

# VOCs and wildfire flashovers

Rawaa JAMALADDEEN – Institut P' (D2-CH)  
Bruno COUDOUR – Institut P' (D2-CH)  
Jean-Pierre GARO – Institut P' (D2-CH)  
Hui-Ying WANG – Institut P' (D2-CH)  
Fabienne DÉDALDÉCHAMP - laboratoire EBI  
Laurent LEMÉE – IC2MP

Avec la participation du Labex Interactifs et la formation EUR-InTREE

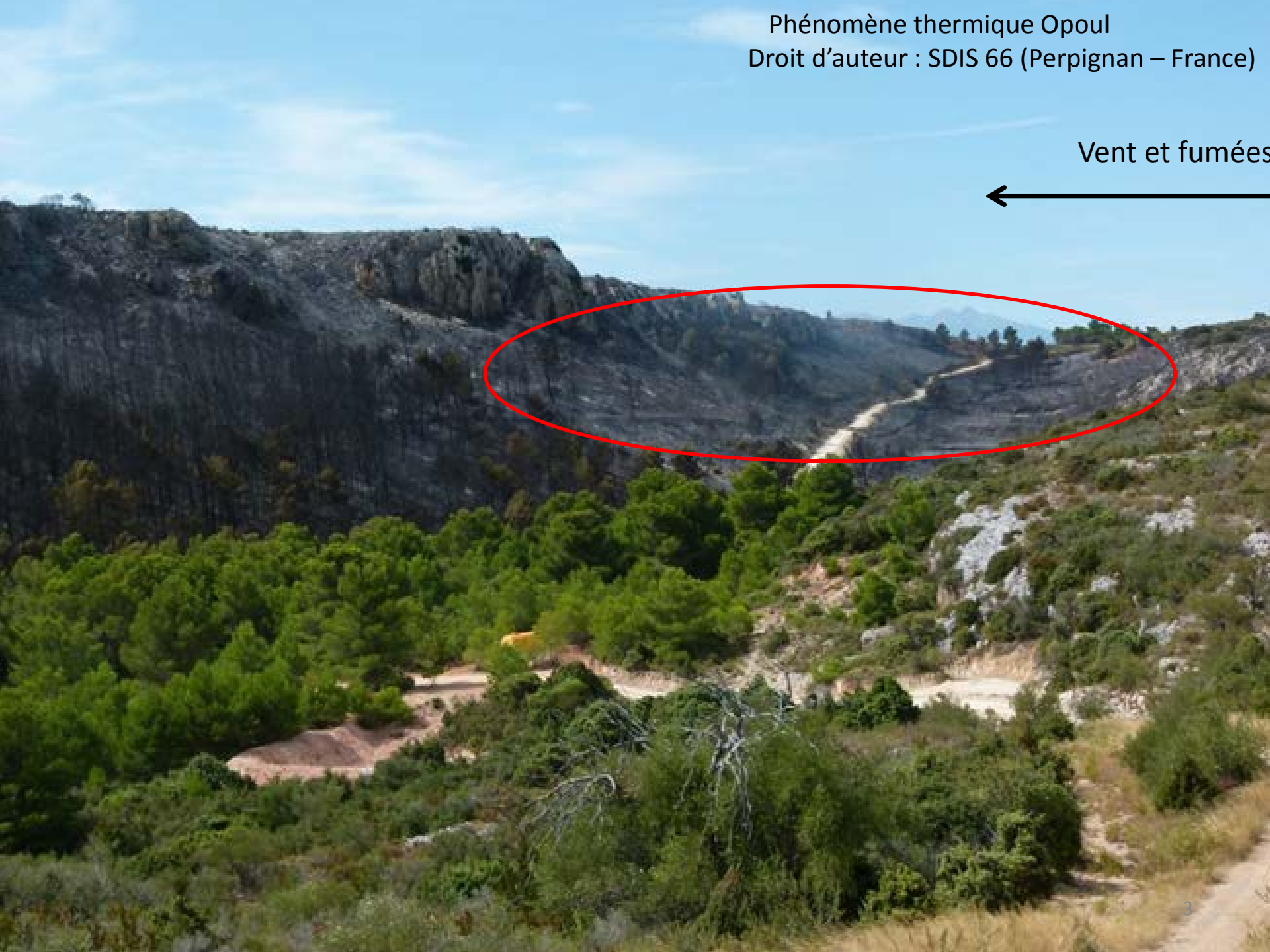
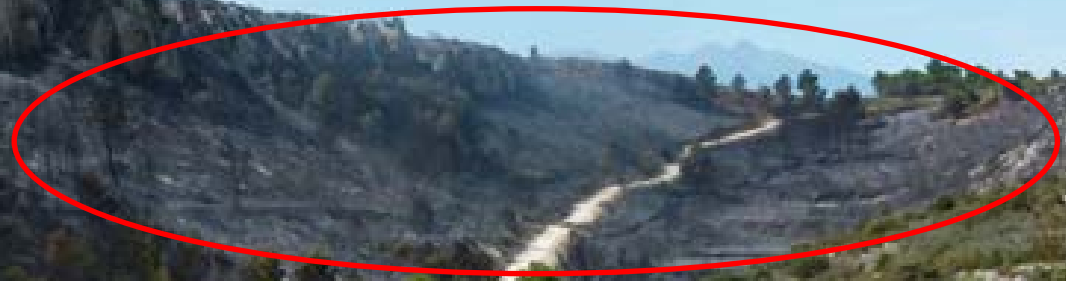
Phénomène thermique Vingrau  
Droit d'auteur : SDIS 66 (Perpignan – France)

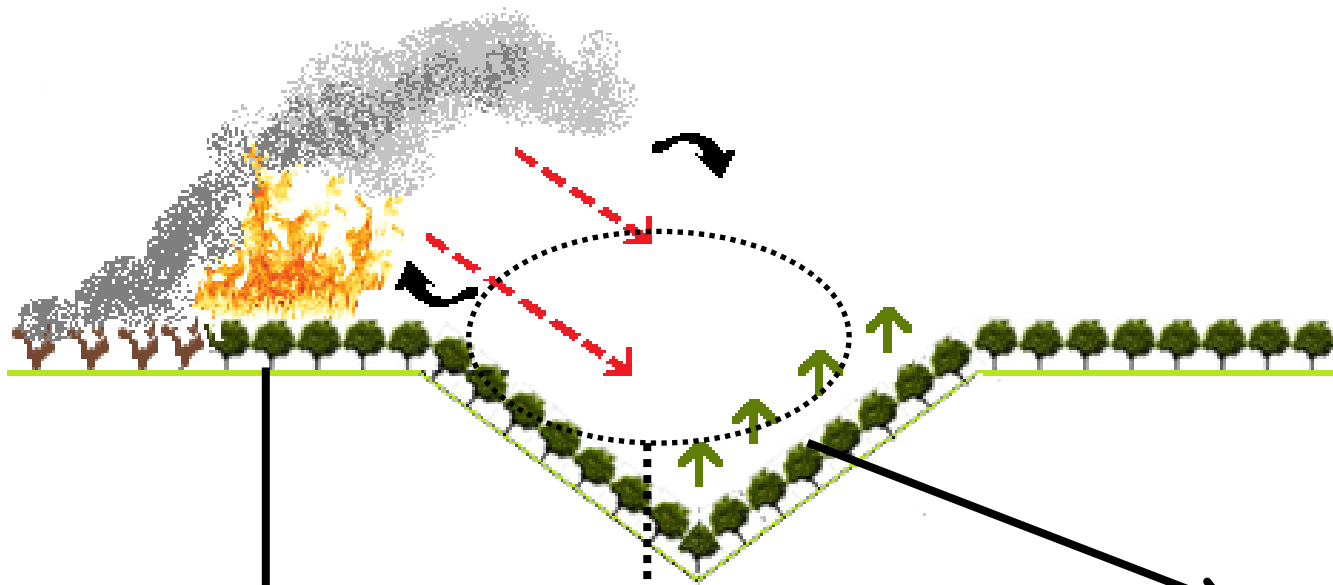
Vent et fumées



Phénomène thermique Opoul  
Droit d'auteur : SDIS 66 (Perpignan – France)

Vent et fumées





Approche du front de flamme (200 à 1000 °C)

Stress thermique (40 à 200 °C)

Dispersion de produits de pyrolyse et de combustion  
CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et aromatiques, etc.

