

La suie, piège... et source de lumière

Dans certains grands incendies, la suie joue un rôle majeur. Une connaissance plus précise de la structure et des propriétés optiques de cette substance laisse entrevoir une meilleure prise en charge des feux.

Christopher Shaddix • Timothy Williams

Le dimanche 11 décembre 2005 à six heures du matin, le dépôt de stockage de pétrole de Buncefield, aux portes de Londres, explosait. Quarante-trois personnes furent blessées par une série d'explosions et 2000 autres évacuées de la zone. Vingt gros réservoirs de pétrole brûlèrent en soulevant d'énormes nuages de fumée noire, et il fallut aux pompiers plusieurs jours pour maîtriser le feu. Cet incendie spectaculaire était un « feu de nappe », c'est-à-dire que le combustible était une nappe de liquide. Un tel feu est difficile à éteindre, libère de grandes quantités de suie et dégage beaucoup de chaleur par rayonnement. Dans ce type d'incendie, les autorités doivent prendre des décisions rapides et pertinentes pour éviter toute perte de vies humaines.

Rayonnante de chaleur

Ainsi, pour décider s'il convient de déployer des pompiers à proximité d'une nappe de carburant en feu, il est primordial de prévoir combien de temps les parois des autres réservoirs vont résister à la chaleur intense. Pour cela, il faut notamment évaluer les transferts de chaleur par rayonnement, qui dépendent de la production de suie et de fumée. Dans les feux de nappe d'hydrocarbures, la chaleur est surtout transférée par le rayonnement thermique absorbé et réémis par la suie, lequel chauffe la matière environnante, notamment la nappe en feu. En revanche, les particules de suie froide qui constituent la fumée ont un pouvoir isolant.

En présence de suie, près de la moitié de l'énergie d'une flamme est ainsi restituée au combustible sous forme de

rayonnement thermique, ce qui a pour effet de le vaporiser et d'entretenir la réaction de combustion. On peut déterminer l'efficacité avec laquelle la suie émet un rayonnement en mesurant son absorptivité, c'est-à-dire le rapport entre le flux d'énergie qu'elle absorbe et le flux d'énergie qu'elle reçoit. D'après la loi de Kirchhoff, l'émissivité d'une matière à l'équilibre thermique est égale à son absorptivité. Mais la détermination de ces propriétés optiques n'est guère aisée, car la suie est une substance très hétérogène, où les liaisons chimiques dépendent de l'environnement.

Ainsi, pour savoir combien de temps des pompiers peuvent rester à proximité d'un réservoir de carburant en feu, il faut comprendre comment se forme la suie, comment elle se transforme en fumée et quelles sont ses propriétés optiques : la suie est un élément essentiel dans l'évolution d'un feu.

Pour qu'il y ait combustion, il faut un combustible, généralement de longues chaînes complexes d'atomes de carbone et d'hydrogène. La chaleur de la flamme casse ces molécules d'hydrocarbures, par un processus nommé pyrolyse. Les produits de ces réactions sont souvent des radicaux (des molécules dont certains électrons des couches externes ne sont pas appariés), instables et prompts à réagir, notamment à s'oxyder. L'oxygène se combine avec les radicaux de carbone et d'hydrogène pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau, ce qui libère de la chaleur.

Cependant, certains radicaux réagissent entre eux plutôt qu'avec l'oxygène et forment des anneaux de carbone nommés hydrocarbures aromatiques polycycliques. Ces composés s'associent en un réseau riche en carbone et en longues chaînes qui finissent par ressembler à des colliers de perles. Pendant que ces particules de suie s'élèvent dans

la flamme, elles réagissent avec les molécules d'oxygène, de sorte que de petits morceaux peuvent se détacher. Selon le type de feu, la suie est soit complètement transformée en dioxyde de carbone et en eau, soit évacuée sous forme de fumée quand elle n'a pas complètement brûlé.

L'étude des propriétés optiques de la suie a une longue histoire. C'est au début de l'ère industrielle que le physicien britannique Michael Faraday effectua des recherches sur les flammes. Dans une ville comme Londres, étouffée par les fumées dues à la combustion du charbon, il comprit vite l'importance des propriétés optiques de la suie, et observa notamment qu'une flamme sans suie ne produit qu'une très faible lueur.

