

Effet de l'influence de la concentration en oxygène sur la décomposition thermique et la combustion du PMMA en cône calorimètre à atmosphère contrôlée.

Rita NOHRA^{1,2}, Damien MARQUIS², Benjamin BATIOT¹, Thomas ROGAUME¹

¹ Institut Pprime (UPR 3346), CNRS, Université de Poitiers, ISAE-ENSMA, téléport 2, 86861 Futuroscope Chasseneuil cedex, France

² Laboratoire national de métrologie et d'essais, 29, avenue Roger Hennequin - 78197 Trappes Cedex

Résumé – La présente étude évalue l'influence de la sous-oxygénation sur le comportement thermique du poly-méthacrylate de méthyle acrylique (PMMA) en cône calorimètre à atmosphère contrôlée (CACC). Les essais ont été menés pour différentes concentrations d'oxygène, comprises entre 10% vol et 21% vol et pour un éclairage énergétique de 35 kW/m². L'analyse se concentre sur le comportement de la phase solide et de la phase gazeuse, considérant l'étude de la vitesse de perte de masse (MLR), du taux de dégagement de chaleur (HRR) et des températures. Les résultats montrent l'effet significatif de la concentration d'oxygène sur la combustion du matériau polymère.

Nomenclature

—	Moyenne temporelle	\dot{Q}	Taux de dégagement de chaleur, kW
<.>	Moyenne spatiale	T	Température, K
''	Par unité de surface, /m ²	X _{O₂}	Concentration d'oxygène (%vol)
\dot{m}	Vitesse de perte de masse, g/s	Z	Hauteur, mm
P	Position de la surface de l'échantillon, mm	<i>Indices</i>	
		O ₂	Concentration d'oxygène
		21	Air

1. Introduction

Le comportement au feu des matériaux solides dépend fortement de la quantité d'oxygène présente dans l'air ambiant [1]. En effet, lorsque la quantité d'oxygène n'est pas suffisante, le feu passe à un état sous-ventilé et des comportements complexes en phase gazeuse peuvent être observés. Ils affectent directement les transferts de chaleur et de masse en surface du matériau et par conséquent sa décomposition thermique et sa combustion [2][3].

Il apparaît alors que les modèles numériques actuellement utilisés en ingénierie de sécurité incendie ne permettent pas de bien tenir compte de telles situations, lesquelles ont pourtant tendance à se développer du fait par exemple de l'évolution des enveloppes bâtementaires et de leurs isolations. Pour pouvoir modéliser la réaction au feu d'un matériau en atmosphère sous-oxygénée, il faut pouvoir appréhender les réactions thermochimiques qui le régissent, les échanges thermiques aux interfaces solide-gaz, etc.

Le matériau utilisé dans cette étude est le poly-méthacrylate de méthyle acrylique (PMMA) de fait de son processus de décomposition relativement simple [4]. Plusieurs études sur le PMMA ont été menées pour comprendre le comportement de ce matériau durant sa combustion. Toutefois, peu d'études permettent de comprendre le comportement au feu des matériaux polymères (et donc du PMMA) en atmosphère viciée. Citons par exemple les travaux de Tewarson et al [3] (16.6% à 46.5% d'O₂), Santo et al [5] (18% à 20.9% d'O₂), Kacem et al [6] (21% d'O₂) ou encore de Beaulieu et al [7] (21% d'O₂). De plus, la majorité des études se sont limités à des concentrations d'oxygène comprises entre 16 et 21% bien que

le matériau puisse réagir à des concentrations plus faibles lorsqu'il est exposé à un flux radiant externe [8].

Dans ce contexte la présente étude a pour enjeu de caractériser la décomposition thermique et la combustion du PMMA pour des concentrations en dioxygène variant de 21 à 10% vol. Pour cela, une étude expérimentale est conduite en cône calorimètre à atmosphère contrôlée [9]. Outre la vitesse de perte de masse (Mass Loss Rate ou MLR en anglais) et le taux de dégagement de chaleur (Heat Release Rate ou HRR en anglais), une instrumentation spécifique a été mise en œuvre afin de caractériser les champs de température au sein des phases gazeuse et solide. Ce travail permet alors d'appréhender les effets de la sous-oxygénation sur les transferts de chaleur.