Forte augmentation des émissions de COVb  
Monoterpénoïdes (C10) et sesquiterpénoïdes (C15)

Accumulation de gaz lourds  
(aromatiques et terpénoïdes)  
+ augmentation de la température

Émissions maximales ≈ 170 °C  
→ Térb monoterpènes

Concentration et composition ?

Inflammabilité ?

Etude des émissions et de la dispersion des COV

propriétés de combustion des mélanges formés



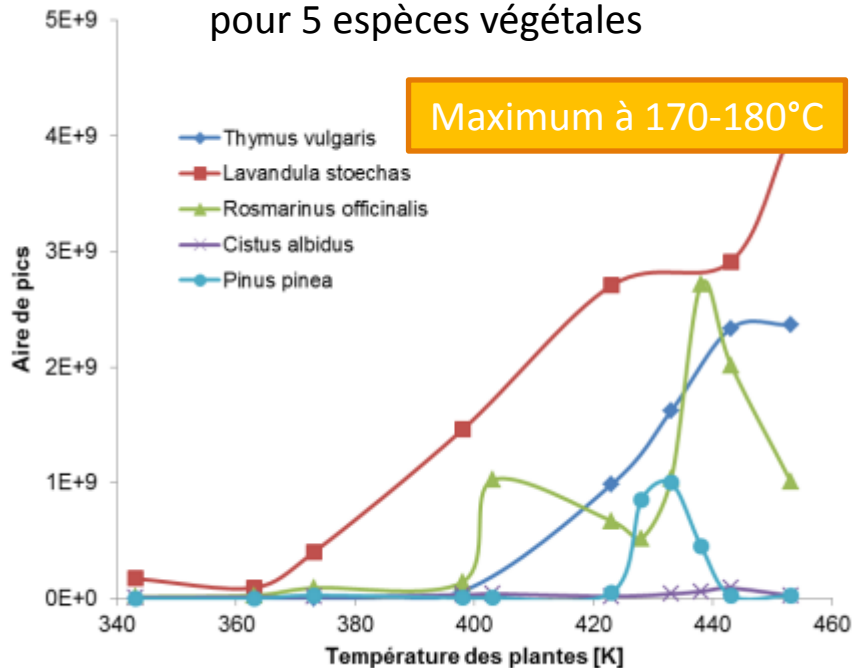
# I. Etudes des émissions végétales

Dépend de facteurs biotiques (virus, bactéries, etc.), de facteur intra-espèces (matériel génétique) mais aussi de facteurs abiotiques

Stress thermique

Stress hydrique

COV totaux vs température pour 5 espèces végétales



(eau absorbée < eau évaporée)

Diminution des émissions d'isoprène pour la plupart des espèces  
Effet sur les émissions des monoterpènes

Yang, W. et al. (2021) Review on plant terpenoid emissions worldwide and in China, Science of The Total Environment

Stress hydrique + thermique combinés ?

Courty L. et al (2014) BVOC emissions at high temperatures of common plants from Mediterranean regions affected by forest fires, Journal of Fire Sciences  
Collaboration P'-PRISME-IC2MP

# I. Etudes des émissions végétales



*Cistus albidus*



*Rosmarinus officinalis*

Stress hydrique + thermique de cistes et de romarins



Collaboration dans le cadre de la thèse de Rawaa JAMALADDEEN entre l'Institut P', le lab. EBI (F. DÉDALDÉCHAMP) et l'IC2MP (L. LEMÉE)  
Stages Master dans le cadre du Labex Interactifs (Kenza AIT ALI YAHIA )  
et de l'EUR-InTREE (Axel RIGOULET)

Etude préliminaire sur des cistes et des romarins

→ stressés hydriquement au laboratoire EBI

→ puis stressés thermiquement à l'Institut P'

Avec l'appui de l'IC2MP pour les analyses chimiques à différentes échelles (feuille et plante)



# I. Etudes des émissions végétales

Stress hydrique + thermique de cistes et de romarins

## Conditionnement hydrique des plantes

- 14 j. d'arrêt de l'arrosage sur la moitié des plantes
- Suivi du stress hydrique au laboratoire EBI
  - Mesure de l'humidité du sol
  - Mesure de la teneur en eau des feuilles
  - Extraction et dosage des chlorophylles
  - Mesure de la surface foliaire projetée à l'aide du logiciel ImageJ
  - Etude des cellules en microscopie photonique



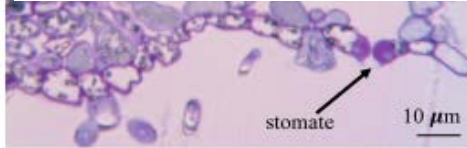
# I. Etudes des émissions

Quel(s) paramètre(s) suivre pendant le stress hydrique ?  
Durée du stress ?

Stress hydrique de 14 jours pour des cistes et des romarins

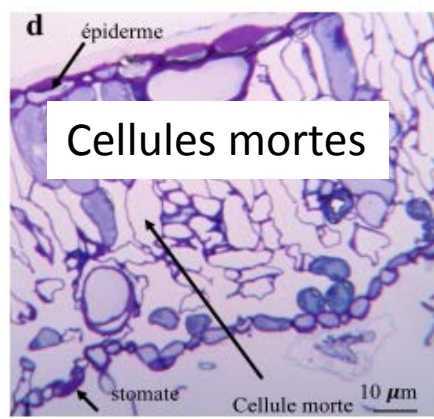
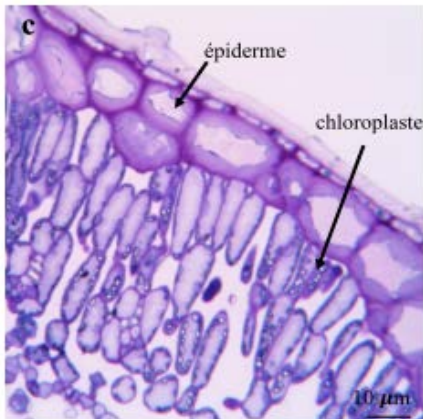


Diminution du volume des vacuoles  
et synthèse accrue de métabolites secondaires



CT (ciste témoin)

CSH (ciste stressé)

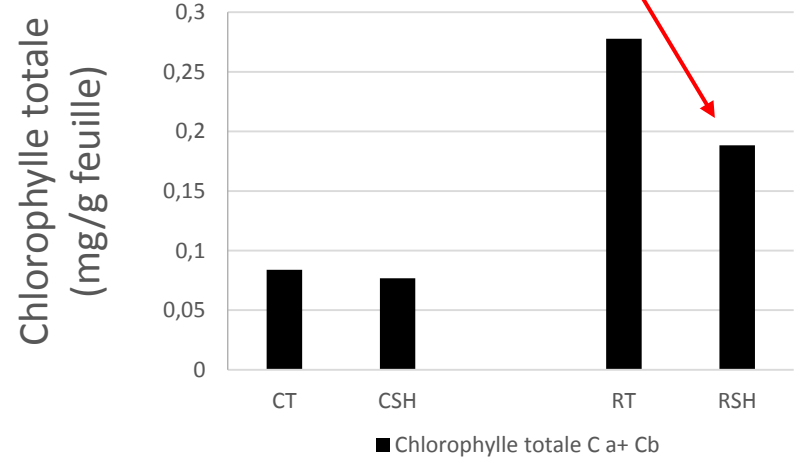


Cellules mortes

RT (romarin témoin)

RSH (romarin stressé)

On note une Réduction de la quantité de chlorophylles chez le romarin en lien avec la mort de cellule



⇒ Ajuster le temps de carence en eau en fonction :

- de l'espèce (surface foliaire transpirante et caractéristiques des feuilles (cireuses, duveteuses))
- de taille du pot et de la nature du substrat.