Après Faraday, les propriétés optiques de la suie ont été délaissées jusqu'au début du XX^e siècle, époque où la recherche sur les phénomènes de combustion a connu un regain d'intérêt. Dans les années 1930, Hoyt Hottel, à l'Institut de technologie du Massachusetts, a mesuré par des méthodes optiques la température de la suie au sein des flammes : environ 1 400 °C. Et au début des années 1960, il obtint les premières images de particules de suie par microscopie électronique à transmission. Elles étaient constituées de particules agglomérées d'environ 25 nanomètres de diamètre.

À la même époque, Roger Millikan, chercheur à la Société *General Electric*, mesura, en fonction de la longueur d'onde, le coefficient d'absorption de la suie se formant au-dessus d'une flamme horizontale, et analysa le rapport du nombre des atomes d'hydrogène et de carbone dans la suie. Il a trouvé que, lorsque la distance au-dessus du brûleur augmente, ce rapport diminue, de même que le coefficient d'absorption. Cette observation a apporté la première preuve concrète que les propriétés d'absorption lumineuse de la suie varient selon la position dans la flamme et qu'elles sont liées à la composition chimique de la suie.

En 1969, Adel Sarofim, ancien étudiant de Hottel, publia les résultats de mesures de l'indice de réfraction de suies obtenues avec des flammes alimentées au propane et à l'acétylène. Cet indice permet de calculer à la fois l'absorption et la diffusion de la lumière par le matériau

1. Un violent incendie eut lieu à Buncefield, près de Londres, en 2005. La suie incandescente contenue dans les flammes produit une chaude lumière jaune. Elle réémet de la chaleur vers le combustible et entretient ainsi l'incendie, qui échappe rapidement à tout contrôle.

AP Images/Heteroshine Police

La couleur des flammes

Sans suie, les flammes seraient bleues. Difficile de croire que c'est de cette matière sombre que le feu tire ses couleurs ! En laboratoire, on crée des flammes bleues en diluant le combustible avec de l'azote. Dans ces conditions, les produits de la réaction de combustion sont majoritairement des radicaux, des molécules qui présentent des électrons non appariés sur leurs couches externes. Le principal radical est CH^* et émet de la lumière dans la partie bleue du spectre. C'est ce qui se passe dans les flammes des cuisinières à gaz.

En revanche, la lumière émise par la suie recouvre toutes les longueurs d'onde du spectre visible et se prolonge dans le proche infrarouge. La suie froide apparaît noire, mais au sein d'une flamme, la chaleur libérée par les réactions de combustion provoque l'incandescence des particules de suie, comme autant de minuscules filaments d'ampoule électrique. Les molécules de gaz ne peuvent absorber ni émettre de telles quantités d'énergie sur toute une gamme de longueurs d'onde. C'est bien la nature solide de la suie qui donne à la plupart des flammes leurs qualités lumineuses si particulières.

La suie est aussi responsable de toutes les nuances de rouges et de jaunes d'une flamme. En effet, ses propriétés d'absorption de la lumière se modifient au cours de sa formation. Ainsi, les assemblages moléculaires précurseurs des particules de suie n'absorbent que les ultraviolets. Puis, à mesure que les particules grossissent, elles absorbent les longueurs d'onde du domaine visible, voire jusqu'aux infrarouges. La suie devient alors noire puisqu'elle absorbe toutes les longueurs d'onde visibles.

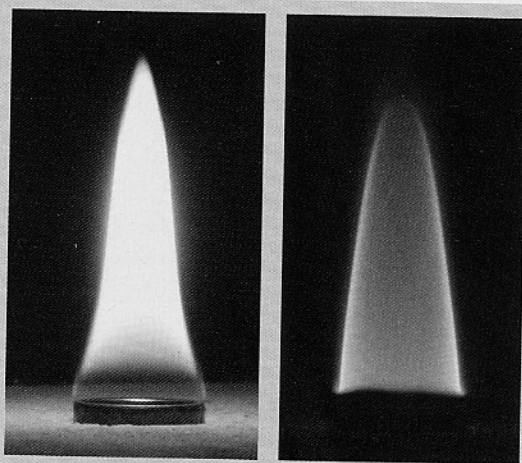
considéré: c'est un paramètre essentiel dans l'étude des propriétés optiques d'un matériau.

