



Nanoparticules

ADN &amp; RF

Incendie/végétation

Contacts

**P**olyFlame est une newsletter à destination des chercheurs et des industriels du domaine du « comportement au feu des matériaux organiques ». Cette newsletter périodique est publiée via la Société Chimique de France (SCF).

A travers cette newsletter, vous découvrirez les nouveautés et les dernières avancées dans le domaine du comportement

au feu en matière de recherche et développement, la synthèse et la production de nouveaux systèmes de retardateurs de flamme, les besoins industriels. Pour faire avancer la connaissance et l'expertise, une partie de cette newsletter sera consacrée à l'écoute des chercheurs et des industriels reconnus dans ce domaine.

Bonne lecture.

## Nanoparticules et Ignifugation

Interview du Dr. Günter Beyer

Kabelwerk Eupen AG- Belgique



Dr. Günter Beyer est né à Aachen en Allemagne et a étudié la chimie à l'Université RWTH d'Aachen. Il a terminé sa thèse de doctorat en mai 1984 dans le domaine de la photochimie organique. Il a ensuite rejoint le câblier belge, KABELWERK EUPEN. Il est directeur R&D et est responsable du développement de matériaux et des essais au feu sur les câbles. Son principal domaine de recherche est l'ignifugation des matériaux polymères. Il s'est intéressé très tôt aux nanocomposites et a développé le concept de combinaison de retardateurs de flamme classiques avec les argiles. Le groupe «Kabelwerk Eupen AG » est la première entreprise à l'échelle mondiale ayant utilisé la nanotechnologie pour ses produits commerciaux. Dr Beyer a reçu deux fois le prix «Jack Spergel Memorial Award», qui est le prix le plus important pour l'innovation dans l'industrie du câble, (en 2003 et 2004), suite à ses travaux sur les argiles et sur les nanotubes de carbone pour l'ignifugation.

**Polyflame : A votre avis, quelles sont les avancées majeures dans le domaine de l'ignifugation des matériaux polymères au cours des 10 dernières années?**

G.B. : Le progrès le plus important dans l'ignifugation des matériaux polymères a été la recherche sur les nanocomposites et la compréhension des mécanismes de retard au feu de cette nouvelle classe de matériaux ignifuges. A l'heure actuelle, nous comprenons le mécanisme et cela nous aide à optimiser les nouveaux retardateurs de flamme. Les progrès ont concerné

également les systèmes intumescents et la synthèse de nouveaux retardateurs de flamme.

**PolyFlame : Vous avez réalisé de nombreuses études sur l'effet des nanoparticules dans les systèmes d'ignifugation des polymères et même certaines de ces nanoparticules ont été suggérées par vous pour la première fois. Pourriez-vous nous donner une description chronologique de l'arrivée des nanoparticules dans le domaine de l'ignifugation? Quels sont les avantages et les inconvénients des nanoparticules dans ces systèmes?**

Les premiers articles scientifiques sur l'utilisation des nanoparticules pour l'ignifugation ont été publiés, il y a environ 15 ou 20 ans aux États-Unis. Les argiles (montmorillonites organomodifiées) ont été principalement utilisées et très vite, il s'est avéré que la combinaison de ces organo-argiles avec des retardateurs de flamme classiques, comme les hydroxydes métalliques, les retardateurs de flamme phosphorés ou azotés, est indispensable pour passer la plupart des tests au feu. La formation d'une quantité importante de char et des valeurs très faibles de pic de débit calorifique (pHRR (peak of Heat Release Rate)- au cône calorimètre) ont fait de ces systèmes de bons candidats pour des applications techniques. Par la suite, d'autres nanoparticules ont été étudiées comme les nanotubes de carbone, qui ont également diminué la vitesse de dégagement

de chaleur et amélioré la cohésion du char dans de nombreux systèmes où ils étaient souvent combinés avec des retardateurs de flamme classiques. D'autres charges nanodispersibles font actuellement l'objet de recherche comme l'halloysite, la sépiolite, les fullerènes et les graphènes. Les principaux avantages des charges nanodispersibles sont la formation du char et la réduction de pHRR. Un mélangeage aisé par extrusion et une dispersion à l'échelle nanométrique sont aussi des avantages importants. Malgré ces avantages, il faut quand même noter quelques inconvénients des nanocomposites: en raison d'une très grande interphase entre le polymère et les charges nano-dispersibles, nous constatons souvent une forte réduction de la durée de vie des nanocomposites, du fait de leur caractère hautement polaire, les charges nanométriques peuvent absorber les additifs polaires comme les anti-UV ou les stabilisants thermiques de la matrice polymère. De plus, la grande capacité d'absorption d'eau par les argiles organomodifiées peut être un problème.

