N° d'ordre: 40799





#### Universite lille 1 Sciences et Technologies



### THESE

présentée en vue d'obtenir le grade de

### **DOCTEUR**

Spécialité: Optique et Laser, Physicochimie, Atmosphère

### Par **Marius DUNCIANU**

DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT
PAR L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1

### Réacteur à écoulement

pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils : développement analytique, validation cinétique et ozonolyse d'un composé biogénique

Soutenue le 20 avril 2012 devant le jury d'examen :

Président de Jury Denis PETITPREZ, PC2A, Université Lille 1 Sciences et Technologies, Lille

Rapporteur Yuri BEDJANIAN, ICARE, CNRS, Orléans

Rapporteur Michel ROSSI, Paul Scherrer Institut, Villigen (Suisse)

**Examinatrice** Barbara D'ANNA, IRCELYON, CNRS, Lyon

**Examinatrice** Anne MONOD, Université Aix-Marseille 1, Marseille

Co-encadranteVéronique RIFFAULT, DCE, Ecole des Mines de Douai, DouaiCo-encadrantAlexandre TOMAS, DCE, Ecole des Mines de Douai, DouaiDirecteur de thèsePatrice CODDEVILLE, DCE, Ecole des Mines de Douai, Douai

Laboratoire d'accueil : Département Chimie et Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)



# Ab initio

L'essentiel de ces travaux a été mené au Département Chimie et Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, dans un cadre propice à mener à bien l'ensemble de mes travaux de recherche, autant du point de vue matériel qu'humain.

Je tiens à remercier, pour son implication, et en premier lieu, mon directeur de thèse, M. Patrice CODDEVILLE, qui a supervisé mes travaux avec intérêt.

Ensuite, je remercie Véronique RIFFAULT, pour son encadrement quotidien. Merci d'avoir partagé avec moi autant les réussites que les difficultés d'expérimentation, ainsi que les réflexions à chaque étape clé du projet.

Je remercie également Alexandre TOMAS, pour ses interventions plus ponctuelles, mais toujours efficaces. Merci d'avoir apporté des solutions aux problèmes expérimentaux et hypothèses de travail.

Enfin, je remercie mes rapporteurs et examinateurs, pour le temps et l'attention qu'ils ont accordés à l'évaluation de mon travail. Merci pour leurs propositions d'améliorations, leurs remarques pertinentes et leurs commentaires valorisants.

De plus, je voudrais manifester ma gratitude à l'ensemble du personnel du département Chimie et Environnent, et notamment à Thierry, Isabelle, Laurence, Bruno, Emmanuel et Benoit pour leur aide prompte et compétente.

Merci à Nicolas VISEZ, pour le travail fourni en amont de mes travaux pour la conception du réacteur.

Merci à Jean Claude GALLOO, pour ses valeurs humaines.

Merci à l'ensemble des thésards, Florent, Olivier, Mokhtar, Marie, Stéphanie, Noureddine, arrivés en 2008, à côté desquels j'ai passé de très agréables moments et échangé conseils et impressions. Je n'oublie pas les « plus jeunes » qui ont apporté un souffle nouveau au laboratoire : Vincent, Warda, Aude et Kevin ainsi que les plus anciens, dont j'ai profité de l'expérience : Jérémy, Anaïs, Alodie, Joëlle, Giovanni et Trinh.

Bon courage à Tristan et que l'écoulement soit laminaire.

Dans le rythme de vie original d'un thésard, aux aléas des expériences desquelles on a essayé de s'en sortir « au mieux », j'ai eu un compagnon de route tenace et acharné. Toujours prête à « passer encore une cartouche » nous avons échangé des compétences et du savoir-faire, des idées et des histoires d'ici et d'ailleurs. Des histoires nous menant du plat pays des fleurs de lin aux collines otages du soleil du levant européen. Merci à Marie d'être.

Cu drag și recunoștință trebuie să amintesc aici pe cei care m-au format, ghidat și susținut pe drumul devenirii mele: Romeo Iulian OLARIU, Cecilia ARSENE și Iustinian BEJAN, doctori într-ale chimiei dar și într-ale căldurii umane. Aș dori să mulțumesc în egală măsură profesorilor Universității «Al.I.Cuza» din Iași, Raluca MOCANU și Mircea CONSTANTINESCU, ce mi-au acordat încrederea de a păși pe acest drum.

Fundamentul pe care mi-am clădit caracterul și care mi-a oferit modele și repere trainice de urmat în viata este familia mea. Fiecăruia în parte vă mulțumesc pentru dragostea, sprijinul, înțelegerea și răbdarea oferită. Vă mulțumesc că mi-ați acordat încredere, că mi-ați arătat valoarea muncii bine făcute, că mi-ați insuflat dorința de a privi dincolo de aparențe.

Vouă vă dedic rezultatele muncii mele din toți acești ani!

# Sommaire

Int	roduc	tion		17
Cha	apitre	1 : C	ontexte Atmosphérique	
A.	L'oxy	dation	troposphérique en phase gazeuse des composés organiques volatils	21
	1.	Les d	oxydants de la troposphère	21
	2.	La ré	éactivité des alcènes avec $O_3$	23
		a)	Vitesses d'oxydation	23
		b)	Mécanismes d'oxydation	24
		c)	Produits d'oxydations : les précurseurs d'AOS	26
В.	Les a	érosols	s organiques secondaires (AOS)	35
	1.	Défir	nitions	35
	2.	Impa	acts des aérosols	36
		a)	Santé / environnement	36
		b)	Bilan radiatif	38
	3.	Les é	émissions de précurseurs d'AOS	39
		a)	Les précurseurs terpéniques	39
		b)	Les précurseurs aromatiques	
	4.	Méca	anismes de formation, granulométrie et distribution en taille des partici	
		a)	Mécanismes de formation	
		<b>b</b> )	Granulométrie, distribution en taille et diamètres des particules	
	_	c)	Distribution des aérosols	
	5.		utions et transformations physico-chimiques	
		a)	Condensation	
		<b>b</b> )	Oxydation	
		c)	Coagulation	
_		d)	Temps de résidence	
C.	Conte	exte d'	étude et démarche scientifique	58
Cha	apitre	2:M	éthodes instrumentales	
A.	Forma	alisme	cinétique et modélisation	63
	1.	Déte	rmination des coefficients de vitesse	63
	2.	Rela	tion structure-activité	64
В.	Réact	eur à	écoulement	65
	1.	Intro	oduction	65
	2.	Desc	ription du dispositif expérimental	66
	3.	Com	paraison avec des réacteurs à écoulement similaires	69
	4.	Réac	tifs	72
		a)	Préparation de l'hydrocarbure insaturé	
		b)	Génération d'ozone	73
C.	Analy		la phase gazeuse	
	1.		ème de désorption thermique (TDS)	
	2.	Chro	matographie en phase gazeuse (GC)	
		a)	Colonnes de chromatographie en phase gazeuse	76

		b)	Détecteur à ionisation de flamme (FID)	77
		c)	Spectromètre de masse (MS)	
	3.	Anal	yseur d'ozone	79
D.	Analy	se de	la phase particulaire	80
	1.	Distr	ibution granulométrique par SMPS	80
		a)	Principe de fonctionnement	
		b)	Traitement des données	
	2.	Ďistr	ribution granulométrique et composition chimique moyenne par HR-ToF-	
	AMS			83
		a)	Principe de la spectrométrie de masse d'aérosols	83
		b)	Echantillonnage des aérosols	85
		c)	Détermination de la granulométrie des particules	86
		d)	Vaporisation des particules et ionisation des molécules	88
		e)	Analyse et détection des ions	90
		f)	Traitement des données	91
		g)	Modes de fonctionnement de l'instrument	95
		h)	Spectres de masses AMS de composés organiques	95
CI	•.	2.6		
	-		aractérisation du réacteur et validation analytique	~~
A.			tion de l'écoulement	
	1.		bre de Reynolds, critère de Péclet, nature de l'écoulement	
	2.		sse moyenne de l'écoulement	
	3.		usion	
	4.		e de charge linéaire	
	5.		ps de séjour moyen dans le réacteur à écoulement	
	6.		en évidence d'une zone de mélange sous la tête d'injection	
В.			de la méthode d'analyse en phase gazeuse	
	1.		x des adsorbants	
_	2.		node d'analyse GC. Courbes de calibration	
C.			nage des composés en phase gazeuse1	
	1.	,	age des cartouches	15
	2. ďác		age de la cartouche de prélèvement par l'ozone en fonction du temps lonnage1	15
	3.		eurs d'ozone	
	٥.	a)	Influence du type	
		a) b)	Efficacité des scrubbers de KI vis-à-vis du piégeage d'ozone	
D.	Drálà	,	it des aérosols	
E.			12	
L.	Conct	usions	······································	23
Cha	apitre	4 : E	tude cinétique	
A.	Valida	ation c	cinétique12	27
	1.	Cont	exte	27
	2.	Pert	e des COV et de l'ozone sur les parois du réacteur	28
	3.	_	ntillonnage de COV	
В.	Etude		roduits d'ozonolyse du tM2P1	

	1.	Cond	litions expérimentales	130
	2.	Cara	ctérisation du système en présence d'un piégeur de radicaux OH	131
	3.	Cara	ctérisation du système en l'absence d'un piégeur de radicaux OH	132
C.	Articl	.e		133
Ch	anitro	5 · D	étermination des produits de la réaction d'ozonolyse de l'α-	
	apicie iène	J. D.	etermination des produits de la reaction d'ozonotyse de l'u-	
Α.		itions e	expérimentales	147
В.			tion de la phase gazeuse	
С.			tion de la phase particulaire : Granulométrie	
•	1.		paraison des mesures de distributions granulométriques	
	2.		ution de la distribution granulométrique des particules avec l'état	
			on du système	153
		a)	Mise en évidence de la nucléation	153
		b)	Influence de la présence d'un piégeur de OH sur la distribution	
		granu	ılométrique	155
		c)	Artéfacts de formation de particules en présence de CO	156
		d)	Comparaison avec la littérature	157
	3.	Corre	élation entre mesures de granulométrie et teneurs de la phase particu	laire
	orga	anique		159
D.	Carac		tion de la phase particulaire : Composition chimique des AOS formés	
	1.	Para	mètres d'influence	
		a)	Interférences dans l'analyse AMS de la variation des teneurs en CO2 d	et
		l'air	160	
		b)	Tableau de fragmentation	
	_	c)	Influence de la température de vaporisation de l'aérosol	
	2.		yse basse résolution (mode V)	
		a)	Limites de détection des spectres de masse basse résolution	
		b)	Stabilité de formation des AOS pour un temps de réaction considéré.	
		c)	Intercomparaison des mesures AMS et SMPS concernant l'estimation c entrations massiques en AOS	
			·	
		d)	Spectre de masse moyen pour différents avancements de la réaction	
		e) aéros	Relation entre la production de fragments 43 et 44, état d'oxydation ols	
		f)	Corrélation entre les données issues des spectres moyens de masse e	
		,	ommation en $\alpha$ -pinène observée : rendement de formation en AOS	
	3.		yse haute résolution (mode W)	
		a)	Spectres de masse moyens des AOS	
		b)	Familles de fragments AOS	
		c)	Observation des fragments caractéristiques des AOS	
	4.	,	yse des ratios élémentaires	
Ε.				
			perspectives	
		_		
	•			
			act	
				_

# Liste des Tableaux

Tableau I. 1 Coefficients de vitesse des réactions de $l'\alpha$ - et du $\beta$ -pinène avec $O_3$ , OH et $NO_3$ (cm³ molécule⁻¹ s⁻¹) et durées de vie correspondantes, d'après Atkinson 1997; Bonn, 2003 . 24
Tableau I. 2 Sélection de produits typiquement observés par oxydation de l'α-pinène dans des processus d'ozonolyse ou autres
Tableau I. 3 Exemples de molécules appartenant aux familles des terpènes et terpénoïdes 40
Tableau I. 4 Estimation des émissions annuelles mondiales de gaz précurseurs des AOS (d'après Seinfeld, 2003)
Tableau I. 5 Estimation des émissions atmosphériques de COV liées à l'utilisation des produits de nettoyage et désodorisants en Californie (d'après Nazaroff, 2004)
Tableau I. 6 Exemples représentatifs des concentrations moyennes de BTEX (µg m <sup>-3</sup> ) mesurées dans différentes agglomérations urbaines
Tableau I. 7 Concentration en nombre maximum de particules observées et concentration volumique maximale d'aérosols produits avec l' $\alpha$ -pinène, d'après Bonn, 200246
Tableau I. 8 Espèces individuelles susceptibles de former des particules par oxydation atmosphérique de l' $\alpha$ -pinène, d'après Bilde, 2001
Tableau II. 1 Réacteurs à écoulement utilisés dans l'étude des processus de formation et d'évolution d'aérosols
Tableau II. 2 Sélectivité, limite de détection et domaine de linéarité pour les principaux détecteurs utilisés en GC, d'après Popek 2003; Marriott 2004
Tableau III.1 Calcul des coefficients de dispersion axiale de CO et O₃ dans l'air, en considérant les équations III.10 et III.11 pour des vitesses d'écoulement limites102
Tableau III. 2 Récapitulatif des principales caractéristiques des adsorbants utilisés dans cette étude pour la confection des cartouches triple-lit
Tableau III. 3. Conditions typiques d'utilisation pour l'unité de désorption thermique Gerstel et le GC-FID/MS Agilent 6890N/5975B
Tableau IV. 1 Voies de décomposition moléculaire des intermédiaires réactifs Criegee issues de l'ozonolyse du tM2P et produits attendus (cf. Figure I.3)131
Tableau IV. 2 Comparaison des rendements de formation des composés carbonylés dans la réaction d'ozonolyse du tM2P pour différentes conditions expérimentales
Tableau V. 1 Concentrations initiales en réactifs (en molécules cm <sup>-3</sup> ) dans l'étude des produits d'ozonolyse de l'α-pinène
Tableau V. 2 Diamètres de mobilité électrique modaux pour chaque temps de réaction considéré et nombre maximal de particules atteint (en présence de CO)
Tableau V. 3 Comparaison avec la littérature des paramètres de l'équation d'Odum pour l'ozonolyse de l'α-pinène

Tableau V. 4 Produits d'ozonolyse de l'α-pinène, d'après Yu, 2008	178
Tableau V. 5 Récapitulatif de l'évolution temporelle des ratios élémentaires OM/OC, O/C et H/C dans le système réactionnel en fonction du type de piégeur de OH utilisé	
Tableau V. 6 Masses volumiques proposées dans la littérature pour les particules formées dans les processus d'ozonolyse de l'α-pinène	184
Tableau V. 7 Ratios élémentaires OM/OC, O/C et H/C dans le système réactionnel en fonction du type de piégeur de OH utilisé : comparaison avec les études de laboratoire et les campagnes de mesure.	

# Liste des Figures

Figure I. 1 Précurseurs troposphériques d'O <sub>3</sub>
Figure I. 2 Mécanisme de Criegee, représentation générique de l'ozonolyse des alcènes 25
Figure I. 3 Voies réactionnelles de l'intermédiaire Criegee « $\alpha$ » issues de l'ozonolyse d'un alcène (d'après Finlayson-Pitts, 1999; Neeb, 1999)
Figure I. 4 Structures chimiques des monoterpènes endo- et exo- cycliques
Figure I. 5 Mécanismes chimiques de la formation d'acides carboxyliques dans l'ozonolyse d'alcènes possédant des doubles liaisons endo- et exo-cycliques, d'après Koch, 2000
Figure I. 6 Taux de dépôt des particules inhalables en fonction de leur taille par les différents segments des organes respiratoires, estimés pour un adulte (d'après Myojo, 2010)
Figure I. 7 Mécanismes de la formation des particules organiques secondaires (d'après Seinfeld, 2003)
Figure I. 8 Distributions en taille des particules observées au cours des réactions d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène (d'après Bonn, 2002)
Figure I. 9 Voies de transformation d'une espèce : fragmentation, fonctionnalisation et oligomérisation d'après Jimenez, 2009 (avec C* : concentration de saturation à 298 K) 47
Figure I. 10 Pressions de vapeur d'acides dicarboxyliques en fonction du nombre d'atomes de carbone, d'après Koch, 2000
Figure I. 11 Processus de formation, transformation et élimination des aérosols, d'après Whitby 1978
Figure I. 12 Modélisation du vieillissement des particules d'aérosol prenant en compte les concentrations de saturation en fonction du degré d'oxydation, d'après Jimenez, 2009
Figure I. 13 Représentation du temps de séjour en fonction de la taille des particules d'aérosols, et principaux processus, d'après Jaenicke 1986
Figure II. 1 Représentation des effets stériques partiels pour (a) le 2,4,4-triméthyl-1-pentène et (b) le 2,4,4-triméthyl-2-pentène
Figure II. 2 Représentation schématique du dispositif expérimental
Figure II. 3 Représentation de l'avancement de la réaction concernant la distribution des particules en fonction du temps de passage des gaz dans le réacteur
Figure II. 4 Représentation schématique des débits d'entrée et de sortie du réacteur 69
Figure II. 5 Courbe d'étalonnage du générateur d'ozone pour différents débits d'échantillonnage et divers régimes d'écoulement du réacteur
Figure II. 6 Représentation schématique du système de désorption thermique TDS 74
Figure II. 7 Schéma général du dispositif d'analyse des COV ;
Figure II. 8 Phases stationnaires utilisées en GC : silicone (apolaire), intermédiaire (polaire), et polyéthylène glycols (polaire), d'après Gorecki 2006 ; X-rapport de branchement

Figure II. 9 Principe du détecteur à ionisation de flamme (FID), d'après Harvey 2000 78
Figure II. 10 Analyseur de masse de type quadripôle, d'après Burinsky 2006
Figure II. 11 Représentation schématique d'un SMPS
Figure II. 12 Distributions granulométriques en nombre des aérosols formés dans l'ozonolyse de l'-pinène, représentées en fonction de Dm en échelle linéaire ou logarithmique (ce travail)
Figure II. 13 Schéma de principe d'un spectromètre de masse d'aérosol, d'après Nash, 2006
Figure II. 14 Comparaison de la résolution des pics à m/z 43 et 44 pour les trois versions d'AMS Aerodyne (Q-AMS, cTOF-AMS, HR-ToF-AMS), d'après DeCarlo, 2006 84
Figure II. 15 Schéma d'un spectromètre de masse d'aérosols à temps de vol, d'après Drewnick, 2005
Figure II. 16 Modélisation FLUENT de la focalisation par lentilles aérodynamiques de sphères d'un diamètre de 100 nm, d'après Jayne, 2000
Figure II. 17 (a) Efficacité de transmission expérimentale et modélisée des lentilles aérodynamiques, en fonction de la taille des particules, d'après Zhang, 2004; Liu, 2007; (b) Impact de l'efficacité de transmission sur la distribution granulométrique observée
Figure II. 18 Calibration du débit d'échantillonnage en fonction de la pression dans le système de lentilles aérodynamiques
Figure II. 19 Schéma du dispositif utilisé pour la calibration de la vitesse des particules et de l'efficacité d'ionisation
Figure II. 20 Dépendance entre la vitesse $v$ (m $s^{-1}$ ) et le diamètre aérodynamique $D_{va}$ (nm)
Figure II. 21 (gauche) Chambre de vaporisation et d'ionisation des particules, d'après Canagaratna, 2007 ; (droite) Photographie du vaporisateur (diamètre de 3,8 mm ; profondeur de 3 mm)
Figure II. 22 Influence de la teneur en $CO_2$ de la phase gazeuse sur le ratio Org44/Org43 après correction du tableau de fragmentation avec $[CO_2]$ = 1 ppm
Figure II. 23 Evolution de la largeur de pic avec m/z. Les points représentent les m/z choisis pour caler les paramètres des gaussiennes (avec l'incertitude statistique sur l'ensemble des données)
Figure II. 24 Comparaison entre les intensités calculées via SQ en mode basse résolution et PK en mode haute résolution. Chaque symbole représente un m/z entier
Figure II. 25 Effet de la température du vaporisateur sur la détection des ions de pyrène et d'acide succinique, pour l'ensemble des fragments, et pour les fragments de m/z > 2/3 MW, d'après Alfarra 2004
Figure III. 1 Profils de vitesse en fonction du rayon dans des conditions d'écoulement laminaire
Figure III. 2. Chute de pression mesurée au travers du réacteur à écoulement
Figure III. 3. Variation du temps de séjour moyen dans le réacteur à écoulement en fonction du débit total ( $L \min^{-1}$ ) pour différentes hauteurs de réacteur ( $h_R$ )104

Figure III. 4. (a) Profil de concentration d'ozone utilisé comme traceur pour caractériser l'écoulement du réacteur et sa fonction dérivée première modélisée par une distribution gaussienne. (b) Temps de réponse de l'analyseur (t <sub>zéro</sub> ) mesurés (cercles rouges) ou spécifié par le constructeur (carré bleu), pour différentes teneurs maximales en analyte.
Figure III. 5. Facteur de correction entre le temps de séjour moyen calculé $(t_{R \text{ calc}})$ et le temps de séjour mesuré $(t_{R \text{ meas}})$ dans le réacteur pour plusieurs hauteurs du réacteur $(h_R)$ et plusieurs débits $(mL \text{ min}^{-1})$ dans des conditions d'écoulement laminaire $(Re)$ .
Figure III. 6. Représentation de la tête d'injection coulissante et des couches d'iso- concentrations dans le volume réactionnel, dans les cas (a) idéal et (b) réel
Figure III. 7. Concentration normalisée en 2,4,4-triméthyl-2-pentène (tM2P) en fonction (gauche) de la hauteur du réacteur et (droite) du temps de séjour pour plusieurs débits totaux
Figure III. 8. Cartouche multi-adsorbants utilisée pour l'échantillonnage des COV (d'après Ras, 2009)
Figure III. 9. Courbes d'étalonnage de l'a-pinène à partir de cartouches dopées avec des solutions d'α-pinène dans l'éthanol, pour deux colonnes chromatographiques différentes
Figure III. 10. Tests avec insert vide refroidi à -100°C (bleu) et insert rempli de Carbopack B à 0°C (rouge). Courbes d'étalonnage de l'α-pinène obtenues à partir de cartouches dopées avec des solutions d'α-pinène dans l'éthanol113
Figure III. 11. Comparaisons des facteurs de réponse pour deux alcènes, analysés par deux systèmes chromatographiques distincts
Figure III. 12. Dépendance entre la concentration de terpène mesurée et le temps de réaction en fonction du temps d'échantillonnage des cartouches (150, 600, 900 s)115
Figure III. 13. Taux de récupération d'un mélange gazeux de COV en absence de l'ozone, prenant en compte seulement le transit du scrubber de KI et $MnO_2$ . Les incertitudes représentent l'écart-type sur la moyenne des mesures effectuées (n = 3)117
Figure III. 14. Représentation de la capacité de piégeage de deux scrubbers d'ozone (symboles pleins : scrubber I ; symboles vides : scrubber II) : variation de la concentration en COV en fonction de la quantité de O <sub>3</sub> passant au travers du scrubber KI
Figure III. 15. Représentation de la variation de la capacité de piégeage de trois scrubbers d'ozone utilisés dans l'étude cinétique d'ozonolyse de tM2P en excès d'ozone
Figure III. 16. Représentation schématique des effets d'échantillonnage des aérosols dans des conditions (a) sur-cinétique ; (b) isocinétique ; (c) sous-cinétique (d'après Arouca, 2010)
Figure III. 17. Représentation de la vitesse moyenne d'écoulement calculée pour un réacteur de diamètre interne 10 cm en fonction du débit total d'écoulement, et pour des tubes de prélèvement de différents diamètres (12—40 mm) en fonction du débit d'échantillonnage.
Figure III. 18 Comparaison de la distribution granulométrique des aérosols prélevés en conditions isocinétiques et sur-cinétiques. Les barres d'erreurs et les zones colorées correspondent à la variance σ obtenue pour les prélèvements en conditions isocinétiques et en conditions sur-cinétiques, respectivement

Figure IV. 1 (a) Perte de l' α-pinène et du tM2P dans le dispositif expérimental (les points vides correspondent aux mesures en amont et les points cochés à celles en aval du réacteur ; (b) Perte de l' α-pinène uniquement aux parois du réacteur : [α-pinène] en fonction du temps de séjour dans le réacteur
Figure IV. 2 Dépendance entre le volume d'échantillonnage et la quantité mesurée de tM2P
Figure IV. 3 Evolution temporelle des produits en phase gazeuse dans l'ozonolyse du tM2P en absence et en présence d'un piégeur de radicaux OH (CO)133
Figure V. 1 Influence de la présence de piégeurs de OH sur la consommation en pinène et en ozone
Figure V. 2 Comparaison des diamètres aérodynamique dans le vide $(D_{va}, AMS)$ et de mobilité électrique $(D_m, SMPS)$ correspondant aux concentrations maximales de particules générées par l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en l'absence de piégeur
Figure V. 3 Exemple de distributions granulométriques en masse ( $\mu g \ m^{-3}$ ), obtenues par le SMPS ( $D_m$ ) et l'AMS ( $D_{va}$ ) dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène sans piégeur pour différents temps de réaction avant (a) et après (b) l'application du facteur correctif pour les données SMPS
Figure V. 4 Mesures par SMPS du diamètre modal des particules échantillonnées $(D_m^*)$ , de la concentration des particules médianes $(h_{max})$ et de leur teneur totale (Aire) pour deux temps de réaction différents
Figure V. 5 Distributions granulométriques en nombre (N), masse (M) et surface (S) des particules, en absence d'un piégeur de OH et pour 212 s
Figure V. 6(a) Evolution de la distribution granulométrique en nombre des particules formées (b) Variation en fonction de la concentration initiale d'ozone pour un temps de réaction fixe à 141 s
Figure V. 7 Evolution de la distribution granulométrique en masse des particules avec l'état d'oxydation du système en présence et en absence de radicaux OH
Figure V. 8 Artéfacts de formation de particules en présence de CO et d'O <sub>3</sub>
Figure V. 9 Distribution granulométrique en nombre des produits d'ozonolyse de l'α- pinène en présence de CO, après soustraction du blanc
Figure V. 10 Nombre de particules formées en fonction de la consommation d'a- pinène dans la réaction d'ozonolyse pour l'ensemble des données SMPS : comparaison avec la littérature
Figure V. 11 (haut) Evolution de la concentration en particules organiques (Org) dans l'ozonolyse de l'α-pinène pour différents temps de réaction ; (bas) distribution granulométrique en masse des aérosols générés
Figure V. 12 Superposition de la teneur totale en composés organiques (AMS) et de la teneur en $CO_2$ dans l'air zéro du laboratoire (IRTF)161
Figure V. 13 Dépendance (a) entre les fragments organiques m/z 43 et 29 après correction et (b) entre les fragments organiques m/z 43 et 15 pour l'ensemble des données
Figure V. 14 Représentation en fonction de la teneur totale en particules (a) de la teneur en particules organiques et (b) de la teneur en eau particulaire

Figure V. 15 Influence de la température de vaporisation de l'aérosol généré dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène sur les concentrations observées pour les fragments organiques m/z 43 et 44, et la teneur totale en particules organiques (Org)163
Figure V. 16 Influence de la température de vaporisation de l'aérosol généré dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène sur les concentrations observées
Figure V. 17 Limites de détection sur l'ensemble de la gamme de masses (considérées comme égales à trois fois la hauteur du bruit de fond), obtenues avec un filtre à particules en amont du réacteur (n = 14 spectres de masses moyennés sur 2 min) 165
Figure V. 18 Distribution granulométrique ( $D_{va}$ ) et teneur totale en aérosols (Org) générés dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en conditions stationnaires sur une période de temps de plus de 12h
Figure V. 19 Intercomparaison des concentrations massiques en AOS obtenues par mesures AMS et SMPS
Figure V. 20 Spectre de masse moyen obtenu dans le processus d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène pour un temps de réaction de 212 s en présence de cyclohexane ;
Figure V. 21 Ratios m/z des spectres de masse moyens obtenus dans le processus d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène pour un temps de réaction de 212 s
Figure V. 22 Spectres de masse moyens des aérosols formés dans le processus d'oxydation de l'α-pinène en présence de cyclohexane pour différents temps de réaction
Figure V. 23 Relation entre la production de fragments 43 et 44 pour les expériences (a) en présence de cyclohexane ; (b) en absence de piégeur ou en présence de CO 170
Figure V. 24 Relation entre les fractions de fragments 43 et 44 pour les expériences en absence ou en présence de piégeur de OH
Figure V. 25 Rendements en aérosols par rapport aux concentrations massiques d'aérosols mesurées par l'AMS et par SMPS
Figure V. 26 Rendements en aérosols par rapport aux concentrations massiques d'aérosols : comparaison avec la littérature
Figure V. 27 Spectre de masse moyen par famille de composés pour un temps de réaction de 212 s : (a) en absence d'un piégeur de OH ; (b) en présence de CO et (c) en présence de cyclohexane comme piégeurs de OH
Figure V. 28 Distributions temporelles des contributions des différentes familles de fragments organiques au signal total (a) en absence d'un piégeur de OH, (b) en présence de CO et (c) en présence de cyclohexane
Figure V. 29 Spectres de masse haute résolution dus à la phase particulaire, pour des fragments caractéristiques d'AOS : (a) m/z 43, (b) m/z 44 et (c) m/z 57
Figure V. 30 Identification des fragments contribuant aux signaux caractéristiques des produits d'ozonolyse de l'a-pinène : (a) fragments communs ; (b) fragments spécifiques de l'acide pinonique ; (c) fragments spécifiques de l'acide pinique179
Figure V. 31 Analyse élémentaire des spectres de masse HR : ratios O/C, H/C et OM/OC pour des conditions sans piégeur, avec CO ou avec cyclohexane
Figure V. 32 (a) Diagramme de corrélation entre H/C et O/C et (b) comparaison avec les données de la littérature
Figure V. 33 Représentation des dépendances entre les fractions des signaux f44 et f43 avec les ratios O/C et H/C respectivement, et comparaison avec la littérature182

Există nu numai că n-ai văzut tu, dar a văzut altul, ci și ce trebuie să fie, de și n-a văzut nimeni.