2. Approche expérimentale

2.1. Matériau étudié

Le matériau utilisé dans cette étude est le poly-méthacrylate de méthyle acrylique (PMMA) coulé transparent. Ce polymère n'est ni chargé, ni ignifugé. Sa masse volumique apparente est de 1183 kg/m^3 . La composition élémentaire de ce PMMA est inconnue, toutefois, des valeurs sont disponibles pour des produits similaires [10]. Le comportement du PMMA de la présente étude a déjà été étudié à plus grande échelle notamment par Alibert [11] et Kacem [12]. Lors des essais en cône calorimètre à atmosphère contrôlée (CCAC), les échantillons sont de dimensions $100 \times 100 \times 30 \text{ mm}^3$.

Les éprouvettes ont été conditionnées à $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ et avec une humidité relative de $(50 \pm 5)\%$ pendant plus de 88 heures, en respect de la norme ISO 291 [13].

2.2. Dispositif expérimental

Ces expériences ont été réalisées à l'aide du cône calorimètre à atmosphère contrôlée (CCAC) illustré sur la Figure 1, qui est une variante du cône calorimètre (CC) décrit dans la norme ISO 5660-1 [14]. Ce dispositif expérimental permet d'étudier la réaction au feu d'un matériau horizontal en faisant varier l'éclairement énergétique et les conditions environnantes. Le CCAC est constitué d'un cône radiant positionné au sommet d'une enceinte métallique permettant d'en contrôler l'atmosphère. La connexion entre le cône radiant et l'enceinte métallique est refroidie à l'eau afin de limiter l'échauffement des parois. Une cheminée de 0,6m de hauteur est placée en partie supérieure et directement sous la hotte sans y être reliée. Cette cheminée est utilisée pour limiter les phénomènes de post oxydation en sortie de cône [15]. Pour éviter le retour de l'air ambiant à contrecourant à l'intérieur de la cheminée, une restriction de 20% de diamètre est appliquée à la sortie de la cheminée. Le cône tronqué rayonnant similaire à un corps gris permet d'exposer le matériau étudié à un éclairement énergétique souhaité compris entre 10 et 75 kW/m^2 . Le dispositif est équipé d'une fenêtre d'observation. Le CCAC est équipé d'une balance de précision permettant de mesurer la perte de masse de l'échantillon durant l'essai.

L'échantillon de dimensions $100 \times 100 \times 30 \text{ mm}^3$ est recouvert d'une feuille d'aluminium sur 3 de ses faces latérales et sur la face inférieure. Un côté est laissé ouvert pour observer l'évolution temporelle de la surface au cours des essais. La feuille d'aluminium est utilisée pour limiter les diffusions gazeuses sur les côtés de l'échantillon et contrôle la taille de la surface exposée. L'échantillon est ensuite recouvert d'un cadre métallique. De fait, la surface exposée au flux de chaleur radiant provenant du cône est de $88,36 \text{ mm}^2$. Une plaque de silicate isolante est placée en face arrière de l'échantillon pour ajuster sa hauteur. La hauteur entre la

surface exposée de l'échantillon et le cône radiant est de 25mm. Une bougie d'allumage, située à 15mm au-dessus de la surface exposée de l'échantillon permet d'enflammer les gaz de décomposition lorsque la concentration des gaz atteint la valeur limite d'inflammation. Au sein du conduit d'évacuation des fumées, un anneau de prélèvement permet l'échantillonnage des gaz, lesquels sont alors conduits à des analyseurs de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'oxygène. La mesure de ces gaz permet de calculer le taux de dégagement de chaleur par la méthode de la déplétion en dioxygène.

Dans le cas présent, la cheminée n'étant pas directement reliée à la hotte, l'air ambiant peut pénétrer dans le conduit d'évacuation, biaisant la mesure en oxygène et donc les calculs du taux de dégagement de chaleur. Pour compenser cette erreur, le taux de dégagement de chaleur est corrigé en utilisant la méthode de Werrel [16].

