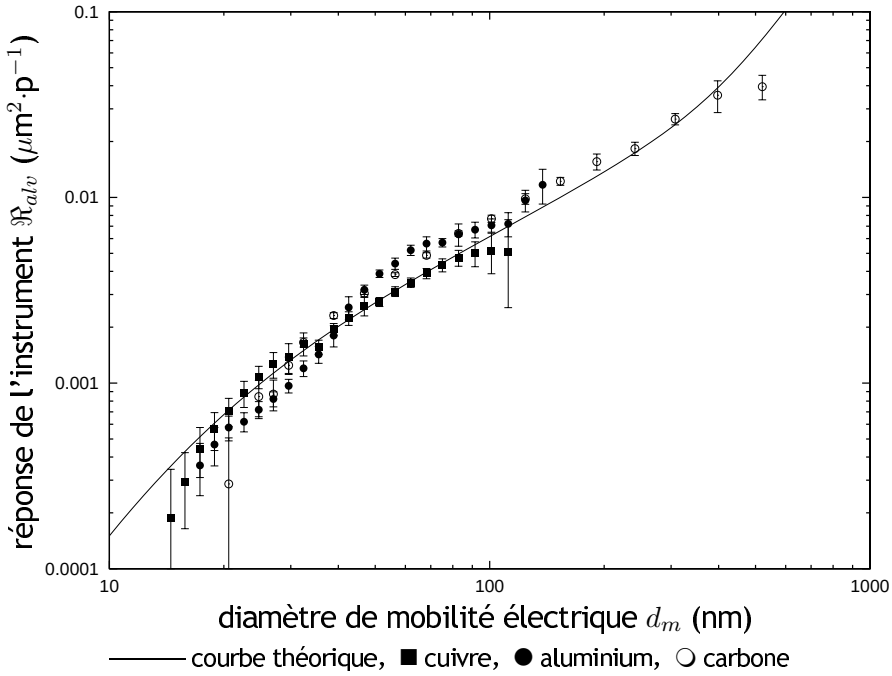


Figure 6.7 - Fonction de réponse du AeroTrak 9000 en mode alvéolaire ($\Re = C_{S_d^{alv}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC

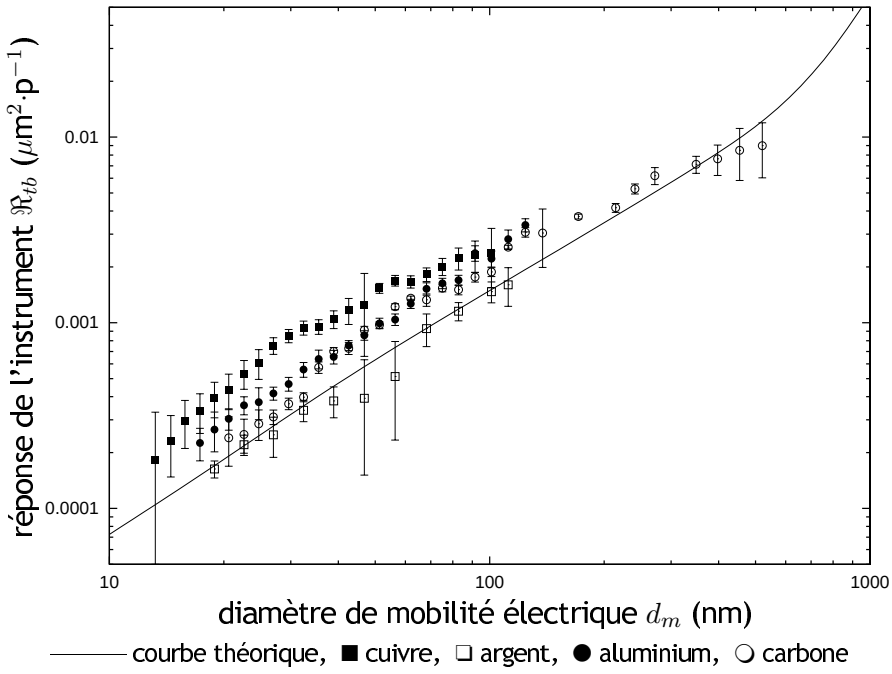


Figure 6.8 - Fonction de réponse du AeroTrak 9000 en mode trachébronchique ($\Re = C_{S_d^{tb}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC

6.2.3 Corrections des mesures expérimentales liées aux effets de charge multiple et d'agglomération

6.2.3.1 Notion de charge multiple et correction

En sortie du DMA, où une mobilité électrique Z est sélectionnée, les particules ayant la mobilité requise sont dirigées, comme le montre la figure 6.3, vers les instruments (CNC et instrument de mesure de concentration en surface). Les fonctions de réponse expérimentales présentées précédemment sont basées sur l'hypothèse que toutes les particules issues du DMA ne portent qu'une seule charge élémentaire. Dans ce cas, une mobilité électrique Z correspond à un unique diamètre de mobilité électrique d_m[10].

Or, il existe des particules en sortie du DMA portant plusieurs charges élémentaires ($|p| > 1$) de même mobilité électrique Z, comme le suggère la relation suivante (issue du chapitre 2) :

$$Z = pe\frac{Cu(d_m)}{3\pi\eta_g d_m}. \tag{6.8}$$

De ce fait, les particules portant plusieurs charges élémentaires de mobilité électrique Z sont dirigées vers les instruments de mesure, et leur contribution reste à évaluer. Rappelons à ce stade que les particules sont préalablement neutralisées à l'entrée du DMA, ce qui leur confère un état d'équilibre de charge électrique connu[11].

Dans le cas du DMA utilisé dans nos expérimentations, ce sont les particules chargées négativement qui sont déviées vers l'orifice de sortie. Nous considérerons par conséquent que la population en sortie de DMA est composée de particules portant $p = -1$ et $p = -2$ charges élémentaires, la fraction de particules portant $p = -3$ charges élémentaires étant négligeable. On peut donc écrire les relations suivantes :

$$C_N(Z) = C_N(d_m(p = -1), Z) + C_N(d_m(p = -2), Z), \tag{6.9}$$

et :

$$C_S(Z) = C_S(d_m(p = -1), Z) + C_S(d_m(p = -2), Z), \tag{6.10}$$

où C_S est la concentration en surface (active ou déposée). On en déduit que la valeur de la réponse de l'instrument, attribuée à des particules de diamètre $d_m(p = -1)$, ne correspond pas rigoureusement à la définition :

$$\Re(d_m) = \frac{C_S(d_m)}{C_N(d_m)}, \tag{6.11}$$

mais au rapport :

$$\Re^{\text{exp}}(d_m) = \frac{C_S(d_m(p = -1), Z) + C_S(d_m(p = -2), Z)}{C_N(d_m(p = -1), Z) + C_N(d_m(p = -2), Z)}. \tag{6.12}$$

Il s'agit donc d'évaluer la concentration en nombre de particules portant $p = -2$ charges élémentaires $C_N(d_m(p = -2), Z)$, puis de calculer la concentration en surface correspondante, notée $C_S(d_m(p = -2), Z)$.

Cette correction, liée à la charge multiple des particules, dépend de la distribution granulométrique de départ (en sortie du banc CAIMAN) mesurée à l'aide d'un SMPS ainsi que de la fonction de transfert du DMA[12], établie dans le cas du DMA Grimm dans les travaux de Heim *et al.* (2004) et prenant en compte la diffusion brownienne des particules au sein du DMA. Il s'agit d'une fonction triangulaire, dont trois exemples sont fournis sur la figure 6.9 (diamètres de mobilité électrique sélectionnés de 20, 50 et 100 nm pour des particules portant $p = -1$ charge élémentaire). Rappelons que la mobilité électrique varie comme l'inverse du diamètre des particules ; la mobilité électrique Z la plus élevée correspond donc au diamètre de particule le plus petit.

[10] pour plus de détails sur ce point, le lecteur pourra se reporter au chapitre 2, paragraphe 2.4.2

[11] voir chapitre 2, paragraphe 2.3

[12] la fonction de transfert décrit, pour une mobilité électrique Z fixée, la probabilité qu'une particule de diamètre d_m sorte du DMA

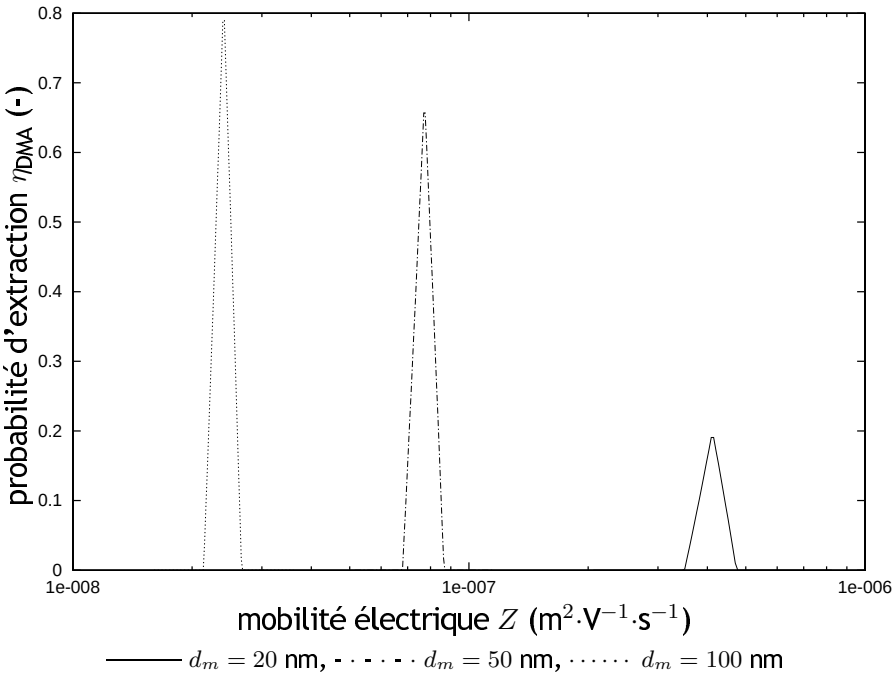


Figure 6.9 – Fonction de transfert du DMA Grimm pour trois diamètres de mobilité électrique sélectionnés, d'après Heim *et al.* (2004)

La figure 6.9 met en évidence que la fonction de transfert du DMA évolue avec la taille des particules sélectionnées. En effet, on constate que la probabilité d'extraction maximale augmente avec la taille des particules, et que la largeur de la fonction de transfert diminue.

Ainsi, pour déterminer le nombre de particules portant p charges élémentaires mesurées par les instruments en sortie de DMA, on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} \text{concentration en nombre de particules portant } p \text{ charges élémentaires} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{concentration en nombre de particules en sortie du banc CAIMAN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \text{probabilité que la particule porte } p \text{ charges élémentaires} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \text{probabilité que la particule sorte du DMA} \end{pmatrix}, \tag{6.13}$$

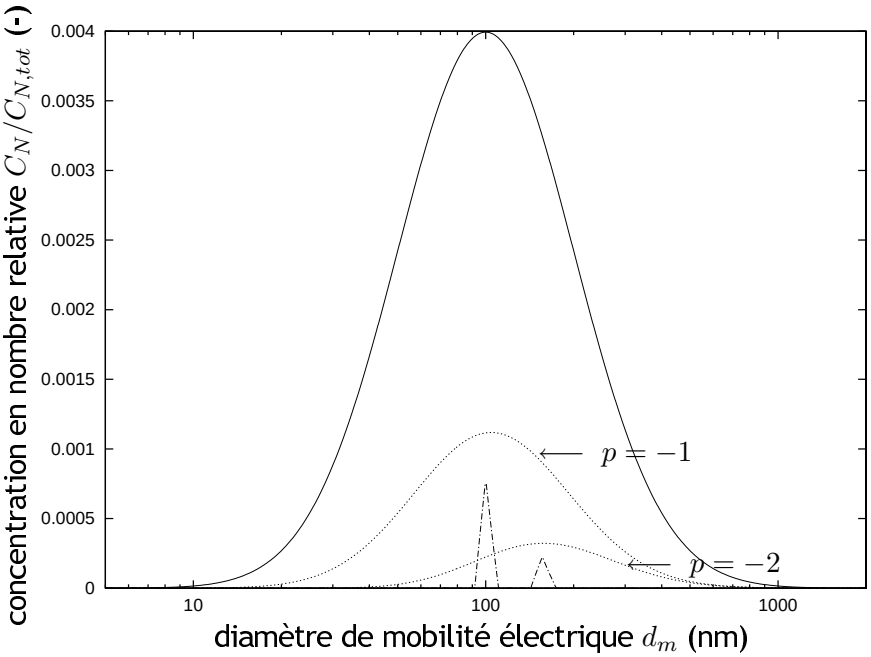
soit :

$$C_N(d_m(p), Z) = C_{N_0}(d_m) f_p(d_m) \eta_{\text{DMA}}(d_m(p), Z), \tag{6.14}$$

où $C_{N_0}(d_m)$ est la concentration en nombre de particules de diamètre d_m de départ (en sortie du banc CAIMAN), $f_p(d_m)$ la fraction de particules de diamètre d_m portant p charges élémentaires[13] et $\eta_{\text{DMA}}(d_m(p), Z)$ la fonction de probabilité d'extraction du DMA.

Afin d'illustrer ce point, la figure 6.10 présente les fractions de particules portant $p = -1$ et $p = -2$ charges élémentaires sortant du DMA pour une taille sélectionnée de $d_m = 100$ nm et une distribution de départ lognormale de caractéristiques $d_{50} = 100$ nm et $\sigma_g = 2$.

[13] décrite au chapitre 2, paragraphe 2.3



——— distribution relative de départ $C_{N_0}(d_m)/C_{N,tot}$, ····· fraction de particules portant p charges élémentaires en sortie du neutraliseur, - · - · - · fraction de particules portant p charges élémentaires en sortie du DMA

Figure 6.10 - Fractions de particules portant $p = -1$ et $p = -2$ charges élémentaires sortant du DMA pour une taille sélectionnée de $d_m = 100$ nm et une distribution de départ lognormale de caractéristiques $d_{50} = 100$ nm et $\sigma_g = 2$, portées à l'équilibre de Boltzmann avant leur sélection

On voit sur la figure 6.10 que la majorité des particules sortant du DMA portent $p = -1$ charge élémentaire. Le second pic correspond aux particules portant $p = -2$ charges élémentaires (diamètre de mobilité électrique $d_m = 156$ nm). Pour cet exemple, on a alors :

$$\begin{cases} \dfrac{C_N(p=-1,Z)}{C_{N,tot}} = 1,05 \cdot 10^{-2}, \\ \dfrac{C_N(p=-2,Z)}{C_{N,tot}} = 3,26 \cdot 10^{-3}, \end{cases} \tag{6.15}$$

soit :

$$\frac{C_N(p=-2,Z)}{C_N(p=-1,Z)} = 0,31. \tag{6.16}$$

A titre d'illustration, la figure 6.11 présente l'évolution du rapport :

$$r = \frac{C_N(p=-2,Z)}{C_N(p=-1,Z)}, \tag{6.17}$$

en fonction du diamètre de mobilité électrique d_m des particules sélectionnées au sein du DMA pour un aérosol polydispersé de diamètre médian en nombre $d_{50} = 100$ nm et un écart-type géométrique $\sigma_g = 2$.

La figure 6.11 montre que le rapport des concentrations, traduisant la part relative des particules portant $p = -2$ charges élémentaires, est maximal ($r = 31$ %) lorsque la taille des particules sélectionnées est égale au diamètre médian de l'aérosol. De plus, on remarque que la courbe décrivant l'évolution de ce rapport n'est pas symétrique. Ceci peut être en partie expliqué par duex effets : la variation de l'efficacité de charge avec la taille des particules (présentée au chapitre 2) ainsi que la variation de la concentration en nombre des particules portant 2 charges élémentaires (liée à la distribution granulométrique).

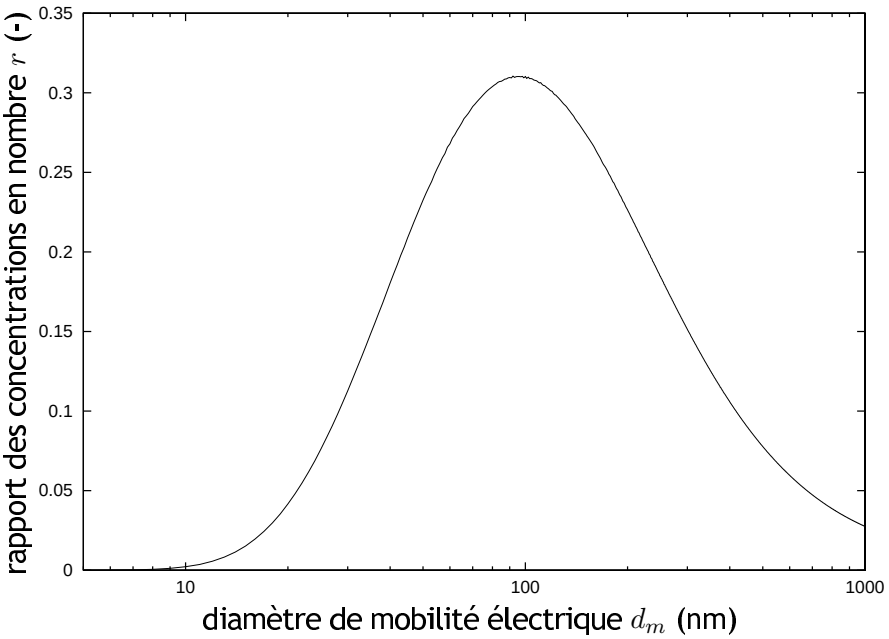


Figure 6.11 – Evolution du rapport des concentrations en nombre r des particules portant $p = -2$ charges par rapport aux particules portant $p = -1$ charge en fonction du diamètre de mobilité électrique d_m des particules sélectionnées au sein du DMA - cas d'un aérosol initial polydispersé de diamètre médian en nombre $d_{50} = 100$ nm et un écart-type géométrique $\sigma_g = 2$

6.2.3.2 Cas des agglomérats

En plus de la correction liée à la charge multiple décrite ci-dessus, la variation des efficacités de charge liée à l'état d'agglomération des particules nanostructurées, décrite par Lall et Friedlander (2006), doit être prise en compte. Cet effet est détaillé au chapitre 3 (paragraphe 3.3).

Dans notre cas, nous appliquerons cette correction aux distributions granulométriques mesurées sur les aérosols issus des électrodes de carbone, d'aluminium et de cuivre. En effet, les clichés de microscopie électronique à transmission présentés au chapitre 5 montrent que les aérosols d'argent sont composés de particules sphériques. Les diamètres de particules primaires, nécessaires au calcul, seront ceux du tableau 5.2.

6.2.3.3 Résumé

Afin de tenir compte des effets de charge multiple et d'agglomération, les données expérimentales ont été corrigées, suivant la procédure suivante :

1. correction de la distribution en nombre pour des particules agglomérées suivant le rapport des efficacités de charge (cas des électrodes en carbone, aluminium et cuivre) permettant d'obtenir la distribtion $C_{N_0}(d_m)$,
2. calcul de la fraction de particules portant $p = -1$ et $p = -2$ charges élémentaires en sortie de DMA pour un diamètre de mobilité sélectionné à partir de l'équation (6.14) :
   - calcul de $C_N(p = -1, Z)$ et $C_N(p = -2, Z)$,
   - calcul des concentrations en surface (active ou déposée) correspondantes $C_S(p = -1, Z)$ et $C_S(p = -2, Z)$,
3. calcul de la fonction de réponse corrigée expérimentale de l'instrument suivant :

$$\Re'(d_m) = \frac{C_S(p = -1, Z)}{C_N(p = -1, Z)}. \tag{6.18}$$

Nous présentons dans les paragraphes suivants les fonctions de réponse expérimentales corrigées pour les trois instruments et les différentes natures chimiques d'électrodes.

6.2.4 Fonctions de réponse corrigées

Les figures 6.12 à 6.16 présentent les fonctions de réponse corrigées pour les trois instruments. Notons que ces résultats restent très proches (variations inférieures à 10 %) des fonctions de réponse présentées au paragraphe 6.2.2. De fait, les mêmes observations que précédemment peuvent être réalisées.

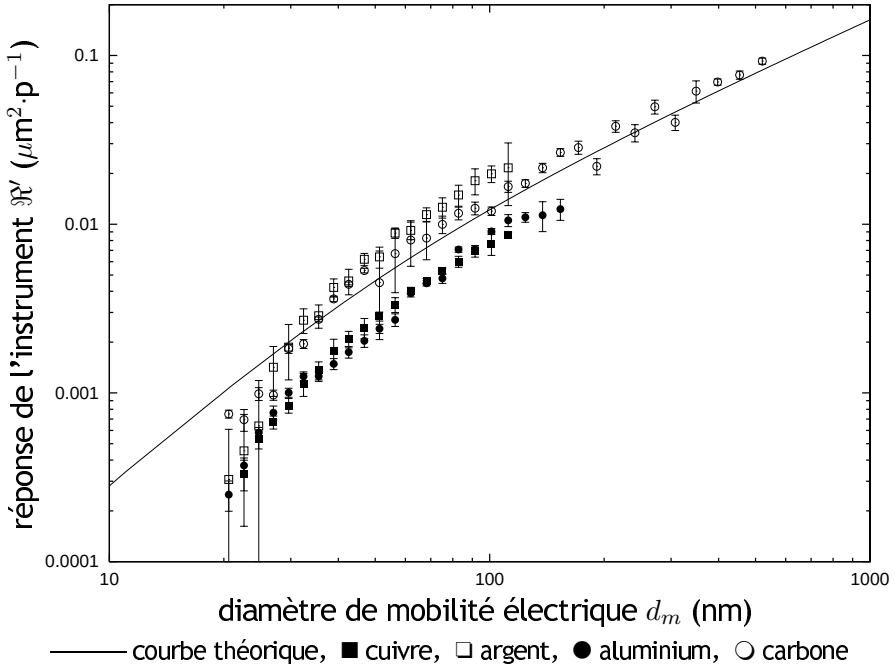


Figure 6.12 - Fonction de réponse du LQ1-DC ($\Re' = C_{S_a}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données LQ1-DC/CNC

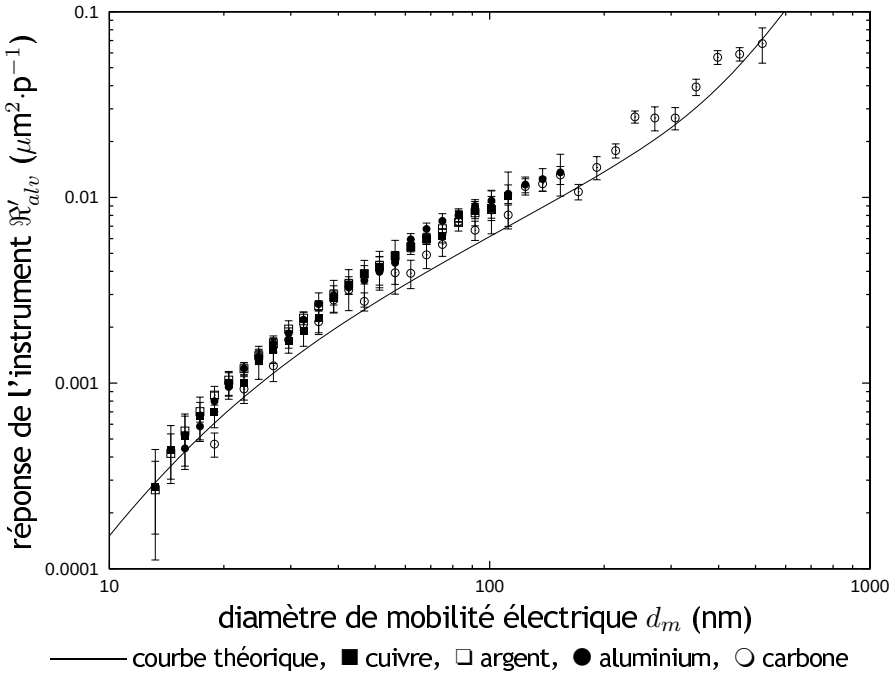


Figure 6.13 - Fonction de réponse du NSAM en mode alvéolaire ($\Re' = C_{S_d^{alv}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC

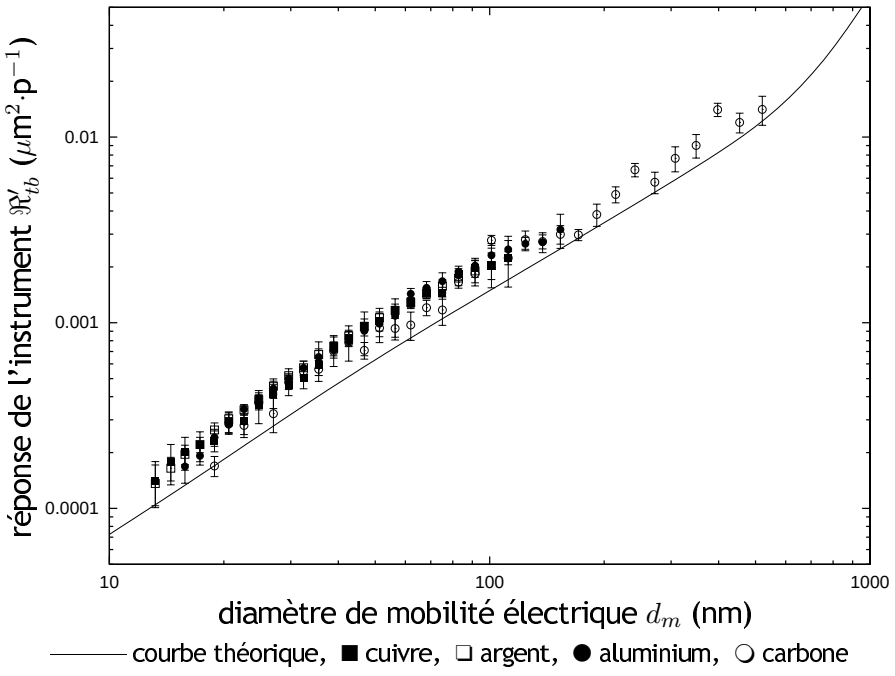


Figure 6.14 - Fonction de réponse du NSAM en mode trachéobronchique ($\Re' = C_{S_d^{tb}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC

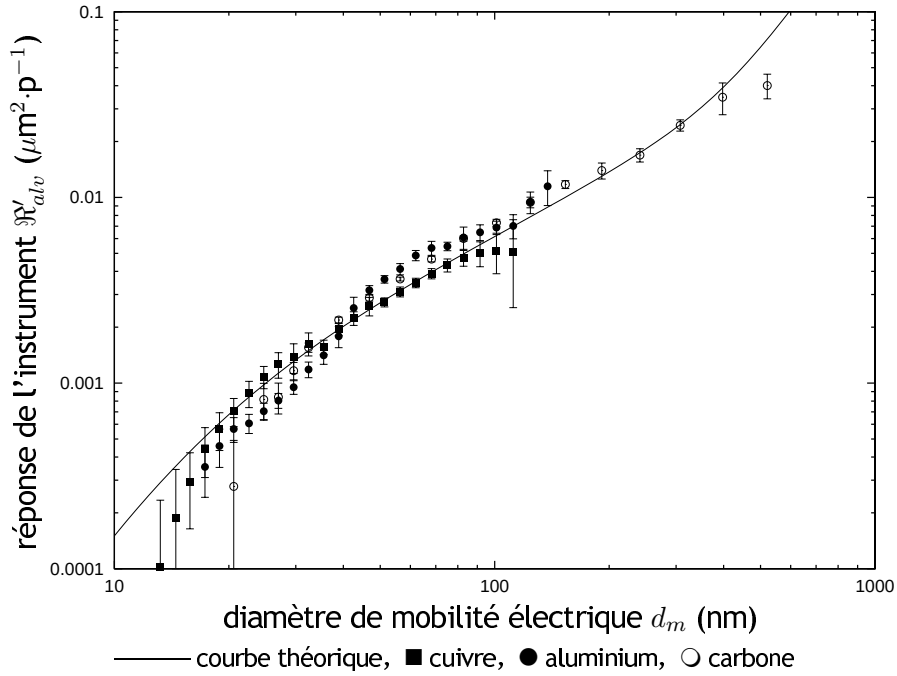


Figure 6.15 - Fonction de réponse du AeroTrak 9000 en mode alvéolaire ($\Re' = C_{S_d^{alv}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC

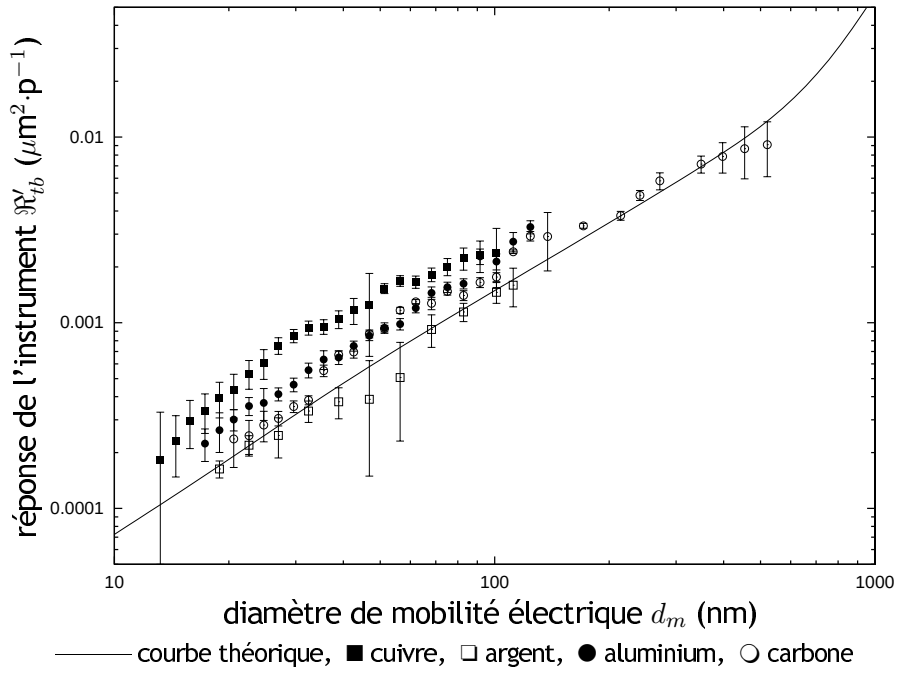


Figure 6.16 - Fonction de réponse du AeroTrak 9000 en mode trachébronchique ($\Re' = C_{S_d^{tb}}/C_N$) établie sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC

6.2.5 Diamètres équivalents en surface, en surface active et en surface déposée

6.2.5.1 Comparaison des diamètres équivalents en surface active et des diamètres de mobilité électrique

Les données peuvent être exploitées en déterminant, pour chacun des points expérimentaux, le diamètre équivalent en surface active, noté d_{S_a}. Ce paramètre est défini de la même manière que les diamètres équivalents présentés au chapitre 2, c'est-à-dire comme le diamètre de la sphère ayant la même surface active que la particule $S_{a,p}$.