L'indice de réfraction représente une mesure du chemin que la lumière parcourt dans le matériau considéré. Sa valeur s'exprime généralement sous la forme d'un nombre complexe. La partie réelle de l'indice de réfraction est liée à la vitesse de la lumière dans le matériau, rapportée à la vitesse de la lumière dans le vide, et indique de combien un rayon lumineux est dévié, ou réfracté, quand il traverse le matériau. La partie imaginaire indique la proportion de lumière perdue par absorption. L'indice de réfraction mesuré par A. Sarofim était égal à $1,57 - 0,56i$.

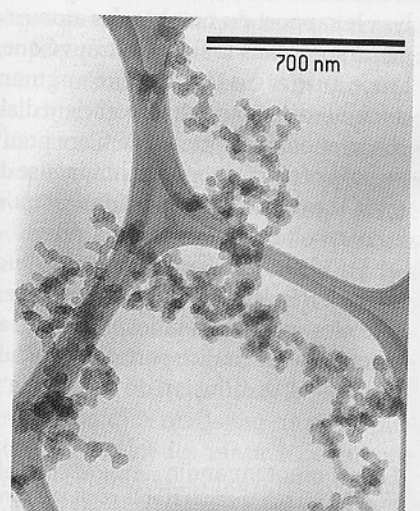
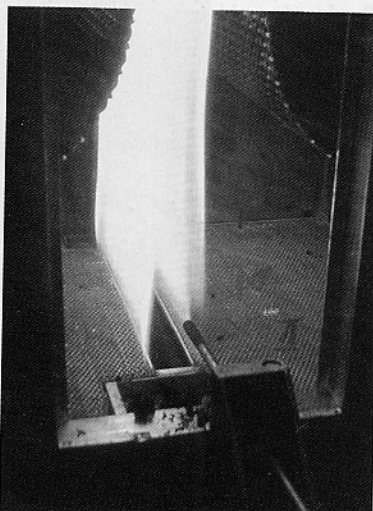
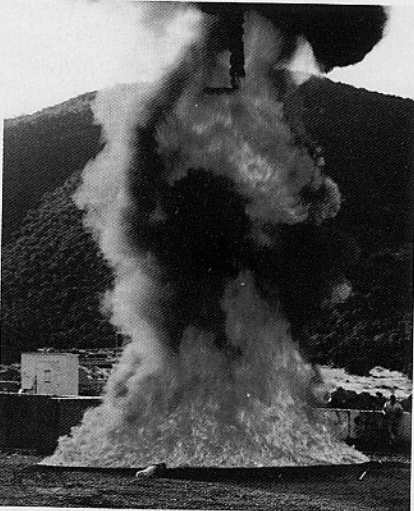
Ce résultat constituait un grand progrès dans la quantification des propriétés optiques de la suie; sa validité était d'autant plus remarquable que A. Sarofim trouvait un indice de réfraction identique pour les deux combustibles et pour différentes longueurs d'onde du domaine visible. Il a été confirmé par des mesures ultérieures donnant des valeurs proches de celle obtenue par A. Sarofim. Cette valeur a donc été rapidement adoptée comme référence.

Pourtant, quelques chercheurs avaient fait remarquer que la méthode utilisée par A. Sarofim et d'autres souffrait de divers défauts. En particulier, il fallait presser les particules de suie pour former une surface bien plane, ce qui est

presque impossible avec des nanoparticules dures agglomérées. En 1979, Jay Janzen, de la Société *Phillips Petroleum Company*, remarqua que non seulement il y avait des erreurs inévitables dans cette approche, mais aussi que les valeurs de l'indice de réfraction étaient incompatibles avec diverses mesures bien établies de la quantité de lumière



Ces deux flammes ont été obtenues par combustion d'éthylène. L'éthylène de la flamme de droite a été dilué avec de l'azote, ce qui empêche la formation de suie.



2. Les échantillons de suie utilisés pour les mesures des auteurs ont été prélevés notamment dans un feu de carburant d'avion (à gauche)

et dans des flammes laminaires d'éthylène (au centre). Les particules de suie ont été recueillies sur des grilles de fibres microscopiques (à droite).