Nicolae Iorga

Il n'y a point de connaissance innée, par la raison qu'il n'y a point d'arbre qui porte des feuilles et des fruits en sortant de la terre.

Voltaire

Introduction 17

# Introduction

La circulation des éléments chimiques dans le système terrestre est souvent décrite en termes de cycles globaux biogéochimiques. Parmi les plus grands défis actuels de la communauté scientifique se trouve l'amélioration des connaissances sur la qualité de l'air à l'échelle régionale et globale, au travers de la mesure in situ des concentrations des espèces polluantes, la détermination du temps de résidence de chaque composant dans chaque compartiment de la géosphère ainsi que la caractérisation précise des transferts entre ces compartiments.

La pollution atmosphérique est décrite par les textes juridiques (LAURE 1996) comme « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ».

La présence des aérosols impacte la pollution de l'air à l'échelle locale (par leur impact sur la santé humaine, ou par la réduction de la visibilité), régionale (par leur contribution aux dépôts acides, ou leur influence sur l'eutrophisation, les processus photochimiques et la production d'ozone troposphérique) et globale (par réflexion de la lumière solaire, changement de l'albédo, de la durée de vie des nuages, ou comme catalyseurs des processus de destruction de l'ozone stratosphérique).

Dans l'atmosphère, l'oxydation de certains composés aromatiques (issus de processus de combustion) et biogéniques peut conduire à la formation d'espèces chimiques de tension de vapeur faible qui, en fonction de leur abondance et de leur réactivité, peuvent soit se combiner avec des particules préexistantes (inorganiques, organiques, gouttelettes d'eau) dans l'atmosphère, soit nucléer pour former de nouvelles particules homogènes, produisant des aérosols organiques secondaires (AOS).

Dans l'avenir, les modèles prévoient des quantités d'AOS plus importantes dues à l'augmentation des émissions de composés organiques volatils (COV), avec un taux de formation d'AOS accru de 0,8 à 2 Tg par an entre 2000 et 2100 (Tsigaridis, 2007). Cette augmentation serait principalement attribuable aux COV biogéniques hors isoprène (80%), à l'isoprène (13%), et aux composés aromatiques (7%). Les émissions de COV biogéniques futures sont toutefois soumises à de fortes incertitudes, car l'incidence des changements climatiques sur le type de COV émis, les taux d'émissions et la répartition spatiale de ces émissions est encore largement inconnue.

Les composés insaturés dont font partie nombre de COV biogéniques présentent une forte affinité pour l'ozone, du fait de leur(s) double(s) liaison(s), ce qui rend la réaction d'ozonolyse compétitive par rapport à celle avec le radical OH (diurne) et avec NO<sub>3</sub> (nocturne) dans les processus d'oxydation troposphérique des terpènes, alcènes ou diènes. L'examen de la littérature récente montre que des informations complémentaires sont encore nécessaires pour caractériser complètement ces réactions : les incertitudes

Introduction 18

résultent principalement (i) de la description incomplète des voies de décomposition des intermédiaires excités Criegee formés suite aux processus d'ozonolyse, et (ii) d'un manque de connaissance de la proportion dans laquelle chacune de ces voies génère des radicaux (Pinho, 2006). La composition chimique et les voies de formation d'AOS dans l'atmosphère sont également mal comprises et encore insuffisamment documentées; les propriétés chimiques et physiques des constituants des AOS telles que leur réactivité chimique, leur solubilité et leur volatilité sont mal définies.

Afin de mieux comprendre les processus de formation de ces AOS et en particulier de déterminer l'influence de différents paramètres physiques et chimiques sur leur formation, nous avons choisi de développer un réacteur à écoulement stationnaire. Il doit permettre de caractériser le plus largement possible le système chimique étudié : nombre et taille des particules formées, composition chimique de la phase gazeuse et des particules, cinétique et mécanismes de réaction. L'adoption d'un écoulement laminaire dans le réacteur est nécessaire pour garantir un mode stationnaire. La variation du débit ou de la longueur du réacteur permet de suivre les profils de concentration des espèces chimiques pour des temps de réaction courts (de l'ordre de la minute), et donc d'en déduire les paramètres cinétiques et mécanistiques.

Le développement analytique, la validation cinétique et mécanistique du réacteur à écoulement ainsi que des premiers résultats concernant l'ozonolyse d'un composé biogénique, l'alpha-pinène, font l'objet de ce mémoire. Le premier chapitre permet d'exposer le contexte atmosphérique, de définir les objectifs et la démarche scientifique poursuivie. Le second chapitre est consacré à la description des méthodes, techniques et outils utilisés dans cette étude. L'étape préliminaire de caractérisation de l'écoulement et de mise au point des méthodes analytiques (échantillonnage et analyse des espèces en phases gazeuse et particulaire) fait l'objet du troisième chapitre. Les résultats présentés dans le quatrième chapitre concernent l'étape initiale de validation cinétique du réacteur par la caractérisation cinétique de l'ozonolyse de quatre pentènes méthylés et de l'α-pinène, ainsi que l'étude des produits d'ozonolyse pour un des alcènes étudiés. Enfin, la caractérisation des produits en phases gazeuse et particulaire de la réaction d'ozonolyse de l'α-pinène fait l'objet du cinquième chapitre.

Ces travaux se sont intégrés dans le programme de l'Institut de Recherches en ENvironnement Industriel (IRENI) financé par la Communauté Urbaine de Dunkerque, le Conseil Régional du Nord-Pas-de-Calais, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et des fonds européens (FEDER). L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai reçoit par ailleurs le soutien financier du Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie, et celui de l'association Armines qui a partiellement financé cette thèse.

Chapitre 1 : Contexte Atmosphérique

# A. L'oxydation troposphérique en phase gazeuse des composés organiques volatils

### Les oxydants de la troposphère

Dans la troposphère, les principales espèces contribuant à la transformation et à la décomposition des polluants sont le radical hydroxyle (OH), le radical nitrate ( $NO_3$ ), l'ozone ( $O_3$ ) et, dans des situations environnementales particulières, les radicaux  $HO_2$  et Cl (Finlayson-Pitts, 1997; Atkinson 2000).

L'oxydant majeur de l'atmosphère, le radical hydroxyle, se caractérise par une activité diurne et une grande réactivité, ce qui explique ses faibles concentrations in situ. La production d'OH alimente des processus d'oxydation, dans lesquels il est lui-même formé. C'est pourquoi, pour comprendre les processus d'oxydation des composés organiques dans l'atmosphère, l'identification et la quantification des sources de radicaux OH, responsables de la dégradation et de la transformation de la plupart des polluants dans la troposphère, est d'une importance primordiale (Weschler, 1996; UNEP 1998; Finlayson-Pitts, 1999; Atkinson 2000). Dans des conditions atmosphériques habituelles, la photolyse de l'ozone troposphérique est la source principale de formation des radicaux OH (Finlayson-Pitts, 1999).

Le radical nitrate, également très réactif, est important seulement lors de réactions nocturnes à cause de sa photolyse rapide en présence de lumière visible. Il est formé par la réaction entre l'ozone et le dioxyde d'azote. Il réagit ensuite avec les molécules organiques de la même façon que le radical OH soit en formant des radicaux alkyles, soit en se substituant aux chaînes insaturées pour former des peroxy-nitrates après addition d'oxygène.

L'ozone présente une réactivité diurne et nocturne. A proximité de la surface et loin des sites pollués, la concentration en  $O_3$  stationnaire dans l'atmosphère est en moyenne de 10-45 ppb $_{\rm v}$  (Vingarzan 2004; Chevalier, 2007), alors qu'en zone urbaine polluée (présence des COV et  $NO_{\rm x}$ ), les valeurs sont souvent supérieures à 100 ppb $_{\rm v}$  en conditions météorologiques favorisant les processus photochimiques (ensoleillé, température et pression atmosphérique élevées). Il présente une réactivité particulière vis-à-vis des composés porteurs d'une double liaison en conséquence de son caractère électrophile.

La croissance du niveau d'ozone à l'échelle globale est indéniable: sa production estimée à moins de 2000 Tg en 1890 atteint quasiment 4000 Tg en 1990 (Lamarque, 2005). Cette augmentation a lieu en particulier dans les zones à fortes contributions anthropique : en comparaison avec le niveau d'ozone des régions montagneuses retirées en Europe, une augmentation d'au moins un facteur 4 au cours du siècle dernier est observée dans la couche inférieure de la troposphère située au-dessus des zones polluées (Barrie, 1998; Chevalier, 2007). Les valeurs élevées de concentrations d'ozone sont problématiques car elles ont un effet néfaste sur les plantes, les êtres vivants et ont un impact sur le climat en tant que gaz à effet de serre (WHO 1987, 2005; Anav, 2011; Tashakkor, 2011).

L'accroissement conjoint de  $NO_x$  et  $O_3$  contribue à une élévation de la concentration en radicaux OH, augmentation toutefois en partie contrebalancée par leur consommation en

présence de CO ou de CH₄. Par conséquent, une augmentation de seulement 10% de la concentration en radicaux OH a été observée dans l'atmosphère (Barrie, 1998), et surtout dans la troposphère inférieure (Jacob 1999).

Du fait de leur complexité, les systèmes chimiques de la troposphère montrent des comportements non linéaires. Leur description schématique doit au moins mettre l'accent sur les processus qui contrôlent la formation et la décomposition de l'ozone et des radicaux OH (Möller 1999).

De nombreux facteurs, notamment les concentrations des précurseurs dans l'air ambiant, le ratio entre les composés organiques volatils (COV) et  $NO_x$ , la réactivité des précurseurs organiques et les conditions météorologiques (la température, la pression, l'humidité, l'intensité et la distribution spectrale de la lumière) peuvent influencer les profils temporels et la répartition spatiale d'ozone.

Présentée pour la première fois par Crutzen 1972 et Chameides, 1973, la conversion de NO en  $NO_2$  par des radicaux peroxyles  $(RO_2)$  entraîne la formation d'ozone au cours de la journée suivant le schéma suivant :

La production d'ozone est considérée comme étant limitée par les  $NO_x$ , pour des teneurs fortes en COV. La formation  $d'O_3$  est directement proportionnelle à la concentration en  $NO_x$  si le rapport  $NO_x/COV$  reste équilibré. Sa durée de vie est écourtée en présence de  $CH_4$  et d'autres composés organiques volatils. Il est donc nécessaire de comprendre aussi les processus impliqués dans la production d'oxydes d'azote d'origine anthropique et naturelle, pour caractériser et quantifier la production d'ozone troposphérique.

La photolyse UV peut dissocier l'ozone troposphérique en un atome d'oxygène dans un état électronique excité O(¹D) et une molécule de dioxygène :

$$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$$
 R. 4

L'atome d'oxygène excité réagit avec la vapeur d'eau selon la réaction :

$$O(^{1}D) + H_{2}O \rightarrow 2 OH$$
 R. 5

Les radicaux hydroxyles produits par la réaction (R.5) peuvent engendrer un autre mécanisme de destruction de l'ozone avec formation de radicaux  $HO_2$  puis d'un nouveau radical OH (R.6-R.7).

$$O_3 + OH \rightarrow O_2 + HO_2$$
 R. 6  
 $O_3 + HO_2 \rightarrow 2O_2 + OH$  R. 7

La durée de vie de l'ozone dans la troposphère varie d'une semaine pendant l'été jusqu'à plusieurs mois au cours de l'hiver polaire. La concentration d'ozone est étroitement dépendante des concentrations croissantes, à l'échelle globale, de ses précurseurs gazeux (Figure I. 1) et l'estimation par modélisation de l'évolution des

concentrations d'ozone dans la troposphère dépend de la connaissance précise de chacun des processus impliqués dans l'évolution de la capacité d'oxydation de l'atmosphère (OH).



Figure I. 1 Précurseurs troposphériques d'O<sub>3</sub>

En bilan, la capacité de la troposphère à produire ou à détruire l'ozone par des moyens chimiques est une fonction non-linéaire dépendant de la disponibilité du rayonnement solaire, des concentrations en radicaux OH, en  $H_2O$ , en  $NO_x$  et en COV (Monks 2000).

### 2. La réactivité des alcènes avec O<sub>3</sub>

Les composés organiques volatils sont, par définition, des composés organiques, à l'exclusion du méthane, ayant à 293 K une pression de vapeur minimale de 0,01 kPa ou une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières, selon la directive européenne 1999/13/CE. Une réglementation révisée de cette directive (n° 2004-42/CE) redéfinie en d'autres termes équivalents un COV comme : tout composé organique dont le point d'ébullition initial, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250 °C.

Une partie significative (19%) de l'ensemble des émissions primaires de ces composés dans l'atmosphère est constituée de composés insaturés (12% d'alcènes, 5% de terpènes, 2% de diènes; Grange, 2007), notamment dans le cas de sites urbains ou régionaux, et leur ozonolyse continue de recevoir une grande attention, en raison de leur rôle important dans la chimie atmosphérique (Herrmann 2010).

Les réactions d'ozonolyse en phase gazeuse impliquant les alcènes peuvent être une source importante de radicaux hydroxyles dans l'atmosphère (Atkinson, 1993; Siese, 2001; Aschmann, 2002), de composés carbonylés ou d'acides carboxyliques (Grosjean, 1996b; Grosjean, 1996a, 1998), mais également d'autres produits de faible volatilité conduisant à la formation des aérosols organiques secondaires (AOS).

### a) Vitesses d'oxydation

La réactivité des alcènes vis-à-vis de l'ozone est abordée du point de vue de leur vitesse d'oxydation. Si nous prenons en exemple la réactivité de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène vis-à-vis des principaux oxydants atmosphériques (Tableau I. 1), nous observons que les coefficients de vitesse des réactions avec OH et  $NO_3$  sont beaucoup plus grands que ceux avec l'ozone ; toutefois, les concentrations atmosphériques d'ozone beaucoup plus élevées que celles de OH et  $NO_3$ , impliquent une réaction compétitive avec OH et l'ozone pendant la journée, alors que  $NO_3$  et l'ozone sont les principaux puits de monoterpènes pendant la nuit (Finlayson-Pitts, 1999).

Dans les conditions atmosphériques, les réactions de l'ozone avec les terpènes fournissent des radicaux libres et intermédiaires réactifs. C'est pour cette raison que ces processus ont reçu une attention considérable. L'étude de l'ozonolyse de plusieurs terpènes aux conditions de température, de pression et de rapports de mélange similaires des conditions troposphériques a montré que OH est un produit de l'ozonolyse des terpènes et qu'il est formé avec un rendement proche de l'unité (Pfeiffer, 1998; Aschmann, 2002).

Tableau I. 1 Coefficients de vitesse des réactions de l'a- et du β-pinène avec O<sub>3</sub>, OH et NO<sub>3</sub> (cm³ molécule⁻¹ s⁻¹) et durées de vie correspondantes, d'après Atkinson 1997; Bonn, 2003

Composé	O <sub>3</sub>		ОН		NO <sub>3</sub>		
	k <sub>03</sub> ×10 <sup>17</sup>	Durée de vie <sup>a</sup>	k <sub>OH</sub> ×10 <sup>11</sup>	Durée de vie <sup>b</sup>	k <sub>NO3</sub> ×10 <sup>11</sup>	Durée de vie <sup>c</sup>	
a-pinène	8,66	4,6 h	5,37	2,6 h	6,16	11 min	
eta-pinène	1,50	1,1 jours	7,89	1,8 h	2,51	27 min	

 $<sup>^{</sup>a}$  [O<sub>3</sub>] : 7 × 10<sup>11</sup> molécule cm<sup>3</sup>, moyenne journalière (24h)

Les coefficients de vitesse d'ozonolyse des composés insaturés peuvent donner un aperçu du mécanisme de réaction et sont également nécessaires pour créer des modèles complets caractérisant leur chimie atmosphérique. Ces données d'entrée peuvent intervenir dans les modèles cinétiques décrivant la qualité de l'air, où l'ozonolyse peut être le puits d'évacuation le plus important pour les composés présentant des doubles liaisons, imposant leur sort dans l'atmosphère.

### b) Mécanismes d'oxydation

Le mécanisme accepté actuellement pour l'ozonolyse en phase gazeuse des alcènes est essentiellement identique au mécanisme de Criegee mis au point pour l'ozonolyse en phase liquide (Figure I. 2), avec une particularité spécifique pour la phase gazeuse. Cette différence provient de la présence d'une fraction plus importante des intermédiaires riches en énergie (CI<sup>‡</sup>, où ‡ indique l'excitation vibrationnelle du biradical de Criegee CI), qui peuvent suivre plusieurs voies de décomposition unimoléculaire (Horie, 1998).

Le mécanisme réactionnel implique dans un premier temps la cyclo-addition d'ozone formant un ozonide primaire qui se décompose pour donner deux composés carbonylés  $(R_1C(O)R_2 \text{ et } R_3C(O)CH_2R_4)$  selon deux voies réactionnelles caractérisées par les rapports de branchement  $\alpha$  et  $(1-\alpha)$  (Figure I. 2) .

Les bi-radicaux Criegee riches en énergie, associés à ces deux composés carbonylés primaires, peuvent suivre des processus de stabilisation par collision (Figure I. 3, voie a) ou des processus de décomposition unimoléculaire (Figure I. 3, voies b-d): migration intramoléculaire de l'hydrogène ou voie hydroperoxyde; isomérisation ou voie d'estérification; dissociation (Grosjean, 1997; Horie, 1998; Finlayson-Pitts, 1999).

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> [OH]:  $2.0 \times 10^6$  molécule cm<sup>3</sup>, moyenne diurne (12h)

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup>  $[NO_3]$ : 2,5 × 10<sup>8</sup> molécule cm<sup>3</sup>, moyenne nocturne (12h)

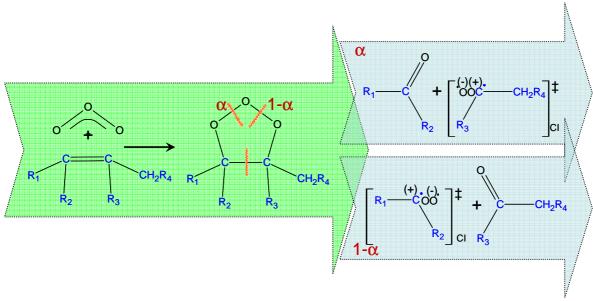


Figure I. 2 Mécanisme de Criegee, représentation générique de l'ozonolyse des alcènes

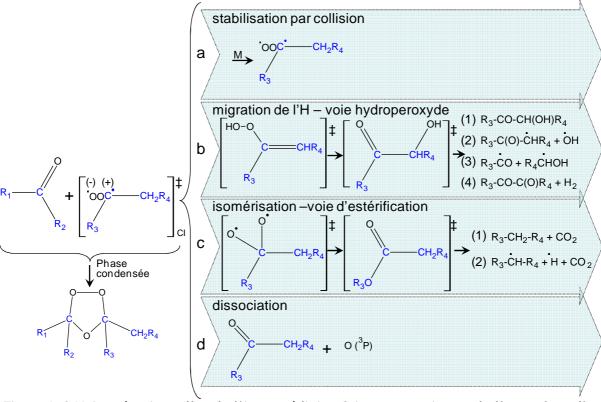


Figure I. 3 Voies réactionnelles de l'intermédiaire Criegee « a » issues de l'ozonolyse d'un alcène (d'après Finlayson-Pitts, 1999; Neeb, 1999)

Dans le cas particulier dans lequel l'ozonolyse se produit sur une surface (favorisant la proximité spatiale des produits résultants), une recombinaison est possible avec la formation d'ozonides secondaires. Ce processus est surtout observé en phase condensée (Figure I. 3).

Les processus de stabilisation (voie a) peuvent conduire à la formation d'espèces telles que OH, CO,  $CO_2$ ,  $R_3C(O)CH_2R_4$  et  $R_3CH_2R_4$  (Gutbrod, 1997).

La formation d'un radical hydroxy-carbonylé suite à réarrangement (voie b) est également proposée par la littérature (Niki, 1987; Grosjean, 1997) ; il peut ensuite être stabilisé thermiquement (voie b1), ou décomposé par les voies b2 et b3. Les réactions (b2) et (b3) produisent les radicaux R<sub>3</sub>-CO et R<sub>4</sub>-CH-OH qui réagissent avec l'oxygène atmosphérique :

en produisant du monoxyde de carbone, des radicaux peroxyles et un composé carbonylé.

Une réaction de formation d'un  $\alpha$ -dicarbonylé avec libération d' $H_2$  peut également être envisagée (voie b4) (Grosjean, 1998). L'hypothèse de l'existence d'intermédiaires hydroperoxydes insaturés sur cette voie réactionnelle, semble être confirmée par les cas particuliers où les substituants  $R_4$  sont par exemple le t-butyle et le phényle. Dans ces cas, l'abstraction intramoléculaire d'un atome de H est impossible : donc on ne peut pas observer les produits de type hydroxy-carbonyle et  $\alpha$ -dicarbonyle. Ce mécanisme est confirmé par les données expérimentales (Grosjean, 1998).

La formation de  $CO_2$  et des radicaux alkyles peut être également une voie importante de décomposition des intermédiaires Criegee par un mécanisme d'isomérisation (voie c) (Niki, 1987).

La voie (d) impliquant la dissociation du radical Criegee avec la formation d'un atome d'O(<sup>3</sup>P) semble peu probable dans les conditions troposphériques, et peut être généralement négligée (Seinfeld, 1998).

Des essais envisageant le piégeage des zwitterions Criegee en utilisant  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ , le méthanol ou l'éthanol ont également été rapportés par la littérature (Wolff, 1997).

L'évolution des intermédiaires Criegee reste une source d'incertitudes importantes dans la caractérisation des mécanismes d'ozonolyse et la quantification des produits formés (Pinho, 2006). Des informations complémentaires sont nécessaires pour caractériser complètement les réactions découlant des intermédiaires excités.

### c) Produits d'oxydations : les précurseurs d'AOS

Les précurseurs d'aérosols organiques secondaires dans l'atmosphère sont issus en partie de l'ozonolyse en phase gazeuse d'alcènes biogéniques. Les composés biogéniques sont généralement des terpènes, et sont connus comme l'une des principales sources d'acides, d'hydroperoxydes organiques et également de produits de réaction à faible volatilité qui ont la capacité à former les aérosols.

L'oxydation atmosphérique des alcènes et des terpènes a fait l'objet de nombreuses études disponibles dans la littérature du point de vue de la cinétique, des mécanismes et des produits de réaction (Grosjean, 1997; Calvert, 2000; Aschmann, 2002).

Des études de laboratoire sur la formation de particules secondaires à partir de précurseurs organiques, en particulier d'hydrocarbures biogéniques ou aromatiques, décrivent l'oxydation initiée par les radicaux OH et l'ozone ainsi que la chimie impliquée par le radical NO<sub>3</sub> (Berndt, 1997b, a; Bonn, 2002; Ng, 2007; Ng, 2008b; Shilling, 2008; De Haan, 2009; Asa-Awuku, 2010; Kautzman, 2010).

D'autres études rapportent des modélisations de ces mêmes systèmes réactionnels qui sont également l'objet de nombreuses revues citées ci-après (Atkinson 1997; Calvert, 2000; Seinfeld, 2001; Atkinson, 2003; Seinfeld, 2003; Kanakidou, 2005; Kroll, 2008; Carlton, 2009; Chan, 2009).

Les terpènes peuvent être classés selon différents critères, mais la classification la plus pertinente du point de vue de leur réactivité est celle qui regroupe les terpènes selon leur structure chimique. La classe des terpènes endocycliques, possédant une double liaison carbone située à l'intérieur de la structure circulaire à 6 atomes de carbone, rassemble l' $\alpha$ -pinène, le  $\Delta^3$ -carène ou le limonène. Le  $\beta$ -pinène, le sabinène et le terpinolène appartiennent à la classe des terpènes exocycliques, avec une double liaison située en dehors de la structure du cycle (Figure I. 4).

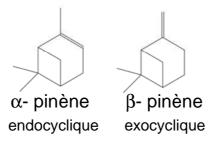


Figure I. 4 Structures chimiques des monoterpènes endo- et exo- cycliques

Si nous comparons la réactivité de l'a-pinène et du ß-pinène, nous observons que le site de la double liaison constitue un point critique pour le mécanisme d'oxydation. En fonction de l'emplacement de cette liaison, l'oxydation va conserver la structure fermée ou ouvrir le cycle. Cette différence influe sur la pression de vapeur saturante des espèces produites (par exemple les acides dicarboxyliques) que l'on soupçonne d'initier la nucléation.