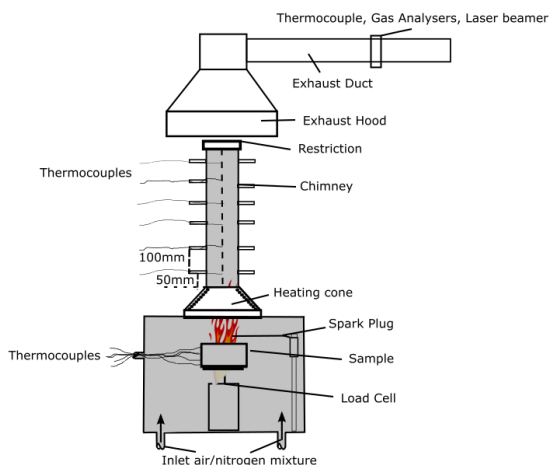


Figure 1 Le cône calorimètre à atmosphère contrôlée

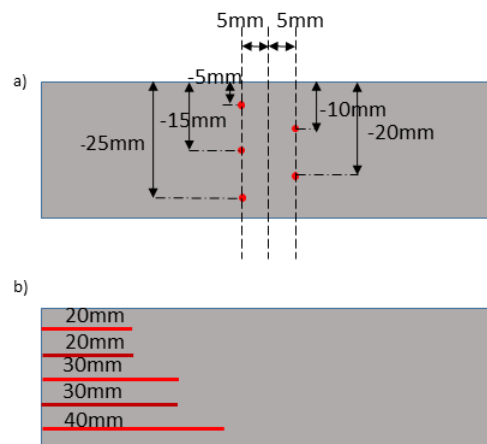


Figure 2 Disposition des thermocouples dans l'échantillon a) Vue de face et b) Vue de profil

Au cours des essais, les températures en phase gazeuse sont mesurées. La cheminée a ainsi été modifiée pour permettre l'insertion de 6 thermocouples chemisés de type K et de diamètre 0,5mm comme illustré en Figure 1. Le premier thermocouple est positionné à une hauteur de 50mm de la base de la cheminée c.à.d. à une hauteur de 155mm de la surface initiale de l'échantillon. Les autres thermocouples sont ensuite espacés de 100mm. Ils sont positionnés de sorte que la jonction chaude soit sur l'axe central de la cheminée.

En phase solide, 5 thermocouples sont introduits dans l'échantillon (Figure 2). Les thermocouples sont disposés sur 2 axes et en quiconque pour ne pas biaiser les mesures. Les thermocouples à l'intérieur de l'échantillon de PMMA sont également de type K et de 0,5mm de diamètre.

2.3. Protocole expérimental et conditions d'essai

Pendant le test, le débit d'extraction de la hotte est réglé à (24 ± 2) l/s. Les essais sont réalisés sous un débit de gaz vecteur constant de 160 l/min. Le temps initial correspond à l'instant t_0 où l'échantillon est exposé au cône radiant. La période d'échantillonnage est fixée à 1s. L'acquisition est réalisée durant l'intégralité de la combustion et est stoppé plusieurs minutes après l'extinction de la combustion. Les essais sont effectués à des concentrations d'oxygène constantes : 10%, 11%, 12%, 15% et 21% vol et un éclaircissement énergétique de 35 kW/m².

3. Résultats

3.1. Comportement sous air (21% d'O₂)

Cette section présente les résultats obtenus lors des essais sous air pour un éclaircissement énergétique de 35 kW/m². Les figures 3 et 4 présentent respectivement l'évolution de la vitesse de perte de masse \dot{m} , du taux de dégagement de chaleur par unité de surface \dot{Q}'' et des températures en phase gazeuse au cours des essais.