La suie, acteur industriel et climatique

Les particules de suie sont omniprésentes dans notre quotidien : le noir de carbone – qui n'est rien d'autre que des particules de suie agglomérées – est depuis longtemps utilisé dans les encres et les caoutchoucs. La suie joue un rôle dans les chaudières et les fourneaux qui utilisent le rayonnement de la flamme pour transférer la chaleur aux parois (afin de produire de la vapeur, par exemple). On l'a beaucoup utilisée pour fabriquer les fullerènes (des molécules constituées d'atomes de carbone formant des cages sphériques) et les nanotubes de carbone.

Elle a même récemment attiré l'attention des climatologues à cause de son influence sur le réchauffement global de la Terre. En effet, la suie émise par les cheminées d'usine, les pots d'échappement et les incendies de forêt forme une sorte de brume dans

l'atmosphère. Cette brume absorbe le rayonnement solaire, ce qui a pour effet d'émettre de la chaleur dans l'atmosphère et ainsi de contribuer au réchauffement climatique. De plus, en recouvrant les surfaces de glace et de neige qui, normalement, réfléchissent le rayonnement solaire (ce qui, indirectement, refroidit l'atmosphère), la suie leur fait perdre cette capacité et même les fait fondre plus vite. Ainsi, le réchauffement de l'Arctique de 0,8 °C au cours des 200 dernières années aurait provoqué un réchauffement de 0,5 à 1,5 °C dans le reste du monde.

Certaines études indiquent néanmoins que la suie peut aussi avoir l'effet inverse : les particules de suie peuvent constituer des germes de nucléation où la vapeur d'eau se condense, ce qui renforcerait la formation des nuages, qui réfléchissent une partie du rayonnement solaire.

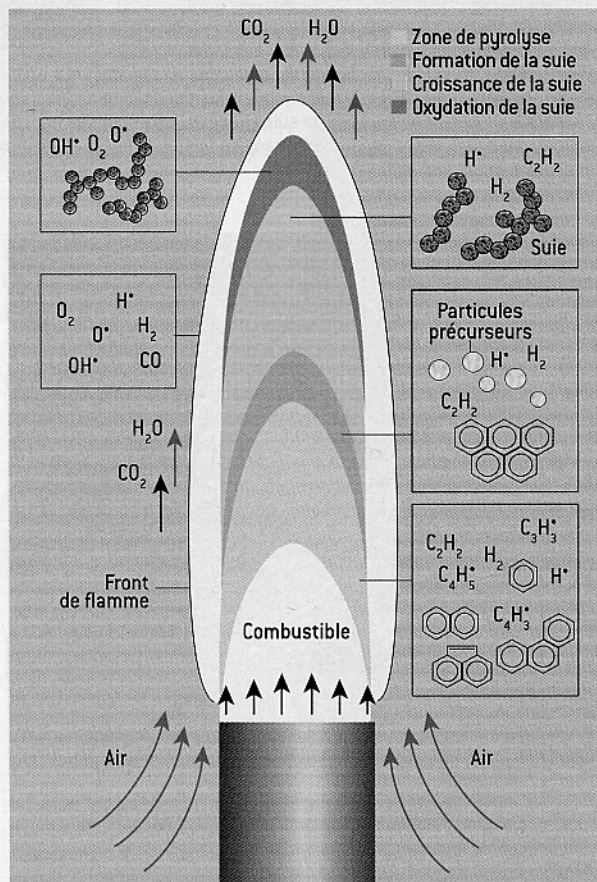
qu'un volume donné de particules de suie fait disparaître (par absorption et, dans une moindre mesure, par diffusion). J. Janzen effectua donc des mesures d'absorption et de diffusion lumineuses par de petites particules régulières de noir de carbone, et en déduisit un indice de réfraction assez différent : 2,0 – 1,0i. Ces travaux furent malheureusement publiés dans une revue peu lue par les chercheurs concernés et passèrent inaperçus.