Pfeiffer et al. (Pfeiffer, 1998) ont étudié l'ozonolyse de plusieurs terpènes dans des conditions troposphériques en réacteur à écoulement. L'ozone a été introduit à des teneurs variables entre 40 et 130 ppb $_{\rm v}$  et les terpènes entre 200 ppt $_{\rm v}$  et quelques ppb $_{\rm v}$ , à environ 10% d'humidité relative. Les NO $_{\rm x}$  étaient toujours en-dessous de la limite de détection de 0,5 ppb $_{\rm v}$ . Pour les concentrations de terpènes mentionnées, une production de radicaux OH variant entre 2  $\times$  10 $^6$  et 1  $\times$  10 $^7$  molécules cm $^{-3}$  a été observée (en quantifiant l'absorption des OH à 308 nm par un système MOAS de spectrométrie laser avec cellule de réflexions

multiples de type White), ce qui montre que l'ozonolyse des terpènes est une source significative de radicaux OH troposphériques, de jour comme de nuit.

Étant donné le rôle majeur de l'ozonolyse des terpènes dans la formation d'AOS, de plus amples investigations sont nécessaires, afin d'obtenir une image plus claire de l'importance de ces réactions tant en zone boisée qu'en environnements intérieurs où les terpènes peuvent être également présents comme solvants ménagers notamment.

D'après l'ensemble des données expérimentales, on peut fournir une représentation schématique illustrant l'ozonolyse des terpènes menant vers la formation d'acides carboxyliques, à partir d'alcènes possédant une double liaison endo- ou exo- cyclique (Figure I. 5)

L'oxydation atmosphérique de l' $\alpha$ -pinène a été étudiée dans différentes conditions et l'évolution de la composition chimique des particules d'aérosol a été déterminée. Des rendements d'aérosols plus élevés ont été obtenus à partir de la réaction avec  $O_3$  dans l'obscurité (Bonn, 2002). Ceci confirme l'importance de l'ozonolyse du point de vue de la formation des aérosols. Aussi, les produits identifiés dans les essais de laboratoires, proviennent principalement de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène initiée par l'ozone sur la base des mécanismes de réaction connus.

Les principaux produits gazeux de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène sont le CO, le CO<sub>2</sub>, le formaldéhyde et d'autres aldéhydes comme le pinonaldéhyde et le nor-pinonaldéhyde. Les produits particulaires identifiés incluent le pinonaldéhyde, le nor-pinonaldéhyde, les acides pinonique et nor-pinonique (Hatakeyama, 1989).

Les produits de réaction formés par l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène ont été également étudiés par Jang, 1999; Yu, 1999; Tran, 2000; Berndt, 2003; Iinuma, 2004; Ma, 2007. Ils rapportent alors un nombre important d'acides organiques comme produits de réaction: les acides pinique, norpinique, pinonique norpinonique, pinalique, OH-pinonique ou pinolique, ainsi que le pinonaldéhyde. Une série d'acides carboxyliques analogues a été trouvé pour la réaction du  $\Delta^3$ -carène avec l'ozone (Yu, 1999). Selon la quantité d'aérosols formés au cours des expériences et en fonction du degré d'oxydation au moment de l'échantillonnage sur filtres , et à cause des taux de perte d'aérosols élevés et périodes de prélèvement longues, les résultats de l'analyse montre une certaine variation (Winterhalter, 2003).

Les rendements des aldéhydes et des acides en phase particulaire présentent des tendances antagoniques avec le temps de réaction, suggérant que l'oxydation se fait des aldéhydes (en diminution) vers les acides carboxyliques (en augmentation) (Hatakeyama, 1989).

En marge de ces principaux produits, de multiples autres produits minoritaires peuvent être détectés et attribués (Tableau I. 2).

Chaque étude relate un nombre différent de ces composés minoritaires. La masse d'échantillon d'aérosol considérée et les techniques mises en œuvre sont différentes pour chaque étude : en conséquence l'ensemble des produits observés correspondent indifféremment à plusieurs avancements de la réaction d'oxydation et tous les produits formés ne sont pas en quantités supérieures aux limites de détection. Les résultats les plus

exhaustifs ont été obtenus dans les expériences de réaction utilisant des teneurs fortes en réactifs, grâce aux larges quantités d'aérosols générées, et cela même pour des périodes plus courtes de prélèvement (14 min) (Winterhalter, 2003).

Figure I. 5 Mécanismes chimiques de la formation d'acides carboxyliques dans l'ozonolyse d'alcènes possédant des doubles liaisons endo- et exo-cycliques, d'après Koch, 2000.

Tableau I. 2 Sélection de produits typiquement observés par oxydation de l'a-pinène dans des processus d'ozonolyse ou autres

Gras : composés considérés comme majoritaires dans la plupart des études ; Souligné : radical

MM: Masse molaire / Rdt mol.: Rendement molaire / P: phase particulaire / G: phase gazeuse

Produit	Formule	ММ	Structure	Phase P G	Rdt mol. (%)	Références
					54-67	Tillmann, 2010
					69 ± 10	Berndt, 2003
					78 ± 10	Aschmann, 2002
radical hydroxyle	OH	17,01		X	91 ± 23	Siese, 2001
					83 ± 21	Rickard, 1999
					70 ± 17	Paulson, 1999
					85 ± 43	Atkinson, 1992
monoxyde de carbone	СО	28,01		x		
dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	44,01		x		
	НСНО	30,03	=0		5 ± 1	Yu, 2008
و من ما کام او من من ما کام او من					28 ± 3	Lee, 2006
formaldéhyde				X	22 ± 1	Hatakeyama, 1989
					15 ± 4	Ruppert, 1999
a cótal dóbuda	CIL CIIO	44,05	<u> </u>		3,9 ± 1,7	Yu, 2008
acétaldéhyde	CH₃CHO			Х	2,9 ± 0,3	Lee, 2006
		46,03	О  ОН		2,5 ± 1,4	Yu, 2008
acide formique	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				7,5 ± 0,7	Lee, 2006
				Х	3,0 ± 2,0	Ruppert, 1999
					10,0	Hatakeyama, 1989
acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	$\overline{}$	х	12,0 ± 3,0	Yu, 2008

Produit	Formule	ММ	Structure	Ph P	iase G	Rdt mol. (%)	Références
						5,9 ± 0,5	Lee, 2006
						3,0 ± 1,0	Orlando, 2000
						8,0 ± 2,0	Reissell, 1999
						7,0 ± 2,0	Ruppert, 1999
acido acétique	C H O	40 0E	<b>10</b>		.,	8,6 ± 1,9	Yu, 2008
acide acétique	$C_2H_4O_2$	60,05	OH		Х	8,0 ± 0,9	Lee, 2006
2,2-diméthylcyclobutane -1,3-dicarboxaldéhyde	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	140,18			х	0,3-1,6	Yu, 1999
			I			0,9 ± 0,1	Yu, 2008
oxyde de pinène	$C_{10}H_{16}O_1$	152,23			Х	3,0 ± 1,5	Berndt, 2003
			0			2,1 ± 0,7	Alvarado, 1998b
	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	154,21	<b>*</b>	х	х	1,2-2,6	Yu, 1999
nor-pinonaldéhyde						3,8	Shilling, 2008
acide 2,2-diméthylcyclobutane-3-carboxaldéhyde-1-carboxylique	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	156,18	НО	х	х	1,3	Shilling, 2008
3-(hydroxy-méthyl) -2,2-diméthylcyclobutane-1- acétaldéhyde	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	156,22	ОН	х	x	3,8	Shilling, 2008
3-hydroperoxy -2,2-diméthylcyclobutane-1- acétaldéhyde	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	158,19	HO			2,2	Shilling, 2008
acide 3-(hydroxy-méthyl) -2,2-diméthylcyclobutane-1- carboxylique	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	158,19	НОООН			1,3	Shilling, 2008

Produit	Formule	ММ	Structure	PI P	nase G	Rdt mol. (%)	Références
2-hydroxy-3-pinanone	$C_{10}H_{16}O_2$	168,23		x			
						15-41	Tillmann, 2010
						22,0 ± 6,0	Yu, 2008
						19-34	Lee, 2006
						10,0	Ng, 2006
						32-42	Berndt, 2003
pinonaldéhyde	$C_{10}H_{16}O_2$	168 23		x	x	6-8	Reissell, 1999
pinonaidenyde	C <sub>10</sub> 11 <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	100,23		^	^	6-18	Yu, 1999
						16,4 ± 2,9	Baker, 2002
						51,0 ± 6,0	Hatakeyama, 1989
						19,0 ± 4,0	Hakola, 1994
						14,3 ± 2,4	Alvarado, 1998a
						7,8	Shilling, 2008
acide nor-pinonique	$C_9H_{14}O_3$	170,21	но	x		4,3-12,6	Yu, 1999
acide noi-pinomque	C91114O3	170,21		^		5,7	Shilling, 2008
2,3-pinanediol	$C_{10}H_{18}O_2$	170,25	ОН	x	x		
acide norpinique	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	172,18	O OH HO O	х	х	< 0,1	Yu, 1999
acide pinolique	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	172,22	0-он		х	1,8	Shilling, 2008

Produit	Formule	мм	Structure	Ph P	nase G	Rdt mol. (%)	Références
4-oxo-pinonaldéhyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	182,22	0=		х	1,3	Shilling, 2008
			НО			1,9-11,2	Yu, 1999
1-hydroxy-pinonaldéhyde			O OH			8,0	Baker, 2002
4-hydroxy-pinonaldéhyde	$C_{10}H_{16}O_3$	184,23	——————————————————————————————————————	Х	X	4 (1)	Shilling, 2008
10-hydroxy-pinonaldéhyde			HO=0			1,3 (10)	Shilling, 2008
acida ninoniaua	C H O	104.22	9			2,2-7,9	Yu, 1999
acide pinonique	$C_{10}H_{16}O_3$	184,23	/ \sum_HO	X	X	13	Shilling, 2008
acide pinique	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	186,21	HO HO	v	x	3-6	Yu, 1999
acide piilique				Х		3,1	Shilling, 2008
radical 3-peroxy-3-acétyl -2,2-diméthylcyclobutane-1- éthanol	<u>C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub></u>	<u>187,21</u>	о <u>-</u> о ОН			<u>1,2</u>	Shilling, 2008
3-hydroperoxy-3-acétyl -2,2-diméthylcyclobutane-1- éthanol	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	188,22	но о-он			9,6	Shilling, 2008
acide 1-hydroperoxy-3-éthanol -2,2-diméthylcyclobutane-1- carboxylique	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	190,19	HO-O HO-O OH			2,1	Shilling, 2008
acide 7-céto-pinonique	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	198,22	O HO	х			
acide 4-céto-pinonique	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	198,22	O HO	х			
radical 1-peroxy-pinonaldéhyde	<u>C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub></u>	199,22	0-0			2,2	Shilling, 2008

Produit	Formule	MM	Structure	Phase P G	Rdt mol. (%)	Références
1-hydroperoxy-pinonaldéhyde	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200,23	HO-0		18,7	Shilling, 2008
10-hydroperoxy-pinonaldéhyde	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200,23	но но		1,7	Shilling, 2008
			o Ho Ho		1,5-3,7	Yu, 1999
acide 1-hydroxy-pinonique acide 4-hydroxy-pinonique acide 10-hydroxy-pinonique	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200,23	HO HO HO	x	1,4 (10)	Shilling, 2008
3-hydroperoxy-3-(2-oxo-éthanol) -2,2-diméthylcyclobutane-1- éthanol	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	204,22	HO OH		2,5	Shilling, 2008
acide 4-éthanol-5-hydroperoxy-5- méthyl-2-oxo-hexanoïque	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	206,19	HO O OH		0,9	Shilling, 2008
radical 3-(1-peroxy-1,1-diméthyl) -5,6-dioxo-heptanal	<u>C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub></u>	<u>215,22</u>			<u>1</u>	Shilling, 2008
3-(1-hydroperoxy-1,1-diméthyl) -5,6-dioxo-heptanal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	216,23	0 HO O	х	8,1	Shilling, 2008

Le grand nombre de composés identifiés montre la complexité du système. La simultanéité de la présence de composés à plusieurs degrés d'oxydation ne permet pas d'élucider complètement les mécanismes réactionnels.

# B. Les aérosols organiques secondaires (AOS)

#### 1. Définitions

Les aérosols sont définis comme un ensemble de particules colloïdales solides ou liquides, en suspension dans un milieu gazeux. Ils sont générés ou émis dans l'atmosphère selon deux mécanismes : l'un implique la décomposition de la matière et le second une agglomération des molécules, à la suite de transformations physico-chimiques des gaz émis. Les aérosols primaires sont formés par émissions directes du matériel particulaire, par l'homme (processus urbains, pratiques industrielles et agricoles) ou naturelles (incendies, volcanisme, poussières, sels marins). Les processus de formation de particules d'aérosols secondaires impliquent une partition des espèces entre la phase gazeuse et la phase particulaire.

Dans les basses couches de la troposphère (à une hauteur maximale de 2 km), la concentration des particules en zone rurale est typiquement d'environ 10<sup>4</sup> particules cm<sup>-3</sup> tandis qu'elle dépasse 10<sup>5</sup> particules cm<sup>-3</sup> au-dessus des villes. Dans les zones où l'activité anthropique est absente, l'air contient quelques centaines de particules par cm<sup>3</sup> seulement (Finlayson-Pitts, 1999; Curtius 2006).

Les aérosols peuvent être caractérisés selon leur effet sur l'environnement, leurs paramètres physiques (taille, forme, nombre), chimiques (composition) et optiques (indice de réfraction). Les particules de diamètre entre 2,5 et 10  $\mu$ m sont considérées habituellement comme des grosses particules, tandis que pour des diamètres inférieurs à 2,5  $\mu$ m les particules sont définies comme fines. Les particules ultrafines ont des diamètres inférieurs à 0,1  $\mu$ m et pour les tailles inferieures à 50 nm, on parle de nanoparticules. Les particules en provenance de processus de désintégration mécanique de la matière sont en général de taille supérieure à 10  $\mu$ m (sels, poussières, cendres).

La nucléation est un processus de formation de nouvelles particules avec des diamètres compris entre environ 0,003 et 0,03 µm. La nucléation est définie comme hétérogène quand la formation de gouttelettes prend place sur des noyaux de condensation, ou homogène pour la formation de gouttelettes en l'absence de noyaux de condensation; aussi appelé auto-nucléation.

Le mode d'accumulation des particules est caractéristique des diamètres compris entre 0,04 et 1 µm, représentant un mode de distribution granulométrique atmosphérique formé principalement par la coagulation des particules plus fines.

La caractérisation des aérosols est particulièrement utile pour comparer des particules de taille, forme et densité différentes afin d'estimer leur capacité à se déposer dans les voies respiratoires. Les particules inhalables sont les particules en mesure de pénétrer et de se déposer dans les bronchioles inférieures et dans la région alvéolaire.

La rétention des gaz, des liquides ou substances dissoutes sur les surfaces du solide représente des phénomènes d'adsorption alors que la pénétration d'une substance dans le corps d'une autre substance est un phénomène d'absorption.

L'ensemble de la matière particulaire, comprenant toutes les fractions de particules carbonées, organiques, et inorganiques est désigné sous le terme de matière particulaire totale. La somme du carbone élémentaire et du carbone organique associé aux particules est défini comme le carbone total.

### 2. Impacts des aérosols

### a) Santé /environnement

Un grand nombre de preuves indique que l'exposition à la pollution de l'air, même aux niveaux satisfaisants généralement atteints de nos jours dans les pays européens, où la qualité de l'air ambiant s'est considérablement améliorée au cours des dernières décennies, conduit à des effets néfastes sur la santé (WHO 2003, 2005). En particulier, il a été montré que l'exposition à des polluants tels que les matières particulaires et l'ozone est associée à l'augmentation des hospitalisations pour maladies cardiovasculaires et respiratoires et à la mortalité à l'échelle globale. Des études récentes ont également tenté de quantifier les effets sur la santé causés par la pollution de l'air ambiant ; dans le cadre d'un projet de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), une perte globale de l'espérance de vie comprise entre 2 et 7 mois par personne pour l'ensemble de la population mondiale a été estimée en raison de l'exposition prolongée aux particules ambiantes (WHO 2003; Forsberg, 2005).

La majorité des classes de particules inventoriées dans l'atmosphère et leur influence sur la santé sont déterminées à partir de leur masse totale; puis leur discrimination en espèces est reliée à leurs sources. En termes de répercussions à long terme, une telle évaluation semble justifiée par les corrélations trouvées entre l'état de santé de la population et les charges massiques particulaires de l'air (Pope III, 1995).

La réglementation française et européenne impose une surveillance des concentrations massiques des particules de diamètre inférieur à 2,5 et 10 microns (PM 2.5 - 10). Les particules ultrafines, non réglementées, sont potentiellement les plus dangereuses car elles ont la plus grande surface spécifique et leur fraction organique présente une toxicité potentielle (Nel 2005). Les nanoparticules sont une composante majeure dans les émissions des véhicules et la principale source de pollution de l'air dans les zones urbaines, avec une haute capacité de pénétrer plus profondément dans les tissus pulmonaires (Figure I. 6; Myojo, 2010).

Les effets typiques des expositions aux particules pour le corps humain sont des inflammations causées par des particules insolubles entourées par les tissus du corps (Winiwarter, 2009), provoquant des événements de toxicité aiguë ou subchronique, l'exacerbation de l'asthme et la bronchite chronique, l'obstruction des voies respiratoires, la diminution des échanges gazeux, l'irritation cutanée, orale ou oculaire, ou la génotoxicité (Ostiguy, 2008). L'exposition aux matières particulaires provoque le stress oxydatif associé à la régulation autonomique altérée de la fréquence cardiaque, des crises

cardiaques, des changements dans les capacités de coagulation du sang, des accidents vasculaires cérébraux, des troubles du rythme cardiaque et même la mort subite (Nel 2005; Blomberg 2011; Puett, 2011).

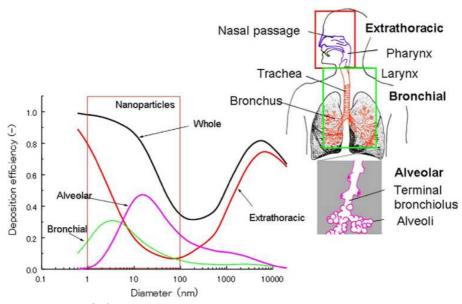


Figure I. 6 Taux de dépôt des particules inhalables en fonction de leur taille par les différents segments des organes respiratoires, estimés pour un adulte (d'après Myojo, 2010)

L'exposition aux aérosols sur une période longue n'entraîne pas seulement une augmentation du nombre de maladies et une mortalité accrue pour la population, ou la végétation, mais accélère également la corrosion des métaux, la destruction des bâtiments et l'altération des autres matériaux (Ward 1990; Brunekreef, 2002; Roberge, 2002; Anwar Hossain, 2009).

Les aérosols jouent enfin un rôle synergique dans le renforcement de la toxicité des gaz comme le  $SO_2$  ou les  $NO_x$ , dans l'oxydation catalytique de  $SO_2$  en  $H_2SO_4$  ou la réduction de la visibilité atmosphérique.

Certaines études de toxicité pulmonaire montrent que l'exposition aux nanoparticules peut produire une toxicité accrue par rapport à l'exposition à des particules de la même composition chimique de taille supérieure (Renwick, 2004). Les hypothèses formulées à partir de cette étude pressentent la prise en compte de la taille des particules, qui peut influencer à elle seule le degré de toxicité, mais aussi d'un certain nombre d'autres caractéristiques physico-chimiques dont la structure cristalline, l'état d'agrégation ou les revêtements potentiels de la surface. Le développement des réponses inflammatoires et cytotoxiques dans les poumons semble être lié, en grande partie, à la réactivité de la surface des nanoparticules inhalables (Warheit, 2008), mais les études toxicologiques ne concernent que les nanoparticules inorganiques de type oxydes de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Zhu, 2011), Ag (Ahamed, 2010), TiO<sub>2</sub> (Warheit, 2007; Liao, 2009), émises dans les processus de création des nanotechnologies.

Reconnu comme un problème potentiel, une Commission de la Communauté Européenne a publié un rapport sur l'impact des terpènes / réactions de l'ozone sur la qualité de l'air et la santé (ECA-IAQ 2007).

#### b) Bilan radiatif

De nombreux effets spectaculaires atmosphériques associés à la pollution atmosphérique, tels que les couchers de soleil aux couleurs riches, des halos autour du soleil ou de la lune, la présence des arcs-en-ciel, ainsi que la dégradation de la visibilité, sont reliés aux propriétés optiques des aérosols.

L'atmosphère intègre les aérosols comme composante en interaction avec le rayonnement solaire incident et réfléchi. Cette interaction se fait par absorption directe, par diffraction et indirectement par des effets sur la formation et le devenir des nuages. Les aérosols jouent un rôle majeur dans l'effet de forçage radiatif à l'échelle globale (IPCC 2007).

Les contributions anthropiques aux formations d'aérosols (principalement sulfates, carbone organique, noir de carbone, nitrates et poussières) représentent la principale contrebalance dans l'effet de réchauffement climatique et produisent globalement un effet de refroidissement, avec un forçage radiatif direct total de -0,5 [-0,9 à -0,1] W m<sup>-2</sup> et un forçage indirect sur l'albédo des nuages de -0,7 [-1,8 à -0,3] W m<sup>-2</sup> (Charlson, 1992; IPCC 2007).

La dispersion de la lumière par des nanoparticules (moins de 0,05 µm de diamètre) est décrite en termes relativement simples par la théorie de la diffusion moléculaire (Rayleigh), alors que l'optique géométrique peut suivre les phénomènes de diffraction, de réflexion et de réfraction des rayons de lumière pour les particules supérieures à 100 µm de diamètre. Entre ces deux tailles la dispersion de la lumière par les particules d'aérosol est un phénomène complexe (diffusion de Mie), car le diamètre des particules et la longueur d'onde de la lumière sont du même ordre de grandeur (Hinds 1999).

Habituellement, les aérosols submicroniques sont prédominants en termes de nombre de particules par unité de volume. Les particules de cette taille présentent une très grande efficacité de dispersion du rayonnement solaire, car elles ont une taille proche de la longueur d'onde du spectre visible. L'absorption de la lumière est dominée par des particules contenant du carbone élémentaire produites par la combustion incomplète de combustibles fossiles ou de la biomasse.

Les effets des aérosols sur les nuages sont causés par un type de particules d'aérosol appelées "noyaux de condensation". Ce sont des particules qui ont une affinité pour la vapeur d'eau qui va se condenser sur leur surface et conduire à la formation de nuages par supra saturation à des teneurs en humidité beaucoup plus faibles qu'en absence de telles particules. Ces mécanismes conduisent à d'importantes modifications des flux radiatifs et de la circulation générale de l'eau. La taille et la solubilité dans l'eau de ces noyaux de condensation auront une influence sur la concentration et la taille des gouttes et, implicitement, sur les propriétés radiatives des nuages.

Les aérosols influencent aussi la durée de vie des nuages et le cycle des précipitations (Ramanathan, 2001). Les aérosols agissent comme des noyaux de condensation en formant

des nuages. Ils augmentent le nombre de gouttelettes et diminuent leur taille provoquant des effets comme le changement de l'albédo des nuages et de leur durée de vie (Teller, 2006).

La diminution de la visibilité au cours d'épisodes de smog (apparition de fumée bleue) est également liée à la formation de particules d'aérosols.

L'amélioration des mesures au sol ou par satellite et les modélisations plus complexes et plus complètes ont permis une meilleure compréhension de ces forçages, mais une incertitude importante demeure dans le bilan de forçage radiatif global.

#### 3. Les émissions de précurseurs d'AOS

Les composés aromatiques et biogéniques sont oxydés par des espèces présentes dans la troposphère (OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>), ce qui contribue de manière significative à la formation de produits à faible pression de vapeur, considérés comme les précurseurs principaux des AOS (Kanakidou, 2005; Hallquist, 2009). Cependant, le rôle joué par ces composés dans la formation de particules et dans la modification des concentrations en aérosols dans l'atmosphère reste mal compris, et difficile à prendre en compte dans les modélisations. La compréhension actuelle de la formation de l'AOS est limitée par le manque de connaissance de la nature des composés organiques impliqués dans le processus de partition gaz / particules et de la croissance ultérieure de la particule (Camredon, 2007; Kroll, 2008; Hallquist, 2009).

## a) Les précurseurs terpéniques

Au niveau global, les composés organiques volatils biogéniques (COVB) sont émis dans l'atmosphère majoritairement à partir de sources issues de la végétation (~1150 Tg C an<sup>-1</sup>), et de quelques sources anthropiques (~100 Tg C an<sup>-1</sup>) (Atkinson, 2003; Kansal 2009).

Les terpènes, synthétisés par un métabolisme enzymatique des végétaux, sont des composants majeurs des COVB émis dans le nord de l'Europe (Hakola, 2000; Lindfors, 2000; Räisänen, 2009). Dans les climats méditerranéens (Steinbrecher, 1999; Pio, 2001; Calfapietra, 2009) ou dans les zones forestières du Japon (Matsunaga, 2003), ils peuvent représenter jusqu'à 50% des émissions végétales de gaz.

Les précurseurs terpéniques sont constitués principalement de deux familles : les terpènes et les terpénoïdes (terpènes ayant subi une modification chimique, méthylés ou oxygénés par exemple) comprenant des molécules aux fonctions très variées (alcools, éthers, acides, cétones - Winer, 1992; Kesselmeier, 1999; Atkinson, 2003; Kanakidou, 2005) ; elles peuvent être acycliques ou mono-, bi- et tricycliques, généralement caractérisées par un faible seuil olfactif et une faible solubilité dans l'eau, et basées pour les terpènes sur des multiples de l'unité isoprène  $(C_5H_8)_n$ . Le Tableau I. 3 reprend quelques exemples de chacune des deux familles pour différentes valeurs de n.

On a déjà vu qu'une partie significative de l'ensemble des composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère est formée par ces composés insaturés (55% des émissions biogéniques), pour lesquels l'ozonolyse représente le puits le plus important pour la plupart d'entre eux, conditionnant leur devenir dans l'atmosphère (Herrmann 2010).

Tableau I. 3 Exemples de molécules appartenant aux familles des terpènes et terpénoïdes

n	Préfixe	Terpènes	Terpénoïdes		
1	Hémi-	isoprène (C₅H <sub>8</sub> )	prénol (C₅H₁₀O) ;		
			acide isovalérique (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )		
2	Mono-	pinène, limonène, ocimène,	thymol et carvacrol $(C_{10}H_{14}O)$ ;		
		myrcène, carène, camphène,	camphre, citral $(C_{10}H_{16}O)$ ;		
		sabinène, thujène (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )	géraniol, terpinéol, bornéol, eucalyptol,		
			citronellal, linalool, nérol (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O) ;		
			menthol, citronellol (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O)		
3	Sesqui-	farnesène, caryophyllène,	farnesol, patchoulol, nérolidol (C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O)		
		zingiberène, cadinène, longifolène			
		$(C_{15}H_{24})$			
4	Di-	cembrène, sclarène (C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> )	rétinal $(C_{20}H_{28}O)$ ;		
			rétinol, ferruginol (C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O);		
			acide abiétique $(C_{20}H_{30}O_2)$ ;		
			phytol (C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O)		
_			acide agathique (C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> )		
5	Sester-	13 (5.11.)	géranylfarnesol (C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O)		
6	Tri-	squalène (C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> )	2,3-epoxysqualène (C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O)		
			acide oléanolique (C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub> )		
			stigmastérol (C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O)		
			brassinolide (C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub> )		
			cholesterol (C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O)		
	Tátus	z 0 w zawatana husanana (C. II.)	ecdysone (C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub> )		
8	Tétra-	$\alpha$ , β, $\gamma$ carotène, lycopène ( $C_{40}H_{56}$ )	zéaxanthine $(C_{40}H_{56}O_2)$		
			rhodoxanthine $(C_{40}H_{50}O_2)$		
			violaxanthine $(C_{40}H_{56}O_3)$ flavoxanthine $(C_{40}H_{56}O_4)$		
	Doly	```	plastochinone, ubichinone, caoutchouc d'Inde		
n	Poly-	> C <sub>45</sub>	plastochinone, upichinone, caoutchouc d'inde		

L'isoprène est le composé organique volatil biogénique (COVB) le plus abondant à l'échelle globale (400-600 Tg an¹), soit entre le tiers et la moitié de l'ensemble des émissions de COVB (Guenther, 2006; Simon, 2006; Muller, 2007). Malgré de faibles rendements de formation en AOS suite à son oxydation dans l'atmosphère, il constitue, selon les études les plus récentes, une source importante de matière particulaire due à ses fortes émissions (Surratt, 2006; Ng, 2008a; Carlton, 2009; El Haddad, 2011).