**PolyFlame : Pensez-vous que les nanoparticules ont encore un bel avenir en tant que composant des systèmes retardateurs de flamme en tenant compte de leurs effets potentiels sur la santé?**

Les nanoparticules permettent d'optimiser facilement les systèmes retardateurs de flamme. La plupart des tests nationaux et internationaux augmentent leurs exigences pour avoir de meilleurs systèmes retardateurs de flamme. Dans de nombreux cas, comme les composites à base d'hydroxydes métalliques (ATH ou MDH), nous avons un taux d'incorporation supérieur à 60% en masse. En comparaison, la présence de seulement quelques pourcents de nanoparticules peut améliorer d'une manière remarquable le comportement au feu du polymère. Bien entendu, il est important d'étudier parallèlement les effets toxiques possibles des nanoparticules, en particulier les nanotubes de carbone. De nombreux programmes nationaux et internationaux sont déjà en cours. **Les plus importantes particules utilisées** dans les systèmes retardateurs sont les argiles et jusqu'à présent nous n'avons pas observé de problèmes de toxicité avec ces particules.

**PolyFlame : Aujourd'hui, les essais de caractérisation au feu des matériaux polymères sont effectués sur des échantillons juste après leur fabrication et il n'est pas possible de s'assurer que le niveau d'ignifugation d'un**

**échantillon est maintenu au cours de sa durée de vie et après une exposition à une source de vieillissement. Quel est votre point de vue sur ce problème?**

En général ce problème est bien connu dans l'industrie du câble. Par exemple, certaines recherches ont été faites sur des câbles ignifugés des centrales nucléaires. Après un très long vieillissement, qui simule la fin de la durée de vie des câbles, les résultats n'ont pas montré de réduction du niveau d'ignifugation des câbles.

**PolyFlame : Quelles sont les tendances actuelles en matière d'ignifugation de câbles?**

En Europe et dans de nombreux autres pays, nous constatons une tendance nette à utiliser de plus en plus des câbles contenant des LSOH (ou LSZH : Low Smoke Zero Halogen) à base d'ATH ou de MDH. Ces composés non halogénés à faibles taux de fumée sont exigés par les réglementations nationales et internationales. En outre, actuellement un nouveau règlement européen appelé CPR (Construction Product Regulation) demande l'amélioration des composés LSOH. Cette nouvelle réglementation demande non seulement une faible propagation de flamme lors de tests d'incendie sur les câbles, mais aussi, pour la première fois, des valeurs faibles de HRR. Cela offre une excellente opportunité aux nanocomposites! L'incorporation de seulement quelques pourcents d'une nanoargile appropriée aux formulations existantes LSOH, permettra de remplir facilement les exigences du CPR, grâce à la formation de char.

**PolyFlame : A votre avis, quelles sont les principales innovations, en termes de retardateurs de flamme, pour les polymères dans l'industrie du câble pour les dix prochaines années ?**

Comme je l'ai indiqué précédemment, le CPR sera la régulation dominante en Europe et dans d'autres pays. Dans ce contexte, je vois un grand marché pour les nanocomposites basés principalement sur des argiles organomodifiées mais d'autres types de retardateurs de flamme peuvent aussi susciter un intérêt: les systèmes intumescents, qui peuvent en principe avoir un **niveau** d'incorporation beaucoup plus faible que les charges classiques telles que l'ATH ou le MDH. Cependant, il faut savoir que les systèmes intumescents ne peuvent pas être utilisés pour le moment dans l'industrie du câble en raison de la très grande prise en eau et donc des recherches sont toujours

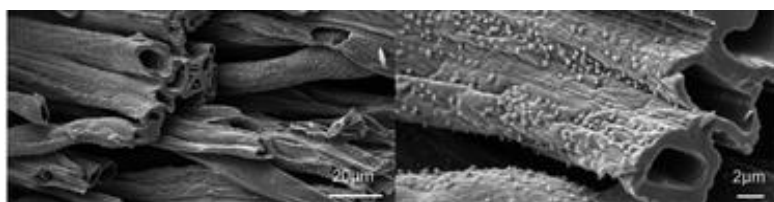
nécessaires. Les composés céramisables, qui lors d'un incendie peuvent devenir une céramique dure et agir comme une barrière de protection contre l'incendie, constitueront un domaine de développement intéressant dans les prochaines années. En outre, certains articles, principalement chinois, indiquent de bons effets ignifugeants de nano-ATH ou

nano-MDH par rapport aux hydroxydes métalliques microniques, à un taux d'incorporation moins élevé. D'autres retardateurs de flamme synergétiques peuvent également trouver leur place comme l'hallloysite, la sépiolite, etc. L'avenir de retardateurs de flamme sera très intéressant pour la prochaine décennie... *\*(La traduction est faite par nos soins.)*