⇒ Les paramètres suivis sont complémentaires



Résultats à l'échelle de la  
feuille (180°C Py-GC-MS)  
pour le ciste

# I. Etudes des émissions

Stress hydrique + thermique de cistes et de romarins

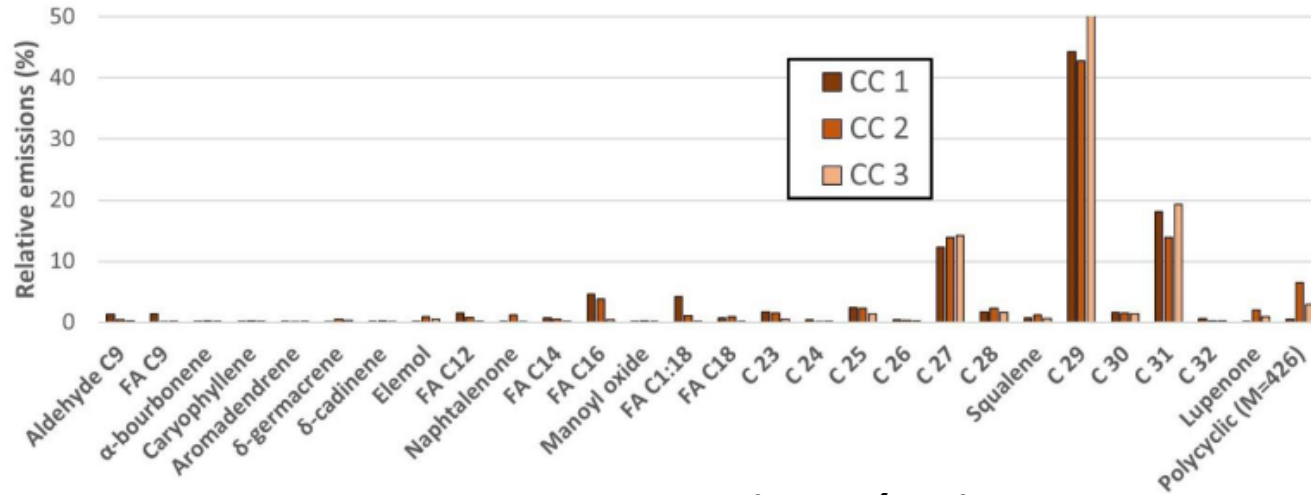


Figure 7 - Reproducibility of control cistus emissions.

**Cistes témoins**

- Emissions de  
monoterpénoïdes  
+ importantes  
avec un stress hydrique

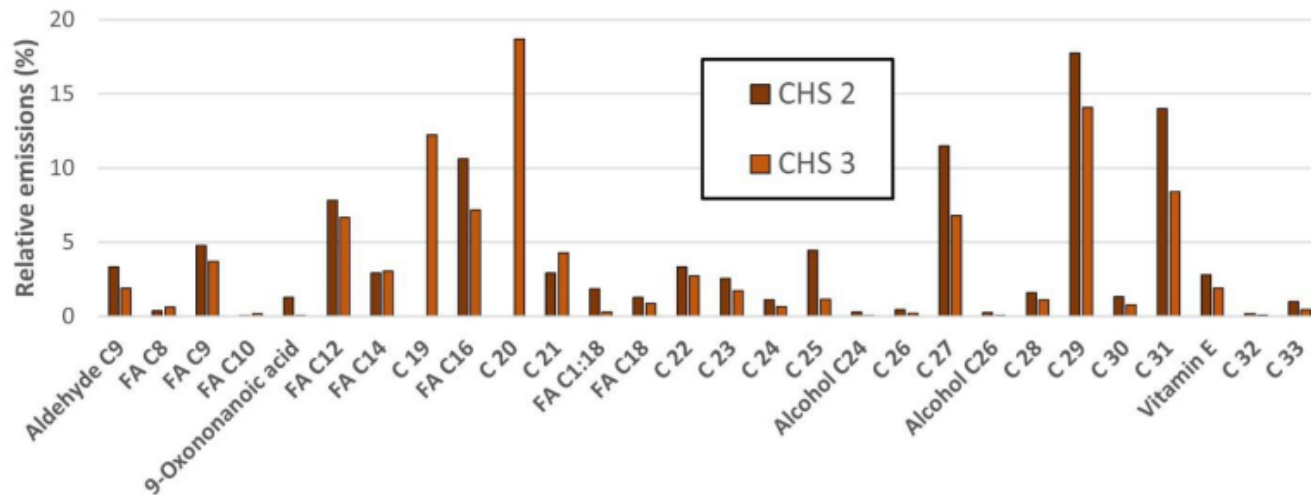


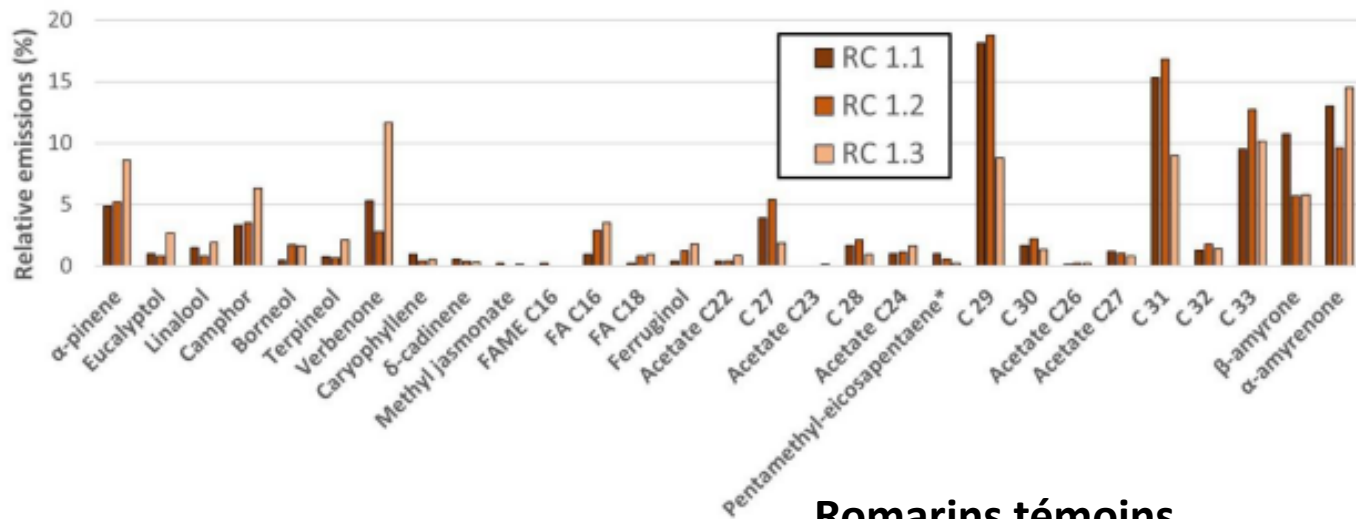
Figure 8 - Reproducibility of hydrically stressed cistus emissions.