Les forêts et en particulier les arbres à croissance rapide sont la principale source d'isoprénoïdes au niveau global (> 90%), même si le milieu marin contribue également à ces émissions via les algues et micro-organismes (Bonsang, 1992; Broadgate, 2004). Ces émissions sont une réponse adaptative des espèces végétales aux conditions de stress lumineux ou thermique, aux attaques des insectes ou à l'infestation par les parasites (Kansal 2009). De façon globale, la végétation des zones tropicales est une source plus importante d'émissions que celle des zones tempérées.

Des arbres tels que les chênes, les peupliers et les eucalyptus sont de forts émetteurs (Calfapietra, 2009) et de façon générale, la plupart des arbres à feuilles caduques émettent de l'isoprène, alors que les conifères comme les pins, les cèdres et les sapins émettent principalement des monoterpènes (Seufert, 1997). Certaines espèces telles que l'épinette, l'eucalyptus ou le myrte, sont à la fois émetteurs d'isoprène et de monoterpènes alors que les émissions d'isoprénoïdes sont négligeables ou absentes dans plusieurs autres espèces (Kesselmeier, 1999).

Plusieurs milliers de terpènes ont été identifiés (Geron, 2000), et une estimation des émissions annuelles mondiales de gaz précurseurs des AOS (Seinfeld, 2003) a été réalisée pour les terpènes les plus communs (Tableau I. 4)

Tableau I. 4 Estimation des émissions annuelles mondiales de gaz précurseurs des AOS (d'après Seinfeld, 2003)

Composés	Emissions (Tg an <sup>-1</sup> )
α-pinène	50
β-pinène	33
Sabinène et cétones terpéniques	20
$\Delta^3$ -carène	6
Limonène	33
α et γ-terpinène	1,4
Terpinolène	2,9
Myrcène	7
Alcools terpéniques	30
Ocimène	3
Sesquiterpènes	15

La chimie des terpènes, tels que le limonène et l'α-pinène est importante en environnement boisé. Même si les sesquiterpènes semblent avoir une importance réduite dans la chimie atmosphérique, surtout à cause de leur faible volatilité, certaines études rapportent des taux d'émission du même ordre de grandeur que ceux connus pour les monoterpènes (Winer, 1992; Bouvier-Brown, 2009; Gransträm 2009) et des rendements de formation en AOS importants suite à leur oxydation atmosphérique.

A la biosynthèse naturelle s'ajoutent les sources anthropiques de terpènes et terpénoïdes de plus en plus répandues (Nazaroff, 2004), notamment en raison de leur utilisation comme solvants. Les sources les plus communes de terpènes en atmosphère intérieure sont les désodorisants, les parfums, les textiles d'ameublement, les adoucissants, la cigarette, les aliments ou les boissons (Tableau I. 5).

Tableau I. 5 Estimation des émissions atmosphériques de COV liées à l'utilisation des produits de nettoyage et désodorisants en Californie (d'après Nazaroff, 2004)

Produit	Emissions de COV (tonnes j <sup>-1</sup> )	Emissions de COV par habitant (mg j <sup>-1</sup> personne <sup>-1</sup> )		
nettoyants et désodorisants pour tapis	1,07	32		
cires pour sols, décapants à la cire	5,6	170		
nettoyants d'usage général	7,4	220		
dégraissants d'usage général	2,1	64		
nettoyants pour vitres	3,4	100		
nettoyants de fours et de métaux	0,87	26		
nettoyants salle de bains	0,74	22		
cires pour meubles	2,4	71		
désodorisants	7,5	230		

Divers terpènes et terpénoïdes sont émis par les désodorisants (Singer, 2006a; Singer, 2006b), les produits de beauté, d'hygiène ou de nettoyage (Nazaroff, 2004), les huiles

essentielles et les agrumes (Vartiainen, 2006; Su, 2007; Chiu, 2009). Certaines peintures "écologiques" (par exemple, utilisant l'huile d'orange comme solvant, ou l'huile de lin comme agent de séchage) peuvent être de fortes sources de terpènes (Toftum, 2008). Les produits constitués de bois, le plus souvent de bois de conifères qui contiennent 0,5 à 2% de monoterpènes, peuvent également émettre comme espèces dominantes de l' $\alpha$  et du  $\beta$ -pinène, du  $\Delta^3$ -carène et du limonène en air intérieur (Salthammer, 2003; Uhde, 2007). En environnement intérieur, des concentrations en terpènes allant de 1 ppb à 1 ppm dans certains cas particuliers peuvent être observées (Park, 2004).

Les désinfectants contenus dans les agents de nettoyage assurent la limitation de la propagation des maladies infectieuses, mais conjointement à leur effet positif, leur utilisation implique l'émission de composés organiques volatils (COV) qui contribuent à l'augmentation des niveaux urbains ou régionaux d'AOS (Nazaroff, 2004). Parmi les COV les plus courants retrouvés dans les agents de nettoyage, on peut citer des terpènes comme l' $\alpha$ -pinène ou le limonène, des sesquiterpènes comme le longifolène, des aromatiques (toluène, éthylbenzène, styrène), des alcools, glycols, aldéhydes, cétones et esters (acétates d'hexyle et de 1-phényléthyle, phtalates, acrylates) (Wolkoff, 1998).

En présence de quantités suffisantes de NO, ces composés ont la capacité (accrue avec leur poids moléculaire) de provoquer la production d'ozone troposphérique (Jenkin, 1999). L'ozone de l'extérieur ou généré à l'intérieur peut réagir avec les terpènes et terpénoïdes, soit dans la phase gazeuse ou à la surface des matériaux. Les produits d'oxydation couvrent un large éventail de volatilités. Les produits moins volatils contribuent à la production et à la croissance significative des AOS (Destaillats, 2006; Singer, 2006a; Lamorena, 2007; Sarwar, 2007; Coleman, 2008; Chen, 2011).

La quantité d'AOS formés dans l'atmosphère a été modélisée en intégrant temporellement et géographiquement les émissions estimées de composés biogéniques, radicaux hydroxyles et ozone à partir des données expérimentales obtenues en chambre de simulation. Cette estimation est de l'ordre de 18,5 à 270 Tg/an (Griffin, 1999).

## b) Les précurseurs aromatiques

Un grand nombre de zones urbaines, suburbaines et rurales ont été caractérisées concernant l'évolution temporelle de leurs concentrations moyennes en COV aromatiques (Borbon, 2003; Adgate, 2004; Kim, 2006; Hoque, 2008; Jia, 2008; Roukos, 2009; Roukos, 2011), à la fois en raison de leur impact intrinsèque sur la santé mais aussi de leur contribution significative à la formation du « smog » photochimique et de composés oxydants comme l'ozone dans la troposphère inférieure (Atkinson 2000; Atkinson, 2003; Sarigiannis, 2011; Yazar, 2011).

Les sources anthropiques de COV sont également importantes à prendre en compte du fait de leur contribution à l'échelle locale à proximité de points d'émissions : utilisation de combustibles fossiles et de solvants, par les activités industrielles ou décharges (Placet, 2000; Sawyer, 2000). Les transports et les combustions de biomasse dans la couche limite de l'atmosphère représentent, avec les émissions de matériaux de construction et les activités humaines dans l'environnement intérieur, les principales sources anthropiques de COV (Edwards, 2001; Kansal 2009). Les composés aromatiques sont la principale catégorie

de COV anthropiques qui conduisent à la formation significative d'aérosols, suivi par certains alcanes, alcènes, et composés carbonylés.

Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (collectivement appelés BTEX) représentent une fraction majeure des COV non-méthaniques. Il s'agit de composés aromatiques caractéristiques de la pollution anthropique des zones urbaines (Tableau I. 6).

Tableau I. 6 Exemples représentatifs des concentrations moyennes de BTEX (μg m<sup>-3</sup>) mesurées dans différentes agglomérations urbaines

Site	benzène	toluène	éthyl- benzène	m+p- xylène	o-xylène	Référence
Dunkerque, France	1,13 <sup>a</sup> - 1,24 <sup>b</sup>	3,70 <sup>a</sup> - 1,34 <sup>b</sup>	1,87 <sup>a</sup> - 0,29 <sup>b</sup>	1,45 <sup>a</sup> - 0,69 <sup>b</sup>	0,88 <sup>a</sup> - 0,22 <sup>b</sup>	Roukos, 2009
La Coruna, Espagne	3,4	23,6	3,3	5,1	2,7	Fernandez- Villarrenaga, 2004
Rio de Janeiro, Brésil	1,1	4,8	3,6	10,4	3,0	Martins, 2007
Hong Kong, Chine	2,8	24,6	2,1	2,8	2,1	Ho, 2004
Le Caire, Egypte	87,5	214,5	42,3	140,4	72,4	Khoder 2007

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> concentration moyenne en hiver; <sup>b</sup> concentration moyenne en été;

Les réactions avec les radicaux hydroxyles (OH) le jour et les radicaux nitrates (NO<sub>3</sub>) la nuit représentent les processus dominants de dégradation des COV aromatiques dans l'atmosphère (Atkinson 2000; Atkinson, 2003) par rapport aux processus d'ozonolyse habituellement négligeables. Les produits résultants des deux premiers processus ont la capacité de contribuer à la formation d'AOS par nucléation et condensation (Odum, 1997; Bahreini, 2005) avec des rendements d'aérosols significatifs. De plus, les COV aromatiques influencent également d'une façon indirecte la capacité d'oxydation de l'atmosphère car, en présence de NO<sub>x</sub> et de rayonnement solaire, ils réagissent avec les radicaux OH pour former de l'ozone (Atkinson 2000; Camredon, 2007).

Les sources intérieures d'hydrocarbures aromatiques (toluène, xylènes, éthylbenzène, triméthylbenzènes, styrène, benzène, naphtalène, 3-éthényl pyridine, pyridine) sont les matériaux d'isolation, les textiles, les désinfectants, les plastiques, les peintures, le tabac (Finlayson-Pitts, 1999).

La comparaison des concentrations moyennes de COV atmosphériques à l'intérieur et à l'extérieur montre que dans la quasi-totalité des cas, sur une large palette d'espaces confinés (maisons, bureaux, magasins, cinémas, bibliothèques, bars, gares, automobiles), les valeurs sont plus élevées à l'intérieur, avec des ratios inversement proportionnels aux taux de ventilation et d'échange avec l'extérieur (Edwards, 2001; Kim, 2001). Parmi les facteurs impactant la concentration de polluants intérieurs, il faut prendre en d'absorption considération taux d'émission des polluants les et microenvironnement intérieur, le volume d'air de l'espace considéré, le taux de ventilation du bâtiment, et les concentrations ambiantes dans l'espace avoisinant.

Des ratios de concentrations intérieures/extérieures proches de l'unité indiquent généralement des composés qui proviennent principalement de sources extérieures

(benzène), alors que des ratios supérieurs à 1,5 indiquent la présence de sources à la fois intérieures et extérieures, comme c'est le cas pour de nombreux composés aromatiques. Les sources exclusivement ou principalement intérieures révèlent des ratios qui dépassent un ordre de grandeur ; ceci a été observé pour certains terpènes ( $\alpha$ -pinène et limonène), des alcanes lourds ( $C_{10}$  à  $C_{17}$ ), le styrène et le cymène (Jia, 2008).

Dans les conditions spécifiques de l'atmosphère urbaine, les émissions anthropiques de composés aromatiques peuvent être responsables d'environ deux tiers des AOS totaux formés (Pandis, 1992) et leur rendement augmente dans des conditions de photo-oxydation. En effet, en comparant les rendements de formation en particules des différents COV individuels présents dans les combustibles fossiles, Odum et al. (Odum, 1997) ont pu montrer que les composés aromatiques sont principalement responsables de la formation d'AOS.

Une étude récente montre aussi que l'ozonolyse d'alcènes cycliques peut également concurrencer les composés aromatiques et les terpènes dans le processus de formation des AOS (Epstein, 2010). Dans tous les cas, on connaît finalement assez peu la composition chimique des AOS formés ainsi que les processus élémentaires impliqués dans les premières étapes de formation des AOS.

# 4. Mécanismes de formation, granulométrie et distribution en taille des particules

#### a) Mécanismes de formation

L'évolution atmosphérique des aérosols organiques primaires, principalement émis dans des processus de combustion de biomasse ou de combustibles fossiles (Seinfeld, 2003), reste encore à présent mal caractérisée. Malgré les incertitudes importantes dans l'estimation des sources, des mécanismes de vieillissement et d'ablation (Seinfeld, 1998), on estime que les aérosols organiques représentent une fraction importante (20 à 90%) de la masse des particules submicroniques (Kavouras, 2002; Murphy, 2006), en particulier dans les régions où les émissions biogènes de composés organiques volatils sont élevées. Des résultats récents montrent que les aérosols organiques secondaires (AOS) formés par oxydation atmosphérique en phase gazeuse des espèces volatiles, représentent une fraction importante de la charge totale d'aérosols organiques (Kroll, 2008; Hallquist, 2009).

Les processus de conversion gaz-particules proviennent principalement de l'oxydation des composés aromatiques et des composés biogéniques (abondants, réactifs) en composés à pression de vapeur faible (par exemple les acides organiques). Ces composés peuvent se combiner avec des particules pré-existantes (inorganiques, organiques, eau), ou nucléer (Figure I. 7) pour former de nouvelles particules généralement homogènes, produisant des AOS.

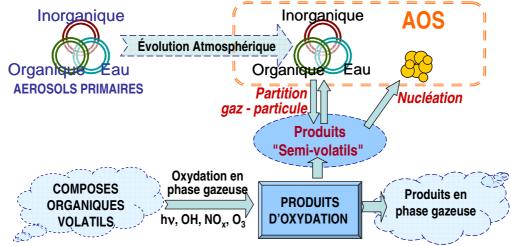


Figure I. 7 Mécanismes de la formation des particules organiques secondaires (d'après Seinfeld, 2003)

Cinétiquement limitée par les populations critiques de noyaux, la formation des nouvelles implique initialement la nucléation homogène particules des clusters thermodynamiquement stables, suivie par la croissance des clusters par des processus de condensation et coagulation vers des particules d'aérosol détectables, quasi-stables, avec des diamètres supérieurs à 3 nm. Les clusters peuvent être également éliminés par la population d'aérosols préexistants, si leur croissance n'est pas suffisamment rapide, piégeant la formation de nouvelles particules (Kulmala 2003). La condensation des vapeurs de composés organiques peu volatils joue un rôle clé dans la croissance des nouveaux clusters et des particules (Jung, 2006; Kulmala, 2008) ainsi que dans les réactions hétérogènes qui pourraient améliorer l'absorption des vapeurs organiques par des particules (Wang, 2010).

L'ozonolyse d'alcènes dans la phase gazeuse est un important puits pour  $l'O_3$  et les alcènes et a été reconnue comme l'une des principales sources d'acides et d'hydroperoxydes organiques dans l'atmosphère. L'ozonolyse en phase gazeuse d'alcènes biogéniques, généralement des terpènes, est connue pour former des produits de réaction à faible volatilité qui servent de précurseurs pour les aérosols organiques secondaires.

L'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène a été choisie comme système modèle pour l'oxydation des COV biogéniques dans l'étude présente, car l' $\alpha$ -pinène est parmi les plus importants monoterpènes émis par les plantes et la réaction avec l'ozone troposphérique représente la principale voie de dégradation pour de nombreux monoterpènes dans les conditions environnementales.

La formation de particules au cours de l'oxydation de l' $\alpha$ -et du  $\beta$ -pinène ( $C_{10}H_{16}$ ) par l'ozone, OH et  $NO_3$  a été étudiée (Bonn, 2002) par la mesure des distributions granulométriques des particules en utilisant un SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*). Les résultats indiquent un potentiel de nucléation considérablement plus élevé avec l'ozonolyse que dans la réaction avec OH ou  $NO_3$  (Figure I. 8 et Tableau I. 7). L'ozonolyse (courbe en rouge sur la Figure I.8) s'avère être le processus dominant avec un mode

intense pour les petits diamètres. Les distributions en taille des réactions avec OH (vert) et  $NO_3$  (bleu) sont multipliées par 10.

Tableau I. 7 Concentration en nombre maximum de particules observées et concentration volumique maximale d'aérosols produits avec l'a-pinène, d'après Bonn, 2002

Oxydant	N <sub>max</sub> (cm <sup>-3</sup> )	V <sub>max</sub> (nm³ cm⁻³)
O <sub>3</sub>	$(4.0 \pm 0.2) \times 10^5$	$(9,6 \pm 0,2) \times 10^{11}$
ОН	$(5,0 \pm 0,4) \times 10^3$	$(2,3 \pm 0,4) \times 10^{11}$
NO <sub>3</sub>	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{11}$

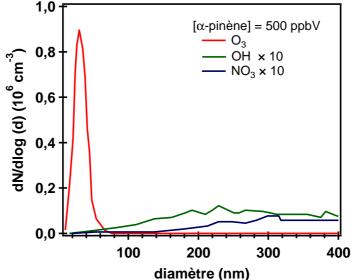


Figure I. 8 Distributions en taille des particules observées au cours des réactions d'oxydation de l'a-pinène (d'après Bonn, 2002)

Les résultats des expériences pour de fortes concentrations d' $\alpha$ -pinène (500 ppb<sub>v</sub>) sont résumés dans le Tableau I. 7. Il est bien évident que l'ozonolyse produit des particules avec une granulométrie caractérisée par des petits diamètres, qui dominent le processus de formation des particules. Les deux autres réactions présentent une distribution en taille des particules qui se distingue à peine de la ligne de base, et sont caractérisées par des diamètres beaucoup plus larges (Bonn, 2002).

Le rôle important de la réaction avec l'ozone devient beaucoup plus évident quand la concentration initiale du monoterpène a été abaissée à 50 ppbV. Dans l'expérience à faible concentration, l'ozonolyse est la seule source de particules observée, tandis que les mesures au cours de la réaction avec OH ou NO<sub>3</sub> indiquent un niveau de concentration en aérosol nul. Ces résultats soutiennent l'hypothèse que dans la réaction avec OH et NO<sub>3</sub>, les produits de réaction formés sont caractérisés par une volatilité plus élevée.

Des études spectroscopiques ont montré que les particules de matière organique contiennent de nombreux types de molécules organiques, y compris les hydrocarbures, alcools, aldéhydes et acides carboxyliques (Takahama, 2007). Les composés non identifiés

dans la matière organique particulaire sont supposés être un mélange très complexe de combinaisons de ces structures moléculaires, résultant de l'oxydation, de la condensation et de l'oligomérisation d'hydrocarbures dans l'atmosphère.

Selon la modification du nombre de carbone dans la molécule, les réactions d'oxydation qui se produisent dans la phase gazeuse ou condensée peuvent être classifiées en processus de fragmentation, fonctionnalisation, ou oligomérisation (Figure I. 9.). Généralement la voie de fragmentation contribue avec des espèces plus volatiles, et de façon implicite, moins susceptibles de générer des aérosols secondaires ; le paramètre critique définissant leurs propriétés physico-chimiques est le rapport de branchement ( $\beta$ ). Au contraire, les processus de fonctionnalisation et d'oligomérisation vont réduire considérablement la volatilité des espèces augmentant de façon significative la probabilité de ces analytes de contribuer à la phase particulaire (Jimenez, 2009). Alors que les processus de fonctionnalisation élèvent le ratio Oxygène / Carbone (O/C), l'oligomérisation affecte moins la modification de l'état d'oxydation de la molécule.

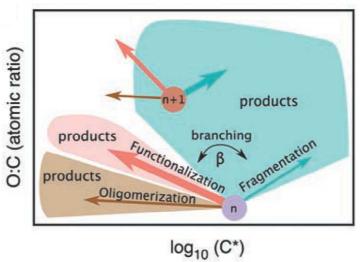


Figure I. 9 Voies de transformation d'une espèce : fragmentation, fonctionnalisation et oligomérisation d'après Jimenez, 2009 (avec C\* : concentration de saturation à 298 K)

Des mesures effectuées en conditions particulaires, sous le vent des grands centres urbains, concernant la matière organique biogénique ont mis en évidence des compositions appauvries en groupes d'acides carboxyliques et hydroxyle mais enrichies des groupes carbonylés par rapport à la composition attendue à partir d'expériences en chambre de simulation. Cette composition inattendue, peut être expliquée par la formation d'esters par réactions en phase condensée (réaction de groupes d'acides carboxyliques et hydroxyles), une source importante de la formation d'AOS en conditions spécifiques de l'atmosphère et une possible voie pour l'oligomérisation (Russell, 2011).

Différentes études suggèrent que la formation des dimères stables des principaux acides formés pourrait être considérée comme une première étape dans le processus de la formation de particules par nucléation homogène. Dans ces petits clusters (dimères, trimères) la partition gaz/particules peut se produire (Hoffmann, 1998; Gao, 2010). Il est évident que l'apparition de la nucléation dans l'atmosphère dépend également d'une

variété d'autres conditions telles que la surface des aérosols préexistants ou la pression de vapeur des espèces disponibles.

L'ozonolyse des terpènes biosynthétiques comme l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène, le  $\Delta^3$ -carène, le sabinène, et le limonène produit des acides dicarboxyliques  $C_9$  avec des rendements de l'ordre de 3%, conduisant à la formation de nouvelles particules, après la consommation de  $6,1 \times 10^{10}$  molécules cm<sup>-3</sup> du terpène (Koch, 2000). En conséquence, une limite supérieure pour la pression de vapeur de l'acide dicarboxylique  $C_9$  de  $5,6 \times 10^{-8}$  Torr a été obtenue (Figure I. 10).

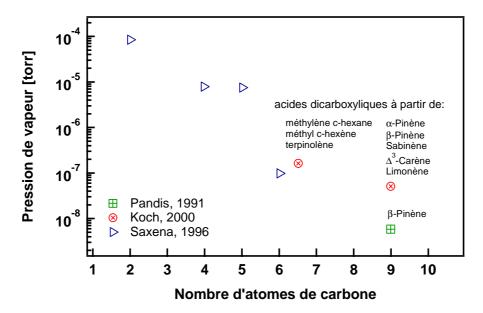


Figure I. 10 Pressions de vapeur d'acides dicarboxyliques en fonction du nombre d'atomes de carbone, d'après Koch, 2000.

Les résultats obtenus par Koch, 2000 sont comparés avec les données de Saxena, 1996 ; et avec la pression de vapeur d'aérosols provenant du β-pinène (Pandis, 1991).

Selon le mécanisme de réaction proposé, la formation d'acides organiques dans l'ozonolyse des terpènes est favorisé sous haute [RO<sub>2</sub>] et donc des conditions atmosphériques avec faible concentrations de NO (Koch, 2000).

On peut remarquer que la pression de vapeur d'acides dicarboxyliques augmente avec la diminution du nombre d'atomes de carbone (Figure I. 10). Cet effet est plus prononcé dans le cas des acides dicarboxyliques par rapport aux autres classes de composés tels que les acides monocarboxyliques, les alcools ou les aldéhydes (Grosjean 1978). Il est toutefois également important de noter que les valeurs de pression de vapeur pour les acides pinique ( $C_9$ ) et norpinique ( $C_8$ ) se situent entre ceux des acides glutarique ( $C_5$ ) et adipique ( $C_6$ ) ( $C_7$ ,5x10-8 torr) (Tableau I. 8).

On aurait pu s'attendre à ce que la valeur de pression de vapeur de l'acide adipique soit plus élevée que celles de l'acide pinique et norpinique car ils ont une masse moléculaire nettement plus importante tout en portant toujours 2 fonctions acides.

 $\Delta H_{vap}$ p<sub>i</sub> (Torr)  $x_i$  (ppb) **Acide** (kJ mol<sup>-1</sup>) 296K 296K, 1 atm  $2,40 \times 10^{-7}$ 109 0,31 pinique (C<sub>9</sub>)  $5.25 \times 10^{-7}$ 42 0,69 cis-pinonique (C<sub>9</sub>)  $9.75 \times 10^{-7}$ 1,3 CH<sub>3</sub> trans-norpinique (C<sub>8</sub>)  $4,65 \times 10^{-6}$ 67 6,1 glutarique (C<sub>5</sub>)

Tableau I. 8 Espèces individuelles susceptibles de former des particules par oxydation atmosphérique de l'a-pinène, d'après Bilde, 2001

 $p_i^0$ : pression de vapeur à 296K,  $\Delta H_{Vap}$ : enthalpie de vaporisation,  $x_i$ : rapport de mélange à P=1 atm et T=296 K

# b) Granulométrie, distribution en taille et diamètres des particules

#### Granulométrie et distribution en taille

Les populations d'aérosols atmosphériques sont évolutives et complexes, et résultent des sources d'émissions primaires hétérogènes, modifiées par la superposition des effets de transformation (de coagulation, de condensation, d'évaporation) et des processus homogènes et hétérogènes de formation d'aérosols secondaires. La méthode de formation et la nature du matériel originel jouent les rôles déterminants dans la grande variété des formes des aérosols. Les particules formées par désagrégations mécaniques sont rarement sphériques tandis que les aérosols de condensation liquide se rapprochent statistiquement le plus de la forme sphérique.

Les aérosols formés suite à des processus de nucléation ont tendance à être isométriques (les trois dimensions sont sensiblement les mêmes) mais les particules d'aérosols peuvent également se présenter dans des formes ayant des longueurs beaucoup plus grandes en une (des fibres, des prismes, des aiguilles) ou deux (plaquettes) dimensions que dans la troisième. Pour définir la taille d'une population d'aérosols, il est nécessaire de caractériser statistiquement les particules, à savoir définir leurs différents diamètres : diamètre géométrique, aérodynamique ou de mobilité électrique.

#### Diamètre géométrique

Le diamètre géométrique moyen  $d_g$  d'un ensemble de particules est le diamètre correspondant à la moyenne logarithmique de sa distribution en taille. Il s'exprime de la façon suivante :

$$\log d_g = \frac{\log d_{a(1)} + \log d_{a(2)} + \dots + \log d_{a(n)}}{n}$$
 Eq.1. 1

n : nombre de particules de la distribution

da : diamètre aérodynamique

οù

οù

#### Diamètre aérodynamique

Le diamètre aérodynamique, d<sub>a</sub>, est défini comme le diamètre qu'aurait une sphère de masse volumique 1 g cm<sup>-3</sup>, et présentant la même vitesse de chute dans l'air que la particule considérée. Les particules de différentes formes et masses volumiques peuvent être normalisées en fonction de leur diamètre aérodynamique, c'est-à-dire en les considérant comme des sphères ayant toutes la même propriété aérodynamique, c'est-à-dire la même vitesse (DeCarlo, 2004). Le diamètre aérodynamique d'une particule, D<sub>a</sub>, est donné par l'équation:

$$D_a = D_g \chi_t \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_o}}$$
 Eq.1. 2

D<sub>g</sub> : diamètre géométrique de la particule,

 $\rho_p$ : masse volumique de la particule,

 $\rho_0$ : masse volumique de référence (1 g cm<sup>-3</sup>),

 $\chi_t$ : facteur de forme (1 dans le cas d'une sphère).