La détermination du diamètre équivalent en surface active nécessite la résolution de l'équation suivante :

$$S_a(d_{S_a}) = S_{a,p}, \tag{6.19}$$

soit :

$$S_g(d_{S_a})\eta_a(d_{S_a}) = S_{a,p}. \tag{6.20}$$

La réponse du LQ1-DC a été déterminée à partir de la sélection de différents diamètres de mobilité des particules d_m, elle correspond à la surface active moyenne d'une particule de diamètre d_m. Par conséquent, il est possible de calculer pour chaque diamètre sélectionné, le diamètre équivalent en surface active par résolution de l'équation (6.20). On obtient alors la figure 6.17[14].

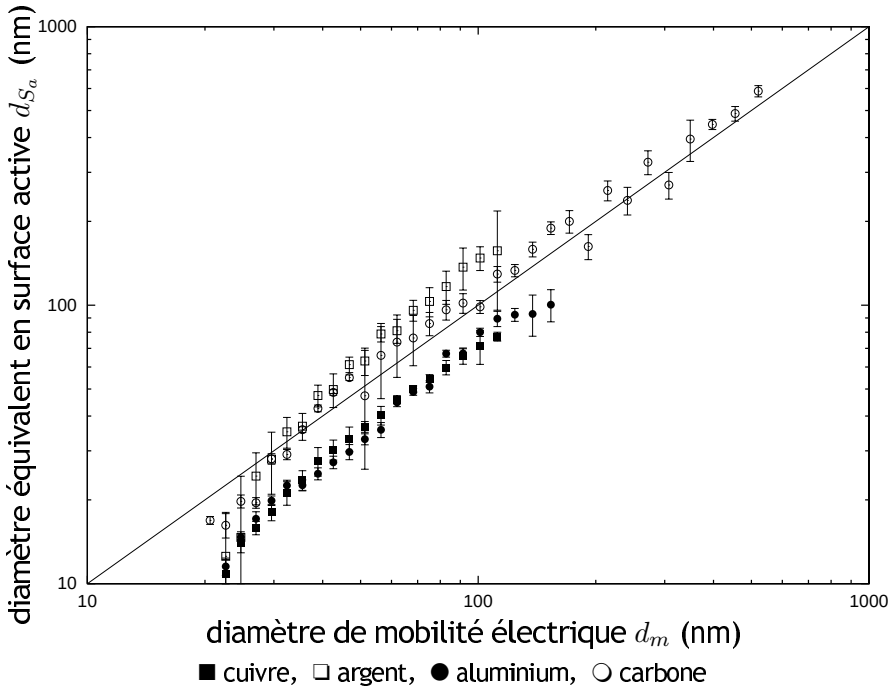


Figure 6.17 – Evolution du diamètre équivalent en surface active d_{S_a} avec le diamètre de mobilité électrique d_m établi sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données LQ1-DC/CNC

La figure 6.17 montre des écarts entre le diamètre de mobilité d_m sélectionné au sein du DMA et le diamètre équivalent en surface active d_{S_a} calculé à partir de la fonction de réponse du LQ1-DC par l'équation (6.20). En effet, les écarts, pour des particules supérieures à 30 nm, sont compris entre -40 % et $+50$ %.

[14] sur les figures 6.17 à 6.21, la droite représentée correspond à la première bissectrice

6.2.5.2 Comparaison des diamètres équivalents en surface déposée et des diamètres de mobilité électrique

De la même manière que précédemment, le diamètre équivalent en surface déposée en région i, noté $d_{S_d^i}$, peut être déterminé. Ce paramètre est défini par le diamètre de la sphère ayant la même surface déposée en région i que la particule $S_{d,p}^i$.

La détermination du diamètre équivalent en surface déposée en région i nécessite la résolution de l'équation suivante :

$$S_d^i(d_{S_d^i}) = S_{d,p}^i, \tag{6.21}$$

soit :

$$S_g(d_{S_d^i})\eta_i(d_{S_d^i}) = S_{d,p}^i. \tag{6.22}$$

Les réponses du NSAM et de l'AeroTrak 9000 ont été déterminées à partir de la sélection de différents diamètres de mobilité des particules d_m, elle correspond à la surface déposée moyenne d'une particule de diamètre d_m. Par conséquent, il est possible de calculer pour chaque diamètre sélectionné, le diamètre équivalent en surface déposée en région i par résolution de l'équation (6.22). On obtient alors les figures 6.18 à 6.21 respectivement en régions alvéolaire et trachéobronchique pour le NSAM et l'AeroTrak 9000.

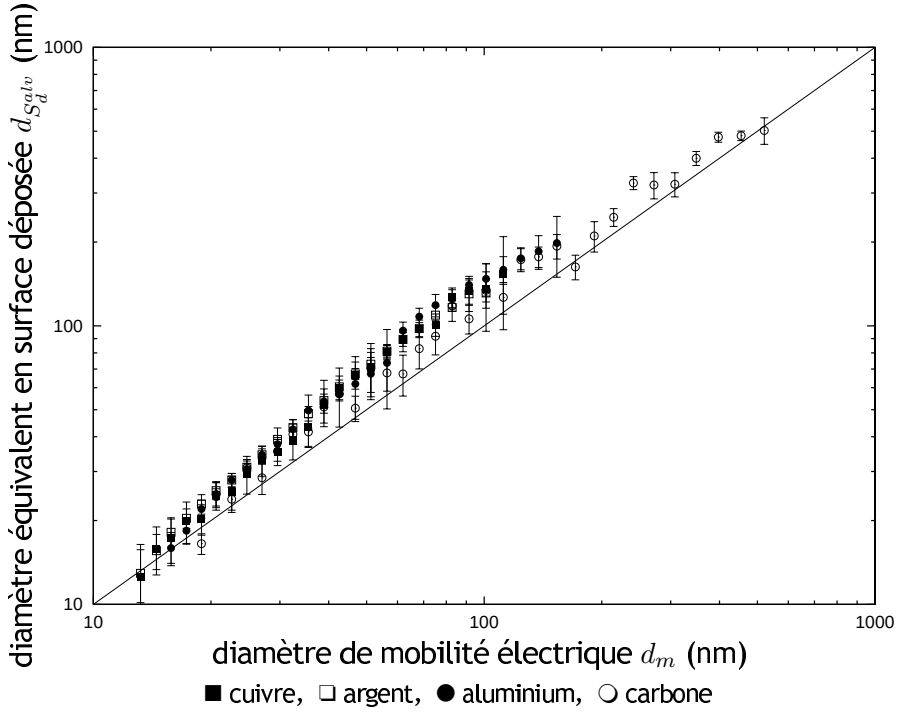


Figure 6.18 - Evolution du diamètre équivalent en surface déposée en région alvéolaire $d_{S_d^{alv}}$ avec le diamètre de mobilité électrique d_m établi sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC

On remarque à la vue des figures 6.18 à 6.21 que le diamètre équivalent en surface déposée est relativement bien corrélé au diamètre de mobilité des particules sélectionnées.

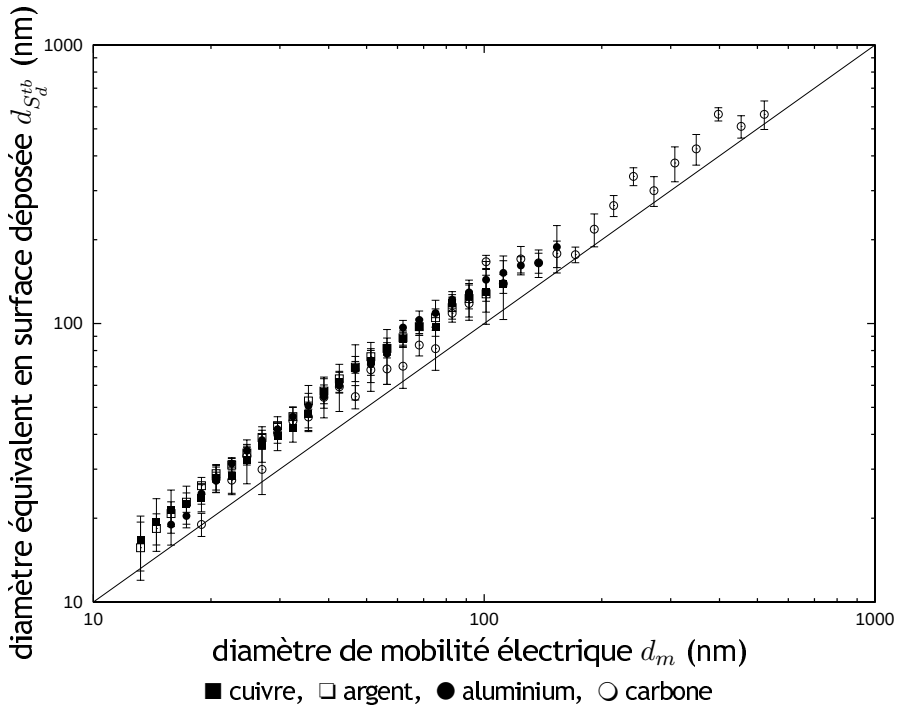


Figure 6.19 – Evolution du diamètre équivalent en surface déposée en région trachéobronchique $d_{S_d^{tb}}$ avec le diamètre de mobilité électrique d_m établi sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données NSAM/CNC

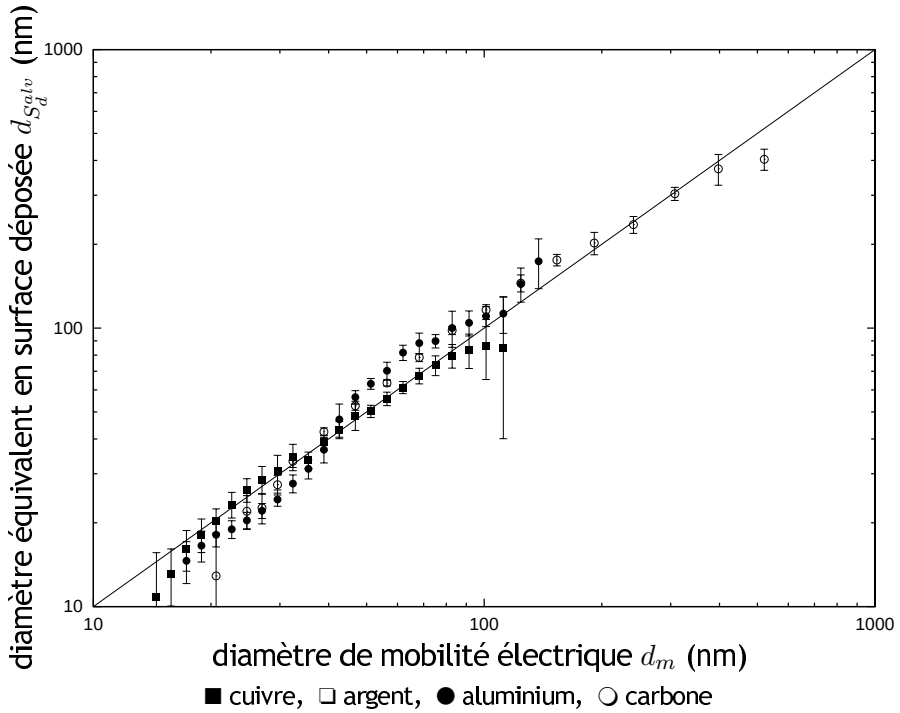


Figure 6.20 – Evolution du diamètre équivalent en surface déposée en région alvéolaire $d_{S_d^{alv}}$ avec le diamètre de mobilité électrique d_m établi sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC

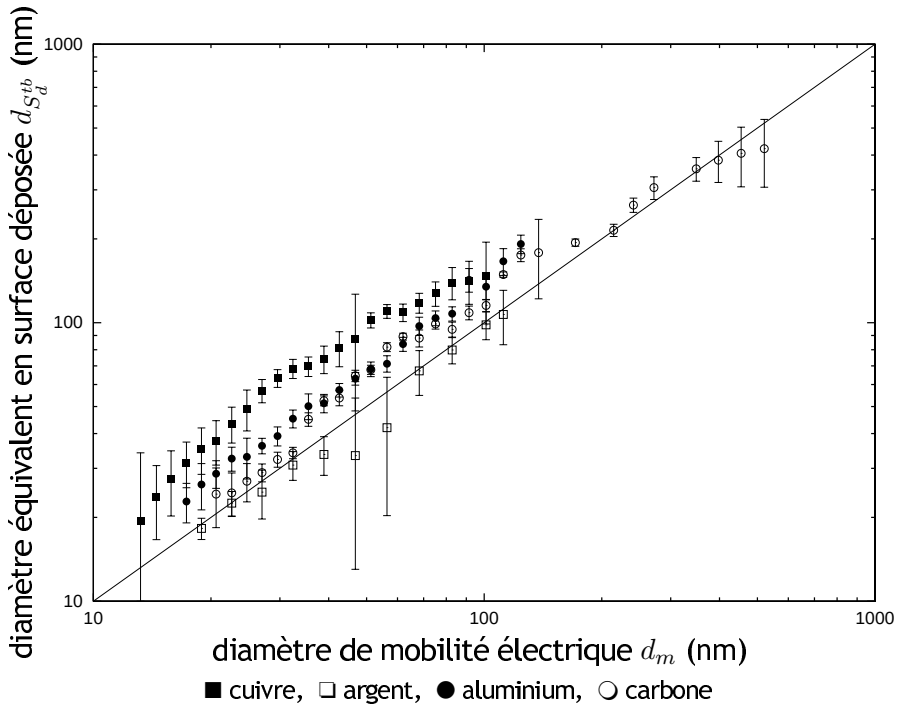


Figure 6.21 - Evolution du diamètre équivalent en surface déposée en région trachéobronchique $d_{S_d^{tb}}$ avec le diamètre de mobilité électrique d_m établi sur des aérosols monodispersés issus du banc d'essais CAIMAN pour différentes natures d'électrodes - données AeroTrak 9000/CNC

6.2.5.3 Comparaison des diamètres équivalents en surface active et des diamètres équivalents en surface

Par définition, le diamètre équivalent en surface d'une particule correspond au diamètre de la sphère de même surface que la particule. Dans le cas d'agglomérats de particules primaires de diamètre d_{pp}, la surface de la particule correspond à la somme des surfaces de toutes les particules primaires, soit :

$$S_{agg} = N_{pp}\pi d_{pp}^2, \tag{6.23}$$

où N_{pp} est le nombre de particules primaires de l'agglomérat. Pour un diamètre de mobilité électrique d_m donné, il est possible de déterminer le nombre de particules primaires constituant l'agglomérat à partir de la relation établie dans les travaux de Lall et Friedlander (2006), détaillée au chapitre 3 et rappelée ici :

$$\frac{d_m}{Cu(d_m)} = \frac{F^* N_{pp} d_{pp}^2}{12\pi\lambda_g}. \tag{6.24}$$

Une fois le nombre de particules primaires déterminé, on en déduit le diamètre équivalent en surface de l'agglomérat selon :

$$d_{S,agg} = \sqrt{\frac{S_{agg}}{\pi}} = \sqrt{N_{pp} d_{pp}^2}. \tag{6.25}$$

Enfin, soulignons que dans le formalisme de l'éqaution (6.23), le recouvrement des particules primaires[15] n'est pas pris en compte.

Seul le cas de particules nanostructurées issues d'électrodes en carbone ($d_{pp} = 16 \pm 3$ nm) a été étudié ici. Les figures 6.22 et 6.23 présentent l'évolution des diamètres équivalents en surface, respectivement active et déposées, en fonction du diamètre équivalent en surface de l'agglomérat.

[15] des détails sur cette notion sont fournis au chapitre 4, paragraphe 4.2

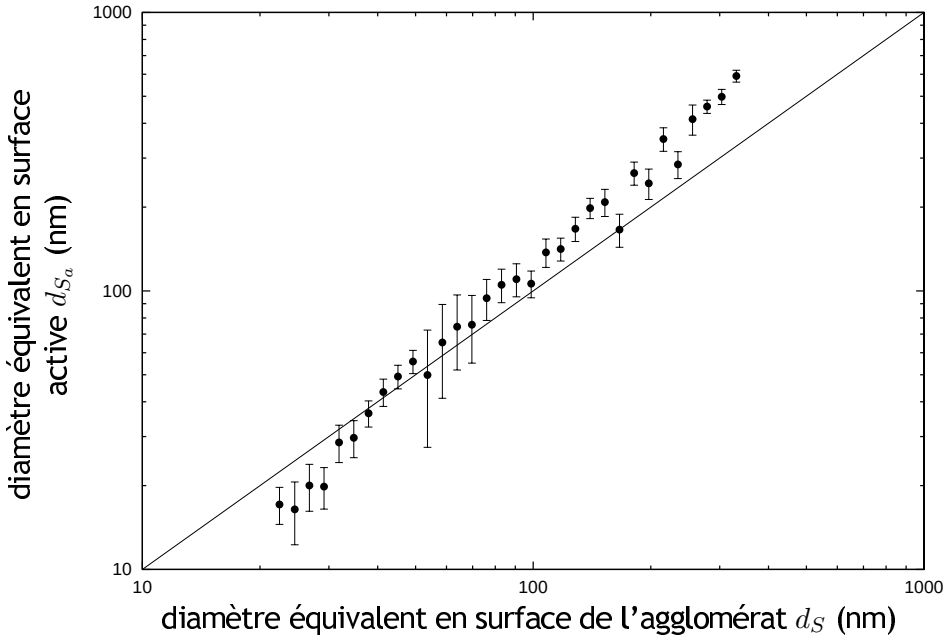


Figure 6.22 – Evolution du diamètre équivalent en surface active d_{S_a} en fonction du diamètre équivalent en surface $d_{S,agg}$ de l'agglomérat pour le cas de particules générées dans l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en carbone

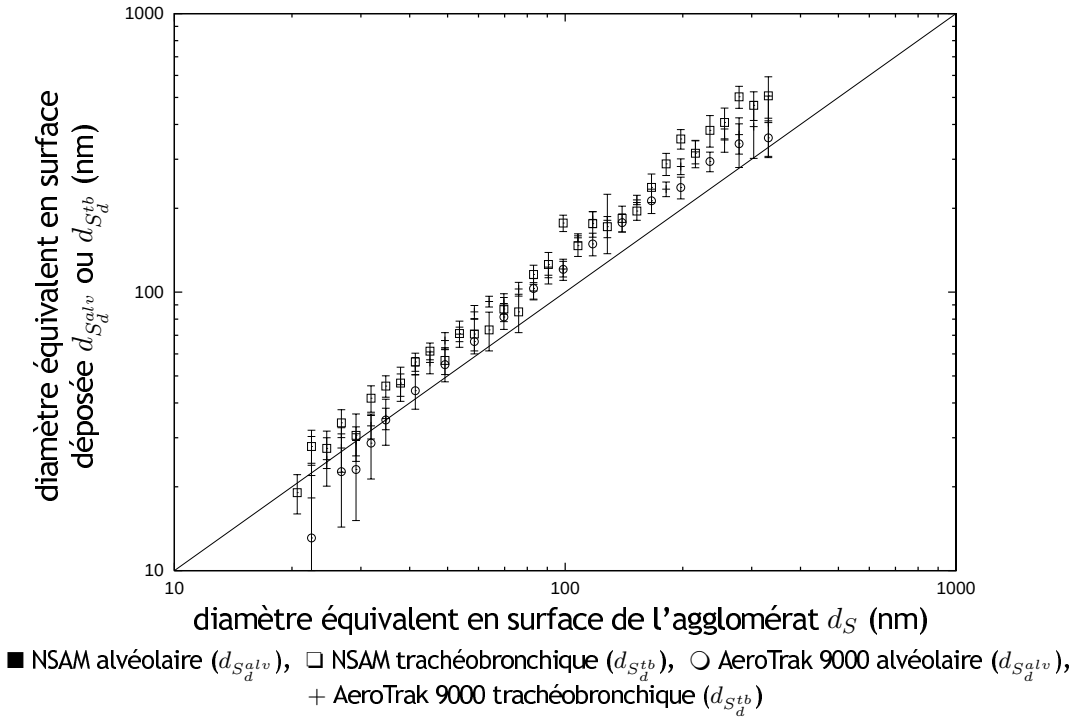


Figure 6.23 – Evolution des diamètres équivalents en surface déposée $d_{S_d^{alv}}$ et $d_{S_d^{tb}}$ en fonction du diamètre équivalent en surface $d_{S,agg}$ de l'agglomérat pour le cas de particules générées dans l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en carbone

On voit sur les figures 6.22 et 6.23 une bonne corrélation entre les diamètres équivalents. Une relation linéaire peut être proposée pour chacune des séries, du type :

$$d_S = \alpha d_{S,agg}. \tag{6.26}$$

Les paramètres des régressions sous fournis dans le tableau 6.3.

Tableau 6.3 - Valeurs des coefficients α correspondant aux pentes des droites de régression issues des figures 6.22 et 6.23

instrument	α	R^2
NSAM alvéolaire	1,3873	0,9871
NSAM traché-bronchique	1,5481	0,9756
LQ1-DC	1,4866	0,9444
AeroTrak 9000 alvéolaire	1,1861	0,9881
AeroTrak 9000 trachéobronchique	1,3329	0,9885

6.2.6 Conclusion

Cette première phase expérimentale nous a permis de mesurer les fonctions de réponse des instruments étudiés. Pour ce faire, des aérosols monodispersés générés à partir des différentes natures d'électrodes ont fait l'objet de mesures de concentrations en nombre et en surface en parallèle.

Soulignons que l'analyse des résultats a nécessité l'application de corrections liées d'une part à la charge multiple des particules et d'autre part à l'efficacité de charge des agglomérats.

D'un point de vue général, une corrélation satisfaisante est observée entre les fonctions de réponse expérimentales et les courbes théoriques associées, décrites au chapitre 3. De plus, nos résultats ont permis de valider le comportement de ces instruments vis-à-vis des propriétés des particules dans une gamme de tailles de 15 à 520 nm.

6.3 Mode polydispersé

En vue de valider les fonctions de réponse mesurées expérimentalement, des essais ont consisté à mesurer en parallèle les concentrations en surfaces déposées et active pour l'aérosol polydispersé ainsi que la distribution granulométrique de ce même aérosol au niveau du volume de vieillissement. Soulignons que ce type de travaux n'a jamais été réalisé à notre connaissance.

En effet, les fonctions de réponse des instruments étant désormais connues, la mesure d'un aérosol polydispersé doit théoriquement conduire à un signal correspondant à la somme des contributions de l'ensemble de la population. La méthode d'analyse fait l'objet du paragraphe suivant.

6.3.1 Introduction et méthode d'analyse

A partir de la distribution granulométrique en nombre $C_N(d_m)$, mesurée à l'aide du SMPS, plusieurs paramètres peuvent être déterminés, tels que :

- la concentration en surface $C_S^{*,N}$, qui est calculée en couplant la distribution granulométrique en nombre à la fonction de réponse expérimentale de l'instrument :

$$C_S^{*,N} = \sum_{d_m} \Re(d_m) C_N(d_m), \tag{6.27}$$

où $\Re$ correspond aux fonctions de réponse mesurées expérimentalement. Notons que dans le cas d'électrodes en aluminium, cuivre et argent, les données expérimentales ont été extrapolées afin de permettre le calcul de la fonction de réponse jusqu'à 500 nm[16].

- la concentration en surface calculée à partir de la distribution SMPS en surface $C_{S_g}(d_m)$, corrigée au besoin des effets d'agglomération[17], $C_S^{*,S}$. Cette concentration est calculée en couplant la distribution granulométrique en surface à la probabilité de dépôt en région i (η_i) ou à la fraction de surface active (η_a) suivant :

$$C_S^{*,S} = \sum_{d_m} \eta(d_m) C_{S_g}(d_m), \tag{6.28}$$

où η correspond soit à la probabilité de dépôt en région i (η_i), soit à la fraction de surface active (η_a).

La figure 6.24 présente la démarche du calcul permettant d'accéder aux concentrations en surface $C_S^{*,N}$ et $C_S^{*,S}$.