**Cistes stressés**

Résultats à l'échelle de la  
feuille (180°C Py-GC-MS)  
pour le romarin

# I. Etudes des émissions

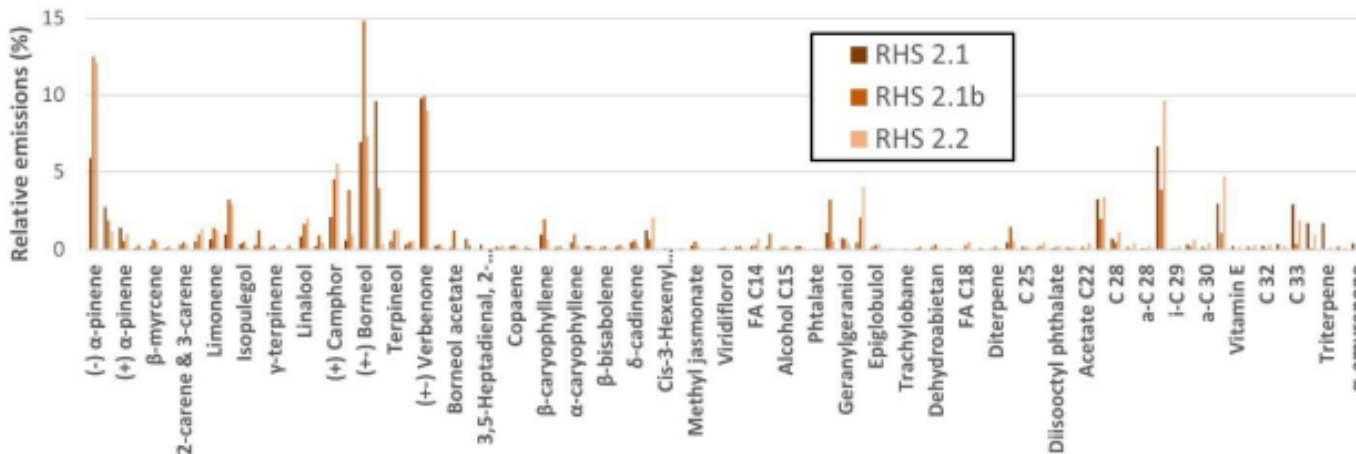
Stress hydrique + thermique de cistes et de romarins



- Emissions de  
monoterpénoïdes  
+ importantes  
avec un stress hydrique

**Romarins témoins**

Figure 9 - Reproducibility of control rosemary emissions.



**Romarins stressés**

Figure 10 - Reproducibility of hydrically stressed rosemary emissions.

# I. Etudes des émissions

Stress hydrique + thermique de cistes et de romarins

Stress thermique à l'échelle de plantes avec et sans stress hydrique



Nécessité de régler un certain nombre de paramètres

- Température de consigne du panneau radiant (montée en température)
- Durée de l'essai
- Nombre de plantes
- Manière de fixer des plantes
- Placement des plantes
- Placement des TC et FM (répétabilité des chauffes)
- Placement des analyseurs et durée d'échantillonnage
- Quels caractéristiques des plantes relever pour normaliser les concentrations mesurées en fonction des plantes ? (chaque plante est unique)

# I. Etudes des émissions

Stress hydrique + thermique de cistes et de romarins

Stress thermique à l'échelle de la plante avec et sans stress hydrique

**Chemisorbeur/adsorbant/SPEE**

Tube de titane  
enveloppé de PDMS (500  $\mu\text{m}$ )  
analysés par GC-MS  
pour identifier les gaz



Suivi  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  pour quantification  
Analyseur avec cellules électro-chimiques et IR

# I. Etudes des émissions

Stress hydrique + thermique de cistes et de romarins

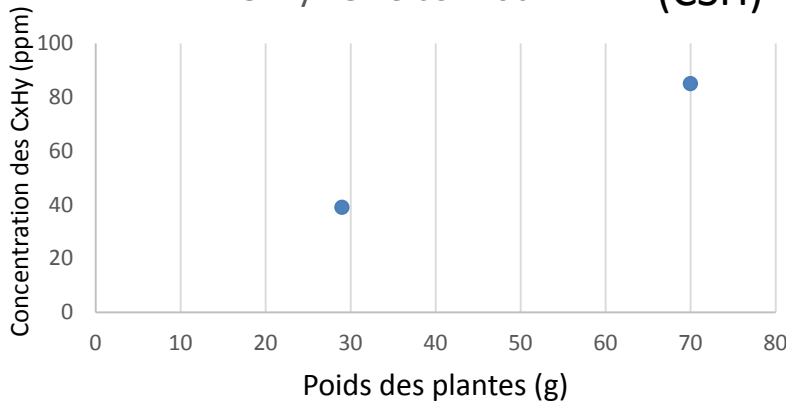
Normalisation des concentrations en  $C_xH_y$

Normalisation des concentrations en  $CH_4$

Paramètres : température de consigne: 500°C  
pendant 30 min ( $\approx 200^\circ C$  au niveau de la plante)

Prélèvement analyseur : en haut du caisson

CxHy VS Poids initial (CSH)



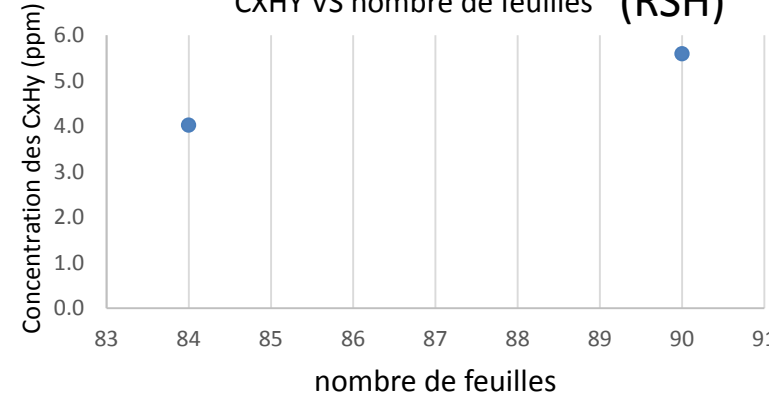
Poids des plantes (g)

Pas assez d'essais pour conclure

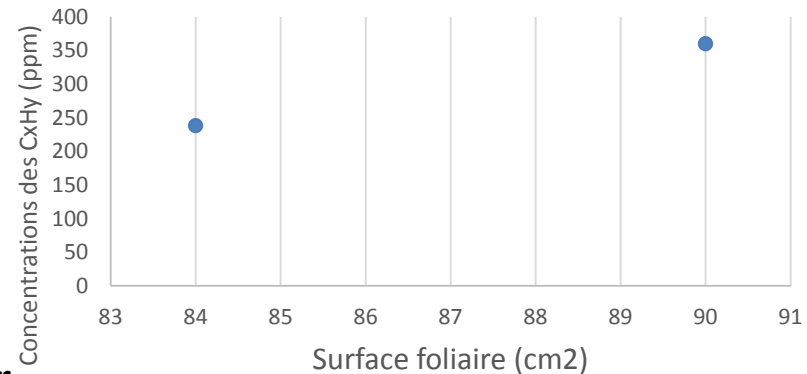
→ Pb du nombre de paramètres à fixer

→ Pb du nombre de problèmes techniques : surchauffe du panneau de commande du panneau radiant, obstruction de la ligne chauffée de l'analyseur pour le romarin (vapeur d'eau), problème de refroidissement du peson pour avoir un suivi du poids, TC à changer, etc.

CXHY VS nombre de feuilles (RSH)



CxHy VS Surface foliaire (RSH)



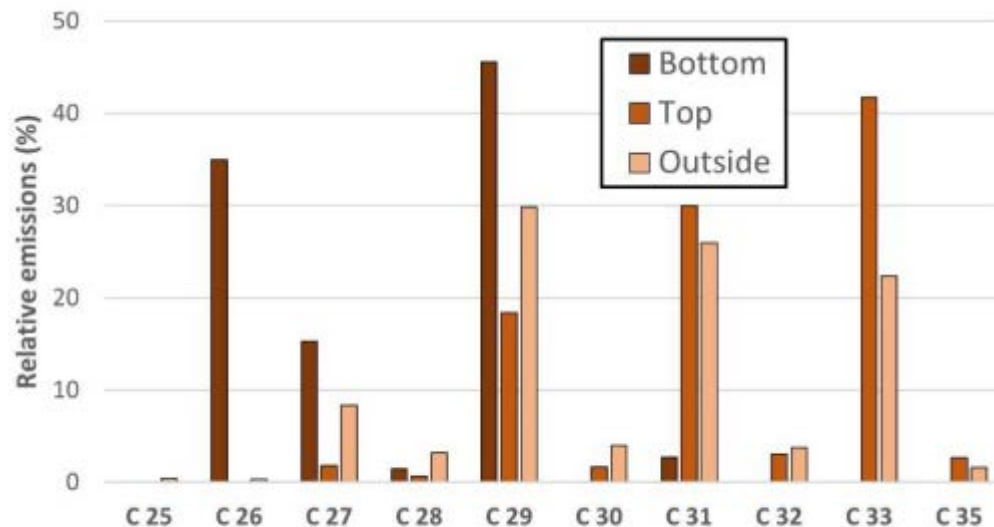


# I. Etudes des émissions

Stress hydrique + thermique de cistes et de romarins

Stress thermique à l'échelle de la plante avec et sans stress hydrique

Position du chemisorbeur (romarins stressés)



Le chemisorbeur à l'extérieur avec un échantillonnage actif semble le plus représentatif :

→ alcanes longs majoritairement impairs (C19 à C35 avec max en C29-C31), = origine végétale

Kolattukudy, P.E., 1976. Chemistry and biochemistry of natural waxes. Elsevier, Amsterdam.