## La surprenante utilisation de l'ADN comme retardateur de flamme vert!

J. Alongi, R. Andrea Carletto, A. Di Blasio, F. Carosio, F. Bosco, G. Malucelli

*Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, Italie.*



*(J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 4779-4785.)*

**R**écemment, Giulio Malucelli et ses collègues du « département des sciences appliquées et technologiques » de Polytechnique de Turin en Italie, ont publié un article surprenant dans le journal *«Materials Chemistry A»!*

*Ils ont accepté de résumer ce travail pour PolyFlame (la traduction est faite par nos soins).*

A l'heure actuelle, la recherche de nouveaux retardateurs de flamme pour des fibres et des tissus cellulosiques, présentant un faible impact environnemental et toxicologique, attire l'attention des chercheurs, industriels et académiques, comme alternative aux produits chimiques halogénés, phosphorés ou bien azotés (comme le Proban®- sels de (hydroxyméthyle) phosphonium- ou le Pyrovatex® et les dérivés de N-méthylol de phosphonopropionamide).

Parmi les nouvelles stratégies qui sont actuellement étudiées, l'utilisation de bio-macromolécules peut représenter un moyen efficace pour conférer des caractéristiques ignifugeantes aux textiles cellulosiques. En effet, nous avons démontré très récemment que les protéines à base de lactosérum peuvent être exploitées pour ignifuger le coton: la durée totale de combustion a augmenté pour les tissus traités, alors que la vitesse de combustion est réduite, lorsque l'échantillon est soumis à des essais au feu en position horizontale [1].

Cette recherche a été étendue à d'autres protéines riches en

phosphore et soufre (caséines et hydrophobines), qui se sont révélées en mesure de favoriser la déshydratation de la cellulose au lieu de sa dépolymérisation. Ainsi, ces protéines améliorent fortement la production d'une structure carbonée qui est thermiquement stable (char) et donc permettent une amélioration significative de la résistance au feu.

En outre en poursuivant ce travail, nous avons commencé à étudier l'acide désoxyribonucléique (ADN) [2], le complexe à double hélice qui représente potentiellement et intrinsèquement un système retardateur de flamme intumescent.

En effet, l'ADN, qui peut être extrait et purifié à partir du sperme des poissons (saumon ou hareng,...) et de leurs poches d'œufs, est constitué de deux longues chaînes polymères contenant de l'azote (adénine, guanine, cytosine et thymine) avec des squelettes contenant des sucres et des groupes phosphates liés par des liaisons ester. Ainsi, par une comparaison directe avec un système intumescent standard, cette bio-macromolécule contient l'ensemble des trois composants d'un matériau intumescent dans une structure unique: i) les groupes phosphates capables de produire de l'acide phosphorique qui catalyse la déshydratation du tissu, ce qui favorise sa réticulation pour donner du char aromatique et inhiber la libération de composés volatils, ii) les unités désoxyriboses agissant à la fois comme source de carbone et agents d'expansion (la déshydratation induite par la chaleur sur le polysaccharide favorise la formation de char et la libération

extrait d'eau) et iii) les bases azotées qui peuvent libérer de l'ammoniac. L'ADN, qui est commercialement disponible et extrait de sperme de hareng, a été utilisé pour la préparation d'une suspension aqueuse (2,5 wt%), pour l'imprégnation de tissus de coton (de grammage: 200 g.m<sup>-2</sup>); **le taux d'emport final est de 19 wt.%.**

La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire a été utilisée pour évaluer la morphologie des coatings d'ADN formés sur **les fibres à la suite de l'imprégnation.** De plus, les essais au feu UL-94 (test horizontal et vertical) et indice limite d'oxygène (LOI) ont été effectués. Enfin, le comportement sous flux de chaleur radiatif a été étudié par cône calorimétrie.

Le coating d'ADN s'est révélé être capable de réduire la combustion du coton, agissant comme un retardateur de flamme. En position horizontale et soumis à une flamme de méthane pendant 3 s, l'échantillon s'éteint après 2 s. Le caractère ignifugeant du coating d'ADN a été également confirmé par la mesure du LOI (l'indice limite d'oxygène a augmenté de 18% pour des tissus non traités à 28% pour des tissus traités avec l'ADN) et les essais au cône calorimétrie.