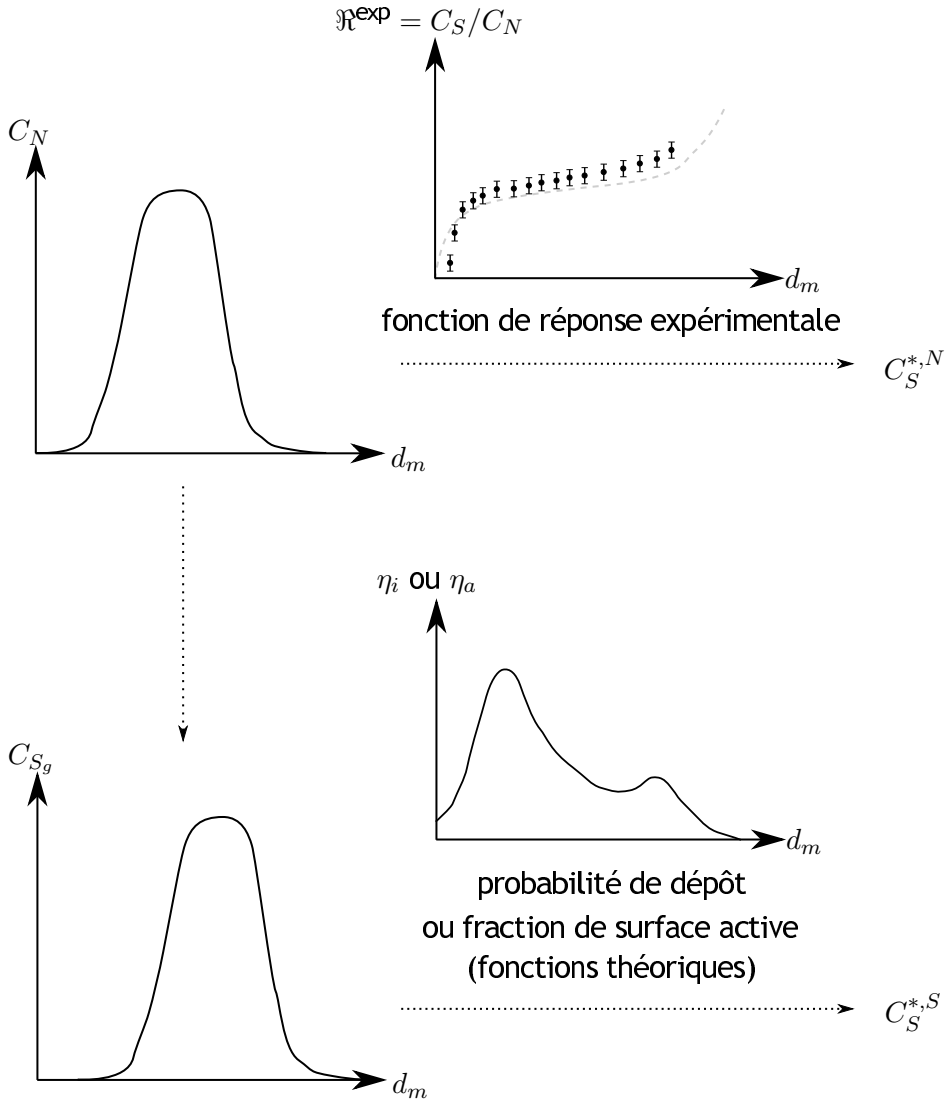


Figure 6.24 - Schéma de la démarche mise en œuvre pour le calcul des concentrations en surface $C_S^{*,N}$ et $C_S^{*,S}$

[16]cette limite supérieure est suffisante compte tenu des distributions granulométriques des aérosols générés présentées en annexe E

[17]cette correction est calculée à partir de l'équation (3.30), page 47

Ces deux paramètres sont ensuite comparés à la mesure expérimentale moyenne, notée C_S^{exp}, obtenue avec les différents instruments. Les écarts sont alors quantifiés aux moyens des paramètres :

$$\Delta^N = \frac{C_S^{*,N} - C_S^{\text{exp}}}{C_S^{\text{exp}}}, \tag{6.29}$$

et :

$$\Delta^S = \frac{C_S^{*,S} - C_S^{\text{exp}}}{C_S^{\text{exp}}}. \tag{6.30}$$

Notons que dans le cas d'électrodes en carbone, aluminium et cuivre, les distributions en nombre et en surface sont corrigées par les équations proposées par Lall et Friedlander (2006), les valeurs des diamètres de particules primaires intervenant dans les calculs sont celles du tableau 5.2 (page 106).

6.3.2 Caractéristiques des aérosols polydispersés générés

Diverses configurations expérimentales ont été mises en œuvre dans le cadre de l'étude en mode polydispersé. En effet, la plupart des paramètres opératoires ont été modifiés, notamment :

- la nature chimique des électrodes,
- la fréquence de l'étincelle,
- le débit de pompage Q_p avant l'entrée dans le four (voir la figure 5.1),
- le débit d'air de dilution Q_{VT} introduit au niveau du volume de vieillissement.

Ainsi, chacun des aérosols nanostructurés produits a préalablement fait l'objet d'une caractérisation en termes de distribution granulométrique (diamètre médian en nombre d_{50} et concentration en nombre C_N). Le tableau 6.4 rassemble les conditions expérimentales et les paramètres des aérosols polydispersés considérés et la figure 6.25 regroupe ces paramètres pour les différentes conditions expérimentales. L'ensemble des distributions granulométriques est présenté en annexe E.

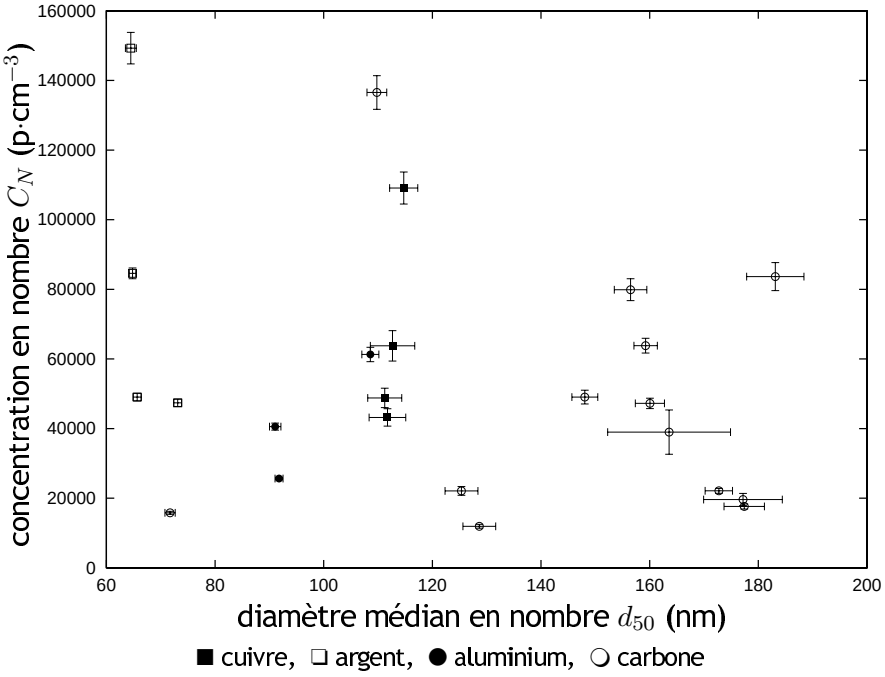


Figure 6.25 - Caractéristiques des aérosols nanostructurés polydipsersés générés dans le banc d'essais CAIMAN pour différentes conditions expérimentales - données SMPS

Tableau 6.4 – Conditions expérimentales et paramètres caractéristiques des aérosols polydispersés générés dans l'installation CAIMAN

n° de l'essai	élément	P_{Ar} (bar)	P_{air} (bar)	ω (u.a.)	Q_p (L·min^{-1})	Q_{VT} (L·min^{-1})	d_{50} (nm)	σ_g (-)	C_N (p·cm^{-3})
1	C	1	0,2	200	0	30	110	1,49	136500
2			0	200	2,2	30	164	1,49	39000
3			0	20	2,2	30	72	1,45	15800
4			0	200	2,2	15	183	1,50	83600
5			0	200	2,2	20	156	1,50	79900
6			0	200	2,2	25	159	1,50	63800
7			0	200	2,2	30	160	1,50	47200
8			0	200	2,2	35	177	1,49	19600
9			0	200	2,2	40	173	1,50	22100
10			0	200	2,2	45	177	1,50	17600
11			0	100	2,2	10	148	1,45	49000
12			0	100	2,2	15	125	1,46	22100
13			0	100	2,2	20	128	1,46	11900
14	Ag	1	0	1000	2,2	20	73	1,53	47300
15						10	65	1,53	84600
16						5	64	1,53	149000
17						15	66	1,53	49000
18	Al	1	0	1000	2,2	15	109	1,53	61300
19						20	91	1,53	40500
20						30	92	1,53	25600
21	Cu	1	0	1000	2,2	20	112	1,51	43200
22						15	111	1,52	48800
23						10	113	1,52	63800
24						5	115	1,54	109100

On voit sur le tableau 6.4 et sur la figure 6.25 une grande diversité des paramètres des aérosols générés au sein de l'installation CAIMAN. Par ailleurs, soulignons que les distributions granulométriques mesurées ici ne peuvent être comparées directement à celles présentées au chapitre précédent pour caractériser le banc d'essais CAIMAN. En effet, compte tenu de l'extraction d'une fraction de l'aérosol avant son entrée au sein du four (Q_p), le temps de séjour des particules dans l'ensemble de l'installation est accru, d'un facteur 4 environ. Il en résulte une augmentation des diamètres médians en nombre, probablement liée aux phénomènes de coagulation.

La figure 6.25 met en évidence la possibilité d'étudier l'influence de la concentration (pour d_{50} et nature chimique fixés) ou encore de la nature chimique (pour d_{50} et C_N fixés) sur la réponse des instruments.

6.3.3 Evolution des écarts relatifs

Nous présentons sur les figures 6.26 et 6.27 les valeurs des paramètres Δ^N et Δ^S respectivement pour les différents instruments. Pour une meilleure lisibilité, les intervalles de confiance ne sont pas représentés.

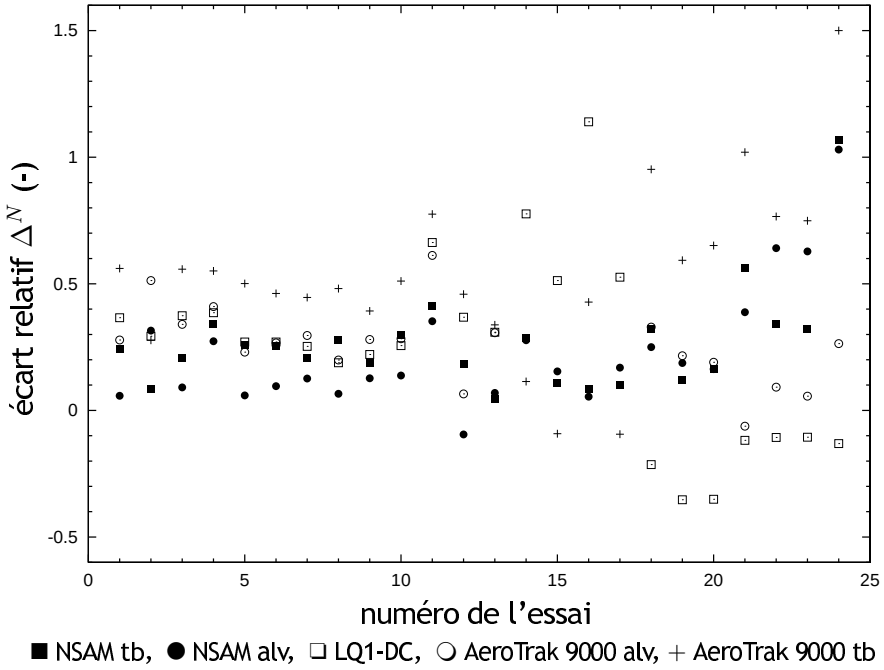


Figure 6.26 - Evolution de l'écart relatif Δ^N entre la réponse calculée en couplant la réponse expérimentale à la distribution en nombre et la mesure réalisée sur les aérosols polydispersés pour les différents instruments

La figure 6.26 montre des écarts relatifs entre le calcul effectué à partir de la courbe de réponse expérimentale couplée à la distribution granulométrique en nombre et la mesure variant entre :

$$-36\ \% \leq \Delta^N \leq +150\ \%. \tag{6.31}$$

Notons que ces écarts expérimentaux sont raisonnables. De même, la figure 6.27 montre des écarts relatifs entre le calcul effectué à partir de la distribution en surface et les fonctions η_i et η_a et la mesure variant entre :

$$-40\ \% \leq \Delta^S \leq +65\ \%. \tag{6.32}$$

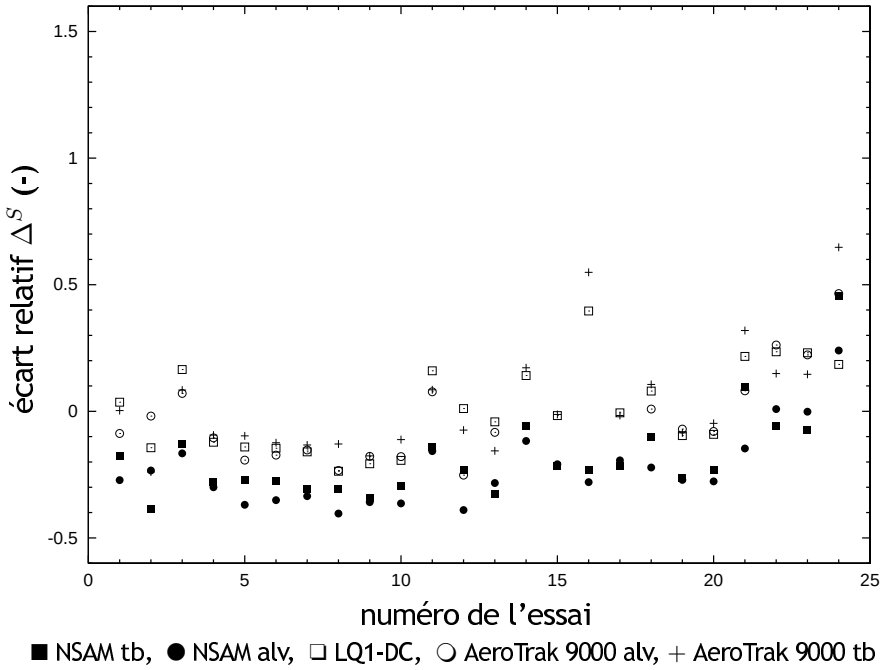


Figure 6.27 - Evolution de l'écart relatif Δ^S entre la réponse calculée en couplant les fonctions théoriques à la distribution en surface et la mesure réalisée sur les aérosols polydispersés pour les différents instruments

Sur l'ensemble des valeurs, on observe des coefficients de variation :

$$\frac{\sigma(\Delta^N)}{\Delta^N} = 18\ \%, \tag{6.33}$$

et :

$$\frac{\sigma(\Delta^S)}{\Delta^S} = 15\ \%. \tag{6.34}$$

Globalement, on observe sur la figure 6.26 que la concentration en surface basée sur la distribution en nombre couplée aux fonctions de réponse expérimentales est supérieure à la concentration en surface mesurée par les instruments. En effet, dans la majorité des cas, on peut écrire :

$$\Delta^N > 0. \tag{6.35}$$

De plus, soulignons que l'apport de la correction de la distribution en surface à partir des équations de Lall & Friedlander a été quantifié sur les 13 configurations portant sur les électrodes en carbone. On observe un écart moyen de 17 % sur les concentrations en surface obtenues.

Un comportement différent peut être noté à la vue de la figure 6.27. Dans ce cas, la concentration en surface calculée à partir de la distribution en surface et des probabilités de dépôt ou fraction de surface active est inférieure aux mesures. De fait :

$$\Delta^S < 0. \tag{6.36}$$

Le tableau 6.5 regroupe les écarts moyens observés pour chacun des instruments suivant la nature chimique des électrodes, les résultats expérimentaux obtenus dans la configuration n°24 n'ont pas été pris en compte.

Tableau 6.5 – Evolution des écarts moyens pour les différents instruments sur les quatre natures chimiques d'électrodes

substance	NSAM alv	NSAM tb	LQ1-DC	AeroTrak 9000 alv	AeroTrak 9000 tb
Ecarts relatifs calculés avec la distribution en nombre couplée aux réponses expérimentales Δ^N (%)					
carbone	12, 9	23, 1	32, 4	31, 4	48, 5
argent	16, 3	14, 6	73, 9	–	8, 9
aluminium	20, 0	20, 3	−30, 6	24, 5	73, 2
cuivre	55, 2	40, 7	−11, 0	2, 9	84, 4
Ecarts relatifs calculés avec la distribution en surface couplée aux courbes théoriques Δ^S (%)					
carbone	−30, 6	−26, 7	−7, 9	−11, 6	−9, 0
argent	−20, 0	−18, 0	12, 8	16, 8	17, 3
aluminium	−25, 7	−19, 8	−3, 6	−4, 7	−0, 9
cuivre	−4, 7	−1, 2	22, 8	18, 9	20, 5

Le fait que les calculs basés sur la fonction de réponse expérimentale soient relativement différents des mesures expérimentales est assez surprenant. Ceci signifie que le calcul de la réponse de l'instrument basé sur la courbe expérimentale surestime l'indication réelle de la mesure de l'aérosol polydispersé, ou que la mesure réelle est perturbée par un certain nombre de facteurs qui tendent à réduire le signal recueilli et par conséquent la concentration en surface mesurée. Cette problématique illustre l'intérêt de la phase expérimentale en mode polydispersé.

Ainsi, dans les paragraphes suivants, nous nous attacherons à formuler un certain nombre d'hypothèses permettant d'apporter des éléments au fait que :

$$\Delta^N \neq 0. \tag{6.37}$$

Nous abordons ici l'influence de la concentration en particules sur la réponse des instruments. En second lieu, les mécanismes de charge unipolaire intervenant au sein des instruments seront décrits ainsi que leur influence sur les mesures effectuées en mode polydispersé.

6.3.4 Hypothèses relatives aux écarts observés

6.3.4.1 Influence de la concentration en particules sur la réponse des instruments

La concentration en nombre des particules utilisée pour l'établissement des fonctions de réponse peut être différente de celles mesurées lors de l'analyse en mode polydispersé. En effet, en mode monodispersé, les concentrations en nombre étaient de l'ordre de :

$$C_N \approx 10^4 \text{ p} \cdot \text{cm}^{-3}. \tag{6.38}$$

Or, dans le cadre des mesures sur les aérosols polydispersés, les concentrations varient, comme l'indique le tableau 6.4, entre :

$$1,2 \cdot 10^4 \leq C_N \leq 15 \cdot 10^4 \text{ p} \cdot \text{cm}^{-3}. \tag{6.39}$$

L'efficacité de charge de l'instrument peut être mise en question. En effet, aucun élément n'est disponible à notre connaissance concernant l'évolution de l'efficacité de charge de chacun des appareils lorsqu'ils sont soumis à des aérosols polydispersés de fortes concentrations.

Ceci revient à formuler l'hypothèse que la réponse de l'instrument, pour un diamètre de mobilité donné, dépend de la concentration en particules. Considérons deux conditions expérimentales i et j dont les distributions granulométriques respectent :

$$\frac{C_N^i(d_m)}{C_N^j(d_m)} = k. \tag{6.40}$$

Si la concentration en nombre a un effet sur la réponse de l'instrument, alors le rapport des concentrations en surface mesurées doit être différent de k, soit :

$$\frac{C_S^{\text{exp},i}}{C_S^{\text{exp},j}} \neq k. \tag{6.41}$$

Ce point peut être discuté en analysant les résultats obtenus dans les conditions 16 et 17. Dans ce cas, on a :

$$\frac{C_N^{\text{condition 16}}(d_m)}{C_N^{\text{condition 17}}(d_m)} = 3,03 \pm 0,15, \tag{6.42}$$

pour des tailles de particules comprises entre 15 et 250 nm, comme le montre la figure 6.28.

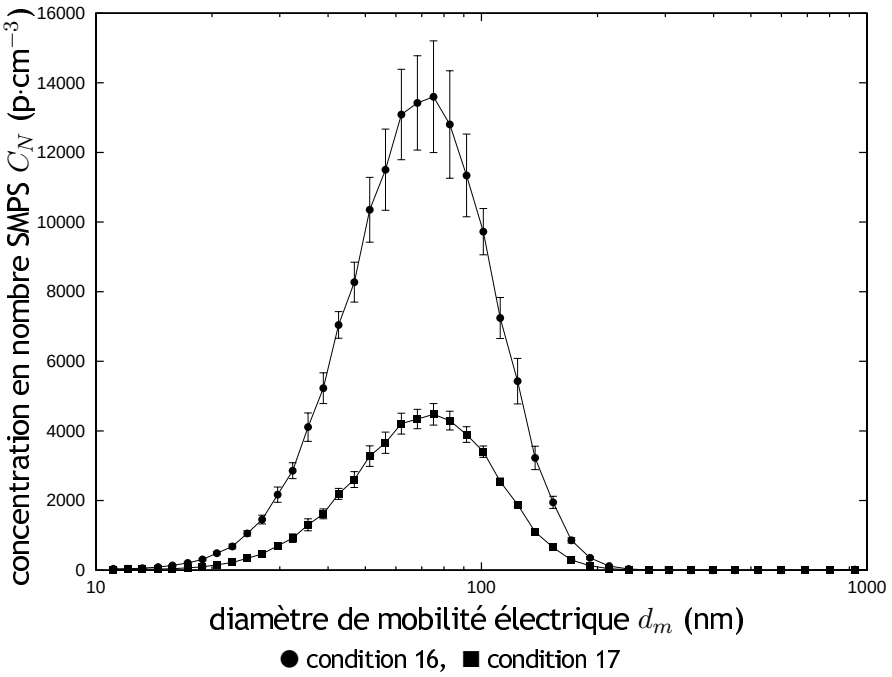


Figure 6.28 – Distributions granulométriques des aérosols nanostructurés issus de l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en argent pour les conditions expérimentales 16 et 17 - données SMPS

Le tableau 6.6 regroupe, pour les trois instruments, les valeurs des concentrations mesurées ainsi que celles calculées à partir des fonctions de réponse expérimentale et théorique.

Tableau 6.6 – Concentrations en surface mesurées pour les conditions opératoires n°16 et 17 - influence de la concentration des particules sur la mesure en mode polydispersé

	NSAM alv	NSAM tb	LQ1-DC	AeroTrak 9000 alv	AeroTrak 9000 tb
$C_S^{exp}(16)$ (μm^2·m^{-3})	894,8	200,2	863,0	430,1	99,1
$C_S^{exp}(17)$ (μm^2·m^{-3})	268,8	65,6	405,9	210,5	52,4
ratio $\frac{C_S^{exp}(16)}{C_S^{exp}(17)}$	3,33	3,05	2,13	2,04	1,89
écart relatif	+11,0 %	+1,8 %	-29,1 %	-31,9 %	-36,9 %

On voit sur le tableau 6.6 que le ratio entre les concentrations mesurées par les instruments sont sensiblement différentes du rapport des concentrations en nombre des particules. Ainsi, dans le cas du NSAM en mode alvéolaire, la concentration en surface déposée est surestimée à mesure que la concentration en nombre des particules augmente. Inversement, pour le LQ1-DC et l'AeroTrak 9000 (dans les deux configurations), les concentrations en surface mesurées ne sont pas en accord avec le rapport des concentrations en nombre. Seul le NSAM en mode trachéobronchique semble tenir compte correctement du rapport des concentrations.

Pour mieux évaluer l'influence de la concentration des particules sur la réponse des instruments, il serait souhaitable de pouvoir générer des aérosols dont le rapport des concentrations serait de l'ordre de 10. Cependant, ceci semble difficilement réalisable dans notre cas.

6.3.4.2 Influence de la distribution des charges électriques des particules

La charge d'un aérosol a des effets importants concernant son échantillonnage, transport, dépôt, collecte... Différents moyens visant à charger des aérosols ont été développés et étudiés. Les mécanismes les plus largement utilisés sont (Baron et Willeke, 2001) :

- la décharge à effet couronne (White, 1951),
- la décroissance radioactive (Liu et Pui, 1974),
- l'émission photoélectronique (Schmidt-Ott *et al.*, 1980),
- la formation de gouttelettes au sein d'un champ électrique (électrospray).

Les ions produits par ces différents mécanismes entrent alors en collision avec une particule suite à des chocs aléatoires ions - particules dus au mouvement brownien. En se fixant sur les particules, elles aquièrent alors leur charge.

Ce processus de charge, appelé diffusion de charge, est le mécanisme prépondérant pour le cas des particules nanostructurées.

L'effet couronne est une décharge électrique qui se produit lorsqu'un courant, continu ou non, se crée entre deux électrodes portées à un haut potentiel[18] et séparées par un fluide neutre, en général l'air, par ionisation de ce fluide.

Le mécanisme de charge par effet couronne a été décrit par Morrow (1997) dans le cas d'une décharge positive entre une pointe et un plan. Il est à l'origine de la production d'ions unipolaires en très fortes concentrations, de l'ordre de 10^6 à 10^9 ions·cm^{-3} (Hinds, 1999). Par ailleurs, Alguacil et Alonso (2006) rappellent que le besoin en méthodes de charge efficaces pour les nanoparticules est à l'origine d'un intérêt porté vers les systèmes d'ionisation par effet couronne. Ils soulignent ainsi le développement récent d'un certain nombre de chargeurs basés sur ce principe (Büscher *et al.*, 1994 ; Kruis et Fissan, 2001).

La charge de particules en milieu unipolaire présente l'avantage d'augmenter la fraction de particules chargées par rapport aux processus de charge en milieu bipolaire. Cependant, les pertes par dépôt électrostatique sont accrues, et l'efficacité de charge dépend notamment de la concentration en ions, du temps de charge, ainsi que de la géométrie du chargeur. Notons que ces paramètres, en particulier le produit $C_i t$, ne sont pas connus pour les instruments étudiés ici.

A mesure que la charge des particules augmente, la vitesse des ions diminue du fait de la force de répulsion électrostatique, et le taux de charge des particules se voit décroître. Le nombre de charges élémentaires $p(t)$ portées par une particule de diamètre d_p au bout d'un temps t est donné par la relation de White (White, 1951) :

$$p(t) = \frac{d_p k_B T}{2 K_E e^2} \ln\left(1 + \frac{\pi d_p K_E c_i C_{i,0} e^2}{2 k_B T} t\right) + p_0, \tag{6.43}$$

où c_i est la vitesse moyenne d'agitation thermique des ions et $C_{i,0}$ leur concentration initiale en nombre. Dans cette relation, p_0 correspond à la charge initiale portée par la particule.

Par ailleurs, le bilan de population établi sur les particules portant p charges élémentaires s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}C_{N,p}}{\mathrm{d}t} = \sum_p \beta^+_{p-1} C^+_i C_{N,p-1} - \sum_p \beta^+_p C^+_i C_{N,p}, \tag{6.44}$$

où C^+_i est la concentration en ions positifs, et β^+_p le coefficient d'attachement entre les particules portant p charges élémentaires et les ions[19].

[18] le potentiel électrique doit dépasser une valeur critique sans permettre la formation d'un arc

[19] Ce coefficient d'attachement β est fourni par l'expression (Fuchs, 1964 ; Adachi *et al.*, 1985 ; Jiang *et al.*, 2007) :

$$\beta = \frac{\pi \theta c_i \delta^2 \exp\left(-\dfrac{U(\delta)}{k_B T}\right)}{1 + \dfrac{\theta c_i \delta^2}{4 \mathcal{D}_i a} \exp\left(-\dfrac{U(\delta)}{k_B T}\right) \displaystyle\int_0^{a/\delta} \exp\left(\frac{U(a/y)}{k_B T}\right) \mathrm{d}y}.$$

Moyennant la connaissance du coefficient d'attachement, la détermination de la distribution des charges en régime stationnaire ($\mathrm{d}C_{N,p}/\mathrm{d}t = 0$) peut être effectuée à partir de cette dernière relation. Cette distribution correspond à l'évolution de la fraction de particules portant p charges $C_{N,p}(d_p)$ pour $C_i t$ fixé.

A notre connaissance, seuls Biskos *et al.* (2005) se sont attachés à mesurer la distribution des charges de particules dans le cas de leur charge unipolaire par effet couronne à l'aide d'un dispositif couplant deux analyseurs de mobilité électrique en série (dispositif dénommé couramment "tandem DMA"). En effet, la relation (6.43) permet de calculer la charge moyenne portée par une particule de diamètre d_p. Cependant, il existe une distribution des charges pour une même taille de particules.

Dans l'étude de Biskos *et al.* (2005), les tailles considérées varient entre 10 et 300 nm, et le produit $C_i t$ est pris égal à $1,97 \cdot 10^{13}$ ions·m^{-3}·s. De plus, les résultats expérimentaux ont été comparés aux calculs théoriques réalisés à partir de l'équation (6.44).

Le tableau 6.7 regroupe la fraction de particules portant p charges élémentaires en fonction de la taille des particules[20].

Tableau 6.7 – Evolution de la fraction de particules portant p charges élémentaires avec la taille des particules, d'après les travaux de Biskos *et al.* (2005)

p	10 nm	20 nm	30 nm	40 nm	80 nm	120 nm	200 nm	300 nm
0	0,18	0,03	–	–	–	–	–	–
1	0,79	0,78	0,46	0,07	–	–	–	–
2	0,02	0,19	0,51	0,70	0,01	–	–	–
3	–	–	0,03	0,21	0,23	0,07	–	–
4	–	–	–	0,01	0,43	0,17	–	–
5	–	–	–	–	0,26	0,28	0,02	–
6	–	–	–	–	0,06	0,32	0,03	–
7	–	–	–	–	0,01	0,11	0,05	–
8	–	–	–	–	–	0,03	0,12	–
9	–	–	–	–	–	0,01	0,19	0,02
10	–	–	–	–	–	–	0,21	0,03
11	–	–	–	–	–	–	0,17	0,06
12	–	–	–	–	–	–	0,11	0,11
13	–	–	–	–	–	–	0,06	0,17
14	–	–	–	–	–	–	0,03	0,19
15	–	–	–	–	–	–	–	0,22
16	–	–	–	–	–	–	–	0,12
17	–	–	–	–	–	–	–	0,06
18	–	–	–	–	–	–	–	0,03
19	–	–	–	–	–	–	–	0,02

On remarque à la vue du tableau 6.7 que la distribution des charges des particules s'élargit à mesure que leur taille augmente. La figure 6.29 présente les distributions des charges pour des particules sphériques de 40, 120 et 300 nm[21].