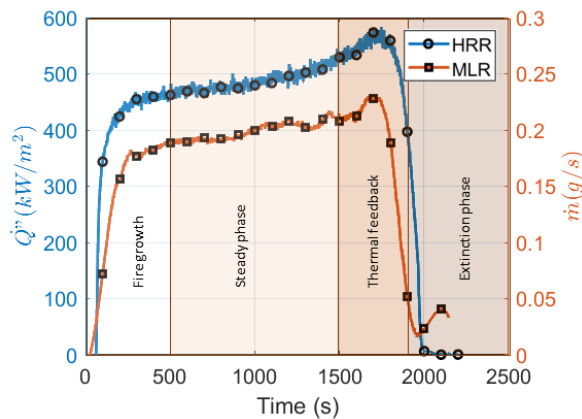


Figure 3 Evolution temporelle de HRR et MLR sous 21% d'O₂

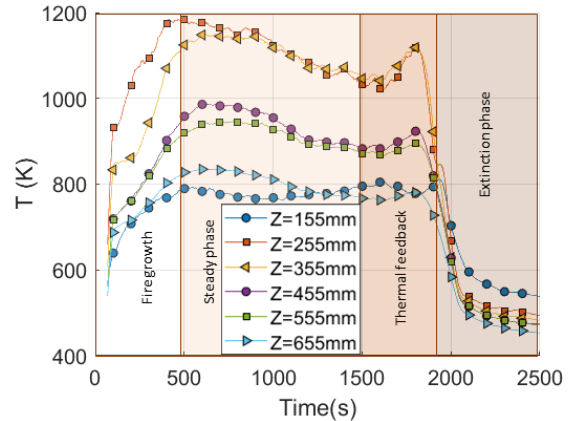


Figure 4 Evolution temporelle des températures en phase gazeuse sous 21% d'O₂

La décomposition thermique du PMMA est classiquement décrite par quatre étapes majeures illustrées sur la Figure 3. Quelques instants après son exposition au flux de chaleur, l'échantillon s'enflamme. Très rapidement, la flamme se développe sur l'intégralité de la surface (entre 0 et 500s). On peut observer que le HRR et la MLR augmentent brutalement jusqu'à atteindre un point d'inflexion. Cette phase est suivie d'une période stationnaire (entre 500 et 1500s) où la vitesse de décomposition thermique reste quasi stable tout comme la structure de la flamme. Cette phase délimite l'intervalle de temps dans lequel toutes les moyennes temporelles de cette étude sont calculées. Cette étape est suivie, en fin d'essai, d'une rétroaction thermique (thermal feedback) qui se traduit par un pic de MLR et de HRR (entre 1500 et 1900s). Elle est induite par la plaque en silicate isolante positionnée sur la partie inférieure qui chauffe par retour thermique l'échantillon du fait de sa faible épaisseur résiduelle. Ce comportement thermique est décrit dans différentes études et est discuté plus en détail dans la référence [15].

Suivant le même principe que le HRR et la MLR, les températures en phase gazeuse (Figure 4) augmentent très rapidement pendant la phase de croissance jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de 500s. A partir de cet instant les températures tendent progressivement à diminuer pendant la phase stationnaire entre 500 et 1500s. Les températures des gaz augmentent à nouveau lors de l'étape de rétroaction thermique (comprise entre 1500 et 1900s) puis diminuent finalement avec l'extinction. Ces résultats démontrent que les températures des gaz suivent globalement un comportement similaire à celui du HRR.

La température la plus élevée est atteinte à 255 mm au-dessus de la surface du spécimen et diminue plus haut dans la cheminée. L'analyse des températures ne permet pas de déterminer avec justesse la hauteur de la flamme à l'intérieur de la cheminée. Cependant, étant donné que les deux températures de gaz les plus élevées se situent à une hauteur comprise entre 255 mm et 355 mm du spécimen, on peut supposer qu'il s'agit de la partie persistante de la flamme. La

flamme devient intermittente au-delà de cette hauteur. Il convient de souligner que la température du gaz la plus élevée est de (1121 ± 87) K. Cette valeur est très proche des valeurs rapportées par *Alibert et al* [17] (1087 ± 20) K, *Kacem* [6] (1100) K et *Beaulieu et al* [7] (1184 ± 100) K pour des flammes de PMMA transparent.

