AMPLIFICATION DE L'EXTINCTION SPECTRALE DE PARTICULES DE SUIE RECOUVERTES D'UNE GANGUE D'ACIDE OLEIQUE

G. Lefevre*[1] et J. Yon[1]

[1] UMR 6614 CORIA, Normandie Université, CNRS, INSA de Rouen, BP 12, 76801, Saint Etienne du Rouvray Cedex, France
*Courriel de l'orateur : guillaume.lefevre@coria.fr

TITLE

SPECTRAL LIGHT EXTINCTION ENHANCEMENT OF SOOT PARTICLES BY A COATING OF OLEIC ACID

ABSTRACT

This study deals with the behavior of the radiative properties of soot during their aging process once emitted in the atmosphere. That aging process is experimentally mimicked by adding an organic coating (oleic acid) around soot particles generated by a miniCAST and a Palas spark discharge generator. The radiative property of interest in the present study is the spectral extinction induced by these particles. Spectral extinction measurements were carried out in order to observe the influence of the coating thickness but also the influence of the nature of the core soot (OC/TC ratio, size, microstructure...).

RESUME

Cette étude porte sur le devenir des propriétés radiatives des suies durant leur processus de vieillissement une fois émises dans l'atmosphère. The vieillissement est simulé expérimentalement en ajoutant une gangue organique d'acide oléique autour de particules de suie générées par un miniCAST et par un générateur par arc (PALAS). Les propriétés radiatives étudiées dans la présente étude reposent sur la mesure de leur extinction spectrale. Des mesures d'extinctions spectrales ont été menées afin d'observer l'influence de l'épaisseur de la gangue mais aussi l'influence de la nature de la suie fraiche (rapport OC/TC, taille, microstructure…).

KEYWORDS: Extinction, soot, aggregates, brown carbon, coating / **MOTS-CLES :** Extinction, suie, agrégats, gangue, composé organique.

Les particules de suie sont émises par une grande variété de processus de combustion tel que la combustion de biomasse (Unger, Bond et al. 2010) ou les transports (Kittelson 1998). Les particules de suie jouent un rôle majeur dans le forçage radiatif terrestre puisqu'elles absorbent fortement le rayonnement solaire et favorisent la formation de nuages. Les particules fraichement émises dans l'atmosphère sont soumises aux radiations solaires et interagissent avec les espèces chimiques rencontrées dans l'atmosphère (Jacobson 2001). Des interactions entre les particules de suie et des composés organiques volatiles ou des sulfates présents dans l'atmosphère peuvent mener à l'adsorption de ces composés par les particules, formant une gangue de composés organiques. Cette gangue est susceptible d'affecter les propriétés radiatives des particules. En effet, Bond and Bergstrom (2006), suggèrent que les particules de suie recouvertes d'une gangue de composés organiques peuvent absorber jusqu'à deux fois plus la lumière visible que les particules fraichement émises (sans revêtement). Cet ordre de grandeur a également été obtenu par simulations numériques(Soewono and Rogak 2013; Liu, Yon et al. 2016). Ces effets sont donc naturellement à considérer dans les modèles de transferts radiatifs terrestres. Cependant la méconnaissance des propriétés radiatives de ces particules en cours de vieillissement est encore importante, justifiant l'étude de ce phénomène. En outre, une meilleure connaissance de la façon dont le vieillissement des particules de combustion affecte leurs propriétés radiatives est également d'importance pour le développement de techniques optiques pour le contrôle des émissions polluantes et de leur concentration dans l'air ambiant ou dans l'atmosphère (incandescence induite par laser ou mesure d'extinction lumineuse).

Des études sur ce thème ont déjà été réalisées dans des chambres de vieillissement (Schnaiter, Horvath et al. 2003) ou encore à l'aide de dispositifs plus simples. Dans le cadre de notre étude, le dispositif utilisé est basé sur le design de Moteki and Kondo (2007). Ce dispositif est constitué d'un réservoir contenant, en phase liquide, le matériau à déposer sur les particules. Ce liquide est maintenu à température

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2018-12557

constante par un bain d'huile afin de contrôler la formation de vapeur de composé organique. Les particules de suie sont ensuite acheminées au travers de ce réservoir dans lequel l'adsorption se produit. Ce dispositif est fréquemment utilisé(Slowik, Cross et al. 2007; Bambha, Dansson et al. 2013).

La présente étude porte donc sur l'impact de ce revêtement de composés organiques sur l'extinction spectrale causée par l'aérosol recouvert d'une gangue, mesurée dans le visible étendu (0.2 à 1.1 µm). En effet, les longueurs d'onde pertinentes pour le rayonnement solaire se situent entre 0.2 et 2 µm, la gamme UV à proche infrarouge étant la plus importante. La mesure additionnelle de la concentration massique de ces aérosols permet également la détermination de l'extinction spécifique, donnée d'entrée pour la calibration des diagnostics optiques.