Dans cette dernière relation apparaissent le rayon de sphère limite δ, l'énergie potientielle électrostatique U, ainsi que la probabilité de collision entre ion et particule θ. Ces paramètres sont décrits par exemple dans les travaux de Pui *et al.* (1988).

[20] ces données sont issues des figures 8 et 9 de l'article de Biskos *et al.* (2005)

[21] pour une meilleure lisibilité de la figure, des courbes ont été ajustées à partir les points expérimentaux

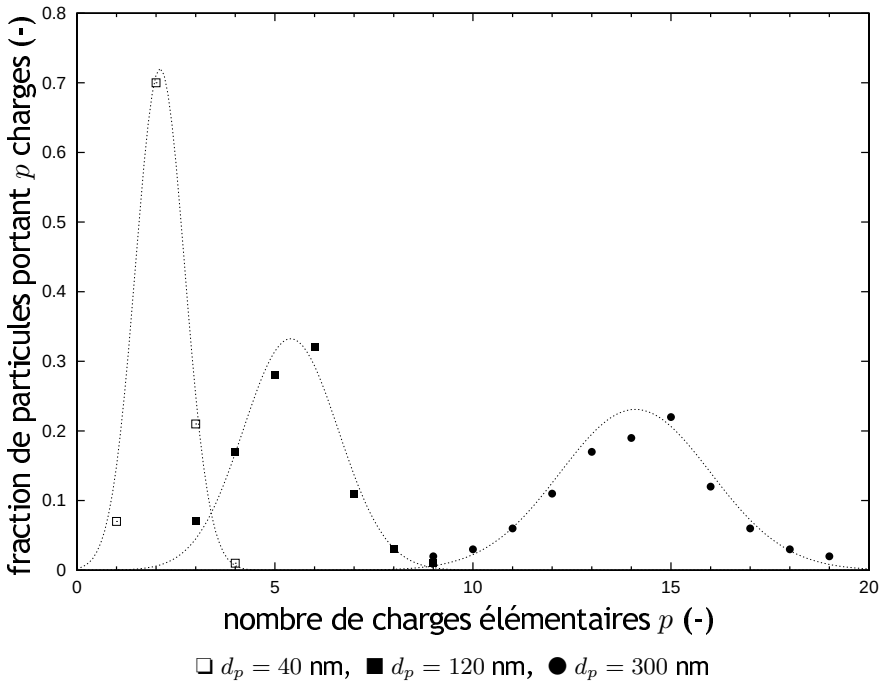


Figure 6.29 - Evolution de la fraction de particules portant p charges élémentaires en milieu unipolaire positif, d'après les données issues des travaux de Biskos *et al.* (2005)

De ce fait, la fraction de particules portant la charge moyenne $\bar{p}$ calculée à partir de la relation (6.43) devient de plus en plus faible : elle représente 79 % des particules de 10 nm contre seulement 22 % des particules de 300 nm.

Par conséquent, il existe des particules portant le même nombre de charges élémentaires, et de tailles (donc de surfaces) différentes. En effet, le courant I mesuré au niveau du filtre de l'instrument est lié à la charge portée par les particules, à leur concentration en nombre C_N et au débit de prélèvement Q suivant :

$$I = eQ \sum_{d_p} pC_N(d_p), \tag{6.45}$$

et la concentration en surface est ensuite déterminée à partir du facteur de calibration de l'instrument selon :

$$C_S = \alpha I, \tag{6.46}$$

où α est une constante fournie par le constructeur[22].

A partir des données concernant la distribution des charges issues des travaux de Biskos *et al.* (2005), on peut alors montrer qu'il existe des configurations pour lesquelles les courants mesurés sont égaux, alors que les surfaces actives (et géométriques) des particules sont différentes. La problématique est schématisée sur la figure 6.30.

Le cas (a) correspond à la mesure d'un courant I suite à la collecte de N_1 particules de diamètre d_1. Le cas (b) correspond à la mesure du même courant I suite à la collecte de N_2 particules de diamètre d_2. Les surfaces actives de ces deux populations, que nous noterons S_1 et S_2, ne sont pas équivalentes, malgré une égalité du courant généré. Ceci peut conduire à des biais lors de la mesure d'aérosols polydispersés. Cependant, il est diffcile de conclure quant à la variation liée à cet effet (augmentation ou réduction de la concentration en surface totale mesurée).

[22] physiquement, cette constante est une fonction complexe dépendant, entre autres, du coefficient de fixation des ions sur la surface des particules, de la concentration en nombre des ions produits au sein du chargeur, de la concentration en nombre des particules, de la taille des particules, de la forme des particules, etc.

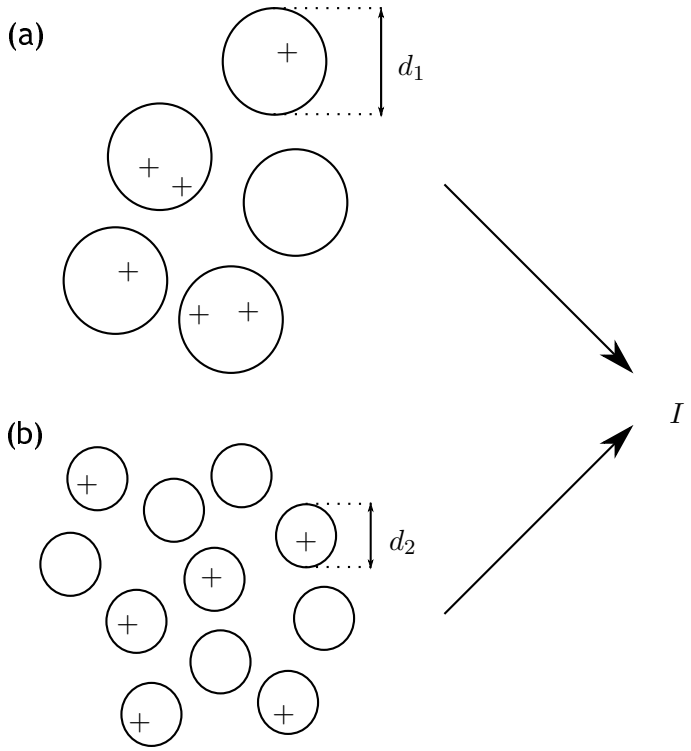


Figure 6.30 - Positionnement du problème lié à la distribution des charges des particules mesurées par les instruments

A titre d'exemple, le tableau 6.8 regroupe les nombres de particules de différents diamètres générant le même courant qu'une seule particule de 40 nm de diamètre.

Tableau 6.8 - Evolution de la concentration en nombre de particules sphériques de différentes tailles conduisant à la mesure du même courant I qu'une concentration de 1 p·cm^{-3} particule sphérique de 40 nm, d'après les données issues des travaux de Biskos *et al.* (2005)

d_p (nm)	$C_N(d_p)$ (p·cm^{-3})
10	2,58
20	1,84
30	1,36
40	1,00
80	0,51
120	0,40
200	0,22
300	0,15

A partir de ces données, on peut alors calculer les surfaces géométriques, actives et déposées correspondantes, selon :

$$\begin{cases} C_{S_g} = C_N \pi d_p^2, \\ C_{S_a} = C_N \pi d_p^2 \eta_a(d_p), \\ C_{S_d^i} = C_N \pi d_p^2 \eta_i(d_p). \end{cases} \tag{6.47}$$

La figure 6.31 présente l'évolution du rapport des surfaces correspondantes en fonction du diamètre de particules.

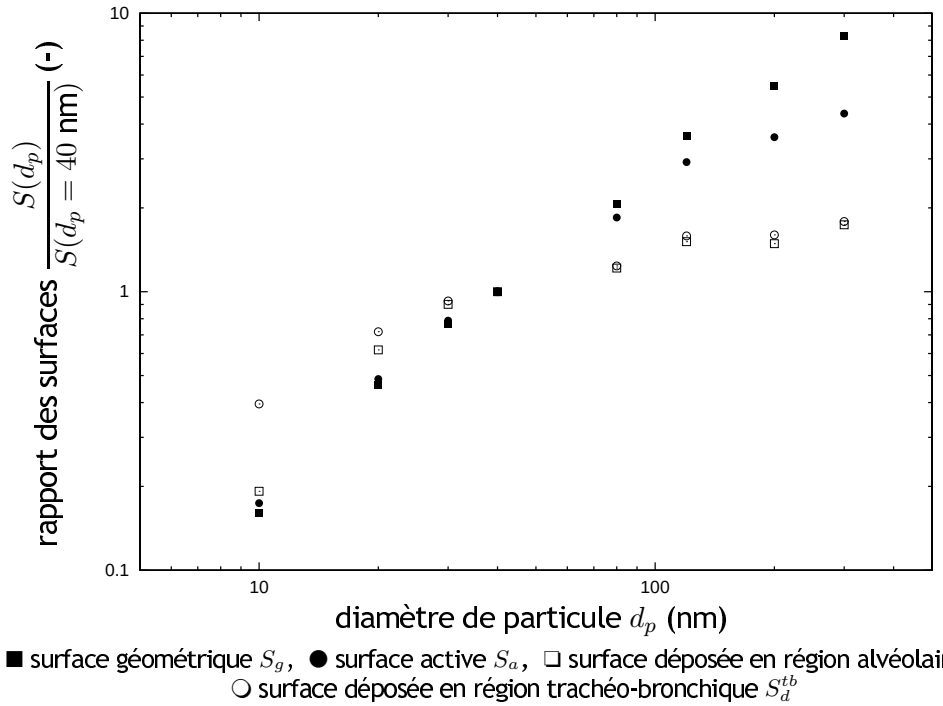


Figure 6.31 - Evolution du rapport des surfaces (géométriques, actives et déposées) en fonction du diamètre des particules, cas de particules sphériques monodispersées engendrant la mesure d'un courant I correspondant à la mesure d'une particule de 40 nm, d'après les données issues des travaux de Biskos *et al.* (2005)

On voit sur la figure 6.31 des disparités importantes sur les surfaces pour un même courant I mesuré au niveau du filtre.

6.3.5 Comparaison des diamètres équivalents en surface avec le diamètre médian des aérosols polydispersés

Nous avons défini au paragraphe 6.2.5 les notions de diamètres équivalents en surfaces active et déposée. En vue de compléter la qualification des instruments de mesure de surface étudiés ici, il semble intéressant de comparer le diamètre médian en nombre avec le diamètre équivalent en surface.

Les diamètres médians en nombre des aérosols polydispersés générés au sein de l'installation CAIMAN ont été déterminés par analyse des distributions granulométriques SMPS. Les diamètres équivalents en surface sont, quant à eux, calculés à partir des concentrations en nombre et en surface par résolution des équations :

$$C_N S_g(d_{S_a}) \eta_a(d_{S_a}) = C_{S_a}, \tag{6.48}$$

et :

$$C_N S_g(d_{S_d^i}) \eta_i(d_{S_d^i}) = C_{S_d^i}. \tag{6.49}$$

Ce point est assez intéressant puisqu'il permet de voir dans quelle mesure le couplage d'une mesure de concentration en nombre à une mesure de concentration en surface (active ou déposée) offre la possibilité d'estimer la taille de l'aérosol. La figure 6.32 présente une comparaison du diamètre équivalent en surface obtenu, dans chaque condition expérimentale, à partir des équations (6.48) et (6.49) en fonction du diamètre médian en nombre d_{50} des aérosols à partir des distributions granulométriques SMPS. La figure 6.33 présente l'écart relatif entre ces deux diamètres pour l'ensemble des conditions expérimentales en mode polydispersé.

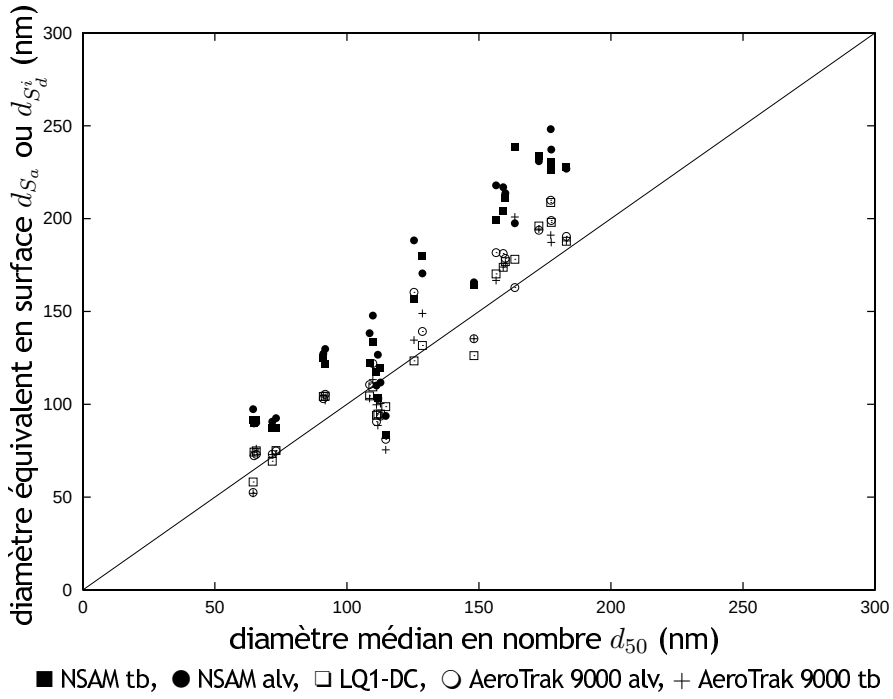


Figure 6.32 - Evolution du diamètre équivalent en surface (active ou déposée en région i) en fonction du diamètre médian en nombre d_{50} des aérosols polydispersés

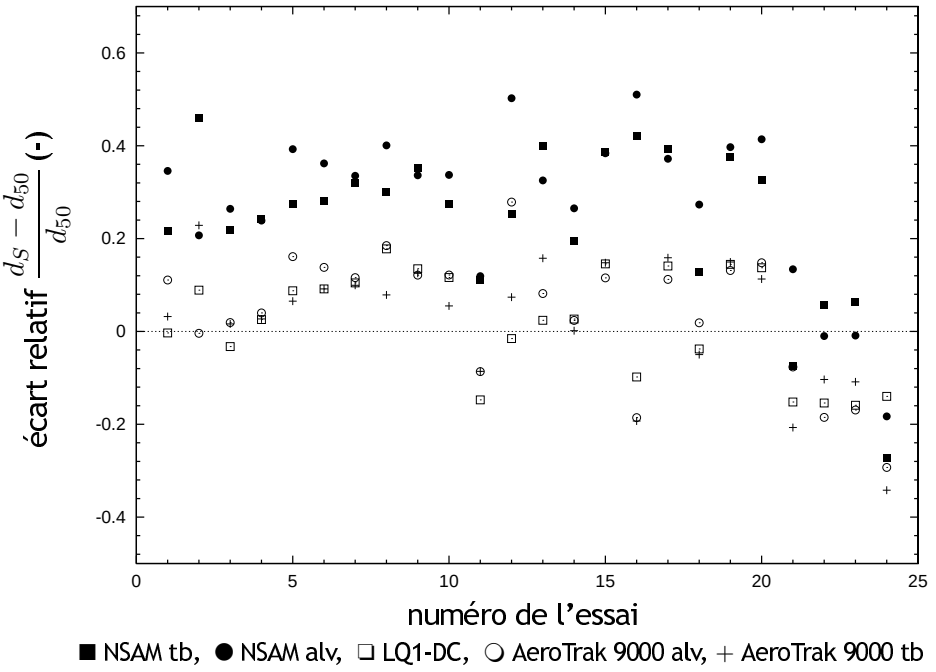


Figure 6.33 – Evolution de l'écart relatif entre le diamètre équivalent en surface (active ou déposée en région i) et le diamètre médian en nombre d_{50} des aérosols polydispersés

On voit sur les figures 6.32 et 6.33 un bon accord entre les diamètres médians en nombre des aérosols polydispersés (issus de mesures SMPS) et les diamètres équivalents en surface. En effet, les écarts varient entre -34 % et +50 %. De plus, notons que 80 % des valeurs présentent un écart relatif de $\pm$30 % avec le diamètre médian en nombre d_{50}.

Plus spécifiquement, on remarque que les mesures réalisées avec le LQ1-DC et l'AeroTrak 9000 (dans les deux configurations) mènent à des valeurs de diamètres équivalents en surfaces très proches du diamètre médian en nombre. En revanche, concernant le NSAM, on observe un écart un peu plus important.

Ainsi, le couplage d'une mesure de concentration en nombre et en surface permet une estimation du diamètre médian de l'aérosol relativement satisfaisante. Notons que ce point est intéressant car il est délicat, en France, de déplacer les sources radioactives, nécessaires au fonctionnement correct des instruments de type SMPS.

6.3.6 Conclusion

Durant cette phase expérimentale, des aérosols polydispersés de propriétés variables ont été mesurés en parallèle par les différents instruments étudiés dans ce travail.

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de mettre en évidence des écarts raisonnables entre les mesures intégrales et un calcul couplant la distribution granulométrique en nombre (mesure SMPS) et les fonctions de réponse établies au paragraphe précédent. Une autre approche basée sur la distribution granulométrique en surface (mesure SMPS) et les probabilités de dépôt ou fraction de surface active a montré une corrélation satisfaisante avec les mesures intégrales des instruments.

En vue d'expliquer les biais observés (variant globalement entre $-$40 % et +100 %), plusieurs hypothèses ont été avancées et discutées. Il s'agit d'une part d'un effet lié à la concentration en nombre des particules. D'autre part, l'influence de la distribution des charges portées par les particules en milieu unipolaire a été présentée. Ces deux phénomènes semblent avoir une influence importante sur la valeur de la mesure. Ainsi, les résultats issus de mesures sur des aérosols polydispersés doivent être analysés avec une certaine prudence.

Enfin, nous avons montré une bonne corrélation entre le diamètre équivalent en surface (active ou déposée) et le diamètre médian en nombre des aérosols polydispersés obtenus par traitement des distributions SMPS.

6.4 Conclusion

Ce chapitre, dédié à la présentation des résultats expérimentaux, a été scindé en trois parties. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à décrire les différents tests préalables ayant permis la calibration des techniques de référence (CNC Grimm 5.403 et Microscope Electronique à Transmission) ainsi que la caractérisation des instruments de mesure. Ainsi, nous avons déterminé leurs paramètres intrinsèques (limites de détection et de quantification, temps de réponse).

Dans un second paragraphe, les résultats obtenus sur des aérosols monodispersés ont été exposés. Deux caractéristiques ont été introduites afin de qualifier les instruments : les fonctions de réponse, ainsi que les diamètres équivalents en surface (active ou déposée en région i). Nous avons ainsi mis en exergue un bon accord entre les points expérimentaux et les courbes théoriques associées à chacun des instruments.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude des réponses des instruments lors de la mesure intégrale d'aérosols polydispersés. En effet, cette étape a permis de montrer une corrélation satisfaisante entre les concentrations en surface calculées par couplage de la distribution granulométrique en nombre des aérosols aux fonctions de réponse des instruments établies précédemment et les mesures intégrales moyennes. En effet, les écarts relatifs observés se situent entre $-$40 % et +100 %.

Par ailleurs, les concentrations en surface ont été évaluées en couplant la distribution granulométrique en surface avec les probabilités de dépôt ou fraction de surface active. Les valeurs obtenues ont été comparées aux mesures des instruments, et là encore des écarts raisonnables ont été observés. Enfin, l'apport de la correction appliquée à la distribution en surface à partir des équations proposées par Lall & Friedlander a été estimé en moyenne à 17 %.

Enfin, nous nous sommes attachés à formuler des hypothèses concernant des effets pouvant être à l'origine des écarts observés. Ainsi, nous avons examiné d'une part l'influence de la concentration en nombre des particules, et d'autre part leur distribution de charges électriques en milieu unipolaire. Il semble que ces deux mécanismes puissent être à l'origine de variations importantes sur les valeurs mesurées.

Pour terminer, nous avons mis en évidence la possibilité d'estimer, avec une précision satisfaisante, le diamètre des particules d'un aérosol polydispersé par couplage d'une concentration en nombre à une concentration en surface (active ou déposée).

Conclusions générales et perspectives

Notre objectif était de contribuer à la qualification de techniques de mesures permettant la caractérisation de l'exposition professionnelle aux particules nanostructurées dispersées dans l'air. En particulier, il s'est agi de mieux comprendre le comportement d'instruments dédiés à la mesure de la surface des particules nanostructurées sous forme d'aérosols vis-à-vis de leurs propriétés caractéristiques (taille, concentration, morphologie, nature chimique). A ces fins, le banc d'essais CAIMAN a été spécialement conçu, dimensionné et réalisé à l'INRS.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à identifier des indicateurs d'exposition pertinents d'un point de vue des effets sur la santé des particules nanostructurées inhalées. Pour ce faire, une recherche bibliographique basée en partie sur des études de toxicologie et d'épidémiologie a été menée. Cette revue de la littérature nous a permis de mettre en exergue que le paramètre de la surface des particules semble mieux adapté que le critère de la masse traditionnellement utilisé pour les mesures d'exposition professionnelle. En effet, les résultats de différents travaux suggèrent que ce paramètre est bien corrélé avec les effets biologiques observés. Ces différents éléments ont fait l'objet d'une présentation au sein du chapitre 1.

Une fois l'indicateur de surface identifié, différentes méthodes de mesure de ce paramètre ont été décrites théoriquement et expérimentalement dans le cas des particules nanostructurées dispersées dans l'air. Ces instruments sont basés sur la mesure d'un courant résultant de la collecte de particules chargées sur un filtre absolu. Ils permettent ainsi la détermination de la surface d'interaction entre la particule et les ions positifs environnants (générés au sein de l'instrument) qui se fixent sur leur surface. Ces différents aspects théoriques ont été regroupés au sein du chapitre 3. Par ailleurs, un diagramme original de positionnement du paramètre de surface vis-à-vis d'autres grandeurs (nombre, masse, ...) a été proposé et constitue l'un des aboutissements théoriques de ce travail.

De plus, une liste non exhaustive des techniques de mesure adaptées aux aérosols nanostructurés (masse, nombre, surface, distribution granulométrique...) a été dressée au chapitre 4, où les résultats de caractérisation des instruments issus de la littérature ont été recensés et discutés.

Soulignons également qu'un travail expérimental et théorique a été mené en vue d'élaborer une méthode de mesure de la surface spécifique adaptée au cas des particules nanostructurées. En effet, il s'est agi de développer et valider une méthode alternative à la méthode de référence que constitue l'analyse BET, car cette dernière requiert des quantités de matière qui ne sont pas en adéquation avec les faibles concentrations massiques des aérosols nanostructurés. Les résultats expérimentaux présentés au chapitre 4 montrent un bon accord entre les deux approches pour les cinq substances étudiées, dont les surfaces spécifiques varient entre 25 et 250 $m^2 \cdot g^{-1}$. Remarquons que cette méthode devrait pouvoir être appliquée sur des particules issues du banc d'essais CAIMAN afin de comparer les résultats de différentes mesures à une valeur prise comme référence.

Dans ce travail, nous avons choisi de qualifier d'un point de vue expérimental trois instruments dédiés à la mesure de la concentration en surface des aérosols nanostructurés : (a) NSAM (TSI

modèle 3550), (b) LQ1-DC (Matter Engineering), (c) AeroTrak 9000 (TSI). Les instruments (a) et (c) permettent la mesure en temps réel des concentrations en surface déposées dans l'arbre respiratoire, tandis que l'instrument (b) est conçu pour la mesure de la concentration en surface active des particules.

En vue de mesurer expérimentalement l'évolution de la mesure de l'instrument avec la taille des particules (fonction de réponse), un banc d'essais a été spécialement conçu. Ce dispositif expérimental, nommé CAIMAN, est constitué d'un générateur de particules nanostructurées, d'un système de production d'ions bipolaires, d'un four haute température et d'un volume de vieillissement. Sa caractérisation a fait l'objet du chapitre 5, où nous avons pu mettre en évidence un large champ d'applications du dispositif expérimental d'un point de vue des propriétés des aérosols nanostructurés produits. Cette étape de qualification du banc d'essais a constitué une phase importante de ce travail de recherche.

En effet, des particules nanostructurées peuvent être produites à partir d'électrodes de quatre natures chimiques, ce qui est à l'origine de disparités importantes en termes de distribution granulométrique (diamètres médians en nombre de 6 à 148 nm), concentration (concentrations massiques de moins de 20 $\mu g \cdot m^{-3}$ à près de 7 $mg \cdot m^{-3}$), et enfin morphologie (agglomérats fractals à particules quasi-sphériques). De plus, le système de génération présente une très bonne stabilité dans le temps.

Soulignons également que d'autres paramètres, dont l'influence n'a pas été étudiée ici, ont fait l'objet d'une caractérisation au chapitre 5. Il s'agit de la morphologie des particules nanostructurées, dont l'évolution avec la température au sein du four a été démontrée pour le cas d'électrodes en aluminium (passage d'agglomérats fractals à quasi-sphériques). De même, l'état de charge des aérosols produits à partir d'électrodes en aluminium et en carbone a été mesuré dans trois configurations (charge brute, ajout d'ions positifs, ajout d'ions négatifs).

Les résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation des instruments de mesure de la concentration en surface des aérosols nanostructurés sont présentés au chapitre 6.

Une première étape expérimentale a été réalisée en travaillant sur des aérosols monodispersés. Un analyseur différentiel de mobilité (DMA) a donc été employé en vue de sélectionner de façon précise la taille des particules à mesurer. La mesure en parallèle des concentrations en nombre (CNC) et en surface (instruments étudiés) des particules nous a permis d'obtenir expérimentalement les fonctions de réponse des différents instruments. Soulignons que cette étude vient compléter le peu de données publiées à ce jour, avec des résultats établis sur une large gamme de tailles qui s'étend de 15 à 520 nm. Celle-ci est nettement supérieure à celle trouvée dans la littérature : de 10 à 100 nm pour l'instrument (a), de 20 à 200 nm pour l'instrument (b). Rappelons qu'il n'existe pas de données expérimentales, à notre connaissance, ayant porté sur la caractérisation de l'instrument (c).

Les résultats expérimentaux obtenus durant cette phase, corrigés des effets de charge multiple et d'agglomération, montrent que les fonctions de réponse mesurées sont en bon accord avec les courbes théoriques, les écarts relatifs variant entre -40 % et +45 %. De plus, soulignons que ces résultats constituent une base de données conséquente (plus de 1000 valeurs expérimentales). Par ailleurs, une interprétation originale en termes de diamètres équivalents en surface (active ou déposée) a été proposée.

La seconde phase expérimentale avait pour objet la validation des fonctions de réponse obtenues précédemment par la mesure d'aérosols polydispersés. En effet, couplée à la distribution granulométrique en nombre des particules, la fonction de réponse permet d'estimer la concentration en surface totale de l'aérosol polydispersé.

Ainsi, nous avons pu comparer les valeurs mesurées et calculées pour des aérosols de propriétés diverses : diamètres médians en nombre de 64 à 177 nm, concentrations en nombre entre 10^4 et

$15 \cdot 10^4$ p·cm^{-3}, quatre types d'électrodes. L'analyse des données suggère un accord satisfaisant, les écarts relatifs se situant entre -40 et +100 %.

Par ailleurs, la distribution granulométrique en surface, couplée aux fonctions théoriques de probabilité de dépôt ou de fraction de surface active, permet également de calculer la concentration en surface d'un aérosol polydispersé. Dans les mêmes conditions opératoires, les écarts relatifs observés varient entre -40 et +65 %.