La Figure 5 représente la position P de la surface de l'échantillon de PMMA durant l'essai. Elle a été obtenue par post-traitement d'image sous Matlab 2019. La figure montre que la surface de régression est quasi-linéaire entre 0 et 1000s. A partir de 1000s, le traitement vidéo ne permet plus l'analyse de la position de la surface.

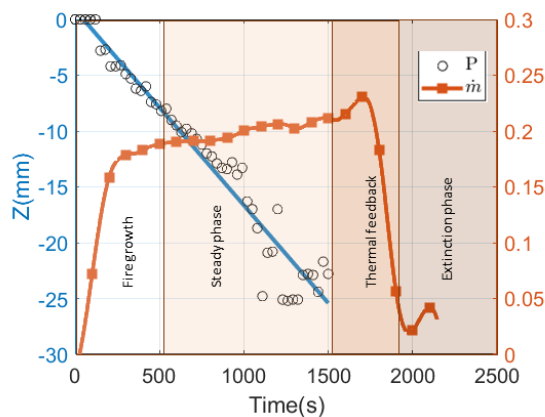


Figure 5 Evolution de la position de la surface de l'échantillon de PMMA

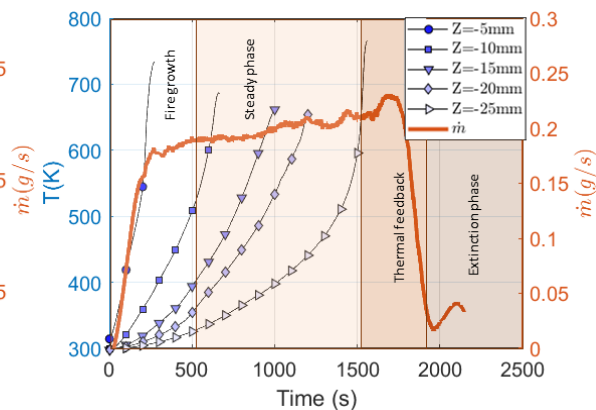


Figure 6 Evolution temporelle des températures en zone solide sous 21% d'O₂

La Figure 6 montre l'évolution temporelle des températures à l'intérieur de l'échantillon durant l'essai. Les températures ne sont plus représentées sur la figure lorsque le thermocouple sort du matériau. Les courbes de vitesse de perte de masse sont reportées pour situer les résultats en fonction de l'avancement de la décomposition thermique. Cette représentation permet d'observer l'échauffement du matériau durant l'essai. Compte tenu des caractéristiques optiques du PMMA (coefficient d'extinction) et des longueurs d'onde du rayonnement du cône radiant, *Boulet et al* [19] montre que l'échauffement du PMMA transparent en profondeur n'est pas uniquement conductif mais également radiatif. Les parts des 2 composantes, difficiles à évaluer expérimentalement, évoluent au cours du temps en profondeur. En fonction de la position du thermocouple l'échauffement est différent pour chaque épaisseur, la température augmente brusquement au cours du temps lorsque la surface du solide se rapproche du thermocouple.

A partir de ces mesures, le Tableau 1 synthétise les moyennes temporelles sous air du taux de dégagement de chaleur \bar{Q}''_{21} , de la perte de masse \bar{m}_{21} et la moyenne spatiale et temporelle de la température en phase gazeuse $\langle \bar{T}_{21} \rangle$. Ces valeurs sont utilisées dans le calcul des ratios de la partie 3.2.