Une particule sphérique de masse volumique élevée aura un plus grand diamètre aérodynamique que son diamètre géométrique, en raison de l'effet de la densité des particules sur le diamètre aérodynamique. La densité de la plupart des substances est inférieure à 10, de ce fait la différence entre le diamètre géométrique et aérodynamique d'une particule sphérique est dans la grande majorité des cas inférieure d'un facteur 3.

Ce même diamètre aérodynamique (qui dépend du régime d'écoulement) peut être transposé au diamètre aérodynamique dans le vide  $D_{va}$ , qui correspond à un régime dans lequel la particule ne subit aucune collision et qui est relié à  $D_{ve}$ , le diamètre de volume équivalent défini ci après, par la relation (DeCarlo, 2004) :

$$D_{va} = \frac{\rho_p}{\rho_0} \frac{D_{ve}}{\chi_v}$$
 Eq.1. 3

où  $\chi_v$ : facteur de forme de la particule dans le vide.

Le diamètre  $D_{va}$  est mesuré par des instruments à basse pression (< 200 Pa) comme l'AMS (Aerosol Mass Spectrometer) et permet l'estimation de  $D_m$  en connaissant la densité de la particule et le facteur de forme dynamique.

#### Diamètre de mobilité électrique

Le diamètre de mobilité électrique  $D_m$  est le diamètre d'une sphère circulant à la même vitesse de migration dans un champ électrique constant que la particule d'intérêt (DeCarlo, 2004). Ce diamètre est caractérisé par des instruments de type SMPS. Le diamètre de volume équivalent ( $D_{ve}$ ) et  $D_m$  sont reliés par une relation qui fait intervenir la mobilité électrique, en admettant que la particule et le volume équivalent ont la même charge :

$$\frac{D_m}{C_c(D_m)} = \frac{D_{ve} \chi_t}{C_c(D_{ve})}$$
 Eq.1. 4

où C<sub>c</sub>: facteur de correction de Cunningham

Pour des particules sphériques,  $D_m$ ,  $D_g$  et  $D_{ve}$  sont identiques, alors que pour des particules non sphériques  $D_m > D_{ve}$  et  $C_c$  est proportionnel au diamètre.

On peut conclure que le diamètre de mobilité augmente avec la déviation de forme par rapport à la sphère.

En tenant compte de l'équation précédemment présentée (Eq.I. 4), le diamètre aérodynamique et le diamètre de mobilité électrique peuvent être reliés par la relation suivante :

$$D_{a} = D_{ve} \sqrt{\frac{1}{\chi_{t}} \frac{\rho_{p}}{\rho_{0}} \frac{C_{c}(D_{ve})}{C_{c}(D_{a})}}$$
 Eq.1. 5

## c) Distribution des aérosols

La taille d'un aérosol suit une loi logarithmique décrivant la distribution de chaque particule (Eq.I. 6 ; Jacobson 1995). Le terme  $\Delta n(r)/\Delta r$  représente la variation du nombre de particule de rayon r en fonction de la variation de rayon, et s'exprime :

$$\frac{\Delta n(r)}{\Delta r} = \frac{n_0}{r \ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln r - \ln r_g}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right]$$
 Eq.1. 6

où: n<sub>0</sub> : concentration par unité de volume

r<sub>g</sub>: moyenne géométrique du rayon

 $\sigma_g$ : écart-type géométrique

Les particules varient en diamètre de quelques nanomètres à des dizaines de microns. Ce créneau de quatre ordres de grandeur en diamètre (McMurry 2000) correspond à environ 12 à 15 ordres de grandeur en masse. Les facteurs clés du forçage radiatif à savoir la réflectivité et la persistance des nuages dépendent plutôt du nombre de gouttelettes et moins de leur masse.

La composition chimique et les propriétés physiques dérivées des particules sont spécifiques à une gamme de taille donnée. Par ailleurs, les propriétés de deux populations séparées d'un critère de taille sont sensiblement différentes même si leur composition chimique est commune.

Dans l'environnement la distribution en taille d'aérosol la plus commune (0,01 et 10 µm) présente une structure trimodale, avec trois pics correspondant à la nucléation, la condensation et la génération mécanique des particules (Figure I. 11). Les particules fines sont généralement formées par condensation. La nucléation est plus rare dans les conditions environnementales car après conversion chimique des gaz en vapeurs de volatilité faible, ces dernières vont plus probablement coaguler sur des particules

préexistantes. Les éléments minéraux existent principalement dans les particules de grandes tailles (Finlayson-Pitts, 1999). Le processus de coagulation est déterminant dans la distribution des petites particules, et l'élimination des grosses particules (Brunelli 2010).

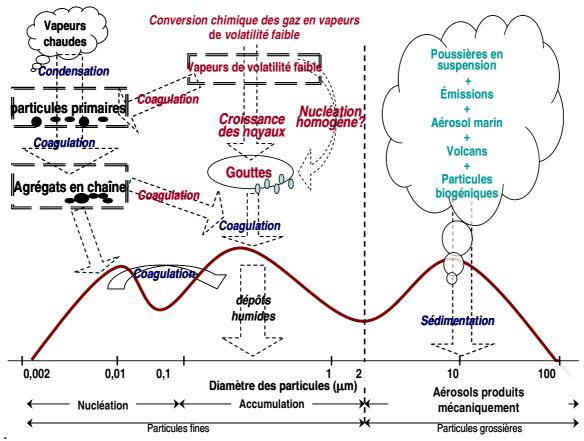


Figure I. 11 Processus de formation, transformation et élimination des aérosols, d'après Whitby 1978.

Les processus de nucléation et les particules brutes sont plus fréquents à proximité des sources primaires. L'accumulation des particules de diamètre de 0,1 µm provient principalement de l'évolution des particules nucléées de tailles inférieures et de ces particules brutes (Finlayson-Pitts, 1999).

Les aérosols organiques dans l'atmosphère peuvent être constitués en suivant un mécanisme homogène ou hétérogène. Le mécanisme homogène implique l'oxydation des composés organiques en phase gazeuse avec formation de particules solides ou liquides. Par le deuxième mécanisme, hétérogène, il est entendu l'adsorption, l'oxydation catalytique et la polymérisation sur la surface des aérosols liquides et solides existants.

Les AOS vont condenser presque exclusivement sur les aérosols submicroniques. Une étude concernant différentes espèces d'aérosols organiques secondaires montre des distributions uni-modales avec un diamètre médian en masse d'environ 0,2 µm essentiellement indépendantes de la nature des analytes (Pandis, 1993). Cette distribution des AOS semble dépendre de façon cruciale de la distribution de masse et la taille des aérosols primaires sur lesquels la condensation secondaire a lieu et du coefficient d'accommodation de surface de l'espèce condensable. Aussi, elle semble peu influencée par les dépôts secs, les émissions de COV, et les rendements des AOS à partir des COV précurseurs (Pandis, 1993).

La formation et la croissance des particules d'aérosols atmosphériques de taille nanométrique a été observée dans des endroits et des conditions environnementales différentes (la troposphère libre, les panaches urbains, l'air arctique propre, les environnements côtiers). La formation d'aérosols est souvent liée à des processus de mélange dans l'atmosphère. Selon la température et la concentration des vapeurs condensables les taux de croissance typiques des particules sont de 1 à 20 nm h<sup>-1</sup> aux latitudes moyennes (Kulmala, 2004) et inférieures à 1 nm h<sup>-1</sup> pour des cas particuliers d'environnements moins pollués ou polaires. Dans la couche troposphérique inférieure, des événements locaux de formation d'agrégats sont typiquement mesurés pour des particules de 3 nm à des concentrations dans la gamme 0,01 à 10 particules cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>.

Dans des conditions environnementales particulières, comme les zones côtières et les panaches industriels, les taux de formation rapportés peuvent atteindre des valeurs très élevées jusque 10<sup>4</sup> -10<sup>5</sup> particules cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, surtout dans des conditions estivales (Kulmala, 2004).

Pour apprécier cette large gamme de dimensions il suffit de considérer qu'une particule sphérique de  $10~\mu m$  de diamètre peut dominer en termes de masse un milliard de particules de 10~nm de la même composition.

#### 5. Evolutions et transformations physico-chimiques

Les transformations dans l'aérosol se produisent par des processus naturels (coagulation entre les particules) et chimiques (condensation de vapeur, réactions chimiques à la surface et dans la particule). Il est connu que l'agglomération des molécules de gaz est un mécanisme initiateur dans la formation de particules d'aérosol (Kulmala, 2008).

Après la formation des particules, des processus de dépôts successifs se produisent, ce qui conduit à des modifications dans la structure des aérosols (Adler, 2011).

#### a) Condensation

Ce processus de transformation est probablement le plus important par le biais de l'agglomération de particules venant de l'interaction avec la vapeur d'eau, le gaz le plus abondant dans l'atmosphère. Cette condensation se produit avec certains types d'aérosols et conduit à la formation des nuages ou du brouillard. La vapeur d'eau se condense plutôt sur des surfaces de particules hygroscopiques (sels), ou réagit avec des molécules gazeuses hygroscopiques ( $SO_{3(g)}$ ). Sauf pour quelques exceptions (aérosols hydrophobiques), il y a une corrélation directe entre l'augmentation du diamètre des aérosols et l'humidité relative de l'air (Curtius 2006).

La formation des nuages a été expliquée en termes thermodynamiques par Köhler (1926) qui a calculé le degré de saturation (humidité relative) en fonction de la taille des particules de sel pour chaque espèce séparément. Lorsque l'humidité est faible, les particules d'aérosol sont sèches et cristallines. Avec l'augmentation de l'humidité, l'eau commence à être adsorbée sur la surface des particules, mais la quantité est insuffisante pour dissoudre les particules cristallines.

Pour chaque espèce chimique, il existe une valeur d'humidité relative spécifique à partir de laquelle la formation d'une solution saturée est possible, processus accompagné d'une augmentation brusque de volume de particule. Pour une particule à l'équilibre, le ratio de la pression de vapeur de solution de la goutte (p) par la pression de vapeur saturée d'eau ( $p_s$ ) est donné par (Jacobson 1995) :

$$\frac{p}{p_s} = \exp\left(\frac{2\sigma V}{RTr}\right) \left(1 + \frac{im M_w}{M_s \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho - m\right)}\right)^{-1}$$
 Eq.1. 7

où  $\sigma$ : tension superficielle de solution de la goutte ;

V : volume molaire de la phase liquide ;

T: température;

r : rayon de la goutte ;

i : facteur de Van't Hoff (nombre moyen de moles de l'espèce dissoute produites par une mole de solution) ;

m et M<sub>s</sub>: masse et masse molaire de l'espèce dissoute, respectivement;

 $\rho$  : densité de la goutte ;

Mw: masse molaire de l'eau.

Une classification unitaire de la volatilité des composés organiques est proposée par la littérature (Robinson, 2007) en fonction de leur concentration effective de saturation (C\*) ou encore la concentration à partir de laquelle les analytes considérés ont la capacité de nucléer. Basée sur le partitionnement à des conditions typiques de l'atmosphère, cette distribution inclut les composés organiques « non volatils » (C\* < 0,1  $\mu$ g m<sup>-3</sup>), « semi volatils » (0,1  $\mu$ g m<sup>-3</sup> < C\* <1000  $\mu$ g m<sup>-3</sup>), et de «volatilités intermédiaires» (1000  $\mu$ g m<sup>-3</sup> < C\* <100 000  $\mu$ g m<sup>-3</sup>) (Robinson, 2007).

## b) Oxydation

L'oxydation du  $SO_2$  en  $SO_4^{2-}$  en phase aqueuse dans l'atmosphère est le principal mécanisme impliqué dans la transformation de la composition des aérosols atmosphériques et est corrélée avec le degré de couverture nuageuse qui est dominant en hiver dans la basse troposphère (Curtius 2006).

Il est aussi connu que beaucoup de composés organiques subissent une oxydation en phase gazeuse pour donner des produits, généralement oxygénés, caractérisés par des pressions de vapeurs suffisamment basses pour qu'ils soient partitionnés entre les phases gaz et d'aérosols. Ces composés sont souvent désignés comme des semi ou non-volatils lorsqu'ils résident dans la phase aérosol, comme aérosols organiques secondaires. Ainsi, nous pouvons définir comme AOS la partie organique des particules transférés de la phase gazeuse, à la phase particulaire c'est-à-dire des produits de l'oxydation en phase gazeuse des précurseurs organiques (Kanakidou, 2005). La distinction entre une particule primaire ou secondaire est plus facile lorsqu'on sait si le composé a été émis directement par une source ou s'il est le résultat de processus chimiques dans l'atmosphère.

L'analyse factorielle des données obtenues dans des analyses par AMS identifie plusieurs types d'aérosols organiques et permet de déterminer leur teneur moyenne en oxygène

(Aiken, 2008). Caractérisés par des fortes teneurs en oxygène, (O/C = 0,25 à ~ 1), les aérosols organiques oxygénés (OOA) représentent la fraction massique la plus abondante des aérosols organiques. Dans la plupart des cas une forte corrélation peut être établie entre la teneur en OOA et les conditions favorisant la formation des AOS (Lanz, 2007), notamment la présence des précurseurs et l'activité photochimique (Volkamer, 2006; Ulbrich, 2008).

En fonction de leur volatilité et de la valeur du rapport O/C, généralement en anticorrélation, deux sous-types de OOA, de faible volatilité (LV-OOA) et de semi-volatilité (SV-OOA) ont été mis en évidence, leurs concentrations relatives dépendant à la fois de la température ambiante et de la photochimie (Takekawa, 2003; Jimenez, 2009).

Associés à des masses d'air âgées et fortement oxydées (rapport O/C élevé), les LV-OOA sont fortement corrélés avec des espèces secondaires non volatiles comme les sulfates, tandis que les SV-OOA présentent une plus forte corrélation avec les espèces semi-volatiles telles que les nitrate et chlorure d'ammonium, à un faible ratio O/C (Figure I. 12).

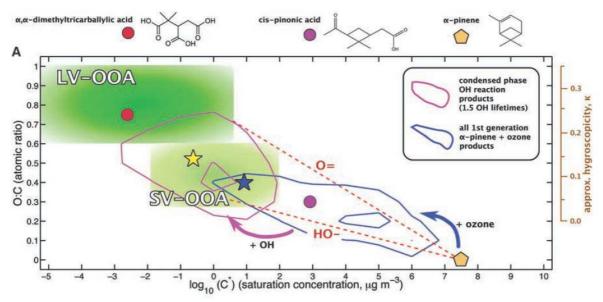


Figure I. 12 Modélisation du vieillissement des particules d'aérosol prenant en compte les concentrations de saturation en fonction du degré d'oxydation, d'après Jimenez, 2009.

Des formules empiriques approximatives ont été proposées pour caractériser les LV-OOA  $(C_8O_{5,5}H_{10})$  et les SV-OOA  $(C_8O_3H_{11})$  qui offrent une description moyenne des aérosols regroupés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques distinctes (Jimenez, 2009).

La représentation de la modélisation des processus de vieillissement des aérosols organiques (Figure I. 12) montre la dépendance entre la volatilité ( $\log_{10}$  C\* à 298 K) et l'état d'oxydation, (rapport atomique O:C) pour les cas génériques des précurseurs d'AOS. Cette représentation est également corrélée sur l'axe secondaire des ordonnées avec l'hygroscopicité approximée des produits d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène (pentagone brun) impliqués dans la formation d'AOS, et prise en compte pour exemplifier le cas général. De façon générale, l'hygroscopicité d'aérosols organiques augmente avec le taux d'oxydation (Xiao, 2011) et les composés avec C\*  $\leq$  1 à 10 µg m<sup>-3</sup>, favorisent la phase condensée,

représentée ici par les zones vertes, avec les LV-OOA moins volatils et plus oxydés que les SV-OOA.

Connu comme un modèle dans l'étude de la formation des AOS, tous les produits de la réaction d'ozonolyse de l'α-pinène modélisés explicitement, sont répartis selon les contours bleus. Parmi ces produits, seulement les composés caractérisés par une basse C\* et un rapport O/C élevé vont former des AOS (avec des propriétés moyennes indiquées par l'étoile bleue), tandis que les produits de première génération communs, comme l'acide cis-pinonique (point magenta), se trouvent normalement en dehors des propriétés physiques nécessaires pour nucléer. Suite à des réactions subséquentes de vieillissement, des produits de deuxième génération sont formées, caractérisés par une faible volatilité (exemplifié par un triacide C<sub>8</sub>, point rouge).

Les effets typiques de l'ajout des groupes fonctionnels (=0) et (-OH) à une chaîne aliphatique de  $C_{10}$  sont indiqués en rouge pointillé, montrant la contribution plus importante dans la nucléation des groupes carbonyles et carboxyles par rapport aux groupes hydroxyles.

Les produits en phase condensée modélisés après 1,5 durées de vie de l'oxydation par OH et leurs propriétés moyennes pondérées sont présentés aux contours pourpres et par l'étoile jaune, respectivement (Jimenez, 2009).

L'influence importante des niveaux de  $NO_x$  dans la formation d'AOS au cours d'essais de laboratoire a été éprouvée. Deux régimes de dépendance de la formation d'AOS à l'égard du niveau de  $NO_x$  sont identifiés : un premier régime, où la concentration massique maximale en AOS ( $M_o^{max}$ ) augmente avec les  $NO_x$  et un deuxième, où  $M_o^{max}$  diminue quand la concentration en  $NO_x$  augmente. La transition entre ces deux régimes se produit au rapport de mélange de  $NO_x$  avec l'air de l'ordre de 1 ppb. La simulation des profils de  $M_o^{max}$  en fonction de  $[NO_x]$  montre une forme similaire dans plusieurs essais de laboratoire concernant le rendement de formation d'AOS avec la variation de concentration de  $NO_x$  de faible à élevée (Pandis, 1991; Kroll, 2006; Camredon, 2007).

L'influence des émissions de  $NO_x$  peut être utilisée comme un outil exploratoire pour faciliter l'interprétation de la formation des AOS observés dans les essais en laboratoire et donner un aperçu de la formation d'AOS aux concentrations atmosphériques pertinentes (Camredon, 2007).

## c) Coagulation

Le mouvement brownien est un médiateur des particules fines de diamètre inférieur à 1 µm pour leur déplacement dans l'air et les collisions entre elles (Donghee 2002). Une certaine fraction de ces collisions conduit à la formation de grosses particules par la fusion des deux éléments constitutifs. La mesure dans laquelle ce processus contribue à l'évolution de la composition des aérosols dépend de la pression, de la vitesse de circulation, de la section efficace de chaque particule et en particulier de leur concentration (Reid, 2005; Kumar, 2011).

La coagulation est particulièrement efficace entre les particules de tailles différentes, avec des particules plus petites ayant une grande mobilité et les grosses particules offrant

une grande section (Kumar, 2011). Le processus de coagulation diminue principalement le nombre des plus petites particules, tout en préservant la masse totale, contribuant à la modification de la distribution granulométrique et à la création de particules hétérogènes, de différentes compositions.

Les essais de laboratoire en réacteur à écoulement sont menés habituellement à des concentrations en composés gazeux et de façon implicite en aérosols, élevées. Cette situation aggrave l'évolution de la population d'aérosols dans des processus de coagulation. Ceux-ci dépendent de la concentration en nombre de particules, et sont en concurrence avec la condensation et l'évaporation. Ces deux derniers processus sont plutôt dépendants de la surface de la phase particulaire que de la concentration en nombre de particules.

Le régime de concentration en termes de composés gazeux et de la distribution des aérosols doivent donc tous être considérés lors de la conception des expériences. Sans aucun doute, le moyen le plus simple d'y parvenir est conceptuellement d'effectuer toutes les expériences au plus près des conditions ambiantes. Cela peut, cependant, présenter de très nombreuses difficultés pratiques dans la caractérisation du système pour de très faibles concentrations en produits aux temps de réaction très courts.

#### d) Temps de résidence

Les processus de formation, d'agglomération, de coagulation et d'élimination, en combinaison avec la solubilité dans l'eau en fonction de la taille des particules, vont déterminer le temps de résidence des aérosols atmosphériques. Le taux d'enlèvement de la matière particulaire dans l'atmosphère est contrôlé par des processus de coagulation dans le cas des particules ultrafines. Les dépôts humides, dépendants de la pluviométrie et de l'altitude dans la troposphère, jouent le rôle principal dans le cas des particules fines et grossières, et représentent le mécanisme dominant d'élimination des noyaux de condensation nuageuse dans la gamme 0,1-10  $\mu$ m. Le dépôt sec implique la sédimentation des particules plus grosses (> 10  $\mu$ m) ou l'impaction des particules ultrafines.

Le temps de résidence peut être décrit par une relation empirique (Jaenicke 1986) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{C_c} \left(\frac{r}{r_s}\right)^2 + \frac{1}{C_s} \left(\frac{r}{r_s}\right)^{-2} + \frac{1}{\tau_{wet}}$$
 Eq.1. 8

où  $\tau$  : temps de résidence ;

 $\tau_{\text{wet}}$ : temps de résidence avant élimination par voie humide (6,91×10<sup>5</sup> s);

r : rayon de la particule ;

 $r_s$ : rayon de la particule pour le temps de résidence le plus élevé (0,3 µm);  $C_c$  et  $C_s$ : constantes respectivement liées à la coagulation et à la sédimentation, égales pour les deux à 1,28×10<sup>8</sup> s.

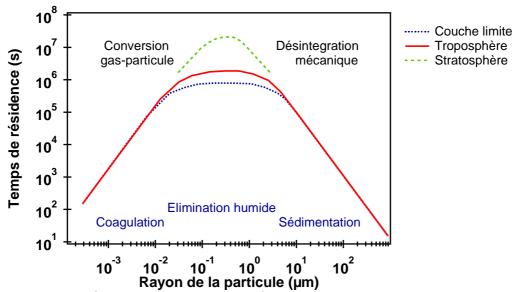


Figure I. 13 Représentation du temps de séjour en fonction de la taille des particules d'aérosols, et principaux processus, d'après Jaenicke 1986

Le plus grand temps de résidence peut être observé dans la stratosphère (Figure I. 13) surtout en raison de l'absence dans cette région de vapeur d'eau, ce qui rend inefficace l'élimination par la voie humide.

# C. Contexte d'étude et démarche scientifique

Il a été bien décrit que parmi les espèces sources d'AOS, les composés organiques volatils insaturés sont les plus susceptibles d'être oxydés, surtout par l'ozone. Les rendements de formation d'AOS sont fortement influencés par les conditions environnementales (température, humidité relative, nucléation homogène ou hétérogène). La variabilité importante des résultats obtenus dans les travaux précédents rend difficile l'interprétation et la comparaison des données existantes. Cela confirme que les conditions de formation des AOS sont mal élucidées à ce jour, en particulier dans l'approche des premières étapes cruciales de la formation des particules. Dans ce contexte, la création d'outils de caractérisation et compréhension de l'influence des différents paramètres physiques et chimiques sur les premières étapes de la formation d'AOS suite à l'oxydation des COV devient nécessaire.

La meilleure compréhension des mécanismes de formation des AOS est permise par différentes approches expérimentales complémentaires (études de terrain, études en chambre de simulation atmosphérique ou études en réacteur à écoulement). Chacune d'entre elles apporte des informations essentielles à la compréhension du phénomène global de formation des AOS, les deux premières approches étant les plus rapportées par la littérature.

Ce faisant, le laboratoire a installé un réacteur à écoulement (post-doctorat de Nicolas VISEZ) permettant de travailler sur des échelles de temps de l'ordre de dizaines

aux centaines de secondes et qui s'avère à ce titre très précieux pour la compréhension des mécanismes chimiques. Le grand avantage de ce dispositif est d'offrir la possibilité d'observer la formation des produits de réactions par réaction d'ozonolyse dans ses premières étapes sous conditions stationnaires ; la composition d'analytes à la sortie du réacteur étant indépendante du moment de prélèvement. Il permet également la détermination précise de la cinétique (vitesse de réaction) et du mécanisme réactionnel (rendement en AOS, composition des phases gazeuse et particulaire).

Cette étude comprend 3 étapes, outre une phase préliminaire de caractérisation de l'écoulement et de l'efficacité de mélange entre le COV d'intérêt et l'oxydant à la sortie de la tête de prélèvement, et d'estimation des temps de séjour dans le réacteur et des facteurs de diffusion. De plus, la génération de flux stables de réactifs a été optimisée et la qualité de l'air porteur (humidité, traces d'impuretés) a été analysée.

La première étape consiste en la validation du réacteur à écoulement d'un point de vue cinétique, c'est-à-dire consiste à confirmer que le dispositif permet de suivre correctement l'évolution d'une réaction d'ozonolyse, par la détermination de coefficients de vitesse de réactions entre un composé organique volatil et l'ozone. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'ozonolyse d'alcènes ramifiés dérivés du pentène caractérisés par une chimie en phase gazeuse homogène (n'incluant pas la formation de particules) et d'un composé biogénique : l'α-pinène, bien connu pour sa capacité à former des AOS. Le choix des composés se justifie par plusieurs critères. Premièrement, le nombre d'atomes de carbone doit être suffisamment élevé (formule générique (C₅H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>) pour présenter un intérêt concernant l'ozonolyse tout en étant représentatif de l'atmosphère. Par ailleurs, la réaction d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène est connue dans la littérature comme « réaction modèle » concernant la formation des AOS. Deuxièmement, concernant le choix des alcènes, ils doivent être analysés par une méthode analytique proche de celle développée pour l'analyse de l' $\alpha$ -pinène. Troisièmement, il doit exister au moins une détermination antérieure de coefficient de vitesse dans la littérature et la valeur attendue pour les alcènes doit être du même ordre de grandeur que celle de l'α-pinène. Enfin, aucune formation d'AOS ne doit être attendue à partir des alcènes ; ceci afin de valider uniquement la cinétique en phase homogène et de s'affranchir d'éventuels effets liés à l'adsorption de composés semi-volatils sur les particules formées. Ont donc ainsi été étudiés : le 4-méthyl-1-pentène (4M1P), le 2-méthyl-2-pentène (2M2P), le 2,4,4triméthyl-1-pentène (tM1P) et le 2,4,4-triméthyl-2-pentène (tM2P).

La validation du réacteur repose ainsi sur la concordance des coefficients de vitesse déterminés via notre dispositif expérimental avec les résultats déjà présentés dans la littérature, et notamment pour l'α-pinène avec la valeur recommandée par l'IUPAC.

L'atteinte de ce premier objectif implique aussi le développement de méthodes de prélèvement et d'analyse de la phase gazeuse par GC/FID-MS.

Suite à cette validation, la potentialité d'étudier l'ozonolyse de composés terpéniques et de composés aromatiques est ouverte, permettant une meilleure compréhension des mécanismes de formation des AOS en atmosphère simulée.