La suie montre ses formes

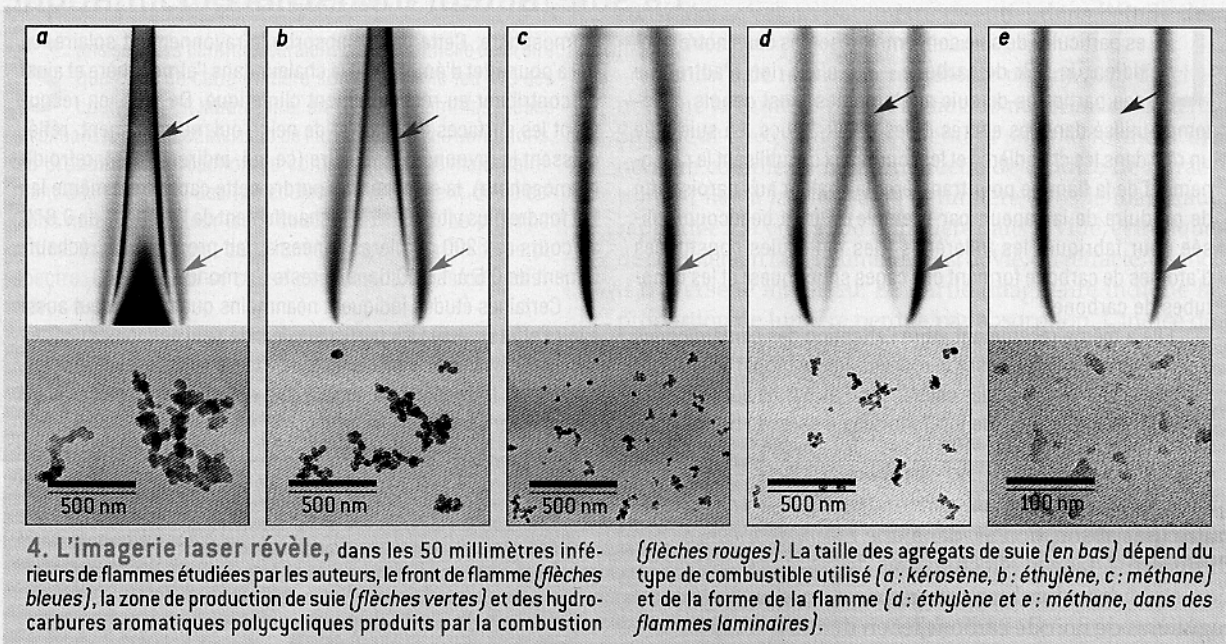
L'une des hypothèses formulées par les spécialistes pour expliquer les variations de l'absorptivité de la suie au cours de sa progression vers le haut de la flamme était que la suie devenait plus dense en s'élevant. Pour la vérifier, nous avons collaboré avec des chercheurs de l'Université de l'Illinois à Chicago, de l'Université Drexel et des Laboratoires américains Sandia. Nous avons collecté des particules de suie dans des flammes stationnaires et dans des flammes issues d'un feu de nappe de grande taille, à différentes hauteurs.

Les images, obtenues par microscopie électronique à haute résolution, montrent que les particules de suie tout à fait formées sont constituées de nombreuses couches minces de carbone, disposées en spirale (voir la figure 5). Apparemment, de telles particules se forment à partir d'un ou de plusieurs sites de nucléation, et l'édifice résultant est très désordonné. Ces irrégularités sont probablement dues à la présence d'autres atomes que le carbone, tels l'hydrogène et l'oxygène.

Árpád Palotás, de l'Université de Miskolc, en Hongrie, nous a aidés à caractériser quantitativement la structure des particules de suie à partir de ces images. Nous avons déterminé que l'absorptivité optique des particules de suie dépend surtout de l'espacement entre les couches de carbone, en d'autres termes du degré d'ordre des particules. Plus les particules sont ordonnées, plus les atomes de carbone sont étroitement liés et perdent certains des atomes d'hydrogène qui leur sont associés, et plus les longueurs d'onde absorbées sont grandes. Un résultat remarquable fut que l'espacement moyen entre les couches de carbone restait le même pour tous les échantillons de suie (entre 0,347 et 0,357 nanomètre), ce qui implique que l'indice de réfraction est le même pour des suies provenant de différentes flammes.