\bar{Q}''_{21} (kW/m ²)	\bar{m}_{21} (g/s)	$\langle \bar{T}_{21} \rangle$ (K)
522	0,2092	932

Tableau 1 Valeurs moyennes du HRR, MLR et des températures lors de essais à 21%

3.2. Comportement sous atmosphère viciée

Dans cette section, le comportement du PMMA sous atmosphère appauvrie en oxygène est étudié. Les essais ont été réalisés avec un éclairage énergétique de 35kW/m² et sous les concentrations d'oxygène suivantes : 10%, 11%, 12%, 15% et 21%vol. Dans cette section les

résultats sont présentés sous forme de ratio d'une variable entre la valeur à une concentration d'oxygène donné et le résultat sous air. Cette approche permet de bien visualiser l'influence de l'oxygène sur la variable étudiée. Suivant cette approche, la Figure 7 représente les ratios de différentes variables en fonction de la concentration d'oxygène. L'analyse est réalisée à la fois sur le taux de dégagement de chaleur $\bar{Q}_{O_2}''/\bar{Q}_{21}''$ (Figure 7.a), la vitesse de perte de masse $\bar{m}_{O_2}/\bar{m}_{21}$ (Figure 7.b), la moyenne spatiale des températures en phase gazeuse $\langle \bar{T}_{O_2} \rangle / \langle \bar{T}_{21} \rangle$ (Figure 7.c) et la vitesse d'échauffement en phase solide β_{O_2}/β_{21} (Figure 7.d). La vitesse d'échauffement est obtenue en dérivant les températures par rapport au temps. Elle est moyennée sur la période de temps où le thermocouple se trouve dans le matériau. On rappelle que l'ensemble des autres valeurs est moyenné sur la plage de temps de la partie stationnaire.

La Figure 7.a, 7.b et 7.c montre que l'évolution des différents ratios évolue en fonction de la concentration en dioxygène. Deux comportements distincts peuvent être observés sur le régime de combustion du PMMA se traduisant par une rupture de pente aux alentours de 12%. Le premier régime peut être défini sur une plage entre 21 et 12vol% en oxygène et un second entre 12 et 10%. Ce comportement a été observé par *Marquis et al* [8] sur un PMMA noir. Jusqu'à une concentration d'oxygène de 12%, la combustion du matériau se produit avec une flamme de diffusion en surface de l'éprouvette. En dessous de 12%, l'oxygène se rapproche de la limite d'inflammation, une transition du régime de combustion est alors observée. Ainsi la combustion se déroule avec une flamme qui se produit au sein de la cheminée. En dessous de 10%, aucune inflammation n'est observée, le niveau d'oxygène est en dessous de la limite d'inflammabilité. *Marquis et al* [8] ont démontré que le comportement de la phase solide jusqu'à 0% reste similaire à celui observé à 10%.

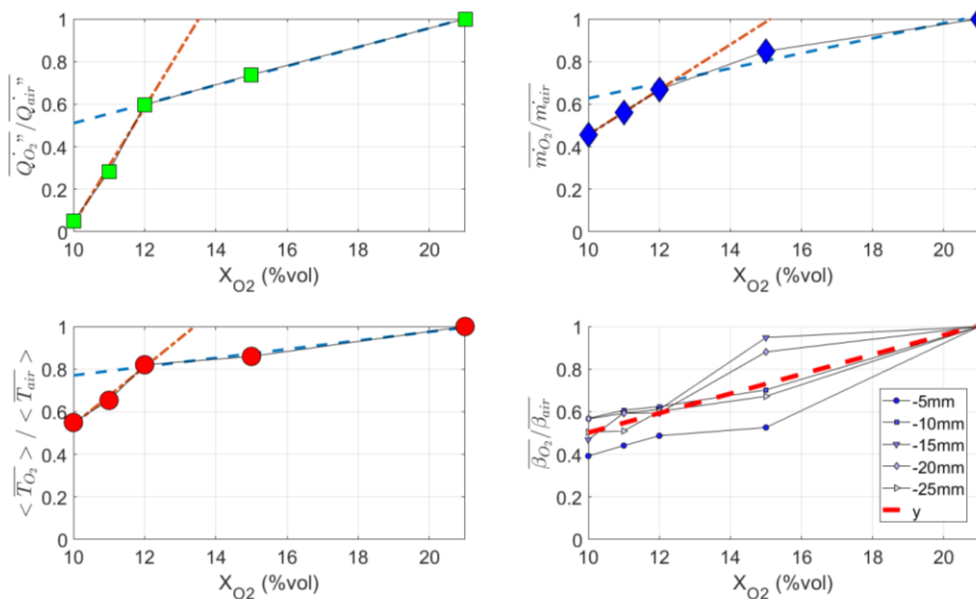


Figure 7 Influence de la concentration d'O₂ sur les ratios de a) HRR, b) MLR, c) températures en phase gazeuse et d) Vitesse d'échauffement