<u>La seconde étape</u> consiste en la validation du réacteur à écoulement, cette fois, d'un point de vue mécanistique, c'est-à-dire consiste à confirmer les mécanismes et

rendements de formation proposés par la littérature pour l'ozonolyse des COV précédemment cités. Ces mécanismes chimiques mènent à la formation de composés susceptibles d'être des précurseurs dans la formation de l'AOS. Notre étude s'attache à les observer dans un environnement simplifié, puisque ne considérant que des composés à faible nombre de carbones et des concentrations plus élevées que celles réellement mesurées dans l'atmosphère. Néanmoins ces mécanismes constituent une base essentielle à leur extrapolation aux conditions environnementales représentatives (concentrations en réactifs, température, humidité, particules préexistantes). Seul le tM2P a fait l'objet d'une validation mécanistique, car il est le seul à être documenté dans la littérature concernant les rendements de formation des produits (Grosjean, 1997).

<u>La troisième étape</u> s'attache alors à la caractérisation des particules formées lors de l'ozonolyse de l'α-pinène. L'appréciation de l'évolution de la composition chimique et de la granulométrie des particules produites offre des informations complémentaires aux analyses de la phase gazeuse (par TD-GC-MS/FID et analyseur d'ozone) pour la description des processus étudiés. Elle nécessite donc également la mise en œuvre de moyens analytiques spécifiques. Le SMPS donne accès à la distribution en nombre et en taille des particules, tandis que l'AMS fournit la composition chimique moyenne des aérosols en fonction de leur taille dans un domaine correspondant aux particules fines (40 -700 nm).

Le but poursuivi par l'ensemble de ce travail est de valider la possibilité d'étudier via le réacteur à écoulement du laboratoire l'influence de différents paramètres physiques et chimiques sur la formation d'AOS lors de l'oxydation de COV, notamment de type terpènes et aromatiques, en caractérisant le système chimique : en termes de nombre et de taille des particules formées, de phase de distribution des produits, de composition chimique des particules, de cinétique et mécanismes de réaction, avec l'aide de diverses techniques instrumentales mises en œuvre de manière simultanée.

Chapitre 2 : Méthodes instrumentales

## A. Formalisme cinétique et modélisation

#### 1. Détermination des coefficients de vitesse

Dans le but de valider le réacteur à écoulement développé au laboratoire, plusieurs systèmes réactionnels d'ozonolyse d'hydrocarbures insaturés ont été étudiés et les coefficients de vitesse déterminés, à la fois dans le réacteur à écoulement, mais également lors d'expériences complémentaires en chambre de simulation atmosphérique.

Prenons la réaction type d'ozonolyse d'un hydrocarbure insaturé (HC) :

$$HC+O_3 \rightarrow produits$$
 R. II. 1

Pour un volume réactionnel constant, la loi de vitesse correspondante pour cette réaction élémentaire du second ordre entre HC et  $O_3$  peut s'écrire :

vitesse = 
$$-\frac{d[O_3]}{dt}$$
 =  $-\frac{d[HC]}{dt}$  =  $k[O_3][HC]$  Eq. II. 1

où [HC] et  $[O_3]$  sont les concentrations en hydrocarbure insaturé et en ozone à l'instant t, respectivement, et k est le coefficient de vitesse d'ozonolyse.

Une cinétique de pseudo-premier ordre peut être obtenue en présence d'un large excès de l'un des réactifs, de telle sorte que sa concentration reste constante. Dans nos conditions expérimentales, les essais ont montré que pour des concentrations initiales en HC largement supérieures à la concentration en  $O_3$  ([HC] $_0 > 10 \times [O_3]_0$ ), on obtenait d'une part, une meilleure reproductibilité des résultats ; et d'autre part, compte tenu de la méthode d'analyse des concentrations en HC (cf. chapitre III), une analyse plus aisée par le suivi en continu de la décroissance des concentrations en ozone, que ce soit dans le réacteur ou dans les expériences complémentaires en chambre de simulation. On peut également noter des différences en termes de réactivité secondaire dans le système suivi. La consommation de l'alcène dans la réaction d'ozonolyse peut être biaisée par les OH formés in-situ, dans le système réactionnel caractérisé par un large excès en  $O_3$ . Par ailleurs, la consommation supplémentaire d'ozone sera négligeable dans le cas des concentrations initiales en HC largement supérieures à la concentration en  $O_3$ . Ceci a justifié le choix de mener la plupart des essais de l'étude cinétique dans ces conditions.

En l'absence de processus supplémentaires conduisant à la consommation d'ozone (dépôt aux parois ou réactivité secondaire) - points qui seront justifiés plus en détail au chapitre IV, la relation entre la vitesse de réaction et la concentration en ozone peut être écrite :

vitesse = 
$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k'[O_3]$$
 Eq. II. 2

avec k' = k[HC], pour  $[O_3] << [HC]$ . L'équation correspond à la forme différentielle de la loi de vitesse. L'intégration de cette équation conduit à l'expression suivante :

$$\ln\left(\frac{\left[O_3\right]_t}{\left[O_3\right]_{t_0}}\right) = -k't$$
Eq. II. 3

avec  $[O_3]_0$  et  $[O_3]_t$  les concentrations en ozone initiale et au temps t, respectivement.

Selon l'équation ci-dessus, pour une concentration en HC donnée, la représentation graphique de  $ln([O_3]_t/[O_3]_0)$  en fonction du temps de réaction doit aboutir à une droite dont la pente est le coefficient de vitesse de pseudo-premier ordre k', tandis que l'ordonnée à l'origine vaut 1. Les valeurs de k' obtenues sont alors représentées pour les différentes concentrations du réactif en excès (pour un intervalle de concentrations aussi large que possible) et la pente de la droite obtenue est le coefficient de vitesse de second ordre, k:

$$k=\frac{k'}{[HC]}$$
 Eq. II. 4

Le calcul des incertitudes et leur influence dans l'estimation du coefficient de vitesse est détaillé dans l'annexe A.

#### 2. Relation structure-activité

Une analyse de la relation structure-activité (SAR) a été appliquée à nos résultats et ceux déjà présents dans la littérature pour la même famille de composés. Le but était de corréler l'ensemble des données cinétiques disponibles dans une relation globale qui estime le lien entre le coefficient de vitesse d'ozonolyse et la structure du composé. En effet, King et all. (King, 1999) a montré qu'il existait une corrélation linéaire entre l'indice SAR (x) et le logarithme du coefficient de vitesse de la réaction (log k), corrélation qui peut être utilisée pour estimer de nouveaux coefficients de réaction ou pour vérifier la cohérence de nouveaux résultats cinétiques.

Différentes approches sont présentées dans la littérature concernant l'analyse SAR pour l'ozonolyse d'alcènes, impliquant des calculs quantiques d'orbitale moléculaire (King, 1999) ou la méthode SAR topologique (McGillen, 2008). La deuxième méthode a été choisie pour caractériser les résultats obtenus dans l'étude en cours, car elle semble présenter une approche robuste pour l'estimation de la cinétique d'ozonolyse d'alcènes, et être plus précise dans la prédiction des coefficients de réaction. Le calcul du coefficient de vitesse d'ozonolyse est basé sur l'estimation pour chaque molécule des effets inductifs et stériques autour de la liaison insaturée, qui est caractérisée par l'indice SAR, x, défini comme la somme de ces deux effets :

$$x = (yS) + I$$
 Eq. II. 5

où S et I sont les effets stériques et inductifs totaux, respectivement, et y est une constante empirique (-4,04). L'effet inductif total (I) est décrit par le nombre de substituants agissant sur la double liaison. L'effet stérique total (S) est la somme des effets stériques partiels. Chaque effet stérique partiel  $(s_n)$  prend en compte l'encombrement du substituant alkyle (proportionnel à l'aire d'un triangle imaginaire à l'intérieur de l'angle dièdre formé par les atomes de chaque substituant alkyle) rapportée à la distance au centre réactionnel (fonction du nombre d'atomes de carbone entre les atomes formant le dièdre et l'atome de carbone le plus proche de la double liaison). La Figure II.1 illustre deux cas d'effets stériques partiels  $s_n$ , chacun présentant un effet inductif différent (a : I = 2 ; b : I = 3).

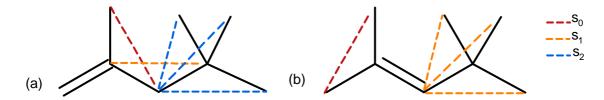


Figure II. 1 Représentation des effets stériques partiels pour (a) le 2,4,4-triméthyl-1pentène et (b) le 2,4,4-triméthyl-2-pentène

Les contributions des différents effets stériques  $s_n$  (n = 0 - 2) pour 48 composés insaturés ont été calculées et présentées en détail dans une étude de McGillen, 2008.

#### B. Réacteur à écoulement

#### 1. Introduction

Le réacteur à écoulement avec tête d'injection de type piston peut être envisagé comme un convoyeur transportant des microréacteurs discontinus (microcouches d'isoconcentration) entre l'entrée et la sortie du réacteur. Le temps de réaction (directement mesuré au cours d'une réaction dans les chambres de simulation) est dans le cas d'un réacteur à écoulement assimilé à un temps de séjour, qui est la mesure du temps nécessaire à une microcouche d'iso-concentration pour voyager sur toute la longueur du réacteur à une vitesse constante.

Les réacteurs à écoulement utilisé pour les études atmosphériques sont habituellement des cylindres de matériaux variés (verre, Pyrex, quartz ou acier) de quelques centimètres de rayon dans lesquels circulent en continu les réactifs gazeux dans des conditions de température et pression constantes.

En théorie, le grand avantage de ce type de dispositif est lié au fait qu'au moment où le débit, la pression et la température sont stabilisés et l'équilibre stationnaire atteint, la composition des analytes à la sortie du réacteur est indépendante du moment de prélèvement. Ce réacteur en régime permanent permet donc un nombre théoriquement infini d'échantillonnages dans des conditions données. Un autre avantage indéniable d'un réacteur d'écoulement par rapport à une chambre de grand volume dans l'étude de la formation de l'AOS est la possibilité d'observer la formation des produits dans les premières étapes de la réaction, sous conditions stationnaires. Il permet ainsi la détermination précise de la cinétique (vitesse de réaction) et du mécanisme réactionnel (rendement en AOS, composition des phases gazeuse et particulaire).

Le volume généralement faible d'un réacteur à écoulement par rapport à une chambre de simulation implique l'utilisation de concentrations en polluants élevées (de l'ordre de la dizaine de ppb à la ppm) donc non représentatives des concentrations atmosphériques. Ce type de réacteur permet cependant de travailler à des échelles de temps de l'ordre de quelques dizaines de secondes et il s'avère à ce titre très précieux pour la compréhension des mécanismes chimiques aux premières étapes réactionnelles.

Les différentes approches expérimentales sont complémentaires, chacune d'entre elles apportant des informations essentielles à la compréhension du phénomène global de formation des AOS. Alors que les quelques études en réacteur à écoulement concernent surtout la cinétique et les mécanismes de réaction, les études plus abondantes sur le terrain ou en chambre de simulation atmosphérique abordent un champ d'application plus large.

## 2. Description du dispositif expérimental

Le réacteur à écoulement de l'EMD est constitué d'un tube en Pyrex, dans lequel un injecteur mobile permet d'introduire séparément les réactifs et d'assurer leur mélange rapide (Figure II. 2). Le dispositif ayant été conçu pour étudier les processus troposphériques de formation d'AOS, il fonctionne à température et pression ambiantes, en atmosphère sèche ou humide (même si au cours de ce travail, les études ont été menées en air sec exclusivement, pour simplifier le système réactionnel en première approche). Une voie d'échappement vers une sorbonne, située dans le bas du réacteur sur la voie latérale de prélèvement, permet de maintenir une pression constante dans le réacteur, condition essentielle pour la reproductibilité des résultats sous différents régimes d'écoulement.

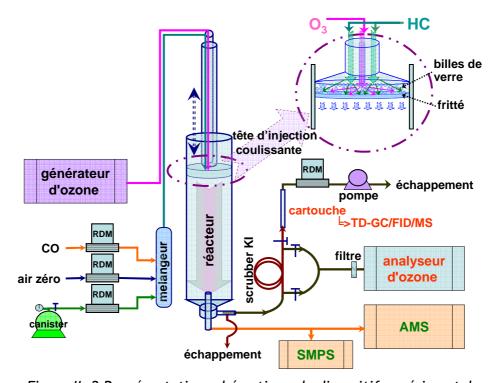


Figure II. 2 Représentation schématique du dispositif expérimental

Le réacteur est maintenu à température ambiante dans une salle climatisée, assurant une température constante pour l'ensemble de l'année à 297  $\pm$  3K. Par ailleurs, le système de génération d'air qui équipe le dispositif expérimental assure le contrôle de l'humidité (< 100 ppm  $H_2O$ ), permettant de suivre les mécanismes de génération d'AOS en atmosphère sèche. Enfin, les systèmes étudiés dans ce travail ne sont pas sensibles aux rayonnements atmosphériques et de plus, le Pyrex ne permet pas le passage des énergies

lumineuses élevées (longueurs d'onde courtes dans l'UV), plus susceptibles d'interagir avec le système chimique, à l'intérieur du réacteur. Si nécessaire, il pourrait être facilement envisagé de recouvrir le cylindre d'un revêtement le protégeant de la lumière.

Le réacteur a une longueur d'environ 1 mètre et une section de 10 cm de diamètre. Il a été conçu pour travailler avec des débits de l'ordre de quelques litres par minute, correspondant à des durées de réactions de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de secondes. La partie tubulaire principale a été fabriquée à partir d'un tube calibré, pour garantir une section constante sur toute sa longueur. Les différentes parties du réacteur ont été conçues pour être facilement démontables et modifiables.

L'écoulement laminaire qui s'établit dans le réacteur assure un régime stationnaire pour une distance fixée de l'injecteur au point de prélèvement, qui correspond alors, pour une vitesse d'écoulement donnée, à un temps de réaction. La variation de cette distance permet d'accéder à l'évolution temporelle des concentrations en réactifs et produits (Figure II. 3), donc d'en déduire les paramètres cinétiques et mécanistiques. Le prélèvement avec analyse en ligne ou en différé des phases gazeuse et particulaire est possible dans la partie inférieure du réacteur en utilisant pour l'échantillonnage le tube central ou le tube latéral.

La tête d'injection (Figure II. 3) a été conçue pour permettre un bon mélange des gaz réactifs en un temps minimum (temps de passage inférieur à la seconde) et pour favoriser la formation d'un écoulement laminaire. Dans ce but, le volume de mélange des gaz (le HC et l'ozone), arrivant sur deux voies différentes dans la tête d'injection, a été minimisé en le remplissant de billes de verre. L'étanchéité au niveau de la tête d'injection est assurée par des brides de PTFE inertes chimiquement.

Le volume du réacteur est variable selon la position de la tête d'injection coulissante. Ce dispositif permet la variation de la longueur du réacteur (max 1 m) en maintenant les débits gazeux constants, afin de suivre la réaction à différents avancements, pour les réactifs et les produits, et afin d'estimer les paramètres cinétiques et mécanistiques. L'écoulement laminaire dans le réacteur garantit un mode stationnaire, et la même approche peut être envisagée à partir de la variation du débit d'écoulement des réactifs dans le réacteur, qui donne des temps de réaction différents pour une distance fixe entre la tête mobile de l'injecteur et le point de prélèvement (Figure II. 3).

Les régulateurs de débit massique (RDM) utilisés systématiquement dans les expériences (MKS; 10, 500, 5000 cm³ min⁻¹) ont été calibrés à l'aide de divers débitmètres de référence (Bios - Drycal DC-lite) ainsi qu'avec un débitmètre à bulle de savon pour les faibles débits.

Un canister contenant quelques dizaines de ppm de HC est utilisé pour la génération d'un flux gazeux continu avec l'aide d'un RDM. Un flux contrôlé d'air zéro est utilisé comme gaz vecteur vers le réacteur mais assure aussi la dilution aux concentrations plus faibles pour les terpènes, après la sortie du pré-mélangeur (Figure II. 2).

L'ozone arrive vers la tête de l'injecteur par l'intermédiaire du tube externe et le HC dilué est ajouté par le tube central.

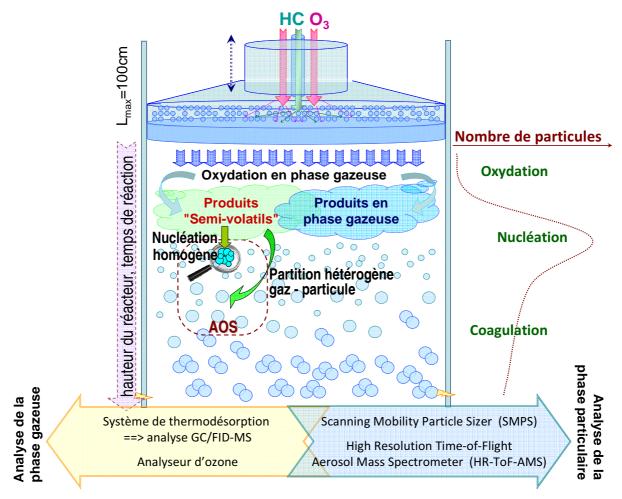


Figure II. 3 Représentation de l'avancement de la réaction concernant la distribution des particules en fonction du temps de passage des gaz dans le réacteur

Les concentrations en réactifs peuvent être modifiées et permettent d'assurer des conditions cinétiques de pseudo-premier ordre. La chaîne analytique en sortie de réacteur comprend un HR-ToF-AMS (*High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer*, dénommé AMS ci-après), sur la même voie centrale d'échantillonnage qu'un SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer, Grimm 5403*), et des cartouches adsorbantes pour l'analyse de la phase gazeuse (et particulaire) sur le tube latéral. Les débits d'échantillonnage pour l'AMS, le SMPS et les cartouches d'adsorbants, totalisant une valeur maximale de 600 mL min<sup>-1</sup> sont relativement faibles par rapport au débit total d'une valeur maximale de 5000 mL min<sup>-1</sup> (Figure II. 4). L'échantillonnage avec l'analyseur d'ozone nécessite des débits minimaux d'entrée supérieurs à 2000 mL min<sup>-1</sup>.

L'AMS mesure en temps réel la composition chimique des aérosols en fonction de leur taille. Une description plus détaillée de cet instrument sera fournie dans la section D2 de ce chapitre. Le SMPS permet de déterminer la distribution en taille des particules grâce au couplage d'un analyseur à mobilité différentielle (DMA, *Differential Mobility Analyzer*) à un compteur de particules à condensation (CPC, *Condensation Particle Counter*).

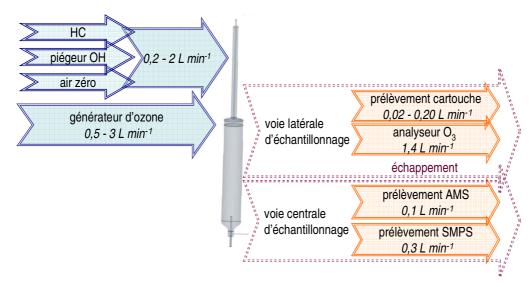


Figure II. 4 Représentation schématique des débits d'entrée et de sortie du réacteur

L'analyse chimique de la phase gazeuse (et des particules) sera également effectuée par couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme et un spectromètre de masse. Les techniques de thermodésorption ont été privilégiées par rapport aux techniques nécessitant un prétraitement des échantillons.

Des scrubbers d'ozone constitués d'un revêtement sec de KI sur les parois d'un tuyau en cuivre peuvent être utilisés avant les cartouches de prélèvement afin de prévenir la dégradation des COV à cause de l'O<sub>3</sub> pendant l'échantillonnage sur la cartouche ou pendant la désorption thermique. Un analyseur (Thermo Environmental Instruments 49C) permet de suivre les niveaux d'O<sub>3</sub> dans le réacteur ainsi que l'efficacité du scrubber. Les détails analytiques seront précisés au chapitre III.

## 3. Comparaison avec des réacteurs à écoulement similaires

La littérature décrit un certain nombre de réacteurs à écoulement utilisés pour l'étude des processus de formation, d'évolution (Bonn, 2002; Lee, 2005; Stenby, 2006; Tolocka, 2006; Ezell, 2010; Bernard, 2012) ou uniquement de vieillissement (Bilde, 2001; Morris, 2002; Czoschke, 2003; Hearn, 2004) des aérosols présentant des caractéristiques de volumes réactionnels réduits et de ce fait, des temps de résidence variant de la seconde à la minute. Une classification en termes de caractéristiques géométriques, de débit total ou d'instruments utilisés pour analyser les systèmes physico-chimiques est présentée dans le Tableau II.1, en comparaison avec les caractéristiques du réacteur de l'EMD.

Tableau II. 1 Réacteurs à écoulement utilisés dans l'étude des processus de formation et d'évolution d'aérosols

Référence	Localisation	Matériau	Longueur / diamètre (cm)	Débit total (L min <sup>-1</sup> )	Instrumentation	Source de COV ou de particules
Duncianu, 2012	Douai, France	Pyrex	100 / 10	1 – 5	SMPS; AMS TD-GC-FID/MS; analyseur O <sub>3</sub>	Canister
Bernard, 2012	Orléans, France	Pyrex	100 / 10	4,6	analyseur O <sub>3</sub> CPC  analyseur NO <sub>x</sub> ,  O <sub>3</sub>	Ballons à pression atmosphérique
Ezell, 2010	California, USA	Acier	610 / 45,7	16 – 20	SMPS GC-MS ; FTIR Néphélomètre	
Koch, 2000	Mainz, Allemagne	Pyrex	120 / 10	5	SMPS	Canister
Pratte, 2006	Lausanne, Suisse	Téflon	70 / 3,8	0,30,9	SMPS	Nébuliseur
Jonsson, 2006	Göteborg, Suède	Pyrex	140 / 10	1,7	analyseur O <sub>3</sub> SMPS	Diffusion en flux d'air
Lee, 2005	N. Carolina, USA	Verre	100 / 2,5	5	GC-FID SMPS	Diffusion en flux d'air
Hearn, 2004	Georgia, USA	Verre	100 / ?		SMPS CI-MS	Nébuliseur
Jang, 2003	N. Carolina, USA	Verre	200 / 2,5	3,5 – 4,5	SMPS FTIR	Bulleur
Berndt, 2003	Leipzig, Allemagne	Quartz	505 / 8	3,6 – 21,6	SMPS ; FTIR GC-FID/MS analyseur O <sub>3</sub>	
Morris, 2002	Massachusetts, USA	Verre	60 / 1,1 – 2,2	1	SMPS ; AMS	Nébuliseur
Bilde, 2001	Pennsylvania, USA	Acier	400 / 2,2	1,8 - 8,9	TDMA	Nébuliseur

Un des réacteurs à écoulement, parmi les plus récents dédiés à l'étude de la formation des AOS (Ezell, 2010), propose une démarche assez différente par rapport au réacteur de l'EMD. Il s'agit d'un réacteur à écoulement lent, avec un volume plus important, conçu pour une longueur fixe (6,10 m) et un large diamètre (45,7 cm). Dans ce cas, l'échantillonnage est effectué aux différentes sorties situées le long du tube d'écoulement, correspondant à différents temps de réaction dans une expérience. Cette configuration géométrique permet un compromis entre les avantages et les inconvénients d'un réacteur à écoulement par rapport à une chambre de simulation. D'une part, les temps de réaction totaux sont plus longs, suffisants pour étudier des processus plus lents qui se déroulent sur des périodes horaires, dans des volumes réactionnels minimisant les effets de paroi (ratios surface-volume inférieurs à la plupart des réacteurs à écoulement, minimisant les réactions hétérogènes à la paroi). D'autre part, la disponibilité en continu de l'échantillon à prélever permet l'application simultanée d'une grande variété de techniques d'analyse, avec caractérisation en ligne des phases gazeuse et particulaire ainsi que des conditions expérimentales (analyseurs de  $NO_x$  et d'ozone, sondes d'humidité relative et de température, SMPS, APS — Aerodynamic Particle Sizer spectrometer —, GC-MS, néphélomètre et FTIR avec cellule longue distance de 64 m). Des particules sont également collectées à l'aide d'impacteurs et de filtres pour être analysées par la suite par diverses techniques. L'écoulement du système a été caractérisé en utilisant à la fois un gaz « inerte » (CO<sub>2</sub>) et des aérosols atomisés de NaNO<sub>3</sub>.

La réaction d'ozonolyse de l'a-pinène est considérée par de nombreuses études comme un système modèle pour la formation d'AOS (Bonn, 2002a; Lee, 2005; Tolocka, 2006; Yu, 2008). Elle a été utilisée pour démontrer les capacités du système considéré plus haut, mais également pour valider un autre réacteur à écoulement récemment présenté dans la littérature (Bernard, 2012) avec des caractéristiques de conception et de géométrie très proches du réacteur de l'EMD (Tableau II. 1).

Le groupe de recherche d'Orléans (Bernard, 2012) a validé son réacteur dédié également à l'étude des AOS, par l'étude d'une série de monoterpènes (α-pinène, sabinène, limonène et myrcène). Les réactions d'ozonolyse en air sec, à température et pression ambiantes (T = 296 K, P = 764 Torr), ont été caractérisées en l'absence d'un piégeur de radicaux OH et de particules préexistantes en termes de coefficients de vitesse et de limites supérieures de seuil de nucléation.

Des études antérieures menées en réacteurs à écoulement concernant la formation des AOS ont montré la pertinence de tels systèmes pour investiguer l'influence de la présence d'eau (Bonn, 2002) ou de la température (Stenby, 2006) sur la distribution en taille ou sur le rendement de formation des aérosols formés par des processus d'ozonolyse. Les composés ciblés dans ces études étaient des monoterpènes comme l' $\alpha$ - ou le  $\beta$ -pinène, le  $\Delta^3$ -carène et le sabinène, présents dans le réacteur à des teneurs fortes (~1 ppm<sub>v</sub>) supérieures aux teneurs en ozone (0,5 ppm<sub>v</sub>). La technique analytique principalement employée dans ces études est le SMPS. Par ailleurs, des études concernant les étapes initiales de nucléation lors de processus d'ozonolyse étudiés en réacteurs à écoulement, ont mis en évidence une croissance exponentielle du nombre des particules avec la quantité d'analytes ayant réagi (Lee, 2005). Des produits de réactions ont été identifiés

dans l'ozonolyse de l'α-pinène (cis-pinonaldéhyde, acide cis-pinonique, acide cisnorpinonique, et acide 4-pinalique) et leur rôle dans le processus de nucléation est estimé.

Un réacteur à écoulement laminaire peut également servir pour estimer les pressions de vapeur des diacides organiques, potentiellement impliqués dans la formation des AOS (Bilde, 2001), ou caractériser des processus hétérogènes entre des oxydants et des particules primaires préexistantes (Morris, 2002; Jang, 2003; Hearn, 2004).