Ceux-ci ont montré que, sous une irradiance de 35 kW.m<sup>-2</sup>, aucun des tissus traités à l'ADN n'a pris feu.

Deux principaux inconvénients liés à l'utilisation de cette biomacromolécule, comme retardateur de flamme efficace, peuvent être mis en évidence. Tout d'abord, la durabilité au lavage du coating à base d'ADN est très limitée: en effet, le coating se détache lorsque le tissu traité est lavé selon la norme ISO 6330. En outre, le coût actuel de l'ADN est beaucoup plus élevé que celui de retardateurs de flamme traditionnels disponibles dans le commerce (la différence est d'un facteur 3 environ), bien que des procédés d'obtention de cette macromolécule à grande échelle soient à l'étude.

[1] F. Bosco, R.A. Carletto, J. Alongi, L. Marmo, A. Di Blasio, G. Malucelli, Thermal stability and flame resistance of cotton fabrics treated with whey proteins, *Carb. Polymers*, 94, 372-377, 2013.

[2] J. Alongi, R.A. Carletto, A. Di Blasio, F. Carosio, F. Bosco, G. Malucelli, DNA: a novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton, *J. Mater. Chem.*, 1, 4779-4785, 2013.

## Les fumées dans les incendies de végétation

Toussaint Barboni, Paul-Antoine Santoni, Elodie Romagnoli et Nathalie Chiaramonti

*SPE-Université de Corse Pascal Paoli, Campus Grimaldi -Corte, France*

Les incendies de végétation parcourent chaque année des millions d'hectares dans le monde. Lors d'épisodes caniculaires, comme en 2003 l'Europe est particulièrement touchée par de nombreux feux de végétation d'origines anthropique et naturelle. Ces incendies qui parcourent des centaines de milliers d'hectares de forêt provoquent des dégâts sur les écosystèmes, des pertes économiques importantes et parfois des tragédies humaines. Ces épisodes pourraient être plus fréquents avec le réchauffement climatique. La France avec ses 15 millions d'hectares de forêt est particulièrement vulnérable aux incendies de végétation et surtout dans ses régions Méditerranéennes. En France, durant ces vingt dernières années, environ 5200 feux de forêt par an ont été dénombrés en moyenne, représentant une surface parcourue moyenne de 30700 hectares. En Corse, il y a en moyenne 732 feux par an qui parcourent en moyenne près de 3000 ha, hors

2003 (Fig. 1). Bien que ces chiffres tendent à diminuer, les émissions de polluants liés à ces phénomènes saisonniers sont importantes.

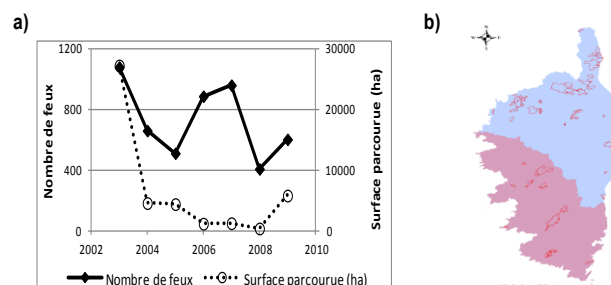


Figure 1 : En Corse durant la période 2003-2009. a) Nombre de départs d'incendie de végétation et surface brûlée b) Représentation des surfaces brûlées supérieures à 100 ha.

Les incendies de végétation produisent des gaz et des particules qui affectent la composition de l'atmosphère. Lors de la combustion des végétaux dans des conditions non maîtrisées de nombreux polluants sont formés. Ces substances sont le

dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le monoxyde de carbone (CO), les composés organiques volatils (COV) et semi-volatils (SCOV), les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et les particules. Ces feux sont causés à 90% par les activités humaines et représentent globalement 50 % du monoxyde de carbone (CO), 40 % du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et 16 % du méthane (CH<sub>4</sub>) des émissions anthropiques totales. Les conséquences de ces feux sont multiples : sur le climat, l'érosion des sols et la perte de biodiversité. Ces modifications entraineront une multiplication des situations de sécheresse et donc des risques d'incendie accrus. La composition des fumées est variable selon le combustible, sa charge, sa géométrie, son humidité ainsi que les conditions météorologiques. Du fait de l'importance de ces émissions et de leurs effets sur la santé, il est primordial de pouvoir quantifier ces fumées afin d'évaluer le risque potentiel qu'elles représentent pour les personnels intervenants et les populations exposées. Les polluants émis par les feux de végétation sont mal connus et les études épidémiologiques relèvent des associations entre l'exposition à la fumée des feux et des effets respiratoires à court terme. Aucune étude sur les effets à long terme n'a été réalisée à notre connaissance. Il convient également de mentionner que l'inhalation de fumées toxiques est la principale cause de décès chez les pompiers.