Afin d'expliquer les différences relatives obtenues, plusieurs hypothèses ont pu être avancées. Il s'agit d'une part de l'influence de la concentration en nombre des particules sur la mesure des instruments. D'autre part, la distribution des charges électriques portées par les particules nanostructurées en milieu unipolaire est à l'origine d'effets importants. En effet, il existe des configurations où le signal collecté par l'instrument est identique en termes de courant tandis que les surfaces de particules mises en jeu sont très différentes. Ce dernier point nous amène à une certaine prudence lors de l'analyse de mesures obtenues sur des aérosols polydispersés.

Les perspectives de cette étude sont nombreuses. Il nous paraît important, en premier lieu, d'étudier plus spécifiquement l'influence de différents paramètres sur les fonctions de réponse des instruments. On peut citer :

- la morphologie, par utilisation du four haute température (dont l'efficacité a été montrée au chapitre 5 dans le cas d'électrodes en aluminium),
- l'état d'agglomération, en ajustant les débits d'air de dilution,
- l'humidité relative,
- l'état de charge, en utilisant le système de production d'ions bipolaires.

Par ailleurs, des outils de simulation ayant été développés, il semble intéressant de réaliser des calculs prévisionnels permettant d'évaluer les performances des instruments dans le cas d'aérosols bimodaux ou plus largement polydispersés. De même, l'effet de la distribution des charges électriques atteinte en sortie du chargeur pourra être étudié en vue d'établir une cartographie des écarts avec la mesure en mode polydispersé.

En second lieu, l'application de la méthode de mesure de surface basée sur l'analyse d'images de Microscopie Electronique à Transmission en tant que mesure de référence devra être réalisée. En effet, si cette méthode, développée dans le cadre de ces travaux de thèse, a été validée par rapport à la technique BET en termes de surface spécifique, elle pourrait constituer une référence en termes de surface. De ce fait, les mesures expérimentales obtenues avec les différents instruments pourraient être comparées à une valeur de référence. Malgré les incertitudes de 25 % associées à cette méthode (qui pourront être réduites par l'augmentation du nombre de mesures de particules primaires), celle-ci permettra de qualifier les techniques étudiées, compte tenu des intervalles de confiance sur les mesures expérimentales de concentrations en surfaces.

Une troisième perspective de ce travail réside dans la qualification d'autres techniques instrumentales. Citons par exemple le système DiSC (Matter Engineering), prototype permettant la mesure simultanée de la concentration en nombre et de la taille moyenne des particules nanostructurées. D'autres systèmes seront par ailleurs caractérisés à l'aide du banc d'essais CAIMAN, notamment dans le cadre du projet européen Nanodevice (7ème Programme Cadre de Recherche et Développement).

Enfin, il serait intéressant de mettre en œuvre une procédure d'optimisation basée sur les travaux de Woo *et al.* (2001) ou encore Maynard (2003) permettant d'estimer, par couplage de mesures intégrales, les paramètres caractéristiques de l'aérosol (diamètre médian en nombre, écart-type géométrique).

Index

A

adsorption, 68
    isotherme, 68, 70
    site, 70
AeroTrak 9000, 34, 63
agglomérat, 7, 42, 73, 79, 90, 125
agrégat, 7, 79
analyse fractale, 27
attachement
    coefficient de, 72, 143

B

Bateman
    équation de, 67
BET
    équation, 71
    méthode, 2, 48
Boltzmann
    équilibre de, 20, 45, 75
Box Counting
    méthode de, 29
Bragg
    relation de, 179

C

chambre
    de condensation, 60
    de saturation, 60
charge
    distribution de, 144
charge multiple, 122
CNC, 48, 75, 113
coagulation, 42, 97
    cinématique, 42
    coefficient de, 36
    par diffusion turbulente, 42
    thermique, 42
    turbulente inertielle, 42
coefficient d'extinction, 62
collision
    taux de, 31
concentration massique, 97
condensation, 70
couche monomoléculaire, 70
Cunningham
    coefficient de, 15, 25

D

décroissance α, 66
dépôt
    alvéolaire, 31
    probabilité de, 31, 34
    trachéobronchique, 31
désorption, 68
diamètre équivalent, 23
    aérodynamique, 24, 77
    d'aire projetée, 74
    de charge électrique, 45
    de mobilité électrique, 24, 43
    de Stokes, 25
    en surface active, 129
    en surface déposée, 130
    en volume, 23
diffusion
    coefficient de, 19, 37
diffusion de charge, 74, 143
dimension fractale, 28, 43, 81
distribution granulométrique, 94, 138
DMA, 75, 116, 122
domaine
    continu, 40
    moléculaire, 40

E

EAD, 64
effet couronne, 143
efficacité de charge, 45, 77

électrode, 89
ELPI, 25, 55, 76
épiphaniomètre, 66
étincelle
    fréquence, 91, 95
exposition professionnelle, 1, 10

F

facteur de forme dynamique, 24
Fick
    loi de, 19
fonction de réponse, 85, 117
fréquence d'oscillation, 63

H

Hatch-Choate
    relations de, 50

K

Knudsen
    nombre de, 13, 16, 43

L

libre parcours moyen, 13, 14
    des ions, 41
limite
    de détection, 114
    de quantification, 114
LQ1-DC, 72

M

MEB, 57
mesure
    de distribution, 55
    intégrale, 55
MET, 57, 114
microscopie, 57
mobilité, 17
    électrique, 18, 41, 75, 117
    dynamique, 17, 37
morphologie, 27, 74, 92, 104

N

nanomatériau, 5
Newton
    loi de, 75
NSAM, 34, 63

P

PALAS
    générateur, 89
particule primaire, 42, 90
    distribution, 79
piège à ions, 64
Planck
    constante de, 180
poudre nanostructurée, 79
préfacteur fractal, 28
prévention, 1, 9

R

réflexion
    diffuse, 42
    spéculaire, 42
résolution, 29
rayon de giration, 29
rebond thermique, 11
recouvrement, 29
    coefficient de, 79

S

SMEC, 100
SMPS, 24, 55, 74
surface
    active, 52, 72
    déposée, 52, 65
    géométrique, 52
surface active, 36, 40
    normée, 36
surface déposée, 31
surface géométrique, 34
    fraction active, 36, 38
surface spécifique, 5, 71, 79, 81

T

temps de réponse, 115
TEOM, 62, 97
toxicité, 9

V

vitesse
    d'agitation thermique, 37
    terminale de chute, 24, 25

W

White

relation de, 143
Wiedensohler
équilibre de, 21, 101

Références

Adachi M., Kousaka Y. et Okuyama K. (1985). Unipolar and bipolar diffusion charging of ultrafine aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* 16(2) : 109–123.

AFSSET (2006). Les nanomatériaux. Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Rapport technique, Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail.

Aitken R. J., Creely K. S. et Tran C. L. (2004). Nanoparticles : an occupational hygiene review. Rapport technique, Research Report 274, Health & Safety Executive : 113 p.

Alguacil F. J. et Alonso M. (2006). Multiple charging of ultrafine particles in a corona charger. *Journal of Aerosol Science* 37 : 875-884.

Allen G., Sioutas C., Koutrakis P., Reiss R., Lurmann F. et Roberts P. (1997). Evaluation of TEOM method for measurement of ambient particle mass in urban areas. *Journal of Air and Waste Management Association* 47 : 682-689.

Allen M. D. et Raabe O. G. (1982). Re-evaluation of Millikan oil drop data for the motion of small particles in air. *Journal of Aerosol Science* 13 : 537-547.

Allen M. D. et Raabe O. G. (1985). Slip correction measurements of spherical solid aerosol-particles in an improved Millikan apparatus. *Aerosol Science and Technology* 4 : 269-286.

Asbach C., Kaminski H., Fissan H., Monz C., Dahmann D. et Kuhlbusch T. A. J. (2007). Comparison of ultrafine particle surface area measurement with NSAM and SMPS. In *European Aerosol Conference 2007*, Salzburg, Autriche, p. T09A007.

ASTM International (2006). Terminology for nanotechnology. *E 2456-06* : 4 p.

Balbus J. M., Florini K., Denison R. A. et Walsh S. A. (2007). Protecting workers and the environment : an environmental NGO's perspective on nanotechnology. *Journal of Nanoparticle Research* 9 : 11–22.

Baltensperger U., Gäggeler H. W. et Jost D. T. (1988). The epiphaniometer, a new device for continuous aerosol monitoring. *Journal of Aerosol Science* 19(7) : 931–934.

Baron P. A., Maynard A. D. et Foley M. (2002). Evaluation of aerosol release during the handling of unrefined single walled carbon nanotube material. Rapport technique. NIOSH DART-02-191.

Baron P. A. et Willeke K. (2001). *Aerosol measurement - Principles, techniques and applications* (2ème éd.). New York : Wiley Interscience.

Basso G. et Gensdarmes F. (2005). Etude théorique et expérimentale de l'effet de la densité des particules sur la mesure de la concentration d'un aérosol avec un Electrical Low Pressure Impactor. Rapport technique. Rapport IRSN/DSU/SERAC/LPMA/05-21.

Bateman H. (1910). The solution of a system of differential equations occuring in the theory of radioactive transformations. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 15 : 423-427.

Bau S. (2008). Mesure de la surface spécifique de particules nanostructurées par analyse d'images de microscopie électronique à transmission. Rapport technique. Rapport IRSN/DSU/SERAC/LPMA/08-01.

Bau S., Witschger O., Gensdarmes F. et Thomas D. (2006). Mesure de la surface des aérosols ultrafins : état des lieux et perspectives. In *22ème Congrès Français sur les Aérosols (CFA)*, Paris, France, p. 187–192.

Bau S., Witschger O., Gensdarmes F. et Thomas D. (2007). Characterizing surface-area of airborne nanostructured particles. In *3rd International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health*, Taipei, Taiwan, p. 302–303.

Bau S., Witschger O., Gensdarmes F. et Thomas D. (2008a). Charge properties of nanoparticles produced by the Palas spark-discharge generator. *Journal of Nanoparticle Research* : soumis.

Bau S., Witschger O., Gensdarmes F. et Thomas D. (2008b). Experimental investigation of direct-reading instruments for the measurement of surface-area concentration of airborne nanostructured particles. In *Nanotech Northern Europe 2008*, Copenhague, Danemark, p. 93.

Bau S., Witschger O., Gensdarmes F. et Thomas D. (2008c). Experimental study of the response functions of direct-reading instruments measuring surface-area concentration of airborne nanostructured particles. In *Nanosafe '08*, Grenoble, France, p.

Bau S., Witschger O., Gensdarmes F. et Thomas D. (2008d). Investigation of direct-reading instruments for measuring surface-area concentration of nanostructured particles. In *European Aerosol Conference*, Thessalonique, Grèce, p. T01A011O.

Bau S., Witschger O., Gensdarmes F., Thomas D. et Rastoix O. (2007). An alternative method to BET method for estimating off-line the specific surface-area of nanostructured particles. In *European Nanosh Conference - Nanotechnologies : a critical area in Occupational Health*, Helsinki, Finland, p. 89.

Bau S., Witschger O., Gensdarmes F., Thomas D. et Rastoix O. (2008e). Proposition of a TEM-based method for the off-line measurement of nanostructured aerosols specific surface-area. *Powder Technology* : soumis.

BAUA (2007). Tätigkeiten mit Nanomaterialen in Deutschland. *Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft* 67(10) : 419–424.

Bermudez E., Mangum J. B., Wong B. A., Asgharian B., Hext P. M., Warheit D. B. et Everitt J. I. (2004). Pulmonary responses of mice, rats and hamsters to submicronic inhalation of ultrafine titanium dioxide. *Toxicological Sciences* 77 : 347–357.

Binder C., Feichtinger C., Schmid H.-J., Thürey N., Peukert W. et Rüde U. (2006). Simulation of the hydrodynamic drag of aggregated particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 301 : 155–167.

Biskos G., Reavell K. et Collings N. (2005). Unipolar diffusion charging of aerosol particles in the transition regime. *Journal of Aerosol Science* 36 : 247-265.

Boccuni F., Rondinone B., Petyx C. et Iavicoli S. (2008). Potential occupational exposure to manufactured nanoparticles in Italy. *Journal of Cleaner Production* 16 : 949–956.

Borra J.-P. (2006). Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges : powders production, coatings and filtration. *Journal of Physics D* 39 : R19-R54.

Brasil A. M., Farias T. L. et Carvalho M. G. (1999). A recipe for image characterization of fractal-like aggregates. *Journal of Aerosol Science* 30(10) : 1379-1389.

Bricard J. (1965). *Problems of atmospheric and space electricity*. Amsterdam : Elsevier.

Brown J. S., Kim C. S., Reist P. C., Zeman K. L. et Bennett W. D. (2000). Generation of radiolabeled "soot-like" ultrafine aerosols suitable for use in Human inhalation studies. *Aerosol Science and Technology* 32 : 325–337.

Brunauer S., Emmet P. H. et Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 : 309–319.

Büscher P., Schmidt-Ott A. et Wiedensohler A. (1994). Performance of a unipolar "quare wave" diffusion charger with variable nt-product. *Journal of Aerosol Science* 25 : 651-663.

BSI British Standard (2005). Vocabulary : Nanoparticles. *PAS 71 :2005* : 32 p.

BSI British Standard (2007). Nanotechnologies — Part 2 : Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials. *PD 6699-2* : 26 p.

Buckley R. L. et Loyalka S. K. (1989). Cunningham correction factor and accomodation coefficient : interpretation of Millikan's data. *Journal of Aerosol Science* 20 : 347–349.

Bukowiecki N., Kittelson D. B., Watts W. F., Burtscher H., Weingartner E. et Baltensperger U. (2002). Real-time characterization of ultrafine and accumulation mode particles in ambient combustion aerosols. *Journal of Aerosol Science* 33 : 1139–1154.

Burtscher H. (2002). Novel instrumentation for the characterization of ultrafine particles. *Journal of Aerosol Medicine* 15(2) : 149–160.

Bushell G. C., Yan Y. D., Woodfield D., Raper J. et Amal R. (2002). On technique for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. *Adavances in Colloid and Interface Science* 95 : 1–50.

Byeon J. H., Park J. H. et Hwang J. (2008). Spark generation of monometallic and bimetallic aerosol nanoparticles. *Journal of Aerosol Science* 39 : 888–896.

Cao G. (2004). *Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and applications*. London : Imperial College Press.

Chan P. et Dahneke B. (1981). Free-molecule drag on straight chains of uniform spheres. *Journal of Applied Physics* 52(5) : 3106–3110.

Cho K., Hogan C. J. et Biswas P. (2007). Study of the mobility, surface-area, and sintering behavior of agglomerates in the transition regime by tandem differential mobility analysis. *Journal of Nanoparticle Research* 9 : 1003–1012.

CIPR (1994). *Publication 66 : Human respiratory tract model for radiological protection*. Oxford : Pergamon.

Comité de la Prévention et de la Précaution (2006). Nanotechnologies, nanoparticules : quels dangers, quels risques? Rapport technique, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable.

Dahneke B. (1982). Viscous resistance of straight-chain aggregates of uniform spheres. *Aerosol Science and Technology* 1 : 179–185.

Davies J. C. (2006). Managing the effects of nanotechnology. Rapport technique, Woodrow Wilson International Center for Scholars, Project on emerging nanotechnologies.

DeCarlo P. F., Slowik J. G., Worsnop D. R., Davidovits P. et Jimenez J. L. (2004). Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1 : Theory. *Aerosol Science and Technology* 38 : 1185-1205.

Evans D. E., Harrison R. M. et Ayres J. G. (2003a). The generation and characterisation of elemental aerosols for human challenge studies. *Journal of Aerosol Science* 34 : 1023-1041.

Evans D. E., Harrison R. M. et Ayres J. G. (2003b). The generation and characterization of metallic and mixed element aerosols for human challenges studies. *Aerosol Science and Technology* 37 : 975-987.

Fissan H., Neumann S., Trampe A., Pui D. Y. H. et Shin W. G. (2007). Rationale and principle of an instrument measuring lung deposited nanoparticle surface area. *Journal of Nanoparticle Research* 9(1) : 53-59.

Fissan H., Pöcher A., Neumann S., Boulaud D. et Pourprix M. (1998). Analytical and empirical transfer functions of a simplified Spectromètre de Mobilité Electrique Circulaire (SMEC) for nanoparticles. *Journal of Aerosol Science* 29(3) : 289-293.

Foroutan-Pour K., Dutilleul P. et Smith D. L. (1999). Advances in the implementation of the box-counting method of fractal dimension estimation. *Applied Mathematics and Computation* 105 : 195-210.

Fuchs N. A. (1964). *The mechanics of aerosols* (1ère éd.). New York, Dover Publications Inc.

Gensdarmes F. (2007). *Les nanoparticules : un enjeu majeur pour la santé au travail ?* (1ère éd.)., Chapitre 2.2 — Aérosols ultrafins dans l'environnement, p. 143-157. Les Ulis : EDP Sciences.

Gensdarmes F. et Witschger O. (2007). *Les nanoparticules : un enjeu majeur pour la santé au travail ?* (1ère éd.)., Chapitre 2.1 — Caractérisation physique des particules ultra-fines, p. 105-142. Les Ulis : EDP Sciences.

Gäggeler H. W., Baltensperger U., Emmenegger M., Jost D. T., Schmidt-Ott A., Haller P. et Hofmann M. (1989). The epiphaniometer, a new device for continuous aerosol monitoring. *Journal of Aerosol Science* 20(5) : 557-664.

Giorgilli A., Casata D., Sironi L. et Galgani L. (1986). An efficient procedure to compute fractal dimensions by box counting. *Physics Letters A* 115(5) : 202-206.

Gwaze P., Schmid O., Annegarn H. J., Andreae M. O., Huth J. et Helas G. (2006). Comparison of three methods of fractal analysis applied to soot aggregates from wood combustion. *Journal of Aerosol Science* 37 : 820-838.

Hansen S. F., Larsen B. H., Olsen S. I. et Baun A. (2007). Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology* 1(3) : 243-250.

Harrison R. M., Ping Shi J., Xi S., Khan A., Mark D., Kinnersley R. et Yin J. (2000). Measurement of number, mass and size distribution of particles in the atmosphere. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 358 : 2567-2580.

Heim M., Kasper G., Reischl G. P. et Gerhart C. (2004). Performance of new commercial electrical mobility spectrometer. *Aerosol Science and Technology* 38(S2) : 3-14.

Helsper C., Molter W., Loffler F., Wadenpohl C., Kaufmann S. et Wenninger G. (1993). Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles. *Atmospheric Environment* 27 : 1271–1275.

Hervé-Bazin B. (2007). *Les nanoparticules : un enjeu majeur pour la santé au travail ?* (1ère éd.)., Chapitre 0 — Introduction, p. 19–44. Les Ulis : EDP Sciences.

Hinds W. C. (1999). *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles* (2ème éd.). New York : Wiley Interscience.

Hirsch P., Howie A., Nicholson R., Pashley D. W. et Whelan M. J. (1977). *Electron microscopy of thin crystals* (2ème éd.). Malabar, Florida, USA : Krieger publishing company.

Hämeri K., Koponen I. K., Aalto P. P. et Kulmala M. (2002). The particle detection efficiency of the TSI-3007 condensation particle counter. *Journal of Aerosol Science* 33(10) : 1463-1469.

Hoffield J. J. (1930). Ionization potential of carbon. *Physical Review* 35 : 1586-1587.

Honnert B. et Vincent R. (2007). Production et utilisation industrielle des particules nanostructurées. *INRS, Hygiène et sécurité au travail - Cahiers de notes documentaires* ND 2277 - 209 : 7–23.

Hoppel W. A. et Frick G. M. (1986). Ion-aerosol attachment coefficient and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar ion environment. *Aerosol Science and Technology* 5 : 1–21.

Hoppel W. A. et Frick G. M. (1989). Comment on the comparison of measured and calculated values of ion aerosol attachment coefficients. *Aerosol Science and Technology* 11 : 254-258.

Hoppel W. A. et Frick G. M. (1990). The nonequilibrium character of the aerosol charge distributions produced by neutralizers. *Aerosol Science and Technology* 12 : 471–496.

Horvath H. et Gangl M. (2003). A low-voltage spark generator for production of carbon particles. *Journal of Aerosol Science* 34 : 1581–1588.

Hutchins D. K., Harper M. H. et Felder R. L. (1995). Slip correction measurements for solid spherical particles by modulated dynamic light scattering. *Aerosol Science and Technology* 22 : 202–218.

Ishida Y. (1923). Determination of viscosities and of the Stokes-Millikan law constant by the oil-drop method. *Physical Review* 21 : 550-563.

ISO (2007a). Nanotechnologies — Terminology and definitions for nanoparticles. *ISO/TS 27687* : 7 p.

ISO (2007b). Workplace atmospheres - Ultrafine, nanoparticle and nanostructured aerosols - Inhalation exposure characterization and assessment. *FD ISO/TR 27628* : 34 p.

IUPAC (1972). Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry* 31 : 577–638.

IUPAC (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 57(4) : 603-619.

IUPAC (1994). Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry* 66(8) : 1739-1758.

Jacques P. A., Ambs J. L., Grant W. L. et Sioutas C. (2004). Fields evaluation of the differential TEOM monitor for PM2.5 mass concentrations. *Aerosol Science and Technology* 38(Suppl. 1) : S49–S59.

Jang H. D. et Friedlander S. K. (1998). Restructuring of chain aggregates of titania nanoparticles in the gas phase. *Aerosol Science and Technology* 29 : 81-91.

Jiang J., Lee M.-H. et Biswas P. (2007). Model for nanoparticle charging by diffusion, direct photoionization, and thermoionization mechanisms. *Journal of Electrostatics* 65 : 209-220.

Jullien R. et Botet R. (1987). *Aggregation and fractal aggregates*. World Scientific.

Jung H. et Kittelson D. B. (2005). Characterization of aerosol surface instruments in transition regime. *Aerosol Science and Technology* 39 : 902–911.

Kasper M., Matter U. et Burtscher H. (2000). Nanomet : on-line characterization of nanoparticle size and composition. *SAE Technical Paper* 2000-01-1998 : 27–38.

Kasper M., Matter U., Burtscher H., Bukowiecki N. et Mayer A. (2001). Nanomet : a new instrument for on-line size- and substance-specific particle emission analysis. *SAE Technical Paper* 2001-01-0216 : 79–88.

Kaufman V. et Martin W. C. (1991). Wavelengths and energy levels classifications for the spectra of aluminum. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 20(5) : 775–858.

Keller A., Fierz M., Siegmann K., Siegmann H. C. et Filippov A. (2001). Surface science with nanosized particles in a carrier gas. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 19 : 1–8.

Keskinen J., Pietarinen K. et Lehtimäki M. (1992). Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science* 23 : 353–360.

Kesten J., Reineking A. et Porstendörfer J. (1991). Calibration of a TSI model 3025 ultrafine condensation particle counter. *Aerosol Science and Technology* 15 : 107–111.

Kim A. et Yuan R. (2005). Hydrodynamics of an ideal aggregate with quadratically increasing permeability. *Journal of Colloid and Interface Science* 285 : 627–633.

Kim H. W. et Choi M. (2003). In situ line measurement of mean aggregate size and fractal dimension along the flame axis by planar laser light scattering. *Journal of Aerosol Science* 34 : 1633–1645.

Kim J. H., Mulholland G. W., Kukuck S. R. et Pui D. Y. H. (2005). Slip correction measurements of certified PSL nanoparticles using a nanometer differential mobility analyzer (nano-DMA) for Knudsen number from 0.5 to 83. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 110(1) : 31-54.

Kim J.-T. et Chang J.-S. (2005). Generation of metal oxide aerosol particles by a pulsed spark discharge technique. *Journal of Electrostatics* 63 : 911-916.

Kim S. H., Woo K. S., Liu B. Y. H. et Zachariah M. R. (2005). Method of measuring charge distribution of nanosized aerosols. *Journal of Colloid and Interface Science* 282 : 46-57.

Kittelson D. B., Johnson J., Watts W., Wei Q., Drayton M., Paulsen D. et Buckowiecki N. (2000). Diesel sampling in the atmosphere. *SAE Technical Paper* 2000-01-2212 : 1–8.

Kostandopoulos A. G., Zarvalis D., Papaionnaou E., Vlachos N. D., Boretto G., Pidria M. F., Faraldi P., Piacenza O., Prenninger P., Cartus T., Schreier H., Brandstätter W., Wassermayr C., Lepperhof G., Scholz V., Luers B., Schnitzler J., Claussen M., Wollmann A., Maly M., G. T., Vaglieco B. M., Merola S. S., Webster D., Bergeal D., Görsman C., Obernosterer H., Fino D., Russo N., Saracco G., Specchia V., Moral N., D'Anna A., D'Alessio A., Zahoransky R., Laile E., S. S. et Ranalli M. (2004). The diesel exhaust aftertreatment (DEXA) cluster : a systematic approach to diesel particulate emission control. *SAE Technical Paper* 2004-01-0694 : 16–31.

Kruis F. E. et Fissan H. (2001). Nanoparticle charging in a twin Hewitt charger. *Journal of Nanoparticle Research* 3 : 39-50.

Ku B. K., Emery M. S., Maynard A. D. et Stolzenburg, M. R. abd Mc Murry P. H. (2006). In-situ structure characterization of airborne carbon nanofibres by a tandem mobility-mass analysis. *Nanotechnology* 17 : 3613-3621.

Ku B. K. et Maynard A. D. (2005). Comparing aerosol surface-area measurements of monodisperse ultrafine silver agglomerates by mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging. *Journal of Aerosol Science* 36(9) : 1108–1124.

Ku B. K. et Maynard A. D. (2006). Generation and investigation of airborne silver nanoparticles with specific size and morphology by homogeneous nucleation, coagulation and sintering. *Journal of Aerosol Science* 37 : 452–470.

Köylü U. O., Xing Y. et Rosner D. E. (1995). Fractal morphology analysis of combustion-generated aggregates using angular light scattering and electron microscope images. *Langmuir* 11 : 4848-4854.

Laframboise J. G. et Chang J. (1977). Theory of charge deposition on charged aerosol particles of arbitrary shape. *Journal of Aerosol Science* 8 : 331–338.

Lall A. A. et Friedlander S. K. (2006). On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis : I. Theoretical analysis. *Journal of Aerosol Science* 37(3) : 260–271.

Lall A. A., Seipenbusch M., Rong W. et Friedlander S. K. (2006). On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis : II. Comparison of measurements and theory. *Journal of Aerosol Science* 37(3) : 272-282.

Le Bronec E., Renoux A., Boulaud D. et Pourprix M. (1999). Effect of gravity in differential mobility analysers. A new method to determine the density and mass of aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* 30(1) : 89-103.

Lee C. et Kramer T. A. (2004). Prediction of three-dimensional fractal dimensions using the two-dimensional properties of fractal aggregates. *Adavances in Colloid and Interface Science* 112 : 49–57.

Lemmetty M., Marjamäki M. et Keskinen J. (2005). The ELPI response and data reduction — II. Properties of kernels and data inversion. *Aerosol Science and Technology* 39(7) : 583–595.

Liu B. Y. H. (1976). *Fine particles, aerosol generation, measurement, sampling and analysis*. New York, Academic Press.

Liu B. Y. H. et Pui D. Y. H. (1974). Equilibrium bipolar charge distribution of aerosols. *Journal of Colloid and Interface Science* 49 : 305–312.

Loock H.-P., Beaty L. M. et Simard B. (1999). Reassessment of the first ionization potentials of copper, silver and gold. *Physical Review A* 59 : 873–875.

LUDEP (2000). Program for implementing the ICRP 66 Respiratory Tract Model, version 2.07. Chilton, Didcot, OXON, NRPB, UK.

Malet J. (1997). *Transport et dépôt des aérosols nanométriques : application à la fraction libre des descendants à vie courte du radon*. Thèse de Doctorat, Université de Paris XII. CEA R 5776.

Maricq M. M., Podsiadlik D. H. et Chase R. E. (2000). Size distributions of motor vehicle exhaust PM : a comparison between ELPI and SMPS measurements. *Aerosol Science and Technology* 33 : 239–260.

Maricq M. M. et Xu N. (2004). The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust. *Journal of Aerosol Science* 35 : 1251–1274.

Marjamäki M., Keskinen J., Chen D. R. et Pui D. Y. H. (2000). Performance evaluation of the electrical low pressure impactor (ELPI). *Journal of Aerosol Science* 31(2) : 249–261.

Marjamäki M., Lemmetty M. et Keskinen J. (2005). The ELPI response and data reduction — I. Response functions. *Aerosol Science and Technology* 39 : 575–582.