#### 4. Réactifs

#### a) Préparation de l'hydrocarbure insaturé

Afin d'obtenir un débit gazeux stable d'alcène, un mélange gazeux sous pression à quelques bars (2-3) dans l'air zéro est préparé dans un canister de 6 L qui est préalablement vidé à l'aide d'une turbopompe jusqu'à 10<sup>-5</sup> bar, puis nettoyé par au moins trois cycles de remplissage-vidage avec de l'air zéro. Dans le cas où un nouveau composé ou mélange de composés est introduit dans le canister, des cycles supplémentaires sont ajoutés et des bandes chauffantes (60-80°C) sont attachées sur le canister pour favoriser la désorption. Le HC liquide (2–500 μL) est ensuite injecté au travers d'un septum dans le canister vide qui est ensuite rempli d'un volume précis d'air zéro (15–40L) à l'aide d'un RDM à 3 L min<sup>-1</sup>. Avant utilisation, le canister est laissé au repos au minimum une demiheure pour permettre une bonne homogénéisation du mélange gazeux délivré ensuite dans l'écoulement par un RDM à 0,5–10 mL min<sup>-1</sup> et dilué dans un débit final de 0,2 à 5 L min<sup>-1</sup>. Ce dispositif permet d'atteindre des concentrations en HC dans le réacteur de l'ordre de quelques ppb à quelques ppm avec une bonne stabilité sur plusieurs heures.

Le calcul théorique de la concentration de HC dans le réacteur, à partir de la quantité injectée dans le canister, permet d'estimer l'ordre de grandeur des concentrations dans le système réactionnel. Il est parfois plus utile d'exprimer ces calculs de concentrations en unités de mesure indépendantes de la température et de la pression, comme c'est le cas de la ppm. Par définition, une partie par million en volume (ppm<sub>v</sub>) est égale à un volume de gaz mélangé dans un million de volumes d'air :

$$1ppm = \frac{1 \text{ volume gaz}}{10^6 \text{ volumes d'air}}$$

Connaissant le volume de HC injecté dans le canister (v;  $[\mu L]$ ), sa masse moléculaire (M;  $[g \ mol^{-1}]$ ) et sa masse volumique ( $\rho$ ,  $[g \ \mu L^{-1}]$ ), le nombre de moles d'hydrocarbure dans le volume d'air du canister (à la pression atmosphérique ; V; [L]), peut être facilement déterminé :

$$[HC]_{canister} = \frac{\rho v}{MV}$$
 [mol L<sup>-1</sup>]. Eq. II. 6

Pour convertir cette concentration (Eq. II. 6) en concentration de HC dans le réacteur, on doit prendre en compte le facteur de dilution entre le débit du RDM du canister contenant l'hydrocarbure insaturé  $(q_{HC})$  et la somme des débits  $(q_{total})$  envoyés vers le réacteur (le HC, l'air zéro, l'ozone, éventuellement le CO).

$$[HC]_{réacteur} = \binom{\rho V}{MV} \binom{q_{HC}}{q_{total}} [mol L^{-1}]$$
 Eq. II. 7

La concentration en ppm est alors simplement calculée en tenant compte du volume molaire à la température et la pression de l'étude :

$$[HC]_{réacteur} = \left(\frac{\rho V}{MV}\right) \left(\frac{q_{HC}}{q_{total}}\right) \left(\frac{RT}{p} \cdot 10^{3}\right) 10^{6} \quad (ppm) \quad Eq. II. 8$$

Il faut noter que la génération directe d'un flux d' $\alpha$ -pinène dans le réacteur par l'utilisation d'un bulleur thermostaté a montré dans des essais précédents une mauvaise répétabilité et une difficulté à contrôler la concentration en  $\alpha$ -pinène. Cette option a donc été abandonnée même si des essais ultérieurs — impliquant des concentrations initiales plus faibles en  $\alpha$ -pinène — peuvent être mis en place.

#### b) Génération d'ozone

Le générateur (Thermo Environmental Model 146C) produit de l'ozone par exposition d'air zéro à une lampe UV émettant à 185 nm. La concentration d'ozone peut être modifiée par la modification du débit d'air, ou en changeant l'intensité de la lampe. Le niveau d'intensité est constant pour peu que la température de la lampe et son alimentation soient très stables. Le débit est maintenu constant par un régulateur de débit massique.

Les niveaux d' $O_3$  obtenus avec le générateur d'ozone présentent des valeurs stables pendant toute la série d'expériences (plusieurs mois). Des courbes d'étalonnages pour différents régimes d'écoulement dans le réacteur peuvent être réalisées, pour différentes intensités sur l'échelle du générateur d' $O_3$  (Figure II. 5), ce qui permet une détermination rapide des teneurs en  $O_3$  dans le réacteur en prenant en compte l'échelle d'intensité du générateur d'ozone (variable entre 0 et 999) et le débit total d'entrée du réacteur ( $q_{total}$ ) comprenant le débit de l'air vecteur du COV ( $q_{air}$ ) et le débit du générateur d'ozone.

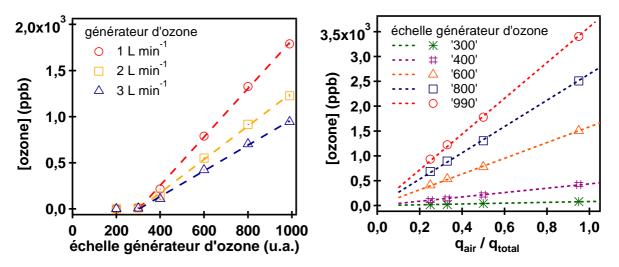


Figure II. 5 Courbe d'étalonnage du générateur d'ozone pour différents débits d'échantillonnage et divers régimes d'écoulement du réacteur

Ceci s'est avéré précieux lors de la caractérisation de la phase particulaire par le SMPS, pour lequel, en raison du débit d'échantillonnage élevé de l'analyseur d'ozone (1,4 L min<sup>-1</sup>), une perturbation de la mesure de distribution granulométrique des aérosols a été observée. On a pu également extrapoler ces droites pour estimer les teneurs en O<sub>3</sub> dans quelques cas particuliers où le débit total d'entrée dans le réacteur était inférieur au débit d'échantillonnage requis par l'analyseur d'ozone (1,4 L min<sup>-1</sup>).

Des étalonnages et calibrations systématiques ont été effectués pour certifier les débits utilisés dans les diverses expériences ainsi que les valeurs données par l'analyseur d'ozone.

# C. Analyse de la phase gazeuse

L'analyse de la phase gazeuse a consisté en l'étude de l'évolution des concentrations en COV et en ozone, en utilisant à la fois un système TD-GC-MS/FID (analyse en ligne ou différée à une fréquence horaire) et un analyseur spectroscopique d'ozone (mesure en ligne chaque seconde). Les différents systèmes d'analyse sont décrits ci-après.

#### 1. Système de désorption thermique (TDS)

Des échantillons gazeux sont prélevés en ligne à partir du réacteur avec un débit de 20 à 50 mL min<sup>-1</sup> sur tubes d'adsorbants en conditions contrôlées de température (0°C). Le système de désorption thermique Gerstel (*Thermo Desorption System*, TDS; Figure II. 6) est un système flexible multifonctionnel pour le piégeage et la thermodésorption de composés organiques semi-volatils et volatils (COSV et COV) en utilisant des tubes remplis d'un ou plusieurs adsorbants. Il est monté au sommet d'un système d'injection par piégeage cryogénique (*Cooled Injection System*, CIS) permettant de focaliser et de concentrer les analytes en conditions de cryogénie (-50°C) avant leur entrée dans la colonne chromatographique. Pour éviter la perte d'analytes au cours du transfert du TDS vers le CIS, une ligne de transfert de 15 cm de longueur pouvant être chauffée de la température ambiante jusqu'à 400°C est utilisée. L'injecteur le plus commun permettant la volatilisation directe est un tube en verre où passe le gaz vecteur à une température suffisamment élevée pour permettre la volatilisation de l'échantillon en même temps que l'injection.

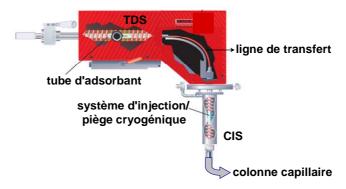


Figure II. 6 Représentation schématique du système de désorption thermique TDS

Par la suite, les analytes sont transférés à la colonne capillaire en mode 'split' ou 'splitless'. L'utilisation d'un tube d'adsorbant comme piège en entrée de ligne permet une plus grande flexibilité lors du piégeage des composés et protège la colonne de l'eau et d'autres contaminants (solvants, composés peu volatils).

Les tubes d'adsorbant peuvent être initialement refroidis et rincés avec le gaz vecteur pour éliminer l'oxygène, l'eau ou les solvants non désirés. Deux rampes de température sont disponibles pour chauffer le tube jusqu'à 400°C.

#### 2. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Connue comme une méthode d'analyse complète et versatile, la chromatographie en phase gazeuse se définit par le pouvoir de résolution de la colonne de séparation, qui contient une phase stationnaire dont le rôle est de maximiser sa capacité à séparer les composés chimiques d'un mélange. En chromatographie en phase gazeuse, le mélange initial de composés soumis à la séparation n'est pas nécessairement gazeux, il peut être solide ou liquide ; lors de son introduction dans le bloc injecteur à haute température, le mélange subit une volatilisation et les analytes sont introduits dans la colonne de séparation. Dans notre cas, le bloc injecteur est constitué du système de thermodésorption de cartouches d'adsorbant (TDS) décrit dans la section précédente.

Un chromatographe en phase gazeuse (Agilent 6890N) avec détecteur à ionisation de flamme (FID) couplé à un spectromètre de masse (MS) comme détecteur additionnel (Agilent 5975B) est présenté schématiquement avec ses principaux composants en Figure II. 7. Le gaz vecteur (He dans notre cas) parcourt le système d'injection et assure le transport de l'échantillon du bloc injecteur vers la colonne de séparation montée en aval dans un four thermostatique avec isolation thermique. Contrairement à la chromatographie en phase liquide, la nature du fluide vecteur en GC a une faible sélectivité vis à vis de la séparation, car il n'interagit pas avec l'échantillon ou le support. Après avoir quitté la colonne, le gaz vecteur est divisé et entre dans chacun des deux détecteurs. La stabilité de la division a été vérifiée de façon systématique en ajoutant dans les solutions de calibration du toluène, dont le suivi était assuré par une carte de contrôle.

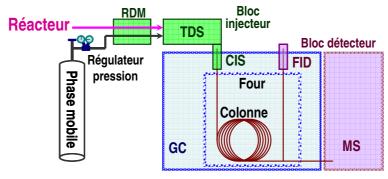


Figure II. 7 Schéma général du dispositif d'analyse des COV; RDM: régulateur de débit massique, TDS/CIS: système de thermodésorption, GC: chromatographe en phase gazeuse, FID: détecteur à ionisation de flamme, MS: spectromètre de masse

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC) génèrent un chromatogramme où chaque pic représente, en première approche, un constituant du mélange d'analytes. Le temps de rétention  $(t_R)$  est caractéristique de l'identité de l'analyte, tandis que la surface du pic est proportionnelle à la masse ou à la concentration injectée qui peut donc être déterminée à l'aide de courbes d'étalonnage. La largeur du pic est également importante, car elle fournit une mesure de l'efficacité de la séparation.

#### a) Colonnes de chromatographie en phase gazeuse

L'élément essentiel en chromatographie en phase gazeuse est la colonne, car c'est elle qui permet la séparation du mélange d'analytes qui seront élués de la colonne avec un temps de rétention caractéristique.

Les phases stationnaires couvrent une large gamme de polarité (Figure II. 8) : des phases apolaires, pour lesquelles la pression de vapeur joue un rôle important dans la séparation, aux phases polaires, pour lesquelles les forces intermoléculaires, la dispersion et la polarisation des molécules d'analytes, les interactions dipôle—dipôle et les liaisons hydrogène peuvent influencer la capacité de séparation de la colonne.

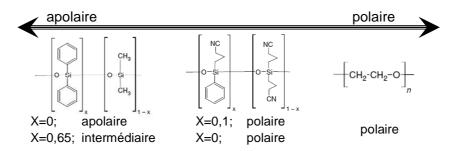


Figure II. 8 Phases stationnaires utilisées en GC : silicone (apolaire), intermédiaire (polaire), et polyéthylène glycols (polaire), d'après Gorecki 2006 ; X-rapport de branchement

Les phases stationnaires solides sont composées de différents adsorbants (gel de silice ou d'alumine désactivé en sels minéraux; verre, polymères ou carbone poreux), et sont utilisées pour le dépôt à l'intérieur des colonnes capillaires de type PLOT (porous layer open tubular).

À l'intérieur du four, la température de la colonne peut varier dans une large gamme  $(0-300^{\circ}\text{C}, \text{ précision de } \pm 0,1^{\circ}\text{C})$ . Le programme de température du four, déterminé par essai expérimental, permet d'augmenter progressivement la volatilisation des composés au cours de l'analyse de l'échantillon. Les limites inférieure et supérieure des températures de travail sont liées d'une part à la modification des équilibres de rétention survenant à basse température, et d'autre part à la dégradation des phases stationnaires à haute température.

Deux types de colonnes apolaires ont été testées ; la première de type RTX-1 (i.d. 0,32 mm, longueur 105 m, 1,5  $\mu$ m, Restek) et la seconde de type DB-5MS (polymère Phényl Arylène ~ (5%-phényl)-méthylpolysiloxane ; i.d. 0,32 mm, longueur 60 m, 1,0  $\mu$ m film, J&W). Les résultats de cette comparaison sont présentés au chapitre 3.

#### b) Détecteur à ionisation de flamme (FID)

Les détecteurs couplés avec un système GC doivent fonctionner de façon continue, être rapides et d'une grande sensibilité. Un chromatographe en phase gazeuse inclut généralement un détecteur universel qui permet l'enregistrement fiable de tous les analytes de l'échantillon et éventuellement d'autres détecteurs sensibles à certains types de molécules (Tableau II.2).

Tableau II. 2 Sélectivité, limite de détection et domaine de linéarité pour les principaux détecteurs utilisés en GC, d'après Popek 2003; Marriott 2004.

Détecteur	Sélectivité	Sensibilité (g mL <sup>-1</sup> )	Domaine de linéarité
FID - ionisation de flamme	Composés organiques brûlant dans une flamme H <sub>2</sub> / air	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>7</sup>
ECD - capture d'électrons	Composés à groupes fonctionnels électronégatifs (X)	10 <sup>-14</sup>	10 <sup>4</sup>
TCD - conductivité thermique	Détecteur universel	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>4</sup>
NPD - émission thermo-ionique	Détecteur de composés spécifiques avec des atomes de N ou P	10 <sup>-14</sup>	10 <sup>5</sup>
FPD - flamme photométrique	Composés à fort potentiel d'ionisation	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>4</sup>
PID - photo-ionisation	Composés ionisables sous UV (hydrocarbures aromatiques)	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>5</sup>
MS - spectromètre de masse	Détecteur universel	10 <sup>-14</sup>	10 <sup>5</sup>

FID: Flame Ionization Detector; ECD: Electron Capture Detector; TCD: Thermal Conductivity Detector; NPD: Nitrogen Phosphorus Detector;, FPD: Flame Photometric Detector; PID: Photo-Ionization Detector; MS: Mass Spectrometer.

Les détecteurs peuvent être définis par leur spécificité, leur sensibilité, la hauteur de bruit de fond, leur dérive dans le temps, leur constante de temps de réponse, leur effet sur l'échantillon et d'autres paramètres caractéristiques de diverses méthodes analytiques.

Le bruit de fond est associé à la sensibilité de la méthode de travail, et à la limite d'interférence avec le bruit électronique. Il est constitué de petites perturbations de la ligne de base liées à de multiples causes. La dérive est l'écart de la ligne de base au bout d'un temps donné, exprimée en unités communes de mesure du signal enregistré (mV, mA, etc.).

Le domaine de linéarité dynamique du détecteur est le domaine dans lequel la variation du signal analytique est linéaire avec la concentration qui passe par le détecteur (ou le débit massique du composé). Il est mesuré à partir de la limite de détection jusqu'au niveau de concentration pour lequel on constate des écarts de linéarité de plus de 5% par rapport à la courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

Le détecteur à ionisation de flamme dont est équipé le système analytique utilisé dans cette étude est préféré pour l'analyse GC dédiée aux substances organiques, en raison de sa grande sensibilité aux composés carbonés et de sa gamme de linéarité très importante. Le processus physique sous-jacent au fonctionnement de ce détecteur est la variation de la conductivité électrique du gaz en présence de particules chargées (généralement des

molécules ionisées) (Figure II. 9). La réponse du détecteur est proportionnelle au nombre de molécules ionisées formées dans la flamme. La sensibilité et la stabilité maximale du signal sont obtenues pour les alcanes, et ces caractéristiques vont diminuer avec l'augmentation du nombre d'hétéroatomes dans la molécule (Poole 2003), chaque composé présentant une sensibilité spécifique caractéristique.

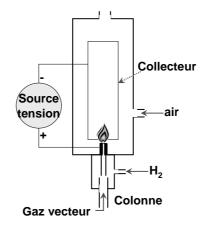


Figure II. 9 Principe du détecteur à ionisation de flamme (FID), d'après Harvey 2000

Les molécules covalentes simples ( $N_2$ ,  $O_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CS_2$ ,  $NH_3$ ,  $CCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $NO_x$ , He et d'autres gaz rares) ne peuvent pas être analysées par cette méthode, car elles présentent des réponses plus faibles. Cela justifie leur utilisation (en particulier pour  $N_2$ , He ou Ar) en tant que gaz vecteurs, conditions dans lesquelles la ligne de base du détecteur donne un signal bas et très stable. La sensibilité du FID aux fluctuations de température et de débit est inférieure aux détecteurs thermiques basés sur la conductivité.

#### c) Spectromètre de masse (MS)

L'un des détecteurs les plus puissants en GC est le spectromètre de masse à cause de sa capacité à fournir des informations sur la structure des molécules, ce qui apporte une dimension supplémentaire au système d'analyse chromatographique.

Le principe est de séparer et analyser les ions atomiques ou moléculaires, sur la base de leur différence de rapport masse/charge électrique (m/z), ce qui implique l'existence d'une source d'ionisation et un analyseur de masse. Le spectre de masse est une représentation de l'intensité du signal produit par un atome ou une molécule ionisée en fonction du rapport masse/charge.

#### Source d'ionisation par impact électronique (EI)

Dans le processus de l'EI, les molécules de l'échantillon en phase gazeuse sont bombardées par un faisceau d'électrons à pression faible (10<sup>-8</sup> à 10<sup>-9</sup> bar environ). Lors de ce processus de collision, un électron de la molécule cible (M) est expulsé, la convertissant en un ion positif, appelé ion moléculaire :

$$M + e^{-} \rightarrow M^{+ \bullet} + 2e^{-}$$
 R. II. 2

Pour que l'ionisation se produise, un faisceau d'électrons à 70 eV est classiquement employé avec une énergie cinétique suffisante pour dépasser l'énergie d'ionisation (IE) des analytes car les composés organiques présentent des énergies d'ionisation généralement inférieures à 15 eV. L'énergie supérieure à l'IE acquise par la molécule ionisée peut causer des dissociations structurelles consécutives en fragments d'ions de plus petites masses. Le modèle de fragmentation ainsi obtenu représente un modèle de diagnostic de la structure de la molécule de l'échantillon.

L'efficacité de l'ionisation et la fragmentation ultérieure augmente avec l'énergie des électrons et atteint un plateau entre 50 et 100 eV (Dass 2007). A ces énergies, le spectre obtenu constitue une « empreinte » de l'analyte. Puisque la masse de l'électron perdu est négligeable, le ratio masse/charge de l'ion moléculaire est une mesure directe de sa masse moléculaire.

#### Analyseur de masse de type quadripôle

L'analyseur de masse de type quadripôle (Agilent 5975B) trie les ions en fonction de leur rapport masse/charge et mesure l'abondance relative des ions pour chaque m/z. Il est composé de quatre barres cylindriques placées parallèlement les unes par rapport aux autres (en métal ou en céramique et plaquées d'or), disposées en configuration symétrique (Figure II. 10) et sur lesquelles sont appliquées des tensions variables.

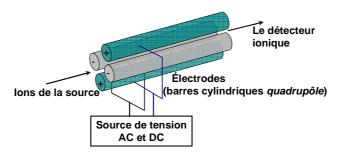


Figure II. 10 Analyseur de masse de type quadripôle, d'après Burinsky 2006

Dans le cas général d'un mélange ionisé avec des valeurs différentes de m/z, une seule espèce ionisée à la fois (caractérisée par un certain rapport m/z) peut passer librement au centre des barres et quitter l'analyseur sans déviation, en fonction de la valeur du potentiel appliqué sur les électrodes, pour être ensuite détectée; toutes les autres espèces sont éjectées du quadripôle par un processus similaire à une filtration. L'analyseur de masse type quadripôle est caractérisé par une grande vitesse de balayage des masses (scan) associé à une stabilité et une précision accrue, ainsi qu'à une sensibilité de l'ordre du nanogramme d'analyte par gramme d'échantillon (ppb<sub>v</sub>).

# 3. Analyseur d'ozone

L'analyseur d'ozone utilisé (Thermo Environmental Instruments 49C  $O_3$ ) a été étalonné à l'aide d'un générateur certifié (Ansyco O3M) pour des concentrations d' $O_3$  dans la gamme utilisée (100 ppb). Les valeurs de concentrations obtenues au cours des analyses

et celles obtenues à l'aide d'un autre analyseur d'ozone utilisé épisodiquement (Environnement SA  $O_3$  41M) sont en bon accord.

La méthode de mesure s'appuie sur l'absorption par l'ozone d'un rayonnement UV produit par une lampe à vapeur de mercure basse pression dont la raie principale d'émission est  $\lambda_0$  = 253,7 nm, et à laquelle l'absorption de l'ozone est maximale (bande Hartley).

Les analyseurs d'ozone mesurent la concentration d'ozone en utilisant la loi de Beer-Lambert (Eq. II. 9), qui permet de déterminer la concentration d'ozone en fonction de l'absorption d'un rayonnement sur une distance connue :

$$C = \frac{\ln(I_o/I)}{\epsilon I_o}$$
 Eq. II. 9

où C: concentration d'ozone (mol L<sup>-1</sup>);

l<sub>o</sub> et l : intensité des rayonnements incident et transmis, respectivement ;

 $\epsilon$ : coefficient d'absorption de l'ozone à la longueur d'onde  $\lambda_0$  (L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>);

L : longueur caractéristique de la cellule de mesure (cm).

L'utilisation de l'absorption d'un rayonnement ultraviolet présente l'avantage d'une mesure directe, car dans l'équation de Beer-Lambert, la seule inconnue est la concentration d'ozone, le terme ( $\epsilon$ L) étant déterminé lors de la phase de calibration. D'autres composés chimiques présents dans le mélange réactionnel pourraient cependant interférer s'ils absorbent à la même longueur d'onde. La comparaison des spectres d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda_0$  = 253,7 nm pour les différents réactifs et produits attendus de cette étude ainsi que des tests en absence d'ozone ont été systématiquement effectués, et aucune interférence n'a été trouvée.

# D. Analyse de la phase particulaire

L'analyse de la phase particulaire a consisté à étudier la distribution granulométrique et la composition chimique moyenne des particules formées dans la réaction d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. Ceci a pu être réalisé au moyen de deux outils : un granulomètre laser (ou SMPS) et un spectromètre de masse d'aérosols (HR-ToF-AMS). Les paragraphes suivants détaillent les principes de fonctionnement et caractéristiques principales de ces instruments.

# 1. Distribution granulométrique par SMPS

# a) Principe de fonctionnement

Le SMPS (Grimm 5403) est un compteur de particules permettant de mesurer la distribution granulométrique des particules fines et ultrafines en temps réel. Il se compose d'un Analyseur Différentiel de Mobilité Electrique (*Differential Mobility Analyzer*, DMA) et d'un Compteur de Noyaux de Condensation (*Condensation Particle Counter*, CPC) (Figure II. 11).

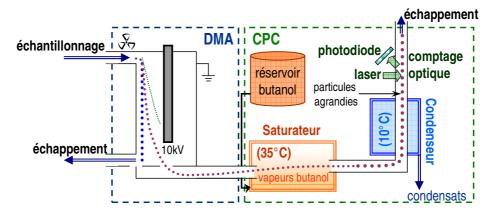


Figure II. 11 Représentation schématique d'un SMPS

L'échantillon d'aérosol prélevé à travers un impacteur (diamètre aérodynamique de coupure = 1082 nm) passe tout d'abord par un neutraliseur <sup>241</sup>Am (activité : 3,55 MBq) afin d'assurer une distribution en charge de l'aérosol de type Boltzmann et d'obtenir un état de charge moyen nul. Ce processus de neutralisation est nécessaire car les particules peuvent atteindre des niveaux de charge relativement élevés au cours des procédés d'atomisation (Marra, 2010) et il a été observé dans l'atmosphère que seuls les aérosols âgés respectent cette distribution en charge.

L'aérosol pénètre ensuite dans le DMA, où un débit de recirculation d'air propre (3 L min<sup>-1</sup>) est ajouté afin d'assurer un écoulement laminaire et de protéger l'électrode sélective centrale. Celle-ci balaie dans le temps (période ~ 240 secondes) une gamme de tension électrique (0–10kV). Deux DMA interchangeables permettent la mesure d'intervalles granulométriques plus ou moins larges (5,5–350 et 11–1083 nm), pour lesquels chaque valeur de tension correspond à une certaine mobilité électrique de particules et donc à un certain diamètre. On peut donc prélever par un orifice calibré une taille de particules unique correspondant à une tension donnée de l'électrode centrale. Il ne reste plus qu'à mesurer la concentration de particules d'une même taille avec le CPC.

Le compteur de noyaux de condensation peut mesurer des concentrations particulaires jusqu'à 10<sup>7</sup> cm<sup>-3</sup> et il est capable de détecter en continu et en temps réel des particules de 5 à 3000 nm de diamètre à un débit d'échantillonnage de 0,3 L min<sup>-1</sup>. Le flux de particules entre dans le saturateur chauffé à 35°C où il est exposé à des vapeurs de butanol et ensuite à travers le condenseur à 10°C, où les vapeurs condensent sur toutes les particules, augmentant leur taille initiale et permettant la détection des plus fines. Les gouttelettes traversent ensuite un faisceau laser et les pics d'intensité de lumière diffusée sont comptés en continu et enregistrés par un système externe d'acquisition des données.

# b) Traitement des données

Un moyen naturel d'exprimer la distribution en taille des particules est de réaliser un diagramme dans lequel apparaît le nombre de particules par unité de volume échantillonné en fonction de leur diamètre (D) dans l'intervalle de mesure. Cependant, comme dans l'atmosphère le nombre de petites particules est beaucoup plus important que le nombre

de grosses particules, un tel diagramme donne peu d'informations car les détails ne peuvent être distingués. Par ailleurs, dans l'expression de la distribution granulométrique des aérosols, les intervalles de diamètre sur lesquels le nombre de particules est mesuré expérimentalement ne sont pas égaux en termes de D mais en termes de logarithme de D.

La Figure II. 12 présente un exemple de données SMPS obtenues dans des conditions stationnaires d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans le cadre de nos travaux, de manière à illustrer le propos suivant. Pour mieux mettre en évidence une gamme étendue de dimensions de particules (5,5 à 350 nm), l'axe horizontal (diamètre de mobilité électrique,  $D_m$ ) est tracé en échelle logarithmique. Le fait de ne pas utiliser une échelle linéaire pour le diamètre donne une image déformée de la distribution de taille, en fonction du nombre de particules. Il est donc utile pour donner une image physiquement plus juste de la distribution en taille d'utiliser un diagramme reportant la quantité de particules normalisée par la largeur de l'intervalle de diamètre (dN/dlog ( $D_m$ )) en fonction du diamètre des particules en échelle logarithmique (Finlayson-Pitts, 1999).