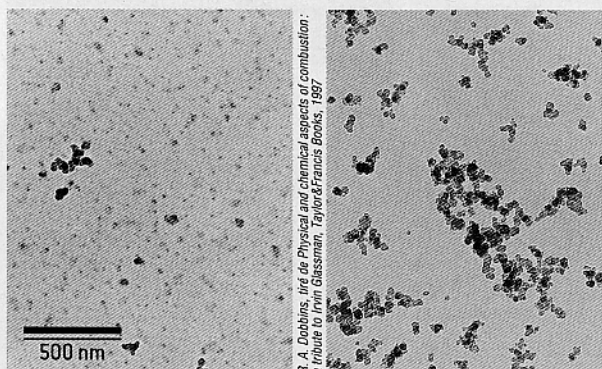
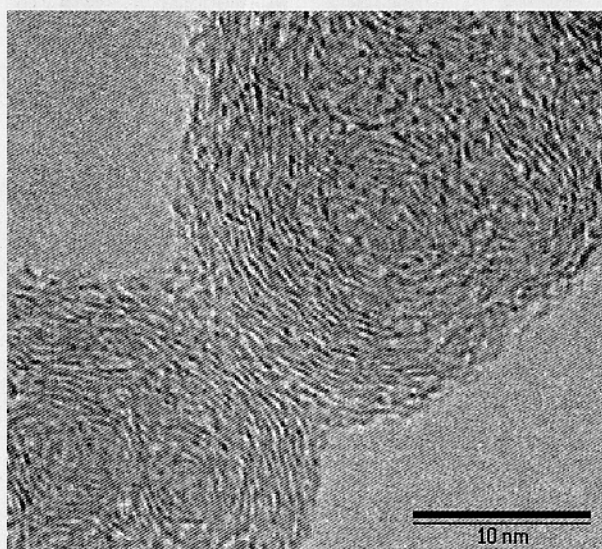


3. Une flamme de diffusion (celle des bougies par exemple), où l'air et le combustible ne sont pas préalablement mélangés, comprend plusieurs zones où les réactions diffèrent. Dans la zone de pyrolyse (*en bleu*), les longues molécules d'hydrocarbures du combustible, portées à haute température, se décomposent en fragments, dont certains se combinent et forment des anneaux carbonés, réactions où l'acétylène (C_2H_2) et des radicaux carbonés [notés avec un point] jouent un rôle clef. Dans la zone de formation de la suie (*en vert*), ces molécules se polymérisent et forment les particules précurseurs de la suie, quasi liquides et transparentes. Au fil des collisions, ces précurseurs grossissent dans la zone de croissance (*en jaune*), perdent une partie de leur hydrogène et forment des agrégats de particules solides absorbant la lumière. Ces structures continuent de croître via des réactions avec l'acétylène et des atomes d'hydrogène (H^\bullet). Dans la zone d'oxydation de la suie (*en orange*), elles se consomment et rapetissent en réagissant avec l'oxygène de l'air (O_2) et avec les divers radicaux, en particulier O^\bullet et OH^\bullet . Les produits de la combustion, émis par le front de flamme (l'endroit le plus chaud), sont des molécules de dioxyde de carbone (CO_2) et d'eau (H_2O).



4. L'imagerie laser révèle, dans les 50 millimètres inférieurs de flammes étudiées par les auteurs, le front de flamme (flèches bleues), la zone de production de suie (flèches vertes) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques produits par la combustion

(flèches rouges). La taille des agrégats de suie (en bas) dépend du type de combustible utilisé (a : kérosène, b : éthylène, c : méthane) et de la forme de la flamme (d : éthylène et e : méthane, dans des flammes laminaires).



5. Les particules précurseurs de la suie n'ont pratiquement pas de structure interne et ressemblent à des gouttelettes liquides (ci-dessus à gauche) presque transparentes. En revanche, les particules de suie (ci-dessus à droite) sont solides et ont des structures bien définies (en haut) ; elles semblent prendre naissance en un ou plusieurs points de nucléation et croître en spirale autour de ces sites. Elles interagissent fortement avec la lumière visible et infrarouge.

La variation de l'absorptivité de la suie en fonction de la hauteur au sein de la flamme peut donc s'expliquer par la contribution des chaînes qui forment les particules quasi liquides, précurseurs des particules de suie. Ces particules précurseurs sont de plus en plus rares à mesure que l'on s'élève dans la flamme, et, à une certaine hauteur, elles finissent par disparaître : l'absorptivité de la suie devient alors constante.