L'objectif de nos études est d'améliorer l'identification et la quantification des composés présents dans les fumées des feux de végétation pour répondre à une double préoccupation : i) évaluer la toxicité des fumées inhalées par les professionnels intervenants et la population lors d'un incendie de végétation et ii) apprécier la modification de l'atmosphère qui peut impacter le changement climatique.

Nos études sont réalisées à partir de deux techniques d'analyses classiquement utilisées en combustion. La première technique repose sur l'utilisation d'un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) couplé à deux calorimètres : l'un permettant de brûler quelques dizaines de grammes de végétation et l'autre permettant la combustion statique ou dynamique de plusieurs kilogrammes de végétation. L'IRTF est extrêmement intéressant lorsqu'il s'agit d'identifier les principaux gaz émis par les feux de végétation comme CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, les composés azotés (NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>) ou encore les hydrocarbures de faible masse moléculaire (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, etc.). Néanmoins pour des composés de masse moléculaire élevée et de concentration plus faibles, nous utilisons une seconde technique : la chromatographie en phase gazeuse.

La chromatographie couplée à des détecteurs appropriés comme un spectromètre de masse (CPG/SM) et/ou un détecteur à ionisation de flamme (CPG-DIF) permet l'analyse des composés volatils ou semi-volatils. Ces appareillages autorisent une analyse plus fine des polluants émis par les feux de végétation.

Notre travail analytique se situe à 3 échelles : échelle matière, échelle matériau et échelle vallée/brûlage dirigé. Ces trois échelles sont nécessaires pour identifier et quantifier le mélange gazeux, évaluer la toxicité de ce mélange et ainsi déterminer les paramètres d'entrée des modèles de couplage feux/atmosphère.

### 1- Echelle matière : Composition et origine des COV et SCOV des fumées.

La végétation se compose de matière organique. Malgré la grande diversité des espèces, les variations climatiques et pédologiques, il est admis que les proportions en composants principaux sont relativement constantes. Les végétaux sont principalement constitués de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Ces éléments se combinent entre eux pour former les constituants de cette matière organique. Il s'agit d'un arrangement de cellulose (40 à 50 %), d'hémicellulose (15 à 25 %), de lignine (20 à 30 %) et de matière extractible (2 à 10 %) (Fig.2). On emploie donc le terme de combustibles ligno-cellulosiques dans le cadre des études concernant les feux de végétation.

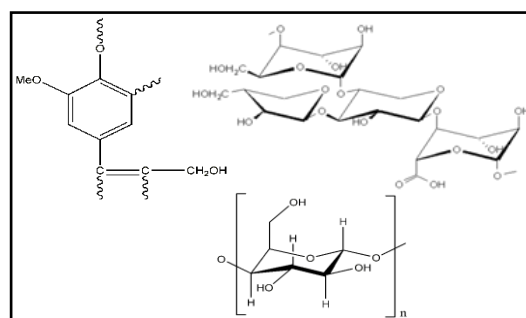


Figure 2. Structure de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose.

Pour l'étude de l'origine et de l'identification des COV et SCOV, nous disposons d'une chambre de 0,4 m<sup>3</sup> dans laquelle sont placés un épi-radiateur, une pompe de prélèvement munie d'un tube adsorbant (Tenax TAr) et environ 1 g de combustible. L'analyse est réalisée par un désorbeur thermique automatique (ATD) couplé à une chromatographie gazeuse (GPG) munie de deux détecteurs, un spectromètre de masse (SM) et un

ionisateur de flamme (DIF). L'analyse des COV et SCOV permet d'identifier près de 80 composés. Cette étude montre qu'il y a deux phénomènes qui entrent en jeu dans l'émission des COV et SCOV, il s'agit : i) de phénomènes de distillation et ii) et de décomposition de la matière organique. Le tableau 1 regroupe par classe de composés les principaux COV et SCOV.

Tableau 1. Concentration moyenne ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) des COV et SCOV émis par *Pinus laricio* (PL), *Pinus pinaster* (PP), *Cistus monspeliensis* (CM), *Arbutus unedo* (AU) et *Erica arborea* (EA).