Par ailleurs, on s'intéresse également ici à l'impact de la nature des particules avant interaction avec les vapeurs sur la génération de la gangue de composés organiques ainsi que sur les propriétés radiatives qui en résultent. Pour ce faire, les particules de suies ont été produites à l'aide d'un générateur commercial miniCAST (5201C Jing Ltd.) et d'un autre générateur d'aérosol (PALAS GfG 1000) (Bescond, Yon et al. 2016). Ces deux dispositifs permettent d'agir sur la taille des agrégats, le diamètre des sphérules primaires et leur taux de composés organiques (rapport OC/TC de la particule).

Une étape clef de cette étude est le contrôle et la détermination d'une épaisseur de revêtement. En effet, du fait du caractère fractal des particules, la détermination d'une épaisseur caractéristique de revêtement n'est pas triviale. Dans cette étude, un modèle analytique est proposé permettant l'évaluation d'une épaisseur caractéristique de gangue organique à partir de mesures globales d'accroissement de masse. Ce modèle stipule que la représentation faite en Figure 1 permet d'évaluer à la fois la taille de la particule initiale ainsi que l'épaisseur du revêtement. Cette figure représente, en ordonnée, le rapport entre le diamètre de la sphère dont le volume correspond au volume du revêtement organique et le diamètre d'une particule primaire D_p et en abscisse le rapport entre le volume de revêtement et le volume de l'agrégat de base. Dans cette figure, on reporte les points associés à la mesure expérimentale pour des épaisseurs de revêtements *e* croissants (triangles rouges), le modèles développé (courbe discontinue) ainsi que des points associés à des agrégats virtuels (carrés noirs) résultant des travaux de Liu, Yon et al. (2015). Ces derniers points (dont l'épaisseur du revêtement est exprimée sous la forme d'un pourcentage *p* défini par $e = pD_p$) servent de validation de la méthode.
On observe un bon accord pour des agrégats avec un nombre de sphérule suffisant ($N_p > 30$) et une épaisseur de coating relativement faible par rapport à la taille de l'agrégat. Une fois le paramètre *p* évalué et avec la connaissance du diamètre des particules primaires, il devient possible d'en déduire une épaisseur. Ce modèle a été appliqué sur des agrégats carbonés d'origines différentes et avec différents apport de revêtement. Nous avons constaté que l'origine microphysique et chimique de la particule de suie ne semble pas avoir un rôle prépondérant sur l'épaisseur du revêtement déposé pour une température fixée de la chambre de revêtement. En effet, il est envisageable que la nature de la particule ne soit importante que pour la formation de la première monocouche de composés organiques déposé. Une fois cette première monocouche appliquée, l'origine de la particule n'importe plus puisqu'il n'y a plus de contact (interactions) entre la particule et la phase vapeur organique.

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2018-12557

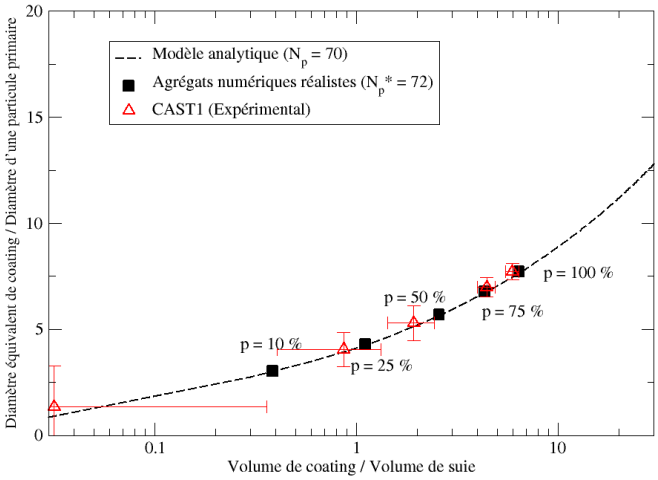

Figure 1 : Application d'un modèle analytique permettant la determination d'une épaisseur de revêtement organique.

Une fois les particules générées puis recouvertes d'une gangue d'acide oléique, celles-ci sont acheminées dans une cellule optique de 1.5 m au bout de laquelle l'intensité transmise est mesurée. Cette mesure est effectuée avec et sans ajout d'une couche organique afin de déterminer le coefficient d'extinction sur la gamme de longueur d'onde couverte par le spectromètre. Dans notre cas, l'extinction spectrale a été étudiée pour cinq suies différentes (quatre point de fonctionnement miniCAST et un PALAS GFG 1000) et différentes épaisseurs de revêtement (0 à 30 nm). Ces mesures ont permis de constater un phénomène d'amplification de l'extinction (voir Figure 2) marquée par un maximum pour une longueur d'onde de 0.5 µm dans le cas des conditions opératoires 1 du générateur CAST (CAST1). A noter que ce maximum d'amplification est situé à d'autres longueurs d'ondes pour des suies d'origines différentes (non montré ici) et semble corrélé au diamètre des particules primaires des agrégats d'origine.