Marquard A., Meyer J. et Kasper G. (2006a). Characterization of unipolar electrical aerosol chargers - Part I : A review of charger performance criteria. *Journal of Aerosol Science* 37 : 1052-1068.

Marquard A., Meyer J. et Kasper G. (2006b). Characterization of unipolar electrical aerosol chargers - Part II : Application of comparison criteria to various types of nanoaerosol charging devices. *Journal of Aerosol Science* 37 : 1069-1080.

Marquard A., Meyer J. et Kasper G. (2007). Unipolar field and diffusion charging in the transition regime — Part II : charging experiments. *Aerosol Science and Technology* 41 : 611-623.

Matson U., Ekberg L. E. et Afshari A. (2004). Measurement of ultrafine particles : a comparison of two handled condensation particle counters. *Aerosol Science and Technology* 38 : 487–495.

Matter U., Siegmann H. C. et Burtscher H. (1999). Dynamic field measurements of submicron particles from diesel engines. *Environmental Science and Technology* 33 : 1946–1952.

Maynard A. D. (2003). Estimating aerosol surface area from number and mass concentration measurements. *Annals of Occupational Hygiene* 47(2) : 123–144.

Maynard A. D. (2006a). Nanotechnology : a research strategy for addressing risk. Rapport technique, Woodrow Wilson International Center for Scholars, Project on emerging nanotechnologies.

Maynard A. D. (2006b). Nanotechnology : assessing the risks. *Nanotoday* 1(2) : 22–33.

Maynard A. D. (2007). Nanotechnology : the next big thing, or much ado about nothing? *Annals of Occupational Hygiene* 51 : 1–12.

Maynard A. D. et Aitken R. J. (2007). Assessing exposure to airborne nanomaterials : current abilities and future requirements. *Nanotoxicology* 1(1) : 26–41.

Maynard A. D., Aitken R. J., Butz T., Colvin V., Donaldson K., Oberdörster G., Philbert M. A., Ryan J., Seaton A., Stone V., Tinkle S. S., Tran L., Walker H. J. et Warheit D. (2006). Safe handling of nanotechnology. *Nature* 444 : 267-269.

Maynard A. D., Baron P. A., Foley M., Shvedova A. A., Kisin E. R. et Castranova V. (2004). Exposure to carbon nanotubes material : aerosol release during the handling of unrefined single walled carbon nanotube material. *Journal of Toxicology and Environmental Health A* 67 : 87-107.

Maynard A. D. et Kuempel E. D. (2005). Airborne nanostructured particles and occupational health. *Journal of Nanoparticle Research* 7 : 587–614.

Maynard A. D. et Maynard R. L. (2002). A derived association between ambient aerosol surface area and excess mortality using historic time series data. *Atmospheric Environment* 36 : 5561–5567.

Maynard A. D. et Pui D. Y. H. (2007). Nanotechnology and occupational health : new technologies - new challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 9(1) : 1-3.

Mc Murry P. H., Wand X., Park K. et K. E. (2002). The relationship between mass and mobility of atmospheric particles : a new technique for measuring particle density. *Aerosol Science and Technology* 36 : 227–238.

Meakin P. (1983). Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion limited aggregation. *Physical Review Letters* 51 : 1119–1122.

Meakin P., Donn B. et Mulholland G. W. (1989). Collision between point masses and fractal aggregates. *Langmuir* 5 : 510-518.

Medved A., Dorman F., Kaufman S. L. et Pöcher A. (2000). A new corona-based charger for aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* 31(Suppl. 1) : S616-S617.

Millikan R. A. (1923). Coefficients of slip in gases and the low of reflection of molecules from the surfaces of solids and liquids. *Physical Review* 21 : 217–238.

Moisio M. (1999). *Real-time size distribution measurement of combustion aerosols*. Thèse de Doctorat, Université de Tempere, Finlande. ISBN 952-15-0328-9.

Mordas G., Manninen H. E., Petäjä T., Aalto P. P., Hämeri K. et Kulmala M. (2008). On operation of the ultra-fine water-based CPC TSI 3786 and comparison with other TSI models (TSI 3776, TSI 3772, TSI 3025, TSI 3010, TSI 3007). *Aerosol Science and Technology* 42(2) : 152-158.

Morrow R. (1997). The theory of positive glow corona. *Journal of Physics D : Applied Physics* 30 : 3099–3114.

Moshammer H. et Neuberger M. (2003). The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. *Atmospheric Environment* 37 : 1737–1744.

Mouret G. (2008). *Etude de la filtration des aérosols nanométriques*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Mouret G., Thomas D., Callé-Chazelet S. et Bémer D. (2008). Effect of a pinhole inside fibrous filters challenged by nanoparticles. In *European Aerosol Conference 2008*, Thessalonique, Grèce, p. Abstract T03A065P.

Myojo T., Oyabu T., Nishi K., Kadoya C., Tanaka I., Ono-Ogasawara M., Sakae H. et Shirai T. (2008). Aerosol generation and measurement of multi-wall carbon nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research* : in press.

Nakaso K., Shimada M., Okuyama K. et Deppert K. (2002). Evaluation of the change in the morphology of gold nanoparticles during sintering. *Journal of Aerosol Science* 33(7) : 1061–1074.

Ntziachristos L., Polidori A., Phuleria H., Geller M. D. et Sioutas C. (2007). Application of a diffusion charger for the measurement of particle surface concentration in different environments. *Aerosol Science and Technology* 41 : 571-580.

Oberdörster G. (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 74 : 1–8.

Oberdörster G., Oberdörster E. et Oberdörster J. (2005). Nanotoxicology : an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives* 113(7) : 823–839.

Oh C. et Sorensen C. M. (1997). The effect of overlap between monomers on the determination of fractal cluster morphology. *Journal of colloid and interface science* 193 : 17-25.

Oh H., Park H. et Kim S. (2004). Effects of particle shape on the unipolar diffusion charging of nonspherical particles. *Aerosol Science and Technology* 38 : 1045–1053.

Ostiguy C., Lapointe G., Trottier M., Ménard L., Cloutier Y., Boutin M., Antoun M. et Normand C. (2006). Les effets à la santé reliés aux nanoparticules. Rapport technique. Rapport IRSST R451.

Ouf F.-X. (2006). *Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie*. Thèse de Doctorat, Faculté des sciences et des techniques de l'université de Rouen. IRSN-2006/62-FR.

Ouf F.-X., Gensdarmes F. et Sillon P. (2008). Influence of nature and shape of particle on corona charging efficiency of the electrical low pressure impactor. In *European Aerosol Conference*, Thessaloniki, Greece, p. T04A028P.

Pandis S. N., Baltensperger U., Wolfenbarger J. K. et Seinfeld J. H. (1991). Inversion of aerosol data from the epiphaniometer. *Journal of Aerosol Science* 22(4) : 417–428.

Park D., Kim S., An M. et Hwang J. (2007). Real-time measurement of submicron aerosol particles having a log-normal size distribution by simultaneously using unipolar diffusion charger and unipolar field charger. *Journal of Aerosol Science* 38 : 1240–1245.

Park K., Kittelson D. B. et Mc Murry P. H. (2004). Structural properties of diesel exhaust particles measured by transmission electron microscopy (TEM) : relationships to particle mass and mobility. *Aerosol Science and Technology* 38 : 881-889.

Patashnick H. et Rupprecht G. (1986). Advances in microweighing technology. *American Laboratory* 18 : 57–60.

Patashnick H. et Rupprecht G. (1991). Continous PM-10 measurements using the Tapered Element Oscillating Microbalance. *Journal of Air and Waste Management Association* 41 : 1079–1083.

Patashnick H., Rupprecht G., Ambs J. L. et Meyers M. B. (2000). Development of a reference standard for particulate matter mass in ambient air. *Aerosol Science and Technology* 34 : 42-45.

Preining O. (1998). The physical nature of very, very small particles and its impact on their behaviour. *Journal of Aerosol Science* 29 : 481–495.

Pui D. Y. H., Fruin S. et Mc Mury P. H. (1988). Unipolar diffusion charging of ultrafine aerosols. *Aerosol Science and Technology* 8 : 173–187.

Quant F. R., Caldow R., Sem G. J. et Addison T. J. (1992). Performance of condensation particle counters with three continuous-flow designs. *Journal of Aerosol Science* 23(Suppl. 1) : S405-S408.

Rader D. J. (1990). Momentum slip correction factor for small particles in nine common gases. *Journal of Aerosol Science* 21 : 161–168.

Reimer L. (1997). *Transmission electron microscopy - Physics of image formation and microanalysis* (4ème éd.). Springer Verlag.

Reinmann R. et Akram M. (1997). Temporal investigation of a fast spark discharge in chemically inert gases. *Journal of Physics D Applied Physics* 30(7) : 1125–1134.

Reischl G. P., Mäkelä J. M., Karch R. et Necid J. (1996). Bipolar charging of ultrafine particles in the size range below 10 nm. *Journal of Aerosol Science* 27 : 931–949.

Renoux A. et Boulaud D. (1998). *Les aérosols : physique et métrologie*. Technique et Documentation.

Renoux A. et Boulaud D. (2003). Physique des aérosols - partie 2. *Techniques de l'Ingénieur* AF 3613 : 1-26.

Ristimaki J., Virtanen A., Marjamaki M., Rostedt A. et Keskinen J. (2002). On-line measurement of size distribution and effective density of submicron aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* 33(11) : 1541–1557.

Rogak S. N., Baltensperger U. et Flagan R. C. (1991). Measurement of mass transfer to agglomerate aerosols. *Aerosol Science and Technology* 14 : 447–459.

Rogak S. N. et Flagan R. C. (1992). Bipolar diffusion charging of spheres and agglomerate aerosol-particles. *Journal of Aerosol Science* 23 : 693–710.

Rogak S. N., Flagan R. C. et Nguyen H. V. (1993). The mobility and structure of aerosol agglomerates. *Aerosol Science and Technology* 18 : 25-47.

Romay F. J., Pui D. Y. H. et Adachi M. (1991). Unipolar diffusion charging of aerosol particles at low pressure. *Aerosol Science and Technology* 15 : 60–68.

Roth C., Ferron G. A., Karg E., Lentner B., Schumann G., Takenaka S. et Heyder J. (2004). Generation of ultrafine particles by spark discharging. *Aerosol Science and Technology* 38 : 228–235.

Roth C., Karg E. et Heyder J. (1998). Do inhaled ultrafine particles cause acute health effects in rats? I. Particle production. *Journal of Aerosol Science* 29(Suppl. 1) : S679–S680.

Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R. et Rouquerol J. (2004). Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur* P1050 : 1-24.

Samson R. J., Mulholland G. W. et Gentry J. W. (1987). Structural analysis of soot agglomerates. *Langmuir* 3 : 272–281.

Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.-F. et Zahraa O. (1996). *Cinétique et catalyse* (1ère éd.)., Chapitre 8 — Catalyse hétérogène : phénomènes d'adsorption, p. 339–422. Paris : Technique et documentation.

Schmid K. et Riediker M. (2008). Use of nanoparticles in Swiss industry : a targeted survey. *Environmental Science and Technology* 42(7) : 2253-2260.

Schmidt-Ott A. (1988). New approches to in situ characterization of ultrafine agglomerates. *Journal of Aerosol Science* 19 : 553–563.

Schmidt-Ott A., Baltensperger U., Gäggeler H. W. et Jost D. T. (1990). Scaling behaviour of physical parameters describing agglomerates. *Journal of Aerosol Science* 21(6) : 711–717.

Schmidt-Ott A., Schurtenberger P. et Siegmann H. C. (1980). Enormous yield of photoelectrons from small particles. *Physical Review Letters* 45 : 1284-1287.

Schrag K. R. et Corn M. (1970). Comparison of particle size determined with the coulter counter and by optical microscopy. *American Industrial Hygiene Association Journal* 31(4) : 446–453.

Schulte P., Geraci C., Zumwalde R., Hoover M. et Kuempel E. (2008). Occupational risk management of engineered nanoparticles. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 5 : 239-249.

Schulte P. A. et Salamanca-Buentello F. (2007). Ethical and scientific issues of nanotechnology in the workplace. *Environmental Health Perspectives* 115 : 5–12.

Schwyn S., Garwin E. et Schmidt-Ott A. (1988). Aerosol generation by spark discharge. *Journal of Aerosol Science* 19(5) : 639-642.

Sem G. J. (2002). Design and performance characteristics of three continuous- flow condensation particle counters : A summary. *Atmospheric Research* 62 : 267–294.

Shi J. P., Harrison R. M. et Evans D. (2001). Comparison of ambient particle surface area measurement by epiphaniometer and SMPS/APS. *Atmospheric Environment* 35 : 6193–6200.

Shimada M., Seto T. et Okuyama K. (1994). Size change of very fine silver agglomerates by sintering in a heated flow. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 27 : 795–802.

Shin W. G., Pui D. Y. H., Fissan H., Neumann S. et Trampe A. (2007). Calibration and numerical simulation of Nanoparticle Surface Area Monitor (TSI model 3550 NSAM). *Journal of Nanoparticle Research* 9(1) : 61-69.

Siegmann K., Scherrer L. et Siegmann H. C. (1999). Physical and chemical properties of airborne nanoscale particles and how to measure the impact on human health. *Journal of Molecular Structure* 458 : 191–201.

Siegmann K. et Siegmann H. C. (2000). Fast and reliable "in situ" evaluation of particles and their surfaces with special reference to diesel exhaust. *SAE Technical Paper* 2000-01-1995 : 13–19.

Sorensen C. M. (2001). Light scattering by fractal aggregates : a review. *Aerosol Science and Technology* 35 : 648-687.

Stoeger T., Reinhard C., Takenaka S., Schroeppel A., Karg E., Ritter B., Heyder J. et Schulz H. (2006). Instillation of six different ultrafine carbon particles indicates a surface area threshold dose for acute lung inflammation in mice. *Environmental Health Perspectives* 114(3) : 328–333.

Sugar J. et Musgrove A. (1990). Energy levels of copper. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 19(3) : 527–616.

Tabrizi N. S., Ullmann M., Vons V. A., Lafont U. et Schmidt-Ott A. (2008). Generation of nanoparticles by spark discharge. *Journal of Nanoparticle Research* : in press.

The Royal Society and the Royal Academy of Engineering (2004). *Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties*. London, UK.

Thomas D. et Bémer D. (2007). *Les nanoparticules : un enjeu majeur pour la santé au travail ?* (1ère éd.)., Chapitre 1.3 — Filtration des aérosols, p. 72–88. Les Ulis : EDP Sciences.

Thomas D., Mouret G., Calle-Chazelet S. et Bémer D. (2008). Filtration des nanoparticules : un problème de taille? *INRS, Hygiène et sécurité au travail - Cahiers de notes documentaires* ND 2288 - 211 : 13–19.

Tsuji J. S., Maynard A. D., Howard P. C., James J. T., Lam C. W., Warheit D. B. et Santamaria A. B. (2006). Research strategies for safety evaluation of nanomaterials. Part IV : Risk assessment of nanoparticles. *Toxicological Sciences* 89(1) : 42–50.

Van Gulijk C., Marijnissen J. C. M., Makkee M., Moulijn J. A. et A. S.-O. (2004). Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor : performance assessment with a model of fractal-like agglomerates. *Journal of Aerosol Science* 35 : 633–655.

Vincent J. H. (1999). *Particle size-selective sampling for particulate air contaminants*. Cincinnati, Ohio, USA : American Conference for Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).

Vincent J. H. et Clement C. F. (2000). Ultrafine particles in workplace atmospheres. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 358 : 2673-2682.

Virtanen A., Ristimäki J. et Keskinen J. (2004). Method for measuring effective density and fractal dimension of aerosol agglomerates. *Aerosol Science and Technology* 38 : 437–446.

Wang H. C. et Kasper G. (1991). Filtration efficiency of nanometer-size aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* 22(1) : 31–41.

Wang S. C. et Flagan R. C. (1990). Scanning electrical mobility spectrometer. *Aerosol Science and Technology* 13 : 230-240.

Weber A. P., Baltensperger U., Gäggeler H. W. et Schmidt-Ott A. (1996). In situ characterization and structure modification of agglomerated aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* 27 : 915–929.

Weber A. P. et Friedlander S. K. (1997). In situ determination of the activation energy for restructuring of nanometer aerosol agglomerates. *Journal of Aerosol Science* 28 : 179–192.

Wen H. Y., Reischl G. P. et Kasper G. (1984a). Bipolar diffusion charging of fibrous aerosol particles — I. Charging theory. *Journal of Aerosol Science* 15(2) : 89-101.

Wen H. Y., Reischl G. P. et Kasper G. (1984b). Bipolar diffusion charging of fibrous aerosol particles — II. Charge and electrical mobility measurements on linear chain aggregates. *Journal of Aerosol Science* 15(2) : 103–122.

Wentzel M., Gorzawski H., Naumann K. H., Saathoff H. et Weinbruch S. (2003). Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Journal of Aerosol Science* 34 : 1347–1370.

Whitby K. T. (1961). Generator for producing high concentrations of small ions. *The Review of Scientific Instruments* 32(12) : 1351–1355.

White H. J. (1951). Particle charging in electrostat precipitation. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers* 70 : 1186–1191.

Wiedensohler A. (1988). An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science* 19(3) : 387–389.

Wiedensohler A. et Fissan H. J. (1991). Bipolar charge distributions of aerosol particles in high purity argon and nitrogen. *Aerosol Science and Technology* 14 : 358-364.

Wiedensohler A., Lütkemeier E., Feldpausch M. et Helsper C. (1986). Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions. *Journal of Aerosol Science* 17(3) : 413–416.

Willaime C. (1987). *Initiation à la microscopie électronique par transmission*. Paris : Société française de minéralogie et de cristallographie.

Willeke K. (1976). Temperature dependance of particle slip in a gaseous medium. *Journal of Aerosol Science* 7(5) : 381-387.

Wilson W. E., Han H. S., Stanek J., Turner J. et Pui D. Y. H. (2003). The Fuchs surface area, as measured by charge acceptance of atmoshperic particles, may be a useful indicator of the surface area of particles deposited in the lung. *Journal of Aerosol Science* 34(Suppl. 1) : S421–S422.

Witschger O. (2005). Particules ultrafines (nanoparticules) et santé au travail. In *21ème Congrès Français sur les Aérosols (CFA)*, Paris, France, p. 73–78.

Witschger O. (2007). *Les nanoparticules : un enjeu majeur pour la santé au travail ?* (1ère éd.)., Chapitre 2.3 — Aérosols ultrafins en milieux professionnels, p. 157-190. Les Ulis : EDP Sciences.

Witschger O. et Fabriès J.-F. (2005a). Particules ultra-fines et santé au travail. 1- Caractéristiques et effets potentiels sur la santé. *INRS, Hygiène et sécurité au travail - Cahiers de notes documentaires* ND 2227 - 199 : 21-35.

Witschger O. et Fabriès J.-F. (2005b). Particules ultra-fines et santé au travail. 2- Sources et caractérisation de l'exposition. *INRS, Hygiène et sécurité au travail - Cahiers de notes documentaires* ND 2228 - 199 : 37-54.

Wittmaack K. (2007). In search of the most relevant parameter for quantifying lung inflammatory response to nanoparticle exposure : particle number, surface area, or what? *Environmental Health Perspectives* 115(2) : 187-194.

Woo K.-S., Chen D.-R., Pui D. Y. H. et Wilson W. E. (2001). Use of continuous measurements of integral aerosol parameters to estimate particle surface area. *Aerosol Science and Technology* 34 : 57-65.

Wu M. K. et Friedlander S. K. (1993). Note on the power-law equation for fractal-like aerosol agglomerates. *Journal of Colloid and Interface Science* 159 : 246-248.

Xing Y., Köylü U. O. et Rosner D. E. (1996). Synthesis and restructuring of inorganic nanoparticles in counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame* 107 : 85-102.

Zhang S. H., Akutsu Y., Russell L. M., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (1995). Radial differential mobility analyzer. *Aerosol Science and Technology* 23 : 357-372.

Zhang S. H. et Flagan R. C. (1996). Resolution of the Radial Differential Mobility Analyzer for ultrafine particles. *Journal of Aerosol Science* 27(8) : 1179-1200.

Zhang Z., Kleinstreuer C., Donohue J. F. et Kim C. S. (2005). Comparison of micro- and nano-size particle depositions in a human upper airway model. *Journal of Aerosol Science* 36 : 211-233.

Zhuang Y., Kim Y. J., Lee T. G. et Biswas P. (2000). Experimental and theoretical studies of ultrafine particle behavior in electrostatic precipitators. *Journal of Electrostatics* 48 : 245-260.

Annexe A

Valeurs de référence

Les valeurs utilisées pour le calcul des tables et des figures sont rassemblées dans le tableau A.1.

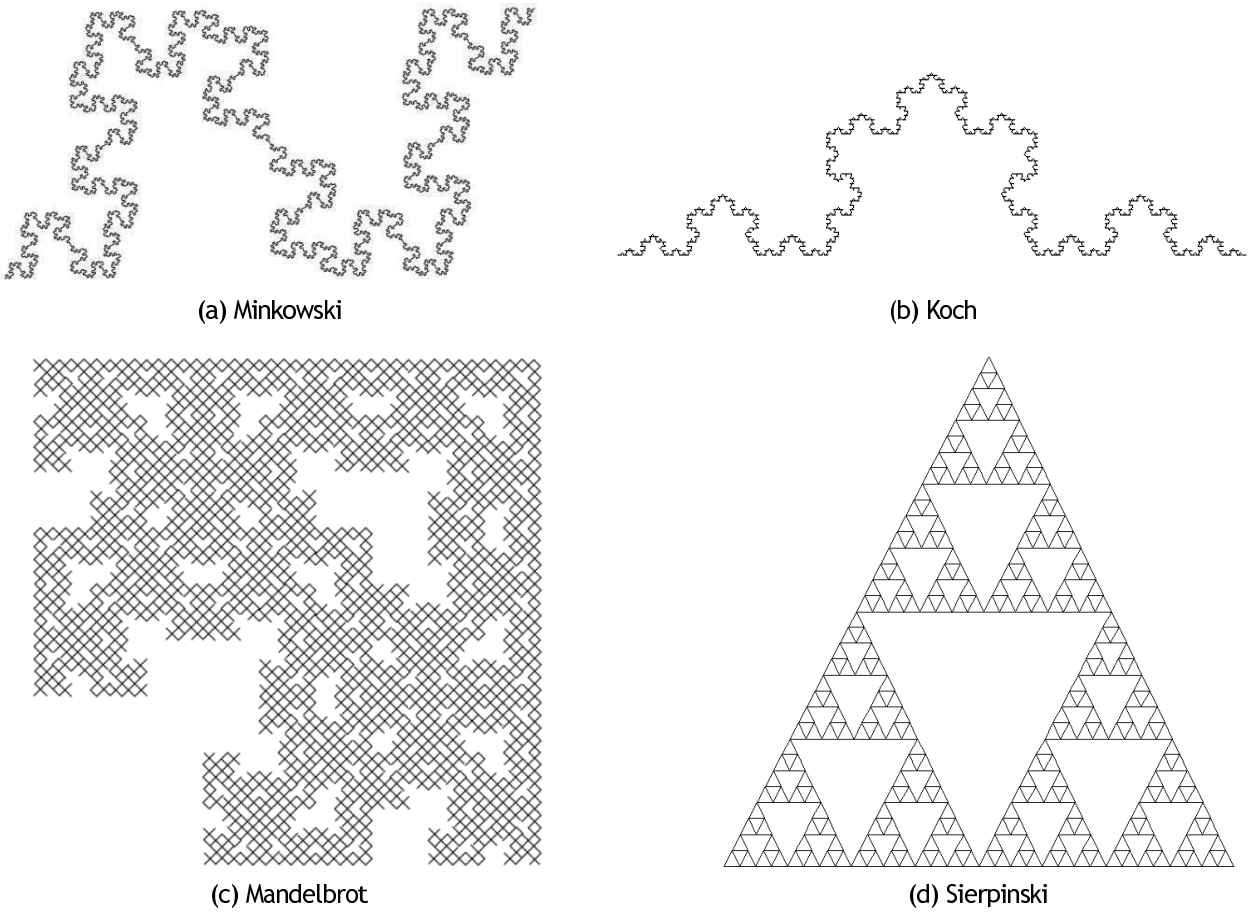
Tableau A.1 - Valeurs de référence

Température standard	:	$T = 293,15$ K
Pression standard	:	$P = 101325$ Pa
Viscosité dynamique de l'air à $20°$C	:	$\eta_g = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa·s
Masse volumique de l'air (CSTP)	:	$\rho_g = 1,2$ kg·m^{-3}
Libre parcours moyen de l'air (CSTP)	:	$\lambda_g = 66,4$ nm
Masse molaire de l'air	:	$M_g = 29 \cdot 10^{-3}$ kg·mol^{-1}
Force de pesanteur	:	$g = 9,81$ m·s^{-2}
Coefficient de Cunningham	:	$\alpha = 1,165$, $\beta = 0,483$, $\gamma = 0,997$

Annexe B

Validation de la méthode d'analyse fractale par Box Counting

Associée à une procédure de calcul développée en interne et basé notamment sur les travaux de Foroutan-Pour *et al.* (1999), la méthode de Box Counting a fait l'objet d'une validation sur des figures géométriques de dimension fractale connue présentés sur la figure B.1.



(a) Minkowski (b) Koch

(c) Mandelbrot (d) Sierpinski

Figure B.1 - Objets de dimension fractale connue

Les résultats d'analyse fractale sont présentés dans le tableau B.1 et comparés à la valeur théorique.

Tableau B.1 - Validation de la méthode de Box Counting pour déterminer la dimension fractale

Figure	D_f théorique	D_f Box Counting	Ecart (%)
Minkowski	1,500	1,500	0
Koch	1,262	1,234	2
Mandelbrot	1,893	1,873	1
Sierpinski	1,500	1,559	4

La procédure de calcul et de traitement des résultats fournit des résultats satisfaisants, puisque l'écart à la théorie est systématiquement inférieur à 4 %.

Annexe C

Détermination du nombre de particules primaires d'un agglomérat par analyse d'images binarisées

Le nombre de particules primaires N_{pp} peut être obtenu à partir de la surface projetée d'une particule nanostructurée (ou agglomérat) $S_{P,p}$ et de la surface projetée moyenne d'une particule primaire $\overline{S_{P,pp}}$. Tous les auteurs s'accordent à utiliser un formalisme de type puissance pour lier ces surfaces projetées au nombre de particules primaires selon (Samson *et al.*, 1987 ; Köylü *et al.*, 1995 ; Oh et Sorensen, 1997 ; Brasil *et al.*, 1999 ; Gwaze *et al.*, 2006) :

$$N_{pp} = k_a \left(\frac{S_{P,p}}{\overline{S_{P,pp}}} \right)^{\alpha}. \tag{C.1}$$

La surface projetée d'une particule nanostructurée est dans un premier temps déterminée après binarisation d'un cliché (figure C.1).

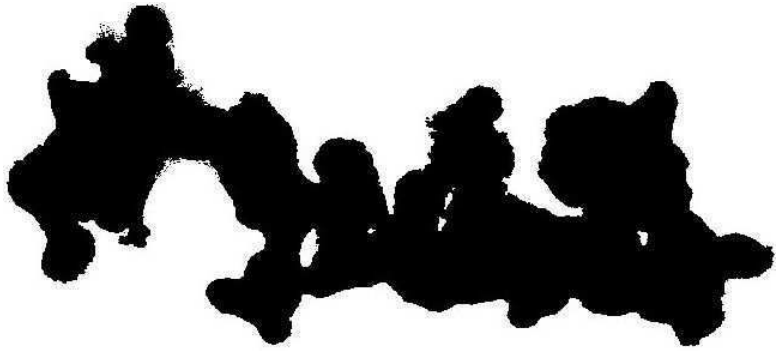


Figure C.1 - Exemple de cliché de MET binarisé (échantillon de Fe_3O_4)

Connaissant la surface noire (en pixels) et le grandissement, il est ainsi possible de calculer la surface projetée d'une particule nanostructurée $S_{P,p}$ (en nm^2). On détermine la surface moyenne projetée d'une particule primaire, supposée sphérique, à partir de la distribution en nombre des particules primaires $N(d_{pp})$ selon :

$$\overline{S_{P,pp}} = \frac{\pi}{4} \sum_{d_{pp}} N(d_{pp}) d_{pp}^2. \tag{C.2}$$

Une autre approche a été proposée par Binder *et al.* (2006), qui ont simulé des particules nanostructurées composées de particules primaires de différentes tailles. Ils ont montré que le

rapport entre la force de traînée F_p d'une particule nanostructurée et la force de traînée F_{pp} d'une particule primaire suit une loi puissance[1] du type :

$$\frac{F_p}{F_{pp}} = \frac{3}{4} N_{pp}^{0,63}, \tag{C.3}$$

établie pour des particules nanostructurées de dimension fractale $D_f \approx 1,85$. En régime moléculaire, la force de traînée agissant sur les particules nanostructurées est voisine de celle agissant sur une sphère de même surface projetée (Rogak *et al.*, 1993). Binder *et al.* (2006) ont obtenu la corrélation :

$$\frac{F_p}{F_{pp}} = \frac{3}{2} \left(\frac{S_{P,p}}{S_{P,pp}} \right)^{0,51}. \tag{C.4}$$

Par combinaison des expressions (C.3) et (C.4), on peut alors écrire :

$$N_{pp} = 3 \left(\frac{S_{P,p}}{S_{P,pp}} \right)^{0,81}, \tag{C.5}$$

dont le formalisme est équivalent à celui de l'équation (C.1). Les deux paramètres k_a et α de la relation (C.1) dépendent des propriétés des particules nanostructurées. Le tableau C.1 regroupe les valeurs des coefficients utilisés par différents auteurs.