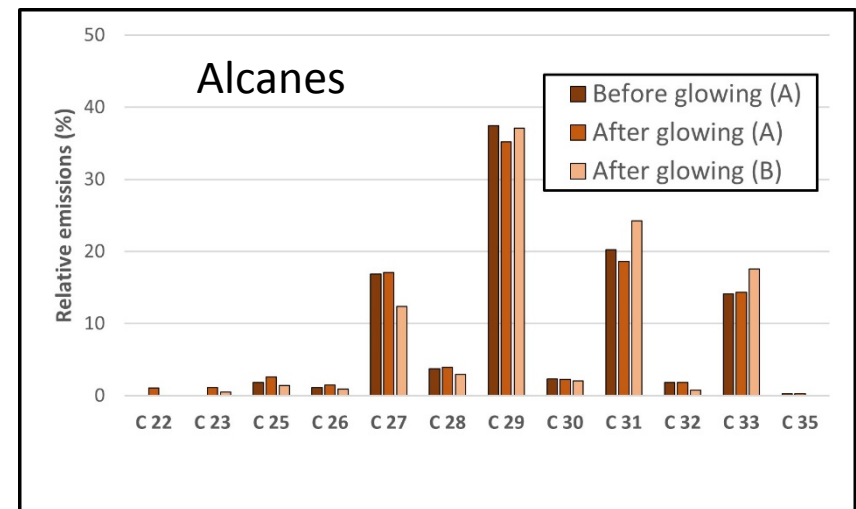
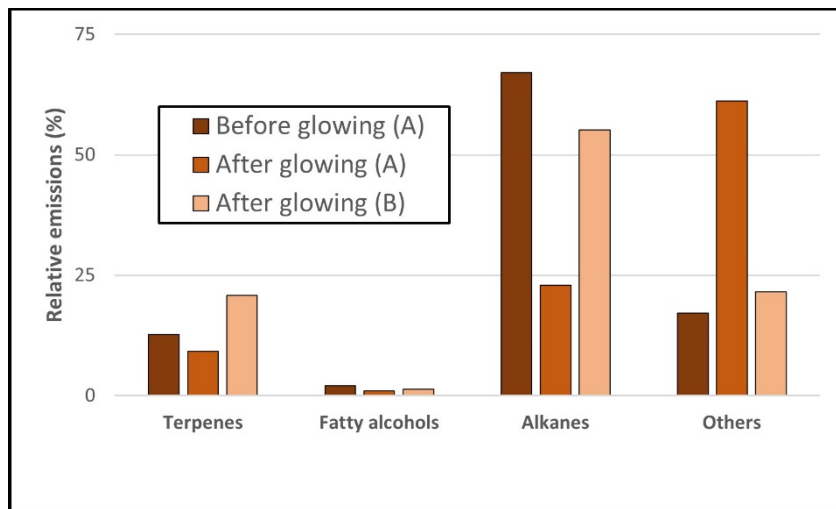
Figure 15 - Alkanes distribution for different positions of the chemisorber.

# I. Etudes des émissions

Stress hydrique + thermique de cistes et de romarins

Stress thermique à l'échelle de la plante avec et sans stress hydrique

Moment de l'échantillonnage (romarins témoins)

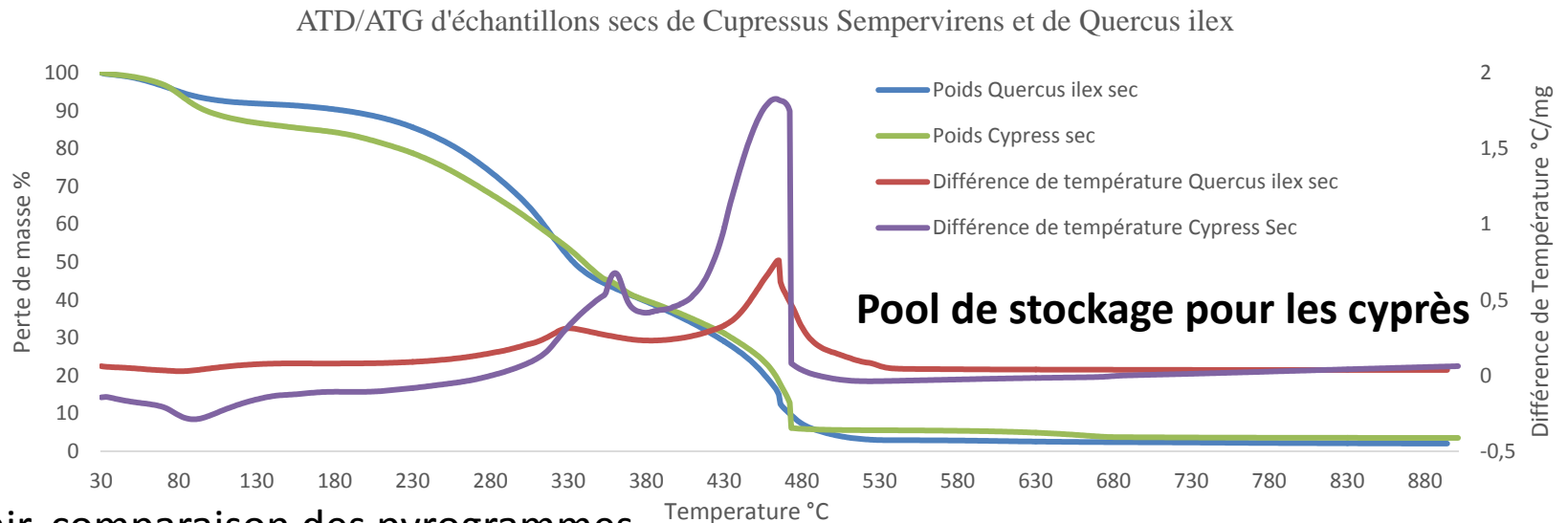
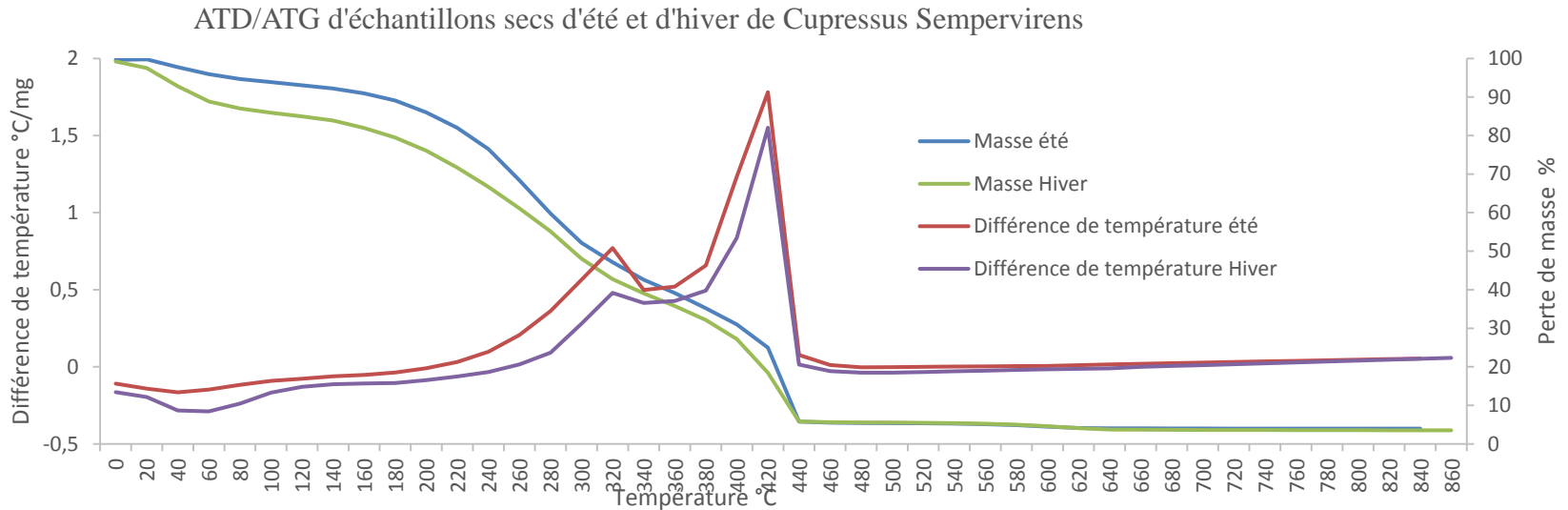