Contrairement à l'extinction qui est largement amplifiée par l'ajout du revêtement organique, l'extinction spécifique (extinction normalisée par la concentration massique) présentée en Figure 3, n'est que très légèrement affectée, en particulier dans la gamme spectrale visible (0.4 – 0.8 µm). Ce résultat tend à montrer que l'amplification de l'extinction précédemment mise en évidence est en proportion du taux d'accroissement de la masse des particules provoquée par l'apport du revêtement. Ce résultat confirme la robustesse des techniques optiques pour le contrôle des fractions volumiques d'espèces carbonées en conditions atmosphériques puisque, l'extinction spécifique, utilisée pour la calibration de ces techniques, n'est que faiblement affecté par l'interaction des particules avec les composés organiques.

Enfin, nous observons que la décroissance spectrale de l'extinction spécifique adopte un comportement asymptotique pour de larges épaisseurs de revêtements devenant similaire quel que soit les propriétés optiques des agrégats de base. En d'autres termes, une fois le revêtement réalisé, les propriétés spectrales semblent similaires, que la suie de base soit de type carbone noir ou carbone brun (composition organique de base respectivement négligeable ou élevée).

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2018-12557

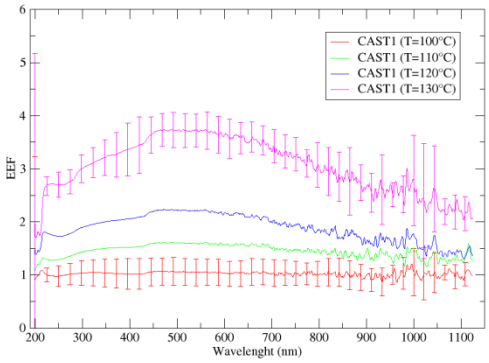

Figure 2 : Amplification spectrale de l'extinction pour un type de suie (CAST1) avec différentes épaisseurs de revetement

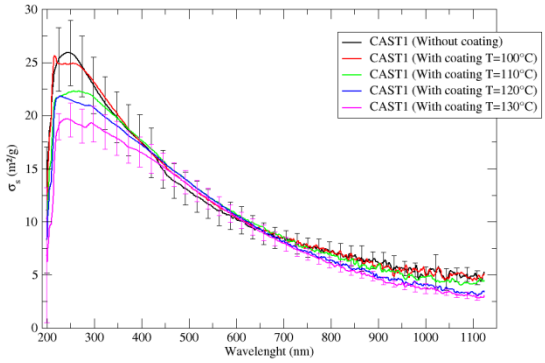

Figure 3 : Extinction spécifique spectrale de particules de suie (CAST1) pour différentes épaisseurs de coating.

Bambha, R. P., M. A. Dansson, et al. (2013). "Effects of volatile coatings on the laser-induced incandescence of soot." Applied Physics B **112**(3): 343-358.

Bescond, A., J. Yon, et al. (2016). "Soot optical properties determined by analyzing extinction spectra in the visible near-UV: Toward an optical speciation according to constituents and structure." Journal of Aerosol Science **101**: 118-132.

Bond, T. C. and R. W. Bergstrom (2006). "Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review." Aerosol Sci. Tech. **40**(1): 27-67.

Jacobson, M. Z. (2001). "Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols." Nature **409**(6821): 695-697.

Kittelson, D. B. (1998). "Engines and nanoparticles: a review." Journal of Aerosol Science **29**(5): 575-588.

Liu, F., J. Yon, et al. (2015). "On the radiative properties of soot aggregates–Part 2: Effects of coating." Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.

Liu, F., J. Yon, et al. (2016). "On the radiative properties of soot aggregates–Part 2: Effects of coating." Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **172**: 134-145.

Moteki, N. and Y. Kondo (2007). "Effects of mixing state on black carbon measurements by laser-induced incandescence." Aerosol Science and Technology **41**(4): 398-417.

Schnaiter, M., H. Horvath, et al. (2003). "UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols." Journal of Aerosol Science **34**(10): 1421-1444.

Slowik, J. G., E. S. Cross, et al. (2007). "Measurements of morphology changes of fractal soot particles using coating and denuding experiments: Implications for optical absorption and atmospheric lifetime." Aerosol Science and Technology **41**(8): 734-750.

Soewono, A. and S. N. Rogak (2013). "Morphology and optical properties of numerically simulated soot aggregates." Aerosol Science and Technology **47**(3): 267-274.

Unger, N., T. C. Bond, et al. (2010). "Attribution of climate forcing to economic sectors." Proceedings of the National Academy of Sciences **107**(8): 3382-3387.

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2018-12557