Déterminer les propriétés optiques

Un autre aspect de nos recherches a consisté à déterminer l'indice de réfraction de la suie. Pour ce faire, nous avons mesuré dans différents cas le coefficient d'extinction de la suie, qui mesure l'atténuation de la lumière lorsqu'elle traverse cette substance. À partir de ce coefficient, on peut déduire les valeurs de l'absorptivité et donc l'indice de réfraction. Comme dans l'expérience précédente, nous avons prélevé des échantillons de suie à différentes hauteurs dans des flammes provenant de la combustion de méthane, d'éthylène ou de kérosène. Ces flammes étaient de type classique ou laminaires, c'est-à-dire essentiellement réduites à deux dimensions. Les gaz chargés en suie étaient prélevés et placés dans une cellule transparente, à travers laquelle on faisait passer un faisceau laser, et l'on mesurait l'atténuation de l'intensité lumineuse. On filtrait ensuite les gaz pour recueillir la suie et déterminer sa masse.

Pour la suie provenant de flammes d'éthylène et de kérosène, nous avons trouvé des valeurs du coefficient d'extinction compatibles avec les mesures des autres chercheurs. Mais pour la suie extraite d'une flamme de méthane, la valeur obtenue était nettement inférieure.

Nous avons supposé que ce désaccord pouvait être dû à une différence de taille des particules, ce qui modifiait la quantité de lumière diffusée. Les particules de

suie sont généralement trop petites pour diffuser notablement la lumière, mais en s'agrégeant, elles peuvent devenir assez grosses pour diffuser jusqu'à 30 pour cent de la quantité de lumière qu'elles absorbent. Des mesures complémentaires ont montré que les particules de suie agrégées issues de la combustion d'éthylène et de kérosène étaient plus grosses que celles produites par les flammes de méthane. Le méthane étant un hydrocarbure de structure plus simple que les autres combustibles, il a moins tendance à produire de la suie.

Calculer la diffusion lumineuse

Connaissant la taille des particules, nous avons pu calculer la diffusion lumineuse attendue. Alors que les gros agrégats de suie produits par l'éthylène et le kérosène diffusent 20 à 30 pour cent de la quantité de lumière qu'ils absorbent, les petits agrégats produits par le méthane n'en diffusent que trois pour cent. Cette différence rend compte de la variation observée dans notre mesure de l'extinction lumineuse, ce qui implique que le coefficient d'absorption est le même pour la suie des trois types de flamme. Ce résultat est bien en accord avec notre étude de la structure de la suie par microscopie électronique (voir les figures 4 et 5).

Enfin, nous avons calculé les valeurs des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction nécessaires pour obtenir le coefficient d'absorption que nous avons mesuré. Nous avons également calculé l'indice de réfraction qui permettrait de retrouver la diffusion lumineuse que nous avons mesurée pour la suie d'éthylène. Le résultat était $1,8 - 1,0i$, similaire aux valeurs récemment publiées par deux autres équipes, ainsi qu'au nombre que J. Janzen avait obtenu il y a près de 30 ans.

Ces résultats nous permettent de mieux comprendre les caractéristiques de la suie. Par exemple, son absorptivité est deux fois plus élevée que ne le pensaient la plupart des spécialistes. La suie peut donc absorber et émettre plus de lumière qu'on ne le croyait. Ces découvertes sont fondamentales pour l'élaboration de nouveaux systèmes de sécurité lors de grands feux de nappe. En effet, en connaissant la température, la concentration et l'émissivité de la suie, on peut déterminer la quantité de chaleur transférée par rayonnement. Cette information est capitale pour comprendre la dynamique des feux et, à plus long terme, laisse espérer des avancées décisives dans le domaine de la sécurité pour les pompiers, ou pour établir les normes de sécurité concernant les puits de stockage de carburant.

Nous remercions la revue *American Scientist* de nous avoir autorisés à publier cet article.

Christopher SHADDIX et Timothy WILLIAMS travaillent aux Laboratoires américains Sandia, à Livermore en Californie.

T. WILLIAMS et al., *Measurement of the dimensionless extinction coefficient of soot within laminar diffusion flames*, in *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 50, pp. 1616-1630, 2007.

L. BOYER, *Feu et flammes*, Belin, 2006.

C. SHADDIX et al., *Soot graphitic order in laminar diffusion flames and a large-scale JP-8 pool fire*, in *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, pp. 3604-3614, 2005.