→ Distribution similaire

- Détection de longs esters pour le romarin à échelle de la plante mais pas lors de la pyrolyse des feuilles (pas d'hypothèse pour le moment)
- Détection d'acides gras pour les plantes soumises à un stress hydrique

# I. Etudes des émissions

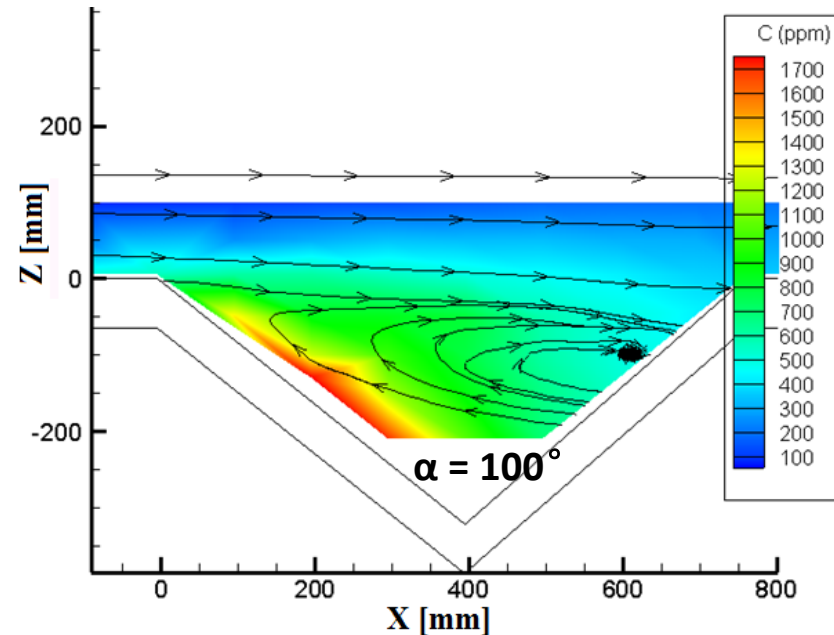
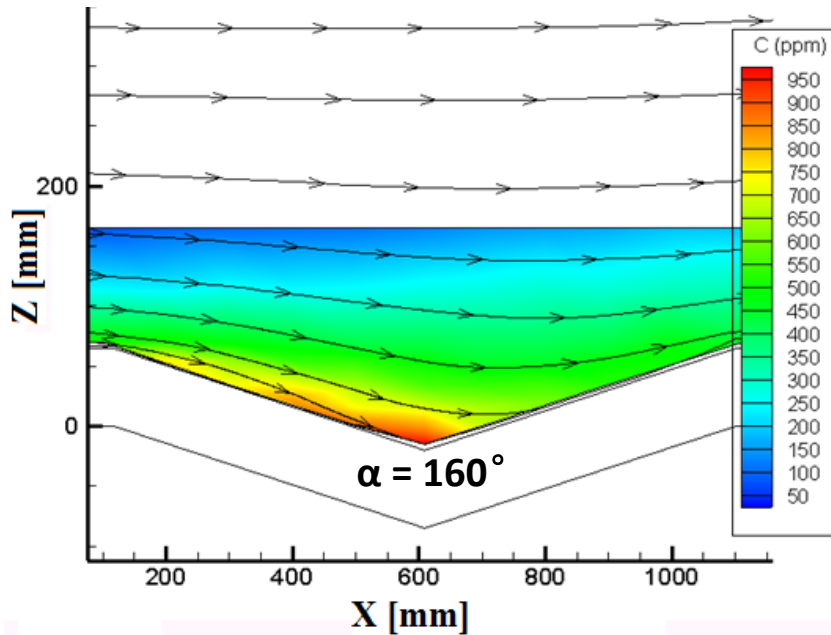
## Comparaison pyrolyse cyprès hiver et été et chêne-liège été



À venir, comparaison des pyrogrammes

# II. Etude de dispersion

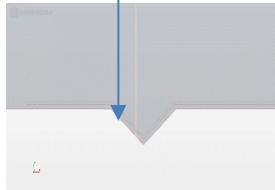
Dispersion des COV pendant un feu approchant un thalweg, étude expérimentale avec de l'éthane



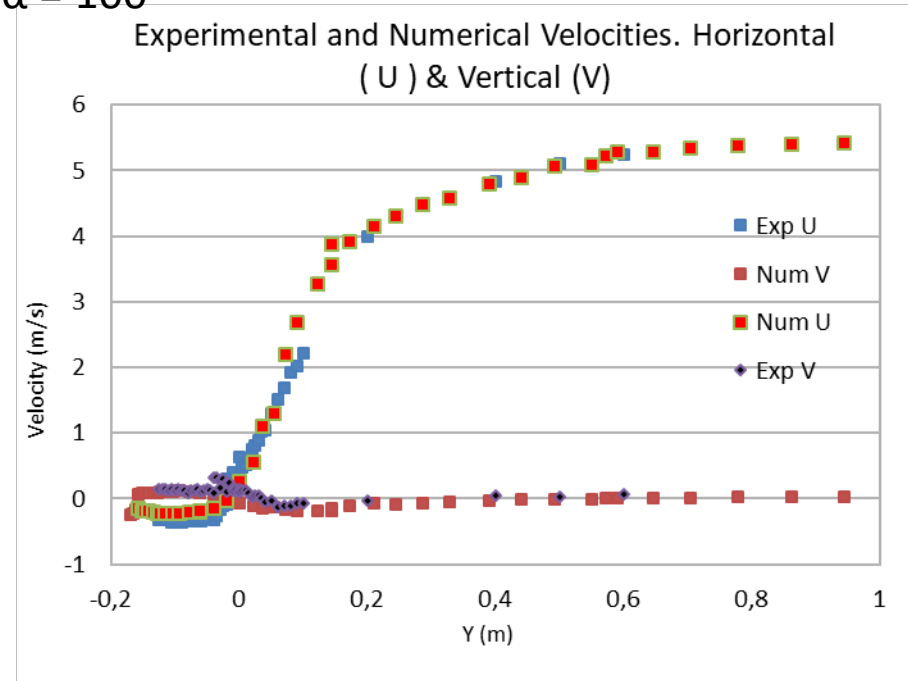
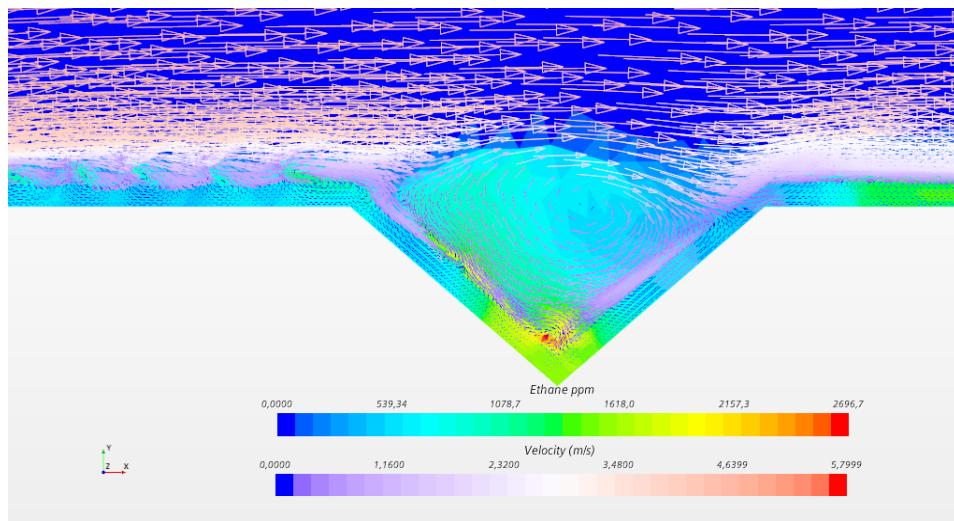
Coudour et al (2016) Atmospheric Environment