Tableau C.1 - Valeurs des coefficients k_a et α de différentes études

Auteurs	k_a	α	d_{pp}	D_f	Nature
Köylü *et al.* (1995)	1,15	1,08-1,09	20-50 nm	1,75-1,86	alumine
Xing *et al.* (1996)	1,15	1,09	10-60 nm	1,52	inorganique
Brasil *et al.* (1999)	1,10	1,08	—	1,78	simulation
Park *et al.* (2004)	1,00-1,81	1,08-1,19	15-60 nm	1,75	diesel
Gwaze *et al.* (2006)	1,16	1,10	20-100 nm	1,80-1,84	suies
Binder *et al.* (2006)	3,00	0,81	—	1,80-1,90	simulation
Ouf (2006)	1,155	1,095	50-70 nm	1,72-1,93	suies

[1]Cette relation est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment par Kim et Yuan (2005) pour $D_f = 1,67$:

$$F_p \propto N_{pp}^{3/5}.$$

Annexe D

Caractérisation par diffraction électronique

D.1 Introduction

Davisson et Germer ont été les premiers à utiliser la diffraction des électrons en 1927 sur un cristal de Nickel. Cette expérience eut un grand retentissement à l'époque car elle permit de vérifier l'hypothèse de la dualité onde-corpuscule émise deux ans auparavant par Louis de Broglie.

La diffraction électronique (notamment l'utilisation de faisceau convergent) est devenue un outil pertinent de caractérisation microstructurale des matériaux.

D.2 Principe de la mesure et interprétation

D.2.1 Relation de Bragg

De nombreux matériaux sont cristallins, autrement dit les atomes ou groupes d'atomes qui les constituent se répètent de façon périodique dans l'espace pour former un réseau ordonné à grande distance (de l'ordre du micromètre).

Lors de l'observation d'un échantillon mince[1] en microscopie électronique à transmission, le faisceau d'électrons incident peut être diffracté par les plans atomiques du matériau si l'angle d'incidence vérifie la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \tag{D.1}$$

où d_{hkl} correspond à la distance interréticulaire entre les plans atomiques d'une même famille[2], n est un nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction, θ correspond à l'angle d'incidence du rayonnement et λ est la longueur d'onde des électrons.

Rappelons que la distance interréticulaire d_{hkl} est liée aux coordonnées h, k et l (suivant les axes a, b et c) suivant l'expression simplifiée pour des systèmes cubiques, quadratiques ou orthorhombiques :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \tag{D.2}$$

Pour un système cubique ($a = b = c$), la relation entre les indices de Miller h, k, l et la distance interréticulaire d_{hkl} est alors :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \tag{D.3}$$

[1] l'épaisseur doit impérativement être inférieure à 100 nm car les interactions électrons-cristal seraient trop fortes

[2] une famille de plans équivalents est caractérisée par les trois indices entiers h, k, l appelés indices de Miller

où a est le paramètre de maille. En revanche, dans le cas d'un système monoclinique, l'un des angles (β) est différent de $\pi/2$, l'expression de la distance interréticulaire est alors :

$$d_{hkl} = \frac{1 - \cos^2\beta}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}\sin^2\beta + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac}\cos\beta}}. \tag{D.4}$$

La figure D.2 schématise un plan réticulaire (hkl) ainsi que la distance interréticulaire d_{hkl} correspondante, où $[hkl]^*$ est le vecteur normal au plan réticulaire (hkl) considéré.

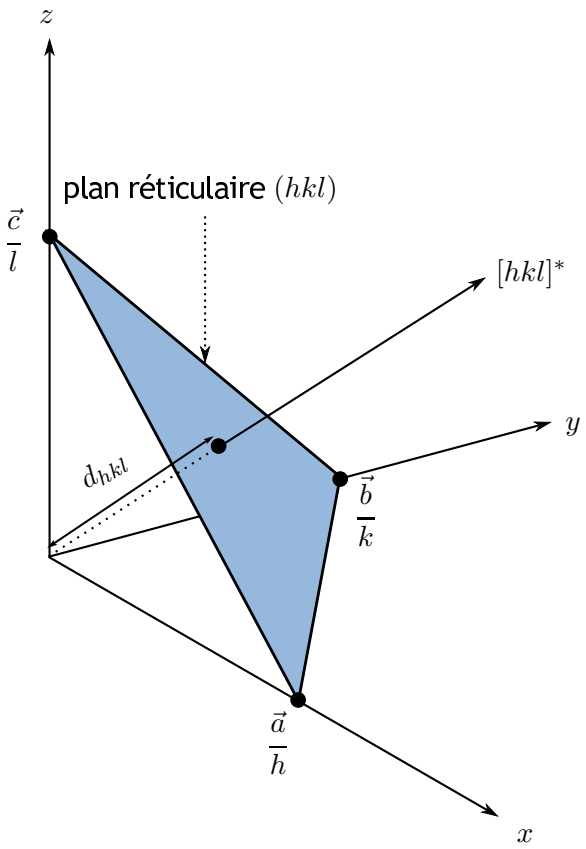


Figure D.1 - Représentation schématique de la distance interréticulaire d_{hkl}

D.2.2 Longueur d'onde des électrons

La longueur d'onde d'un électron peut être déterminée à partir de la mécanique ondulatoire :

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \tag{D.5}$$

avec h la constante de Planck, m la masse de l'électron et v sa vitesse. Celle-ci est une fonction de la tension d'accélération E suivant (voir, par exemple, Willaime, 1987) :

$$v = c\frac{\sqrt{2eEm_0c^2 + e^2E^2}}{m_0c^2 + eE}, \tag{D.6}$$

où c est la vitesse de la lumière, e la charge élémentaire et m_0 la masse de l'électron au repos. Notons que la longueur d'onde λ doit être du même ordre de grandeur que la distance interréticulaire pour que le phénomène de diffraction ait lieu. Le tableau D.1 rassemble quelques valeurs de longueurs d'onde utilisées couramment en microscopie électronique.

Tableau D.1 - Longueurs d'onde usuelles en microscopie électronique à transmission

Tension d'accélération (kV)	v/c (-)	λ (nm)
100	$0,548$	$3,70 \cdot 10^{-3}$
200	$0,695$	$2,51 \cdot 10^{-3}$

D.2.3 Interpétation

Ainsi, d'après la relation de Bragg citée ci-dessus, on observe le faisceau d'électrons transmis et des faisceaux diffractés. L'analyse de ces faisceaux diffractés permet d'obtenir des informations sur la microstructure de l'échantillon.

Les particules de taille nanométrique générées dans l'installation CAIMAN ont fait l'objet d'une caractérisation par microscopie électronique à transmission et plus particulièrement par diffraction électronique. La relation qui permet de dépouiller des clichés de diffraction en aire sélectionnée est :

$$D_{hkl}d_{hkl} = 2L\lambda = C^{te}, \tag{D.7}$$

où D_{hkl} représente la distance mesurée entre deux taches (hkl) et $(-h-k-l)$, symétriques par rapport à la tache centrale et directement mesurée sur le cliché, L la longueur de la chambre du microscope.

La valeur de $2L\lambda$ est une constante caractéristique d'un microscope qui est établie préalablement à partir de clichés de diffraction d'un matériau dont les paramètres de maille sont connus[3].

L'exploitation d'un cliché de diffraction en aire sélectionnée consiste à mesurer les distances D_{hkl} et de les classer par valeurs croissantes. Connaissant la constante $2L\lambda$ du microscope, on en déduit les valeurs des distances interréticulaires d_i telles que :

$$d_i = \frac{2L\lambda}{D_i}. \tag{D.8}$$

On compare ensuite les distances déterminées expérimentalement à celles établies pour la nature chimique suspectée[4] dans les tables disponibles du type fichier ASTM qui associent aux distances d_i les indices h_i, k_i, l_i des plans diffractants correspondants.

D.3 Exemple des particules générées dans l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en argent

Dans le cas présent, nous cherchons à déterminer si les particules collectées correspondaient à de l'argent métallique ou à un de ses oxydes. La figure D.2 présente le cliché de diffraction électronique brut obtenu.

Le tableau D.2 regroupe les valeurs de D_i mesurées expérimentalement à partir du cliché de microdiffraction électronique, ainsi que distances interréticulaires d_i correspondantes obtenues à partir de l'équation (D.8).

Concernant l'argent, trois formes oxydées peuvent être considérées : AgO, Ag_2O et Ag_2O_3. Le tableau D.3 présente les formes cristallographiques de ces composés, en plus de Ag métallique, ainsi que les paramètres correspondants.

[3] généralement on utilise d'un dépôt mince d'or

[4] l'analyse EDS peut fournir les éléments chimiques présents sans en préciser l'état d'oxydation

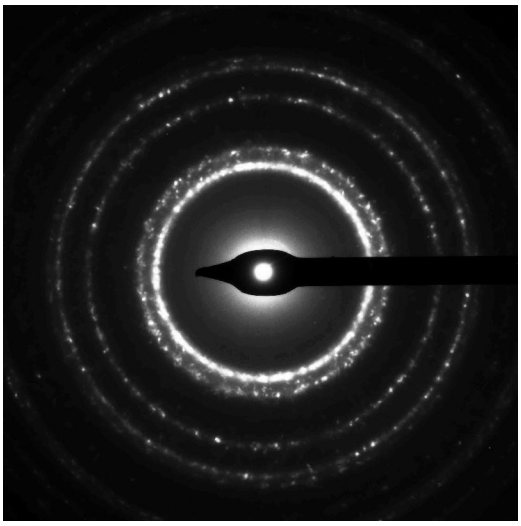


Figure D.2 – Cliché de microdiffraction électronique obtenu sur des particules nanostructurées générées dans l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en argent

Tableau D.2 – Valeurs expérimentales des distances interréticulaires obtenues sur l'échantillon analysé

D_i^{exp} (mm)	d_i^{exp} (Å)
20,50	2,36
23,75	2,04
33,75	1,43
39,75	1,22
52,50	1,17

Tableau D.3 – Formes cristallographiques de l'argent et de ses oxydes

Ag	AgO	Ag_2O	Ag_2O_3
cubique	monoclinique	cubique	orthorhombique
$a = 4,0862$ Å	$a = 5,8592$ Å $b = 3,4842$ Å $c = 5,4995$ Å	$a = 4,7263$ Å	$a = 12,869$ Å $b = 10,490$ Å $c = 3,6638$ Å
$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	$\alpha = \pi/2$ $\beta = 1,876\pi$ $\gamma = \pi/2$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$

On déduit du tableau D.3 et des plans diffractants (issus des fiches ASTM) les distances interréticulaires caractéristiques des différents composés. Ces paramètres sont indiqués dans le tableau D.4.

Tableau D.4 - Plans réticulaires diffractants et distances interréticulaires correspondantes de l'argent et ses oxydes

Ag		AgO		Ag_2O		Ag_2O_3	
(hkl)	d_{hkl} (Å)	(hkl)	d_{hkl} (Å)	(hkl)	d_{hkl} (Å)	(hkl)	d_{hkl} (Å)
(111)	2,36	(200)	2,66	(111)	2,73	(111)	3,34
(200)	2,04	(002)	2,50	(200)	2,36	(420)	2,74
(220)	1,44	(111)	2,30	(220)	1,67	(311)	2,69
(311)	1,23	(202)	1,60	(311)	1,42	(040)	2,62
(222)	1,18	(311)	1,39	(222)	1,36	(131)	2,48
						(331)	2,18
						(511)	2,06

La comparaison des valeurs des distances interréticulaires expérimentales d_i^{exp} aux valeurs théoriques d_{hkl} présentées dans le tableau D.4 permettent de démontrer que les particules nanostructurées générées dans l'installation CAIMAN à partir d'électrodes en argent correspondent à de l'argent sous forme métallique.

Annexe E

Distributions granulométriques des aérosols générés pour l'étude en mode polydispersé

Nous présentons ici les distributions granulométriques mesurées à l'aide du SMPS lors de l'étude de la réponse des instruments effectuée sur des aérosols polydispersés. Les caractéristiques des aérosols (diamètre médian en nombre, écart-type géométrique, concentration en nombre) sont rassemblés au chapitre 6, tableau 6.4.

E.1 Electrodes en carbone

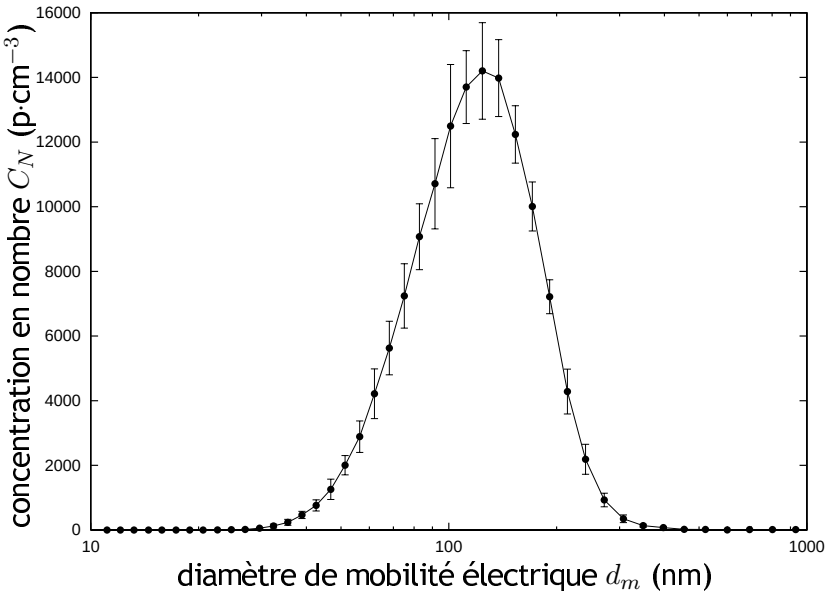


Figure E.1 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°1 - données SMPS

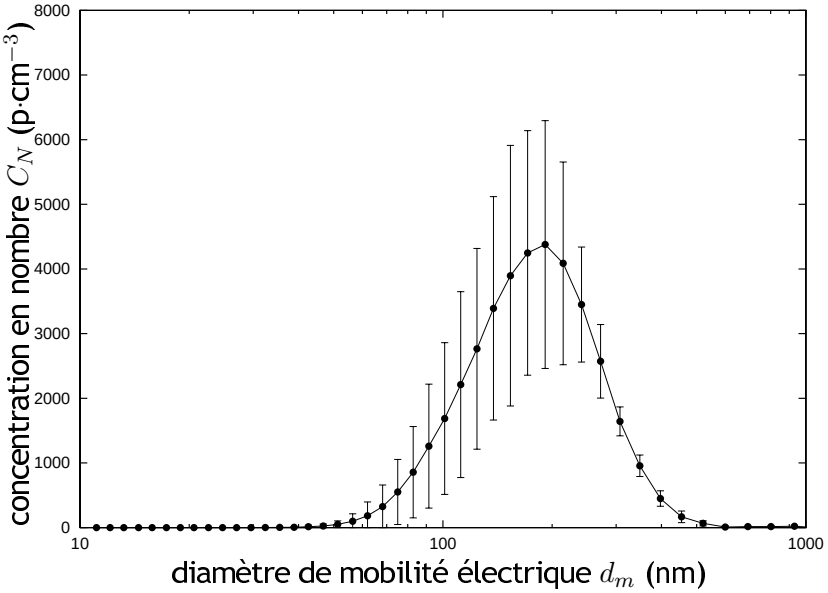


Figure E.2 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°2 - données SMPS

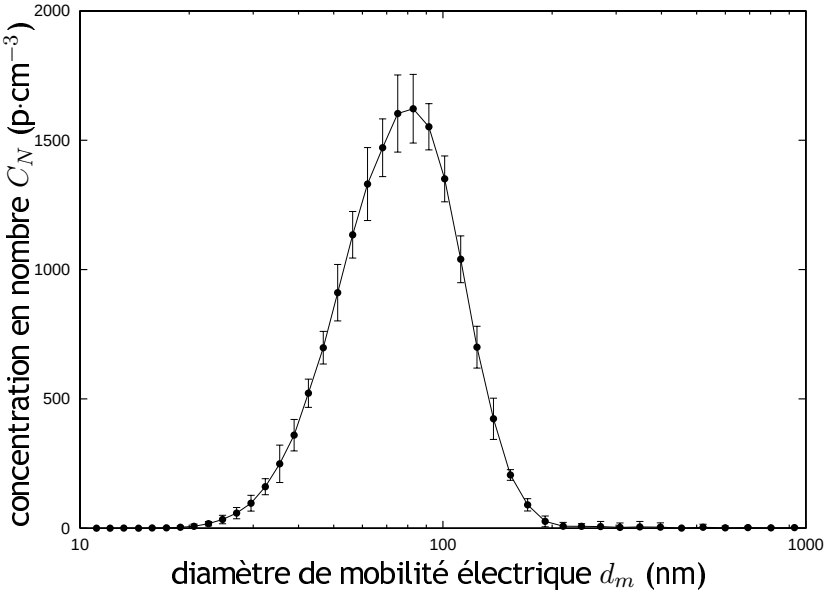


Figure E.3 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°3 - données SMPS

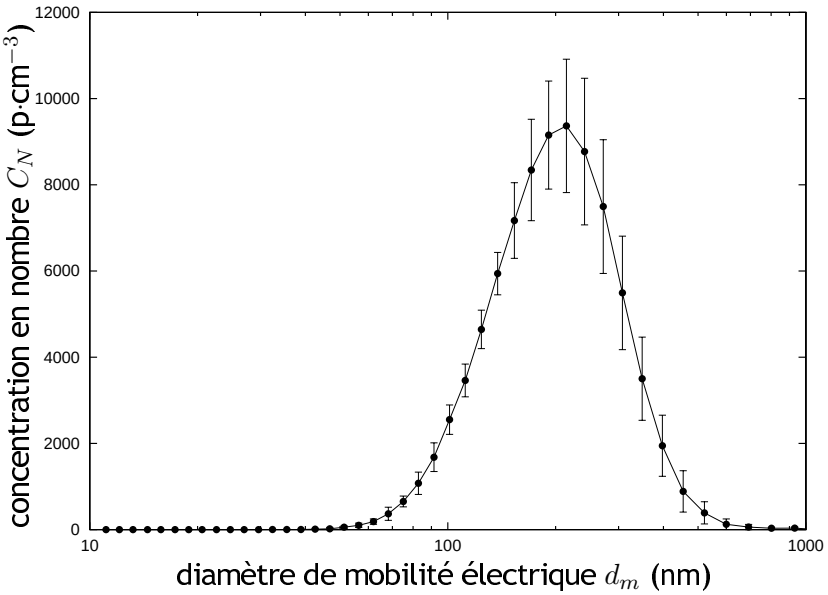


Figure E.4 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°4 - données SMPS

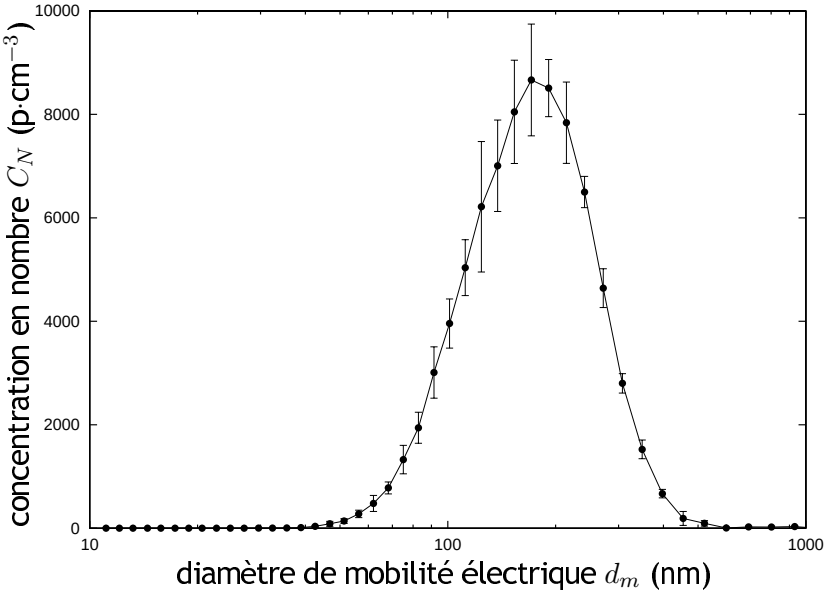


Figure E.5 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°5 - données SMPS

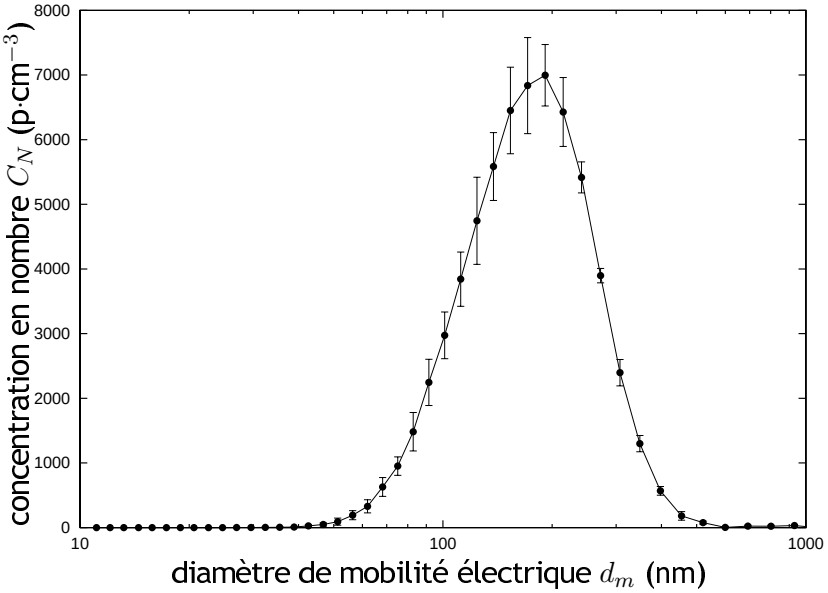


Figure E.6 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°6 - données SMPS

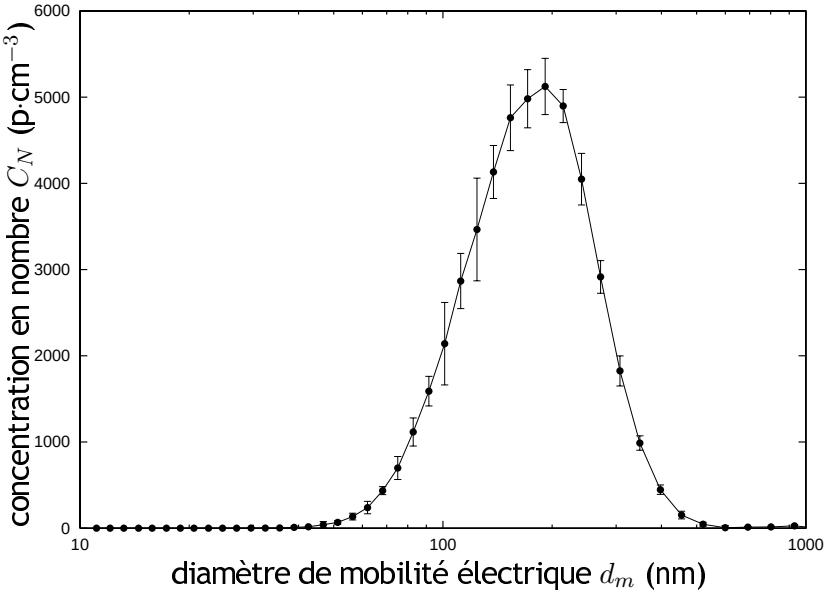


Figure E.7 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°7 - données SMPS

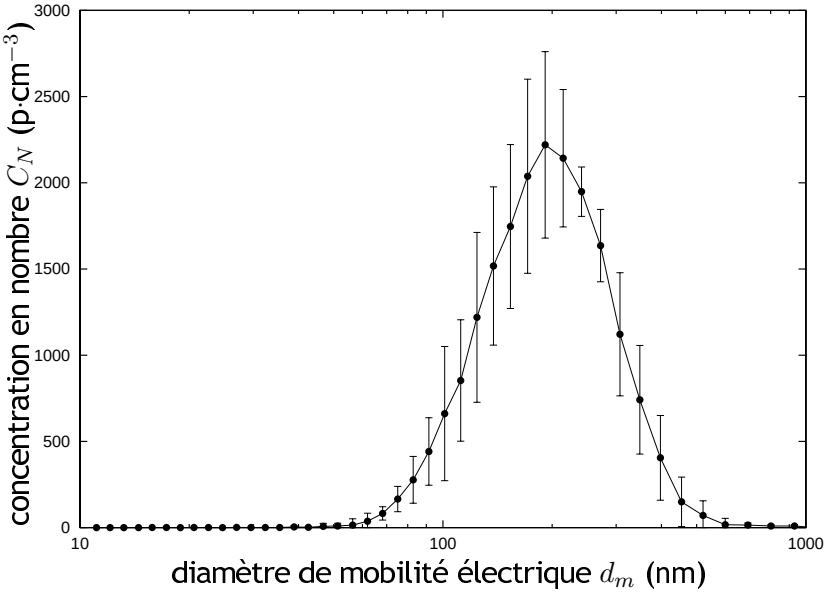


Figure E.8 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°8 - données SMPS

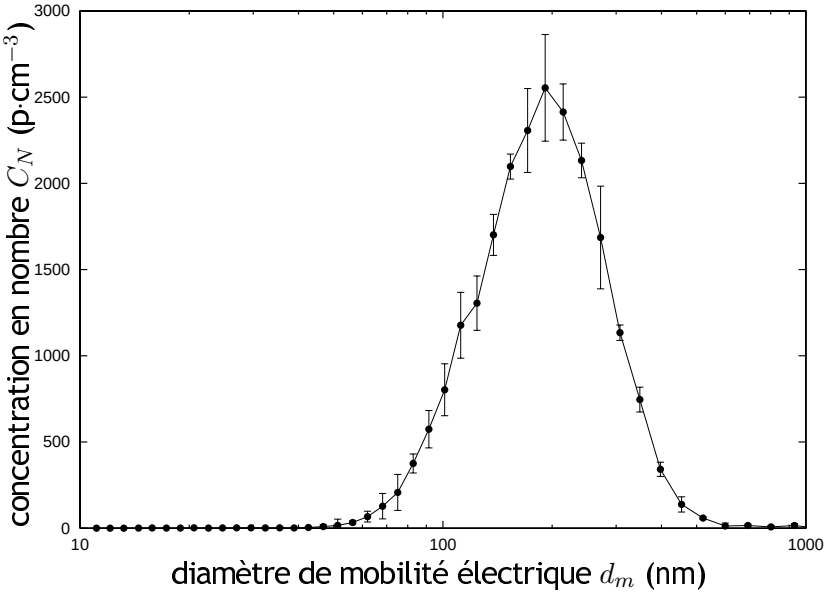


Figure E.9 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°9 - données SMPS