Classe	PL	PP	CM	AU	EA
benzène et dérivés	607±55	201±22	508±45	466±40	433±90
phénols et dérivés	243±51	62±14	81±18	144±22	231±32
composés furaniques	9±7	89±20	125±13	46±11	31±12
acides	217±23	47±7	21±12	85±11	108±22
eugénol et dérivés	87±11	45±11	-	22±8	95±22
HAP	30±8	5±3	5±2	51±6	2±1
terpènes	195±31	143±21	28±4	-	-

L'Analyse par Redondance (RDA) présentée à la figure 3, permet de tirer les conclusions suivantes:

- Les composés terpéniques et certains composés linéaires sont issus des phénomènes de distillation. Lorsque le végétal est préchauffé, il émet de la vapeur d'eau et des extractibles de faibles masses moléculaires.
- La dégradation thermique de la cellulose et de l'hémicellulose conduit à la formation des furanes et des pyrroles ainsi que de leurs dérivés.
- La dégradation thermique de la lignine conduit à la formation du benzène et de ses dérivés (toluène, xylène, styrène, benzaldéhyde, etc.) ainsi que des composés phénolés (phénol, crésol, éthylphénol, etc.).

L'information sur la composition en éléments constitutifs des végétaux permet dans les mêmes conditions de combustion, de déterminer la composition en COV et SCOV des fumées. En conclusion, les végétaux dont le taux en lignine est fort impliqueront une toxicité plus forte, car les composés émis par la dégradation de la lignine forment des composés aromatiques qui sont hautement toxiques.

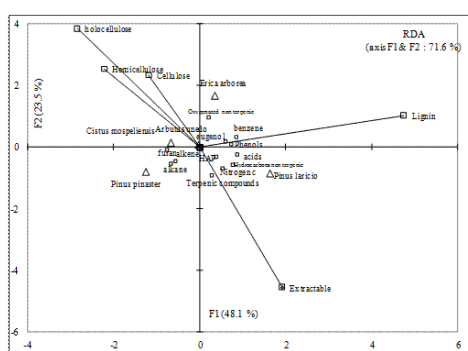


Figure 3. RDA des COV et SCOV émis en fonction des espèces étudiées et des éléments constitutifs des végétaux.

## 2- Echelle Matériau : identifier les mécanismes de dégradation, déterminer les facteurs d'émission et évaluer la toxicité du mélange gazeux.

La Figure 4 présente les couplages IRTF/cône calorimètre et CPG/SM-cône calorimètre qui permettent l'identification et la quantification du mélange gazeux. Des échantillons de végétaux sont placés dans un panier sous le cône chauffant. Lors de leur combustion, l'IRTF permet de déterminer les gaz émis en continu et la CPG/SM permet d'identifier et de quantifier les composés de plus hauts poids moléculaires.

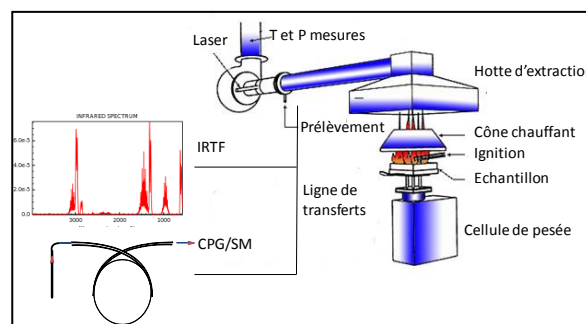


Figure 4. Couplages pour l'analyse chimique des fumées émises par la combustion des végétaux

Les couplages associant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et les techniques chromatographiques permettent donc aujourd'hui d'étudier les phénomènes mis en jeu lors de la combustion de végétaux, dans des conditions variées, afin de comprendre au mieux leur comportement lors d'incendies. La Figure 5a présente l'évolution de la puissance libérée ainsi que la perte de masse de l'échantillon de végétation lors de la combustion. La Figure 5b représente différents gaz caractéristiques d'une combustion incomplète observés par spectroscopie infrarouge et chromatographie gazeuse.

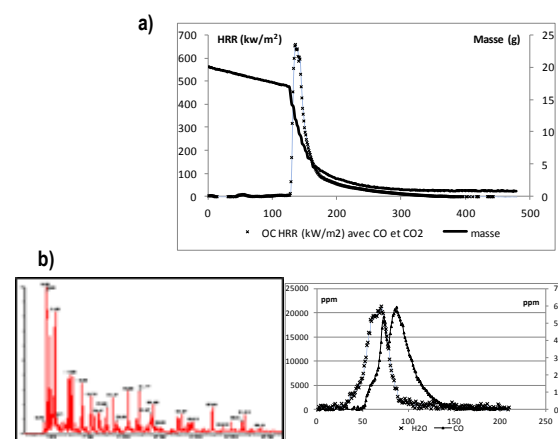


Figure 5 : a) Perte de masse et puissance de la flamme (PP, 20 g). b) Composés analysés par CPG/SM et IRTF (combustion aiguilles de pin.)