La Figure 7.a montre que le HRR libéré pendant la combustion est maximum à 21% et diminue avec les niveaux d'oxygène. Les réactions homogènes en phase gazeuse tendent à diminuer, ce qui impacte directement l'énergie dégagée par la flamme et la densité de flux reçue en surface de l'échantillon. Il en résulte une réduction de la vitesse de décomposition thermique du PMMA [19].

Tout comme le HRR, la Figure 7.b montre que la MLR est maximale pour une concentration d'O₂ de 21% puis, elle diminue avec les niveaux d'oxygène. A partir de 12%

l'apport de la flamme sur la décomposition du matériau diminue jusqu'à devenir totalement nulle à 10%. A cette concentration, la décomposition du matériau est liée uniquement à l'éclairement du cône radiant. Les réactions homogènes sont très limitées (HRR quasi nulle) et les températures mesurées en phase gazeuses sont fortement affectée par le rayonnement du conduit métallique.

La Figure 7.c montre l'évolution du ratio des températures moyennes en fonction du niveau d'oxygène. Comme le HRR et la MLR, elles sont maximales à 21% et diminuent avec les niveaux d'oxygène.

Enfin, la Figure 7.d montre l'évolution du ratio des vitesses d'échauffement en fonction du niveau d'oxygène à des différentes hauteurs dans le matériau. Elle est maximale à 21% et diminue avec l'oxygène. Un seul modèle linéaire peut être utilisé ici pour décrire le comportement sur toute la plage d'oxygène indépendamment de l'épaisseur. Contrairement aux autres variables, la rupture de pente liée à un changement de régime est difficile à détecter.

En supposant une linéarité sur les plages concernées, il est possible de déterminer des modèles simples sous la forme $y=ax+b$ avec y un ratio et x la concentration en oxygène pour décrire le comportement du MLR, du HRR, de la température des gaz ou de la température en phase solide en connaissant le comportement sous atmosphère normale. Les coefficients a et b alors obtenus sont présentés dans le Tableau 2.

		$\bar{Q}''_{O_2}/\bar{Q}''_{21}$	$\bar{m}_{O_2}/\bar{m}_{21}$	$\langle \bar{T}_{O_2} \rangle / \langle \bar{T}_{21} \rangle$	β_{O_2}/β_{21}
21%-12%	a	0,0446	0,0352	0,0275	0,0458
	b	0,0638	0,275	0,425	0,043
12%-10%	a	0,274	0,106	0,125	0,0458
	b	-2,702	-0,606	-0,729	0,043

Tableau 2 Coefficients a et b des droites représentant les deux régimes de combustions

4. Conclusion

Des essais ont été menés en CCAC pour déterminer l'influence de la concentration d'oxygène sur les températures en phases gazeuse et solide obtenues lors de la combustion d'un échantillon de PMMA. L'étude a montré que la plus faible température de gaz se trouve la plus proche de l'échantillon. A partir de 255mm où la température est la plus élevée, les températures des gaz diminuent avec la hauteur dans la cheminée. La température maximale observée est en accord avec les valeurs rapportées par la littérature. Il a été observé que la concentration d'oxygène a un effet important sur les paramètres de combustion du PMMA, notamment le régime de combustion, le HRR, la MLR et les températures en phases solide et gazeuse. La flamme migre dans le conduit en diminuant la concentration d'oxygène. Le HRR, la MLR ainsi que les températures diminuent avec la concentration d'oxygène. Un modèle a été proposé pour décrire le comportement des différentes variables en fonction de la concentration d'oxygène. Les essais futurs serviront à évaluer l'influence de l'éclairement énergétique.