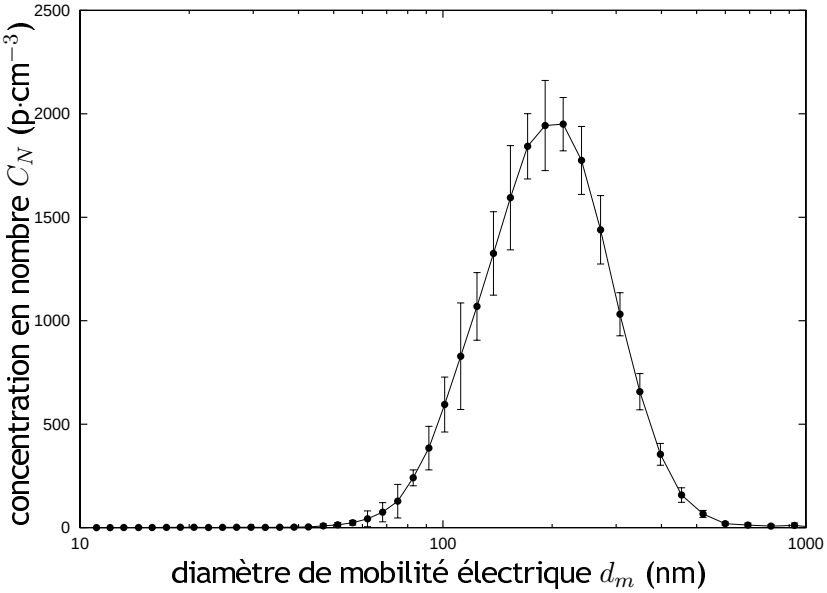


Figure E.10 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°10 - données SMPS

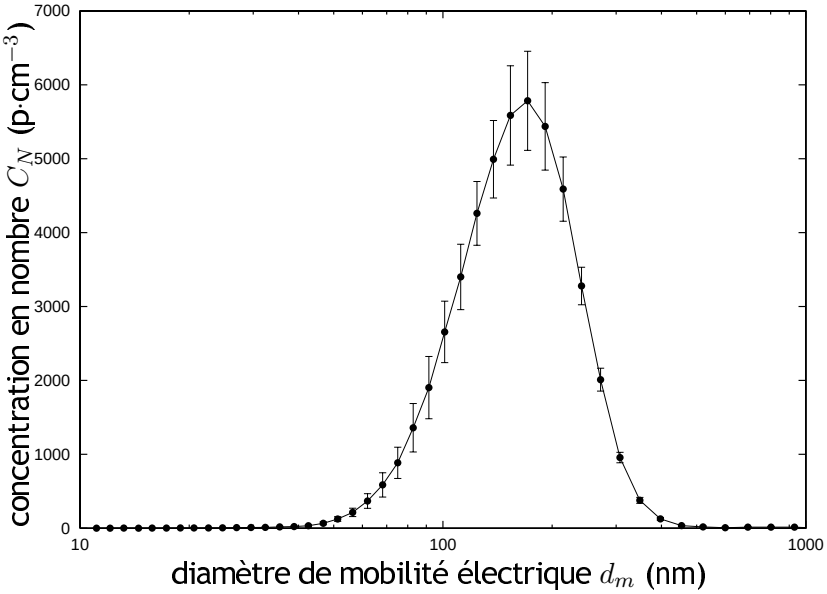


Figure E.11 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°11 - données SMPS

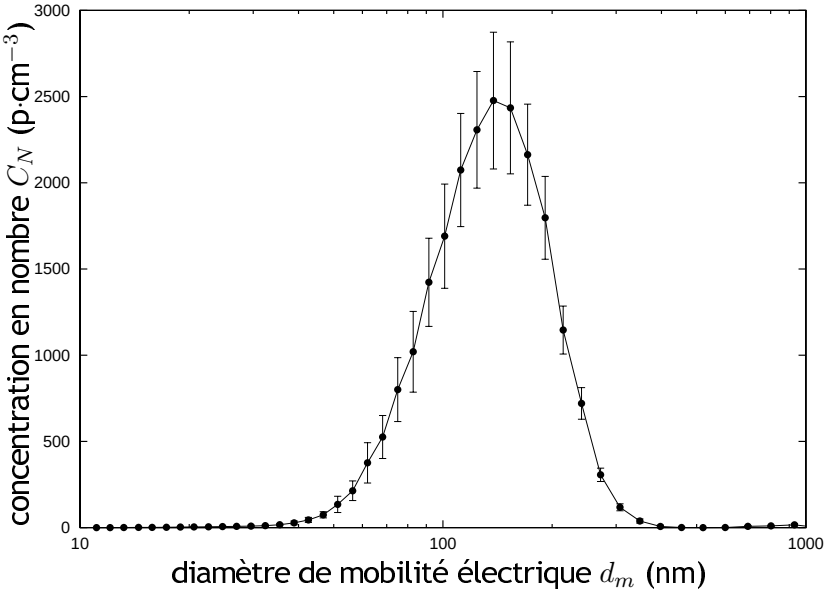


Figure E.12 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°12 - données SMPS

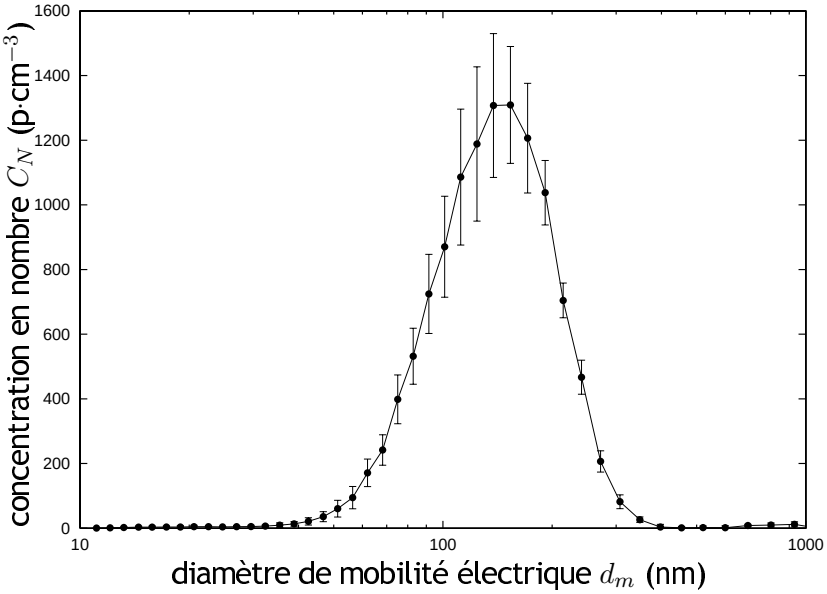


Figure E.13 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°13 - données SMPS

E.2 Electrodes en argent

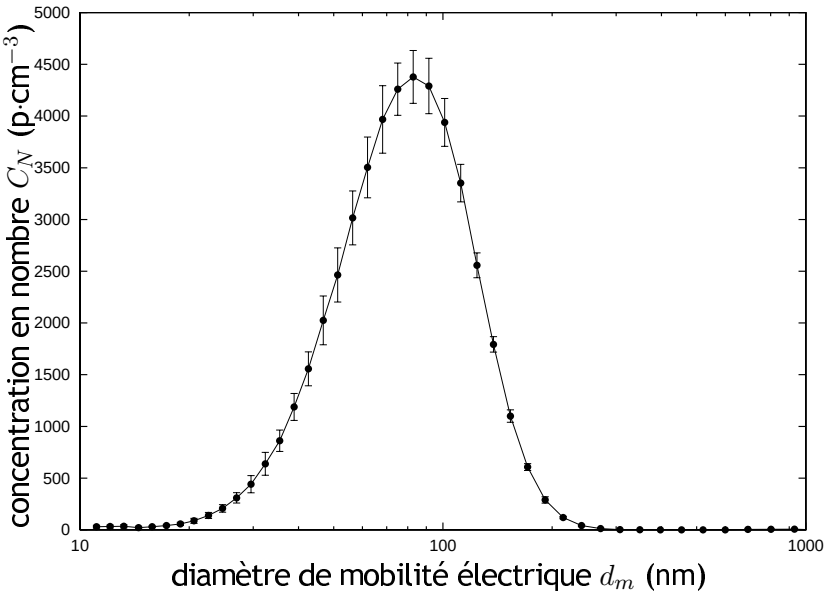


Figure E.14 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°14 - données SMPS

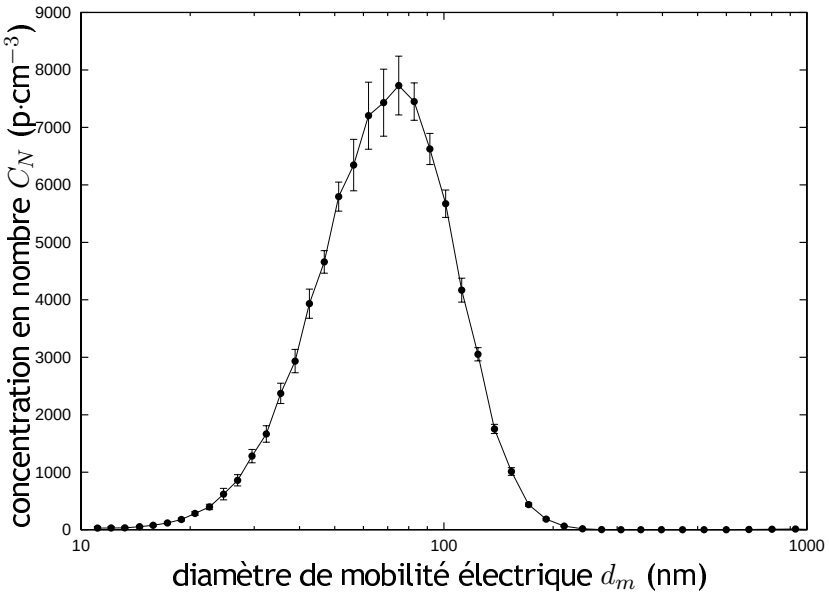


Figure E.15 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°15 - données SMPS

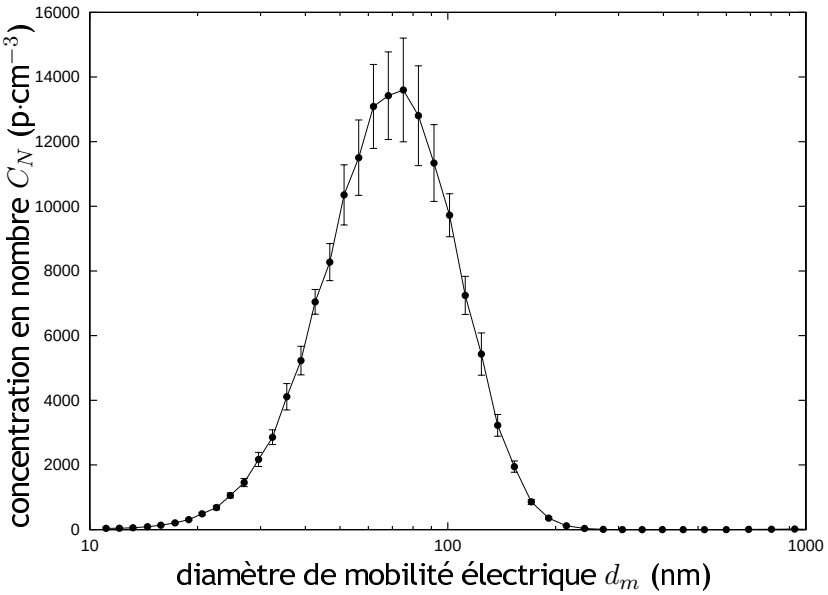


Figure E.16 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°16 - données SMPS

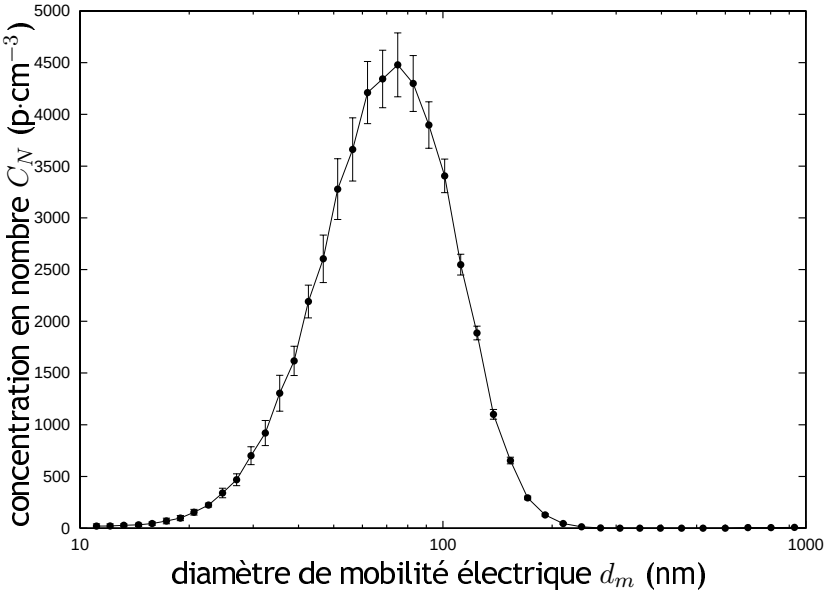


Figure E.17 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°17 - données SMPS

E.3 Electrodes en aluminium

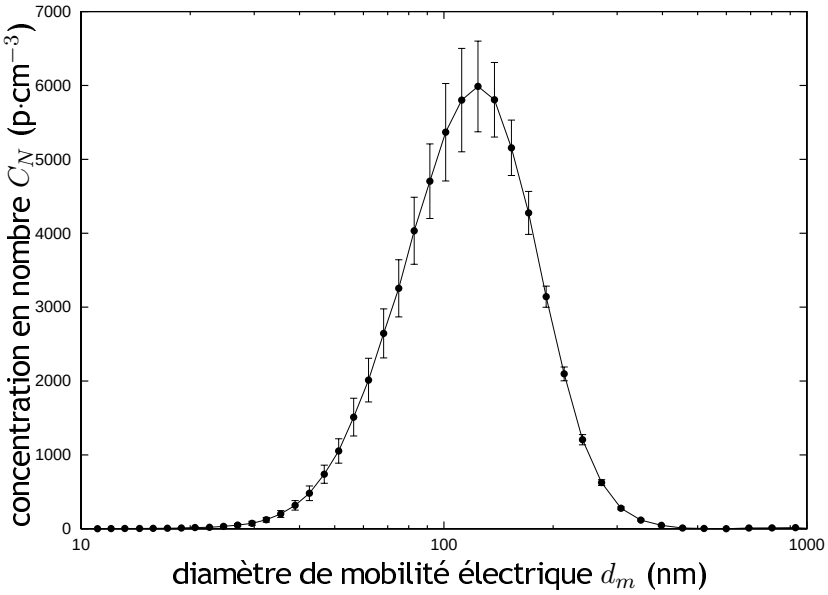


Figure E.18 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°18 - données SMPS

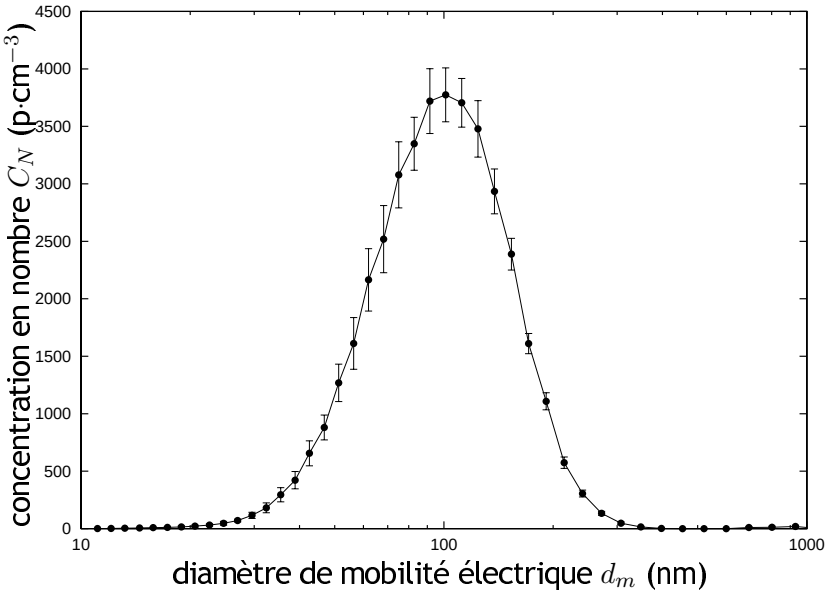


Figure E.19 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°19 - données SMPS

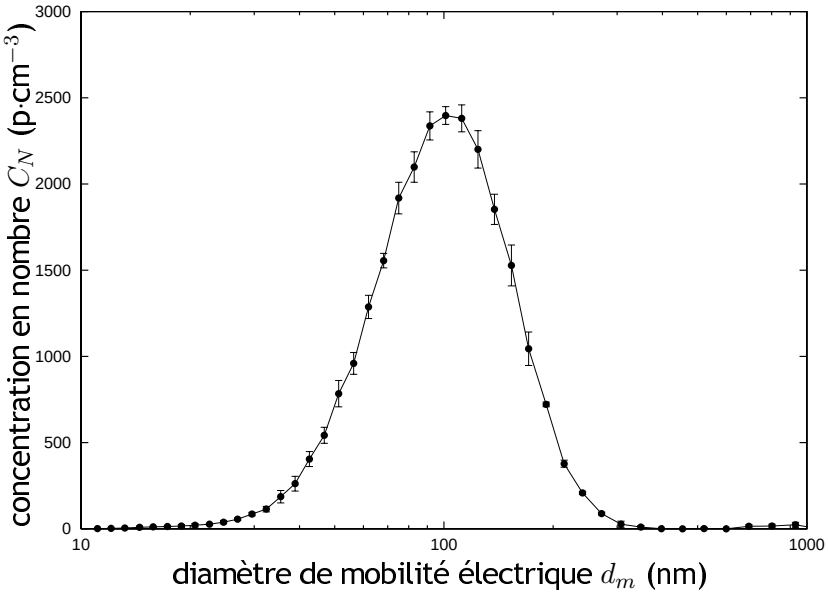


Figure E.20 – Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°20 - données SMPS

E.4 Electrodes en cuivre

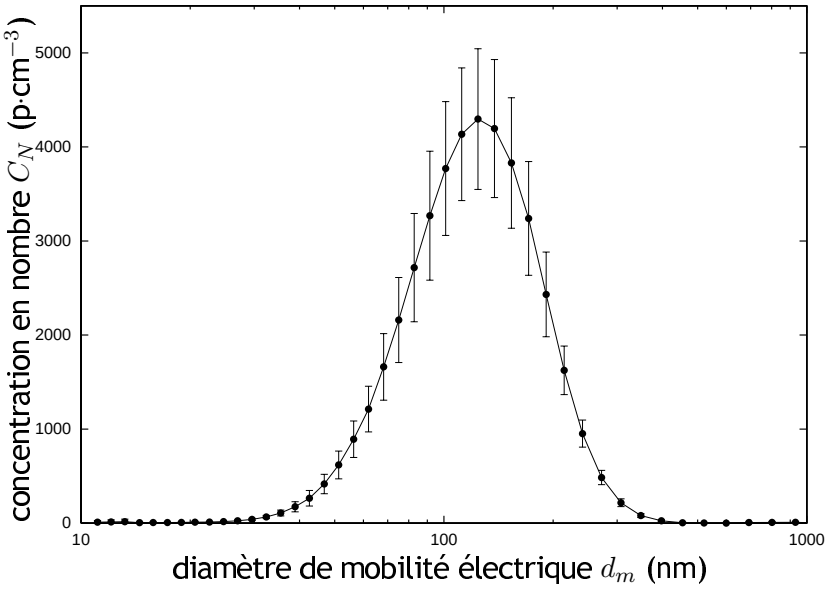


Figure E.21 – Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°21 - données SMPS

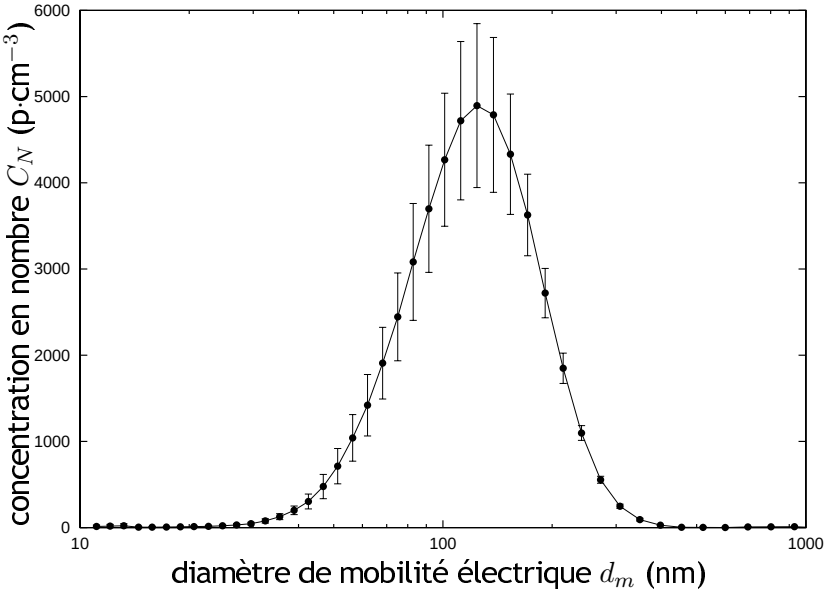


Figure E.22 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°22 - données SMPS

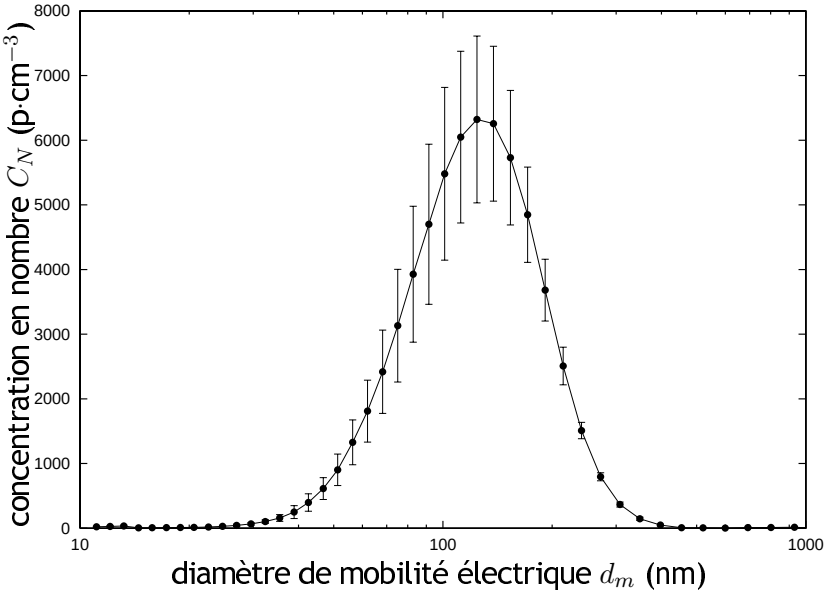


Figure E.23 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°23 - données SMPS

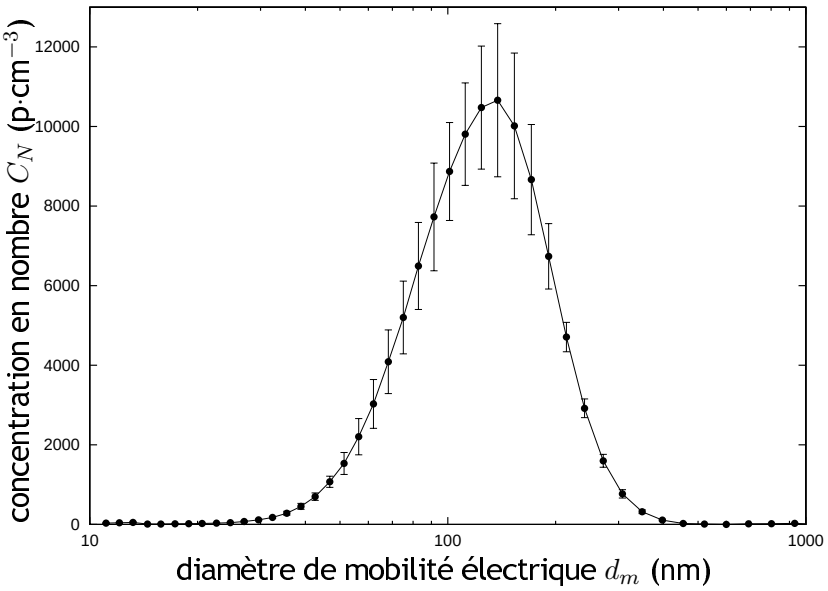


Figure E.24 - Distribution en nombre des particules générées pour la condition opératoire n°24 - données SMPS

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Béatrice BISCANS, Directeur de Recherche, ENSIACET, Toulouse

Monsieur Georges TYMEN, Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Brest

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BAU Sébastien

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude des moyens de mesure de la surface des aérosols ultrafins pour l'évaluation de l'exposition professionnelle"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des procédés et des produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 17 novembre 2008
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé

Etude des moyens de mesure de la surface des aérosols ultrafins pour l'évaluation de l'exposition professionnelle

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'amélioration de la connaissance sur la mesure de la surface des aérosols ultrafins. En effet, l'essor des nanotechnologies peut être à l'origine de situations d'exposition professionnelle aux particules nanostructurées dispersées dans l'air, ce qui soulève une problématique nouvelle de prévention.
Si à ce jour aucun des trois indicateurs (masse, surface, nombre) ne fait l'objet d'un consensus, il semble que le paramètre de surface des particules permet une bonne corrélation avec les effets biologiques observés lorsqu'elles sont inhalées. Un travail théorique original a donc été mené afin de positionner le paramètre de surface vis-à-vis d'autres grandeurs caractéristiques des aérosols.
En vue de caractériser des méthodes de mesure de la surface des aérosols nanostructurés, le banc d'essais CAIMAN (CAractérisation des Instruments de Mesure des Aérosols Nanostructurés) a été dimensionné et réalisé. Celui-ci permet la production d'aérosols nanostructurés de propriétés variables et maîtrisées (taille, concentration, nature chimique, morphologie, état de charge), offrant une très bonne stabilité dans le temps.
Les aérosols générés en laboratoire ont été utilisés en vue d'évaluer expérimentalement la réponse des instruments de mesure étudiés (NSAM & AeroTrak 9000 TSI, LQ1-DC Matter Engineering). Les fonctions de réponse expérimentales établies sur des aérosols monodispersés présentent un bon accord avec les courbes théoriques, dans une large gamme d'étude de 15 à 520 nm. Par ailleurs, des hypothèses ont été avancées en vue d'expliquer les écarts raisonnables observés lors des mesures effectuées sur des aérosols polydispersés.

Mots clés :
nanoparticule, particule nanostructurée, métrologie, aérosol, surface, surface active, surface déposée dans l'appareil respiratoire, exposition professionnelle, diffusion de charge, morphologie

Abstract

Study of measurement methods of ultrafine aerosols surface-area for characterizing occupational exposure

This work aims at improving knowledge on ultrafine aerosols surface-area measurement. Indeed, the development of nanotechnologies may lead to occupational exposure to airborne nanostructured particles, which involves a new prevention issue.
There is currently no consensus concerning what parameter (mass, surface-area, number) should be measured. However, surface-area could be a relevant metric, since it leads to a satisfying correlation with biological effects when nanostructured particles are inhaled. Hence, an original theoretical work was performed to position the parameter of surface-area in relation to other aerosol characteristics.
To investigate measurement techniques of nanostructured aerosols surface-area, the experimental facility CAIMAN (ChAracterization of Instruments for the Measurement of Aerosols of Nanoparticles) was designed and built. Within CAIMAN, it is possible to produce nanostructured aerosols with varying and controlled properties (size, concentration, chemical nature, morphology, state-of-charge), stable and reproducible in time.
The generated aerosols were used to experimentally characterize the response of the instruments in study (NSAM & AeroTrak 9000 TSI, LQ1-DC Matter Engineering). The response functions measured with monodisperse aerosols show a good agreement with the corresponding theoretical curves in a large size range, from 15 to 520 nm. Furthermore, hypotheses have been formulated to explain the reasonable biases observed when measuring polydisperse aerosols.

Keywords :
nanoparticle, nanostructured particle, metrology, aerosol, surface-area, active surface-area, lung deposited surface-area, occupational exposure, diffusion charging, morphology