L'analyse du comportement montre une légère perte de masse avant l'ignition correspondant au préchauffage du végétal au cours duquel il émet son eau et ses composés extractibles. Après l'ignition, durant la phase de combustion avec flamme, le végétal brûle avec une vitesse de perte de masse quasi-constante. Les gaz de dégradation sont alors oxydés et les gaz de combustion sont générés. La dernière phase correspond à la combustion sans flamme, au cours de laquelle la perte de masse continue alors que sont émis les gaz de combustion des résidus carbonneux. Après 240 secondes, nous n'observons plus de perte de masse car le végétal a entièrement brûlé et il ne reste alors plus que des cendres. L'énergie effectivement dégagée par la combustion Heff est de 18,7 kJ.g<sup>-1</sup> avec une efficacité de combustion de 0.9. Les principaux gaz émis lors de cette combustion sont CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, NO et CH<sub>4</sub> (Figure 5b).

L'analyse chimique permet de déterminer le mélange gazeux au moyen de l'IRTF et de la CPG/SM et d'obtenir ainsi les facteurs d'émission des gaz. Le tableau 2 présente deux exemples à savoir le monoxyde de carbone (CO) et le benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) émis lors de la combustion d'aiguilles de pin. A partir de ces facteurs d'émissions, on peut déterminer les quantités de gaz émis lors d'un feu réel en

alimentant les outils de simulation numérique couplés incendie/atmosphère.

Tableau 2. Exemple de facteurs d'émission (FE) obtenus au moyen de l'IRTF et de la CPG/SM à partir du cône calorimétrique

FE CO (g.g <sup>-1</sup> )	0,037 ± 0,003
FE C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (µg.g <sup>-1</sup> )	80,05 ± 7,31

### 3- Echelle vallée/brûlage dirigé : Nature des gaz émis par un feu de végétation et toxicité des composés inhalés par le personnel intervenant

L'objectif est de déterminer la nature et les quantités de gaz et de composés volatils inhalés par le personnel intervenant pendant un brûlage dirigé. A partir de cette donnée, on évalue la toxicité des composés inhalés par ce personnel. Le dispositif de prélèvement est constitué de deux systèmes : i) une pompe portative munie d'un tube adsorbant (Tenax TA) permettant d'aspirer un volume gazeux à un débit de 150 ml.min<sup>-1</sup> pendant 15 minutes et ii) un capteur d'analyse de gaz en continu. Les deux dispositifs sont portés par les forestiers-sapeurs en charge des brûlages. Le tableau 3 représente les caractéristiques des parcelles. La Figure 6 présente quelques photos de brûlages dirigés.

Tableau 3. Caractéristiques des sites de brûlages dirigés réalisés en Corse.

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
Localité	Sainte Lucie de Porto-Vecchio	Cuttoli	Corte	Quenza	Ospédale
Altitude	0	650	400	805	950
Pente (%)	0-30	0-10	0	0-20	5-10
Hauteur de végétation (cm)	80-250	80-150	1-10	10-20	20-35
Charge (g.m <sup>-2</sup> )	1160	1200	1370	1450	960
Couverture du végétal (%)	50-60	50-60	60-70	70-80	30-40
Surface brûlée (ha)	0,06	2	0,4	2	1
Temperature (°C)	30-32	22-24	22-25	14-16	24-26
Vent (km.h <sup>-1</sup> )	40	20	<5	<5	<5

Les espèces dominantes étaient du *Quercus ilex* L., *Olea europaea* L., *Arbutus unedo* L., *Cistus monspeliensis* L., *Cytisus triflorus* L., *Erica arborea* L. Sur le site 1, *Arbutus unedo* L., *Erica arborea* L., *Cistus monspeliensis* L. sur le site 2, des feuilles de *Quercus ilex* L. Sur le site 3, du *Juniperus nana* L. Sur le site 4 et sur le site 5 du sous-bois dans une forêt de *Pinus laricio*.



Figure 6. Photographies de deux brûlages dirigés.