# II. Etude de dispersion

Validation d'un modèle numérique sur les résultats expérimentaux avec StarCCM+ :



Profils de vitesse montrant la circulation de l'air dans une vallée à angle  $\alpha = 100^\circ$





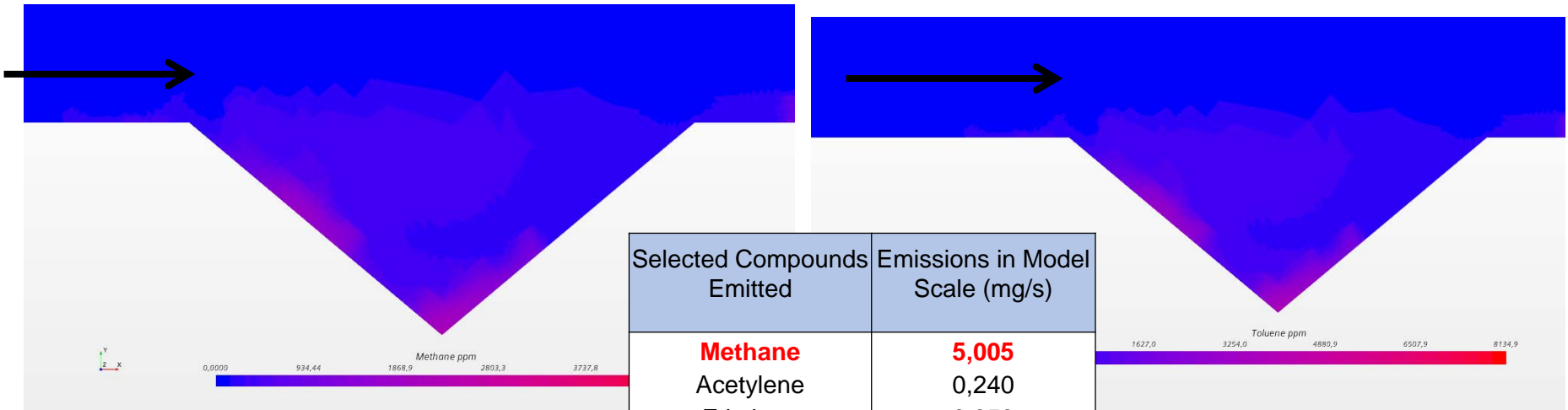
# II. Etude de dispersion

## Dispersion des COV pendant un feu approchant un thalweg (numérique)

Concentrations en gaz dans la vallée à angle  $\alpha = 100^\circ$  après 101 min  
 au moment où le front de feu s'approche du bord du côté sous le vent.

→ Modèle de Rothermel pour la propagation du feu.

→ Akagi et al. (2013) Atmos. Chem. Phys. pour caractériser les émissions du front de flamme



Cmax méthane = 514 ppm  
 du côté sous le vent de la vallée.

Cmax toluène = 931 ppm  
 du côté sous le vent de la vallée.

Selected Compounds Emitted	Emissions in Model Scale (mg/s)
<b>Methane</b>	<b>5,005</b>
Acetylene	0,240
Ethylene	0,856
Propylene	0,385
Methanol	0,2261
1,3-Butadiene	0,09625
Ethane	0,48414
Propane	0,16459
Benzene	0,25795
<b>Toluene</b>	<b>0,49569</b>
Terpenes	4,928

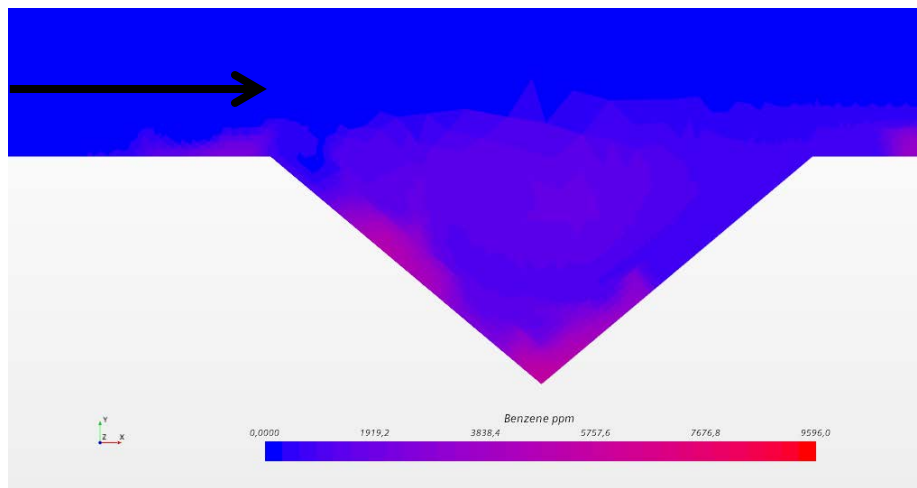
# II. Etude de dispersion

## Dispersion des COV pendant un feu approchant un thalweg (numérique)

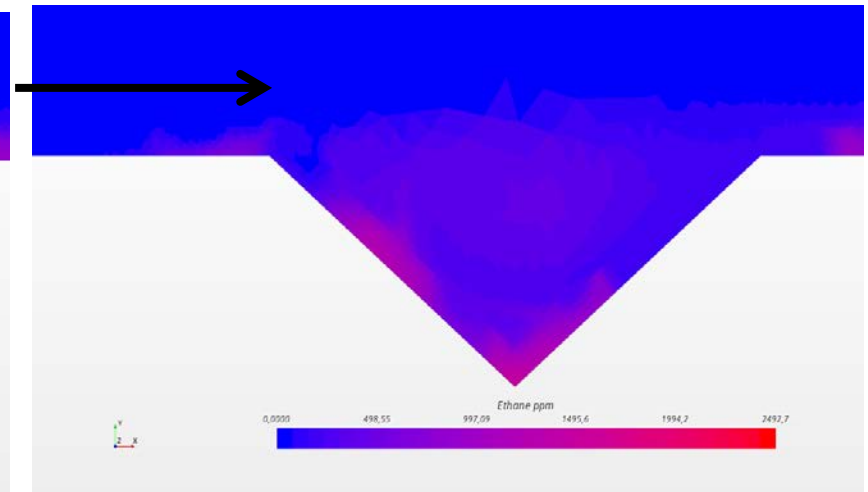
Concentrations en gaz dans la vallée à angle  $\alpha = 100^\circ$  après 101 min  
au moment où le front de feu s'approche du bord du côté sous le vent.

→ Modèle de Rothermel pour la propagation du feu.

→ Akagi et al. (2013) Atmos. Chem. Phys. pour caractériser les émissions du front de flamme



Cmax benzène = 1098 ppm = 0,1% or LII = 1,3%  
du côté sous le vent de la vallée



Cmax éthane = 831 ppm  
du côté sous le vent de la vallée.