Références

- [1] D. Marquis, F. Hermouet, E. Guillaume, Effects of reduced oxygen environment on the reaction to fire of a poly (urethane-isocyanurate) foam. *Fire Mater*, 41-3 (2017), 245-274.

- [2] A. Tewarson, F.H. Jiang, T. Morikawa, Ventilation controlled combustion of polymers, *Combust. Flame*, 95 (1993), 151-169.
- [3] A. Tewarson, J.L. Lee, R.F. Pion, The influence of oxygen concentration on fuel parameters for fire modeling, *Symp (Int) Comb*, 18 (1981), 563–570.
- [4] A. Bhargava, P. Van Hees, B. Andersson, Pyrolysis modeling of PVC and PMMA using a distributed reactivity model, *Polym. Degrad. Stab*, 129 (2016), 199-211.
- [5] G. Santo, F. Tamanini, Influence of oxygen depletion on the radiative properties of PMMA flames, *Symp (Int) Comb*, 18 (1981), 619–631.
- [6] A. Kacem, M. Mense, Y. Pizzo, G. Boyer, S. Suard, P. Boulet, G. Parent, B. Porterie, A fully coupled fluid/solid model for open air combustion of horizontally-oriented PMMA samples, *Combust. Flame*, 170 (2016), 135–147.
- [7] P.A. Beaulieu, N.A. Dembsey, Effect of oxygen on flame heat flux in horizontal and vertical orientations, *Fire Saf. J*, 43 (2008), 410–428.
- [8] D. Marquis, E. Guillaume, A. Camillo, *Effects of oxygen availability on the combustion behaviour of materials in a controlled atmosphere cone calorimeter*, Proc. Symp (Int) Fire Saf. Sci., 11 (2014), 138-151.
- [9] V. Babrauskas, W.H. Twilley, M. Janssens, S. Yusa, A cone calorimeter for controlled atmosphere studies, *Fire Mater*, 16 (1992), 37-43
- [10] J. Luche, Jocelyn, T. Rogaume, F. Richard et al. Characterization of thermal properties and analysis of combustion behaviour of PMMA in a cone calorimeter. *Fire Saf. J.*, 46-7 (2011), 451-461.
- [11] D. Alibert, *Effet de la sous-oxygénation sur les paramètres de combustion*, Thèse de doctorat, (Aix-Marseille, 2017).
- [12] A. Kacem, *Modélisation numérique de la pyrolyse en atmosphères normalement oxygénée et sous-oxygénée*, Thèse de doctorat, (Aix-Marseille, 2016).
- [13] ISO 291, Plastics–standard atmospheres for conditioning and testing, ISC: 83.080.01, (2005), <http://www.iso.org>
- [14] ISO 5660-1. Reaction-to-fire tests–heat release, smoke production and mass loss rate–part 1: heat release rate (cone calorimeter method), (2002), <http://www.iso.org>
- [15] D. Marquis, E. Guillaume, D. Lesenechal, Accuracy (trueness and precision) of cone calorimeter tests with and without a vitiated air enclosure. *Procedia Eng.*, 62 (2013), 103-119.
- [16] M. Werrel, J.H. Deubel, S. Krüger, *et al*, The calculation of the heat release rate by oxygen consumption in a controlled-atmosphere cone calorimeter, *Fire Mater*, 38-2 (2014), 204-226.
- [17] D. Alibert, M. Coutin, M. Mense, Effect of oxygen concentration on the combustion of horizontally-oriented slabs of PMMA, *Fire Saf. J.*, 91 (2017), 182-190.
- [18] P. Boulet, J. Gerardin, Z. Acem *et al*. Optical and radiative properties of clear PMMA samples exposed to a radiant heat flux, *Int. J. Therm. Sci.*, 82 (2014),1-8.
- [19] F. Hermouet, *Développement d'une approche innovante de modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides en espaces confinés sous-ventilés. Application aux incendies en tunnel*, Thèse de doctorat, (Poitiers, 2015).

Remerciements

Les auteurs souhaitent exprimer leur gratitude à l'ANRT pour le financement de la thèse dans le cadre de laquelle se présente ce papier.