Les résultats des analyses CPG/SM nous ont permis d'identifier et de quantifier près de 90 composés inhalés par les forestiers-sapeurs. Les prélèvements portaient sur plusieurs périodes de 15 minutes permettant de comparer les valeurs mesurées sur le terrain aux valeurs définies dans le cadre du travail et nommées VLE (Valeurs Limites d'exposition, valeurs françaises, exprimées pour des expositions ponctuelles de 15 minutes) ou TLV-STEL (Threshold Limit Values – Short Term Exposure Limit, valeurs pour les USA). Le tableau 4 montre quelques résultats non exhaustifs sur la nature, les quantités émises et leur comparaison avec les VLE et STEL ainsi que l'effet de ces composés sur l'organisme humain.

Tableau 4. Quantités émises, valeurs seuils et effets toxiques (aigüe et chronique) sur la santé humaine lors de l'inhalation (Source INRS et ACGIH, <sup>a</sup>ppm; <sup>b</sup>µg.m<sup>3</sup>).

Composés	Teneurs	VLE / STEL	Effets sur la santé des utilisateurs
Monoxyde de Carbone (CO)	3-33 <sup>a</sup>	60 / 60	Paralysie des membres, coma, convulsion, décès en quelques secondes ou minutes, céphalées, vertiges, asthénie, etc.
Benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	27-54 <sup>b</sup>	- / 8,1	Irritation des yeux, de la peau, du nez, des voies respiratoires, étourdissements, maux de tête, nausées, anorexie, lassitude (faiblesse, épuisement); dermatite; dépression de la moelle osseuse; possible substance cancérigène, etc.
Phénol	12-29 <sup>b</sup>	15.6 / 60	Irritation des yeux, du nez, de la gorge, anorexie, perte de poids; lassitude (faiblesse, épuisement), douleurs musculaires, cyanose; foie, dommages aux reins, brûlures de la peau; dermatite; tremblements, convulsions, contractions, etc.
Naphtalène	1,2-4,2 <sup>b</sup>	- / 75	Irritation des yeux et de la vessie, maux de tête, confusion, agitation, malaise (vague sentiment de malaise), nausées, vomissements, douleurs abdominales, sueurs profuses, ictère, hématurie, arrêt rénal; dermatite, névrite optique, etc.

Nous avons montré que les forestiers-sapeurs étaient soumis à un environnement toxique, car la concentration de benzène dépasse la valeur seuil. Le benzène est produit lors de la combustion des végétaux mais il est également émis par les torches qu'utilisent les forestiers-sapeurs pour conduire le brûlage dirigé. De nombreux autres composés analysés sont émis et possèdent une certaine toxicité qui est prouvée, suspectée ou encore non-démontrée. Il est difficile de trouver un lien de cause à effet entre l'émission, l'inhalation, la toxicité démontrée du composé et l'effet à long terme sur la santé du personnel intervenant ou de la population. Il n'existe pas d'étude épidémiologique sur les effets à long terme des expositions de la population à la pollution de l'air générée par des incendies de végétation. Ces expositions peuvent être augmentées lors de périodes de travail pouvant durer au-delà de 10 heures. Il a été observé sur le personnel luttant contre le feu, une diminution de la fonction respiratoire avec une

augmentation de l'hyperréactivité bronchique et des symptômes respiratoires.

En conclusion, l'amélioration de la connaissance sur la nature et les quantités des gaz émis par les feux de végétation est donc primordiale. En effet, ces substances présentes dans l'air sont inhalées par la population et pénètrent facilement les voies respiratoires pour se loger dans les différents organes cibles du corps humain. Cette toxicité est plus importante pour les professionnels luttant contre le feu qui sont au plus près des fumées. Cette étude pourra conduire à terme au développement d'appareils de protection respiratoire individuels performants. Elle permettra également de fournir des intrants aux modèles de simulation couplés incendies-atmosphère dans le but de prédire l'exposition des populations aux polluants secondaires.

### *Contacts de l'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°4*

Henri Vahabi  
Université de Lorraine-  
Laboratoire MOPS

Rodolphe Sonnier  
Ecole des Mines d'Alès- C2MA  
rsonnier@mines-ales.fr

Laurent Ferry  
Ecole des Mines d'Alès- C2MA  
lferry@mines-ales.fr

Claire Longuet  
Ecole des Mines d'Alès- C2MA  
clonguet@mines-ales.fr

**Si vous souhaitez participer ou apparaître dans le prochain numéro prenez contact avec Henri VAHABI par email : [henri.vahabi@univ-lorraine.fr](mailto:henri.vahabi@univ-lorraine.fr)**

*Liens utiles*

[www.polymer-fire.com](http://www.polymer-fire.com)