# II. Etude de dispersion

Une fois émis, s'ils sont soumis à la chaleur, les terpénoïdes :

- s'isomérisent entre 300 et 600°C
- puis se dégradent en molécules plus petites dont des C5
- pour se recombinaer et former des aromatiques majoritairement présents au-delà de 700°C (fumées)

➤ Si panache vertical

→ problèmes d'aérosols et de gaz à effets de serre dans l'atmosphère

➤ Si attachement de flamme ou recirculation des fumées

→ Mélange d'aromatiques (BTEX+phénols) et de terpénoïdes qui viennent alimenter le front de flamme

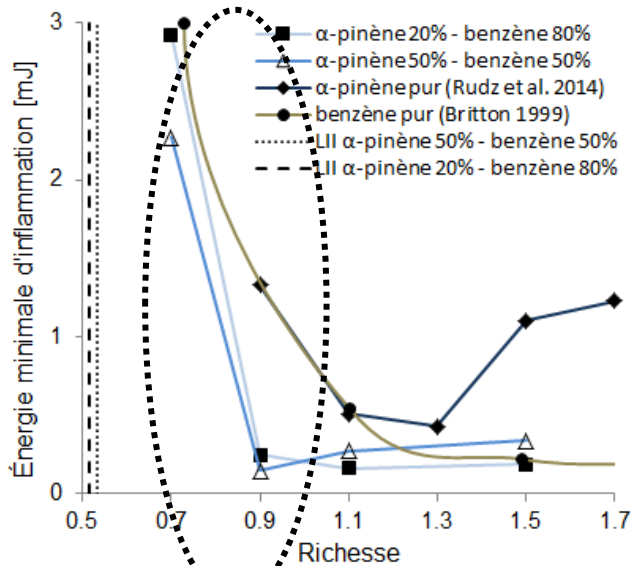
+ accumulation des gaz lourds dans les zones de recirculation et les zones abritées des vents en amont du front de flamme

**Or les fumées augmentent potentiellement l'inflammabilité des gaz de pyrolyse**

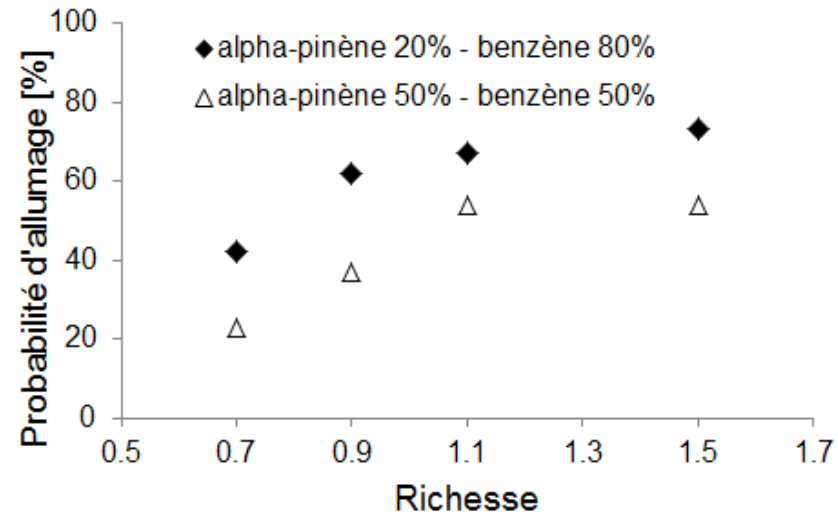
# III. Etude d'inflammabilité

- Benzène + alpha-pinène plus inflammable que alpha-pinène seul à la même richesse → Attention à la recirculation de fumées

Energie minimale d'inflammation

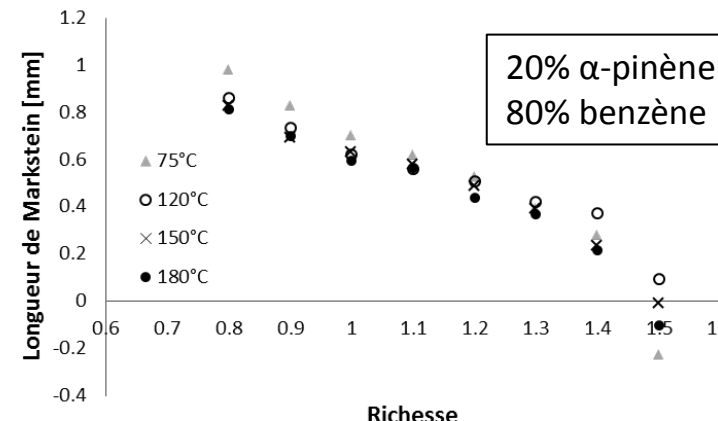
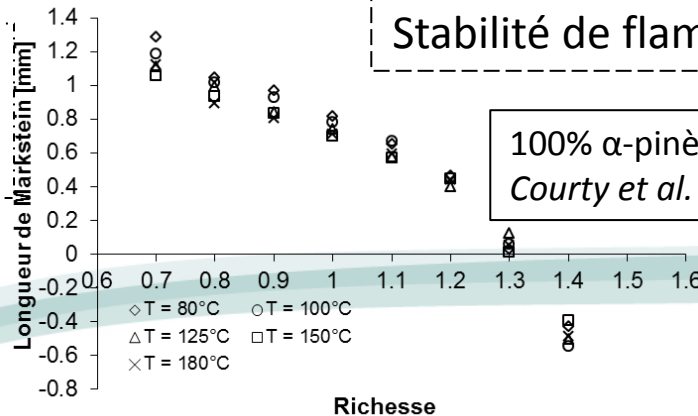


Probabilité d'allumage



Collaborations  
entre  
P' et PRISME

Stabilité de flamme



Coudour et al. (2014)  
J. of Hazardous Materials  
Coudour et al. (2016)  
CST



# III. Etude d'inflammabilité

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

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

Les sesquiterpènes C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> dans tout ça ?



Concentrations faibles dans les plantes et les émissions

Mais masse volumique importante d ≈ 7 contre 4,7 pour les monoterpènes

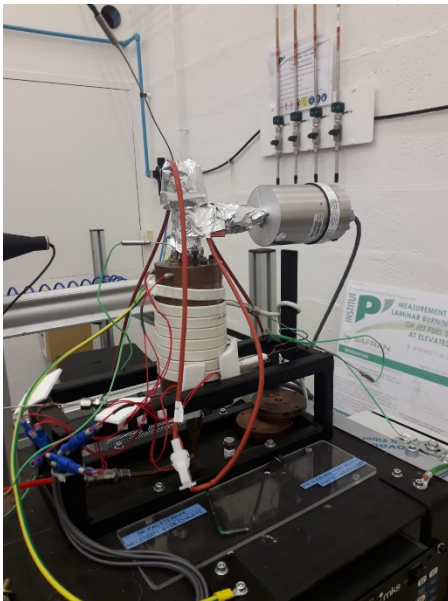
+ LII faible 0,5%vol à 20°C

0,2 à 0,4%vol à 191°C (selon la norme NF EN 1839 mars 2017)



# III. Etude d'inflammabilité

- Pression de vapeur du  $\beta$ -caryophyllène



Appareil TVS

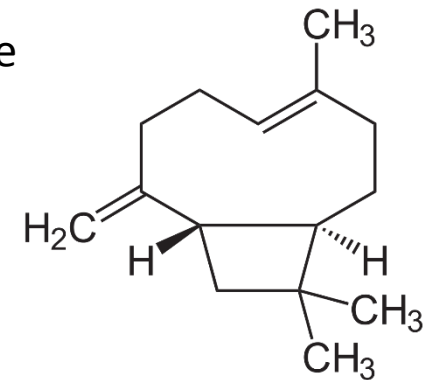
Manomètre capacitif haute température  
631C FS 110mbar

Pureté (%)	>99		
Fournisseur	Sigma-aldrich		
T(°C)	Pvap sat (mbar) (exp)	Pvap sat (mbar) (lit)	
		Ref a*	Ref b*
150	42	41,4	43,1
160	61	60,5	70,8
170	81	86,7	100,3
200	>110	227,3	243,13

Comparaison de la pression de vapeur saturée expérimentale pour  $\beta$ -Caryophyllène

a\*: Orf et al. (2021) Journal of Chemical & Engineering Data.

b\*: Yao et al. (2019) Journal of Chemical Thermodynamics



$\beta$ -caryophyllène

Merci pour votre attention  
Thank you for your attention  
Gracias para su atención  
Gràcies per la seva atenció