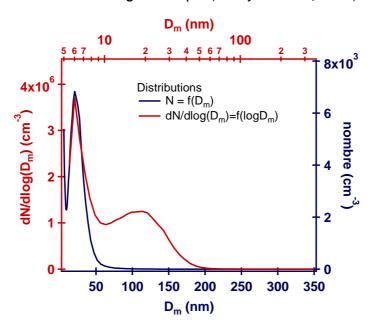


Figure II. 12 Distributions granulométriques en nombre des aérosols formés dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène, représentées en fonction de  $D_m$  en échelle linéaire ou logarithmique (ce travail)

La distribution en nombre des particules dans chaque intervalle de taille n'est pas la seule à présenter un intérêt : la façon dont d'autres propriétés telles que la masse, le volume et la surface sont réparties entre les différentes tailles peut apporter des informations lors de l'étude de réactions d'espèces gazeuses en surface des particules ou de réactions au sein des particules. Cependant, il est généralement nécessaire dans ce cas de se baser sur des hypothèses supplémentaires telles que la sphéricité de la particule ou sa masse volumique.

Le logiciel permet de représenter les valeurs moyennes de tous les spectres obtenus, ou les distributions granulométriques sur une échelle logarithmique avec 44 créneaux de taille en fonction de leur nombre, surface, volume ou masse (en faisant l'hypothèse de particules sphériques, et ayant une seule masse volumique modifiable par l'expérimentateur). La largeur de chaque créneau de taille est reliée à la mobilité électrique des particules de ce

créneau. Une seule mesure est intégrée par créneau et donc lors d'un balayage complet, la distribution est estimée par interpolation. Une résolution plus importante est obtenue pour les petites tailles. Les données sont corrigées automatiquement, par le logiciel d'acquisition des données, de l'efficacité du DMA (pertes par diffusion pour les particules les plus fines) et de celle du CPC (moins bonne pour les particules les plus fines).

# 2. Distribution granulométrique et composition chimique moyenne par HR-ToF-AMS

#### a) Principe de la spectrométrie de masse d'aérosols

Les particules atmosphériques sont trop complexes pour permettre une caractérisation de leur composition chimique par une seule technique. Néanmoins, les spectromètres de masse d'aérosols (AMS: Aerosol Mass Spectrometer) sont sans doute l'évolution la plus significative dans la mesure en temps réel des aérosols au cours des 20 dernières années et permettent de fournir de nouveaux aperçus sur les sources et les transformations chimiques des particules atmosphériques (Suess, 1999; McMurry 2000; Noble, 2000; Drewnick, 2005; Sullivan, 2005; DeCarlo, 2006; Canagaratna, 2007).

Contrairement aux méthodes d'analyse différée impliquant généralement une séparation chromatographique des constituants chimiques de la particule, l'AMS est configuré de telle sorte que le processus d'ionisation est effectué sur un nuage moléculaire gazeux résultant de la vaporisation d'un ensemble de particules de taille similaire. Plusieurs solutions instrumentales sont envisageables pour chacune de ces étapes en fonction des composés recherchés et de l'utilisation spécifique souhaitée, mais nous ne détaillerons ici que celles caractéristiques de l'instrument utilisé.

Le principe de base d'un spectromètre de masse d'aérosols est d'échantillonner les particules dans le milieu gazeux (généralement à l'aide de lentilles aérodynamiques qui vont focaliser le faisceau de particules), de les vaporiser puis de les ioniser avant détection par spectrométrie de masse (Figure II. 13).

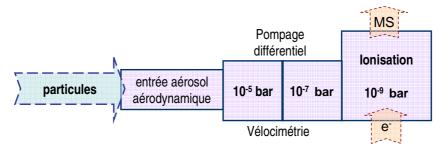


Figure II. 13 Schéma de principe d'un spectromètre de masse d'aérosol, d'après Nash, 2006.

Dans le cas de l'AMS, trois solutions instrumentales de séparation des ions ont été développées : le quadripôle ou Q-AMS (Jayne, 2000), le temps de vol ou cToF-AMS (Drewnick, 2005) et sa version haute résolution en modes V et W ou HR-ToF-AMS (DeCarlo, 2006). Les améliorations de la résolution (Q-AMS :  $m/\Delta m = 300$  ; cTOF-AMS :  $m/\Delta m = 800$  ; HR-ToF-AMS :  $m/\Delta m = 2500$  - 4500) sont évidentes (Figure II. 14).

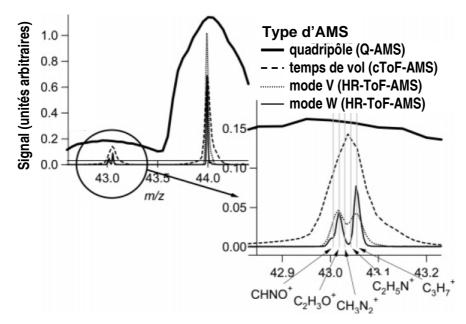


Figure II. 14 Comparaison de la résolution des pics à m/z 43 et 44 pour les trois versions d'AMS Aerodyne (Q-AMS, cTOF-AMS, HR-ToF-AMS), d'après DeCarlo, 2006

Le spectromètre de masse d'aérosols à temps de vol haute résolution (HR-ToF-AMS Aerodyne), utilisé dans cette étude, est présenté en Figure II. 15 et constitué de différentes parties détaillées dans les paragraphes suivants, avec les calibrations nécessaires à un bon fonctionnement de l'instrument.

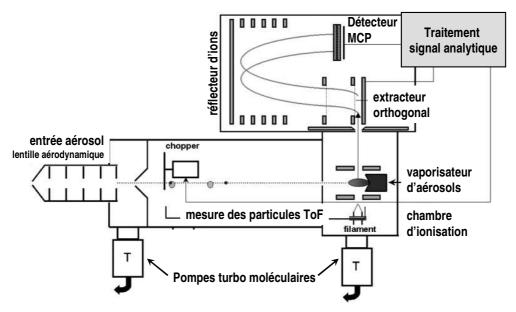


Figure II. 15 Schéma d'un spectromètre de masse d'aérosols à temps de vol, d'après Drewnick, 2005

#### b) Echantillonnage des aérosols

L'échantillonnage est réalisé par passage par un orifice critique de diamètre ~100 µm qui va déterminer le débit d'échantillonnage (~1,2 cm³ s⁻¹). Le faisceau de particules est focalisé par passage au travers d'un système de lentilles aérodynamiques (Figure II. 16).

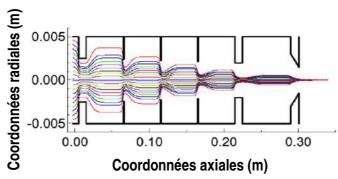


Figure II. 16 Modélisation FLUENT de la focalisation par lentilles aérodynamiques de sphères d'un diamètre de 100 nm, d'après Jayne, 2000

L'efficacité de collecte des particules de l'aérosol peut être mesurée pour des particules de taille et de composition connues, en comparant simultanément le nombre de particules comptées par l'AMS et par un compteur de particules à noyaux de condensation (CPC). Un ratio AMS / CPC proche de 100% signifie que l'AMS détecte et compte toutes les particules, tandis que des ratios plus faibles indiquent une efficacité de collecte de l'AMS moindre. L'efficacité de collecte des particules est déterminée par trois facteurs : l'efficacité de transmission des lentilles aérodynamiques, la forme des particules, et leur volatilité.

Grâce à son système de lentilles, l'AMS peut transmettre des particules d'un diamètre aérodynamique dans le vide ( $D_{va}$ ) compris entre 50 et 600 nm avec près de 100% d'efficacité (Figure II. 17a). La transmission des particules exposées à des pressions de plus en plus faibles est principalement contrôlée par la géométrie des lentilles et les conditions de fonctionnement. Elle dépend également de la forme des particules : alors que les particules sphériques semblent être transmises à près de 100%, les particules de formes irrégulières présentent beaucoup moins d'efficacité. Les mesures expérimentales de l'efficacité de transmission d'aérosols de nitrate d'ammonium ( $NH_4NO_3$ ) ou de diéthylhexylsébacate (DEHS) sont en assez bon accord avec le résultat des logiciels de simulation de mécanique des fluides (FLUENT).

Les lentilles transmettent les particules en un faisceau étroit de 100 µm de diamètre environ à quelques centimètres derrière la lentille de sortie avec presque 100% d'efficacité dans cet intervalle de tailles. Les particules plus petites ou plus grosses sont également transmises mais avec une efficacité réduite. De plus, en raison de cette baisse d'efficacité, des effets de déplacements de la distribution réelle des aérosols peuvent être observés pour les tailles les plus fines comme pour les plus grandes (Figure II. 17b), qu'il faut donc garder à l'esprit lors de l'analyse des distributions granulométriques qui ne sont pas corrigées.

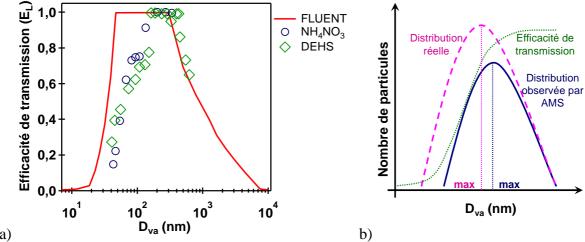


Figure II. 17 (a) Efficacité de transmission expérimentale et modélisée des lentilles aérodynamiques, en fonction de la taille des particules, d'après Zhang, 2004; Liu, 2007; (b) Impact de l'efficacité de transmission sur la distribution granulométrique observée

Les composés les plus volatils subissent également des processus de désorption dans l'injecteur aérodynamique (temps de passage de ~30 ms) tandis que les composés les plus lourds seront difficilement désorbables.

Un capteur mesure en permanence la pression dans les lentilles aérodynamiques, ce qui permet d'en déduire le débit d'échantillonnage. Celui-ci est calibré en imposant des débits d'entrée (mesurés par un débitmètre massique) et en reportant les pressions correspondantes dans le système de lentilles aérodynamiques (Figure II. 18). On obtient une corrélation linéaire ( $r^2 = 0.9953$ ) entre 0.5 et 1.5 Torr  $(0.67 - 1.99 \times 10^{-3} \text{ bar})$ .

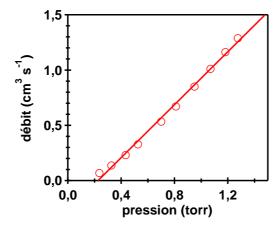


Figure II. 18 Calibration du débit d'échantillonnage en fonction de la pression dans le système de lentilles aérodynamiques

# c) Détermination de la granulométrie des particules

Pendant l'expansion de l'air au niveau de la chambre à vide située après le système de lentilles aérodynamiques (Figure II. 15), les particules sont accélérées à une vitesse qui dépend de leur taille aérodynamique. Cette vitesse reste invariable dans la chambre à vide en raison du manque de forces qui agissent sur les particules, ce qui permet de déterminer

la taille des particules par la mesure de leur vitesse dans la chambre. À cette fin, un disque (*chopper*) comprenant deux fentes radiales est monté en amont à l'extrémité de cette chambre. Il permet de moduler mécaniquement le faisceau à une fréquence de l'ordre de 140 Hz. Le temps de vol mis par une particule entre le passage du *chopper* et le détecteur permet d'en déduire son diamètre aérodynamique grâce à une calibration, effectuée avec des particules de taille connue, et brièvement décrite ci-après. Le temps de vol de la particule avant ionisation est de l'ordre de la milliseconde, tandis que le temps mis par un ion pour arriver au détecteur est de l'ordre de la microseconde.

Un générateur d'aérosol (nébuliseur TSI 3076 et desséchant à base de gel de silice TSI 3062) équipé d'un neutraliseur de charges (85Kr, activité : 370MBq) et d'un sélecteur de taille (DMA TSI 3080) est utilisé pour obtenir un débit stable de particules monodisperses soit à partir d'une solution aqueuse de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10 mM, soit à partir de nanosphères de latex calibrées (*PolyStyrene Latex spheres*, PSL, Duke Scientific) (Figure II. 19).

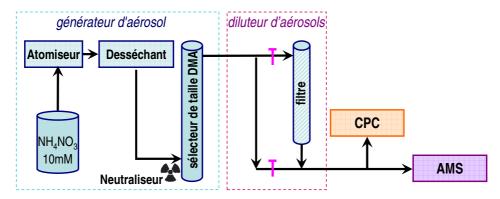


Figure II. 19 Schéma du dispositif utilisé pour la calibration de la vitesse des particules et de l'efficacité d'ionisation

Un diluteur d'aérosols est installé en aval pour atteindre différentes concentrations d'aérosols, mais dans le cas de la calibration de la vitesse des particules, leur nombre n'est pas significatif et il est préférable d'avoir le plus grand nombre possible. Le débit d'échantillonnage doit être stable et est vérifié pour chaque taille.

La vitesse des particules (v) est d'une part reliée à leur temps de vol mesuré par l'instrument, et d'autre part reliée à leur taille  $(D_{va})$  (Figure II. 20) par une relation empirique (Jimenez, 2003) :

$$v = \frac{1}{t} = V_{lens} + \frac{V_{gas} - V_{lens}}{1 + \left(\frac{D_{va}}{D^*}\right)^b}$$
 Eq. II. 10

où V<sub>lens</sub>: vitesse du gaz dans la lentille (m s<sup>-1</sup>);

V<sub>gas</sub>: vitesse du gaz en sortie de lentille (~15 m s<sup>-1</sup>);

D\*: paramètre empirique ayant la dimension d'un diamètre (nm)

b: paramètre empirique (sans dimension, b ~ 0,5);

l : longueur de vol entre le *chopper* et le vaporisateur (l = 0,295 m)

t: temps de vol (µs)

Le signal caractéristique des particules est suivi à l'aide du spectromètre de masse à  $m/z = 46~(NO_2^+)$  pour  $NH_4NO_3$ , et à m/z = 104 pour les PSL. Le diamètre aérodynamique dans le vide  $D_{va}$  est déterminé à partir du diamètre de mobilité électrique  $D_m$  des particules en sortie du DMA :

$$D_{va} = D_m \times \rho \times \chi_v$$
 Eq. II. 11.

où  $\rho$ : densité des particules (pour NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> : 1,72 g cm<sup>-3</sup> ; pour des PSL : 1,054 g cm<sup>-3</sup>) ;  $\chi_{v}$ : facteur de forme (pour NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> : 0,8 ; pour des PSL : 1,0).

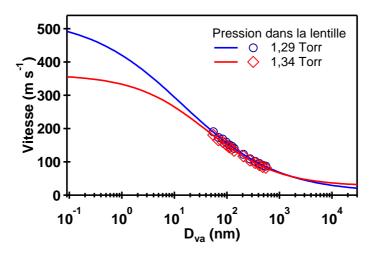


Figure II. 20 Dépendance entre la vitesse v ( $m s^{-1}$ ) et le diamètre aérodynamique  $D_{va}$  (nm). Les points représentent les mesures expérimentales et les traits les fonctions empiriques (Eq. II. 10)

# d) Vaporisation des particules et ionisation des molécules

Le vaporisateur a un diamètre de 3,8 mm et il est constitué de tungstène poreux, contenant ~20% de volume vide et des pores de ~100-200 µm. Sa partie frontale, où s'impactent les particules, a une forme de cône inversé (angle interne de 60 degrés; Figure II. 21). Il est chauffé par conduction au moyen d'un corps de molybdène contenant un fil résistif en céramique.

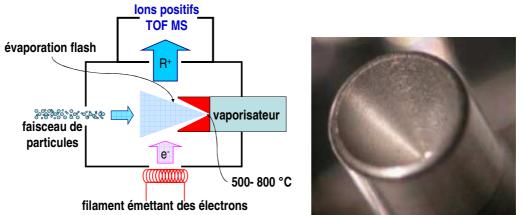


Figure II. 21 (gauche) Chambre de vaporisation et d'ionisation des particules, d'après Canagaratna, 2007 ; (droite) Photographie du vaporisateur (diamètre de 3,8 mm ; profondeur de 3 mm)

La température est mesurée avec un thermocouple dans une fourchette allant de 250°C jusqu'à environ 1000°C et une puissance typique d'exploitation optimale à 2W pour ~ 600°C près de la surface. L'impact des particules sur le vaporisateur a lieu à l'intérieur d'une cellule d'ionisation avec un faisceau compact d'électrons à 70 eV. Après impaction des particules sur le vaporisateur, une évaporation rapide (50–100 µs) a lieu.

Tandis que les molécules organiques plus facilement vaporisables sont mieux ionisées par l'ionisation électronique (EI) (Aiken, 2007; Canagaratna, 2007; Aiken, 2008), les espèces réfractaires ne sont pas désorbées à ces températures. Les sels peuvent en effet se recombiner pendant la désorption et rendre la quantification difficile, voire impossible. A contrario, certains composés organiques « fragiles » subiront une fragmentation très importante lors de la vaporisation et de l'ionisation. Des artéfacts de désorption pour les composés semi-volatils avant leur détection peuvent survenir dû au vide poussé utilisé pour séparer les phases gazeuse et particulaire. Enfin, même si la forme du cône et la porosité ont été optimisées pour une meilleure capture des particules, il peut y avoir également des pertes par rebond.

Les composés liquides produisent généralement des particules sphériques, tandis que la plupart des composés solides produisent des particules ayant des formes irrégulières. Par ailleurs, les particules liquides (ou avec une couche liquide externe importante) éclatent lors de l'impact et sont facilement vaporisées alors que les particules solides peuvent rebondir hors du vaporisateur (Bahreini, 2005). Ceci a été mis en évidence par la mesure de l'efficacité de détection (échantillonnage + ionisation) proche de 100% de particules de sulfate d'ammonium échantillonnées à 90% d'humidité relative, comparativement à la même efficacité en air ambiant, de moins de 20% (Allan, 2004a). La sensibilité et les capacités de détection de l'AMS sont donc fonction de la taille des particules, de leur forme et de leur volatilité (Liu, 1995; Alfarra 2004).

Un dispositif expérimental similaire à celui utilisé pour la calibration de la vitesse des particules est utilisé pour déterminer l'efficacité d'ionisation (et de transmission) à l'aide de la solution de nitrate d'ammonium qui génère des particules proches de la sphéricité et peu sujettes aux rebonds. Le flux d'air doit rester stable au cours de la calibration.

Cet étalonnage peut être effectué par deux méthodes indépendantes :

- (i) la méthode massique qui suit la réponse (concentration massique) de l'AMS (m/z 46,  $NO_2^+$ ) pour différentes concentrations en particules de diamètre  $D_m$  centré sur 300 nm (transmises avec 100% d'efficacité par les lentilles aérodynamiques) en parallèle d'un CPC ;
- (ii) la méthode BFSP (*Brute Force Single Particle*) qui suit le même signal pour un échantillon monodisperse de particules à très faible concentration (< 200 particules cm<sup>-3</sup>) s'assurant que les particules atteignant le vaporisateur donnent des événements d'ionisation unique.

Dans les deux cas, on détermine une efficacité d'ionisation du nitrate qui est le rapport du nombre d'ions nitrates produits par particule sur le nombre de molécules de nitrate par particule :

$$IE_{NO_3} = \frac{IPP}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3 \times \rho \times x_v \times f_{NO_3}} \times \frac{MW_{NO_3}}{N_A} \text{ Eq. II. 12.}$$

où IPP : rapport entre la somme de tous les ions nitrate et le nombre total de particules détectées ;

MW<sub>NO3</sub>: masse molaire du nitrate d'ammonium (g mol<sup>-1</sup>);

 $D_m$ : diamètre de mobilité électrique des particules sélectionnées ( $D_m = 3 \times 10^{-5}$  cm);

ρ: densité des particules de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (1,72 g cm<sup>-3</sup>)

 $\chi_v$ : facteur de forme (0,8)

f<sub>NO3</sub>: fraction massique de NO<sub>3</sub> dans NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (0,775)

 $N_A$ : nombre d'Avogadro (6,023 ×  $10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

Cette efficacité peut être également déterminée pour d'autres espèces, on utilise alors des efficacités relatives (*relative ionization efficiency*, RIE) par rapport au nitrate.

#### e) Analyse et détection des ions

Dans un spectromètre de masse à temps de vol, la différence de potentiel  $V_0$  à laquelle est soumis un ion de masse m et de charge z lui confère une vitesse v, et donc une énergie cinétique qui peut s'écrire :

$$\frac{1}{2}$$
mv<sup>2</sup> = zV<sub>0</sub> Eq. II. 13

On peut donc écrire :

$$\frac{m}{z} = \frac{2V_0}{v^2} = 2V_0 \left(\frac{t}{d}\right)^2$$
 Eq. II. 14

où d: longueur de vol dans l'analyseur;

t: temps de vol de l'ion.

L'équation peut être réécrite en fonction du temps :

$$t = \frac{d}{\sqrt{2V_0}} \sqrt{\frac{m}{z}}$$
 Eq. II. 15

Ainsi, plus la masse moléculaire des ions monochargés est faible, pour des tensions d'accélération égales, plus ils vont recevoir une forte accélération et seront donc détectés plus rapidement par les détecteurs à micro-canaux (*Micro Channel Plates*, MCP).

Des informations complètes sur la composition des particules (gamme spectrale  $1 \le m/z \le 1200$ ) sans discrimination de taille sont recueillies avec le *chopper* ouvert afin de maximiser la transmission des particules, alternant avec le blocage du faisceau (*chopper* fermé) afin d'enregistrer les signaux de base pour la soustraction du bruit de fond de l'instrument. Dans ce mode MS-TOF de l'AMS, un spectre de masse est acquis toutes les 12 µs puis moyenné sur une durée choisie par l'utilisateur.

L'analyseur peut être utilisé dans deux modes distincts de résolution qui peuvent être alternés lors de la mesure. Quand la trajectoire suivie par les ions décrit une seule

réflexion (mode V), l'instrument est caractérisé par une forte sensibilité (typiquement LD ( $NO_3$ ) = 3 ng m<sup>-3</sup>) mais un pouvoir de résolution réduit ( $m/\Delta m$  = 2000). Par l'allongement de la trajectoire par une double réflexion des ions (mode W) une amélioration importante du pouvoir de résolution ( $m/\Delta m$  = 4500) est observée mais est contrebalancée par une chute en sensibilité par rapport au mode V (typiquement LD ( $NO_3$ ) = 50 ng m<sup>-3</sup>). Les différentes tensions du spectromètre de masse doivent être optimisées pour favoriser la meilleure sensibilité en mode V et la meilleure résolution en mode W. On se base pour cela sur le signal de trois pics de rapports m/z connus et facilement identifiables dans le spectre de masse : m/z 28 ( $N_2$ ) et m/z 32 ( $O_2$ ) issus de l'air pompé dans l'instrument ; et m/z 184 ( $^{184}W^+$ ), issu du filament de tungstène dans la source d'ionisation. D'autres masses peuvent également être utilisées selon les applications. On vérifie quotidiennement la calibration en masse, c'est-à-dire que les m/z restent bien dans une plage définie de temps de vol (en mode acquisition, le logiciel suit également ces pics et peut s'autocorriger).

Chaque ion impactant les MCP produit un signal qui est transformé, via un convertisseur analogique-numérique (résolution 8 bits) en un signal d'intensité maximale égale à 2<sup>8</sup> - 1 = 255 bits. L'amplitude de chaque signal à un m/z donné est fonction du nombre d'ions générant ce signal et du gain du détecteur (lié à la tension appliquée aux MCP). Une procédure de calibration quotidienne permet de vérifier que le bruit électronique ne dépasse pas un certain seuil par rapport à la ligne de base fixée par l'utilisateur (ce qui provoquerait le comptage de signaux parasites comme ions), que le détecteur ne sature pas à cette tension, et que l'aire du signal correspondant à la détection d'un seul ion (Single Ion area, ou SI; en bit ns) reste stable.

#### f) Traitement des données

Les données acquises par l'AMS sont traitées par trois modules développés par Aerodyne dans le logiciel Igor Pro (ed. Wavemetrics). Ces trois modules permettent d'une part de traiter les données du mode V « basse résolution » et une partie des données du mode W « haute résolution » (module *Squirrel* ou SQ), d'autre part de traiter exclusivement les données du mode W « haute résolution » (module *Pika* ou PK) et d'en déduire les ratios d'éléments tels que les rapports O/C ou H/C (module *Apes*, intégré dans *Pika* pour les dernières versions).

Le pré-traitement des données est commun aux deux modes (V et W). Il débute par l'examen des différentes calibrations et mesures de paramètres réalisées durant la période d'échantillonnage : débit, évolution temporelle de la valeur de SI, efficacité d'ionisation (IE) et évolution du signal dû à l'air (air beam AB), calibration de la taille des particules liée à leur temps de vol. Il se poursuit par l'intégration des données générées par l'AMS dans le logiciel de traitement, et l'examen dans le module SQ d'un certain nombre de diagnostics enregistrés en continu par le système (stabilité dans le temps de paramètres tels que certaines tensions, l'intensité de l'émission du filament, le débit d'échantillonnage, le signal dû à l'air, etc.). Le module SQ permet également de modifier la calibration de l'échelle des m/z, et de définir des paramètres spécifiques pour la ligne

de base (afin de permettre une intégration correcte des pics sur l'ensemble de la gamme de masses).

L'étape suivante consiste en la transformation des signaux bruts (en bit ns) à chaque m/z en centroïdes de hauteur (en s<sup>-1</sup>, pour chaque m/z entier) proportionnelle à l'aire du pic définie par le signal brut et la ligne de base. On peut ensuite obtenir des spectres de masse moyens, ou suivre l'évolution temporelle d'une masse ou d'une famille de masses (ions organiques, nitrates, sulfates, chlorures, ammoniums) telles qu'elles sont définies par le tableau de fragmentation (*frag table*) dont il sera à nouveau question plus loin dans ce paragraphe. La distribution granulométrique associée à chaque masse et son évolution temporelle sont également calculées dans cette étape.

Enfin, des corrections peuvent être apportées a posteriori pour tenir compte de l'évolution temporelle du signal de l'air et de l'efficacité d'ionisation (via la variation du signal IE/AB), de la valeur de SI, de la vitesse des particules, ou du débit d'échantillonnage.

Les concentrations massiques sont calculées à partir du nombre d'ions détectés à chaque m/z:

$$C_s = 10^{12} \frac{1}{IE_s} \frac{1}{Q} \frac{MW_s}{N_A} I_s$$
 Eq. II. 16

où  $C_s$ : concentration massique de l'espèce s ( $\mu g m^{-3}$ );

IE<sub>s</sub>: efficacité d'ionisation de l'espèce s;

Q: débit d'échantillonnage de l'instrument (cm³ s-1);

MW<sub>s</sub>: masse molaire de l'espèce s (g mol<sup>-1</sup>);

N<sub>A</sub>: nombre d'Avogadro (mol<sup>-1</sup>);

I<sub>s</sub>: quantité de l'espèce s (en s<sup>-1</sup>);

(le facteur de 10<sup>12</sup> permet de convertir les g cm<sup>-3</sup> en µg m<sup>-3</sup>).

#### On peut noter que:

- (i) le paramètre IE ne prend pas seulement en compte l'efficacité d'ionisation, mais également l'efficacité de transmission dans le spectromètre de masse et l'efficacité de détection du multiplicateur d'électrons. Il est cependant impossible de déterminer expérimentalement des valeurs spécifiques d'IE pour chaque espèce et chaque expérience. Normalement, seul IE<sub>NO3</sub> est déterminé lors de la calibration. Le rapport RIE<sub>i</sub> (= IE<sub>i</sub>/IE<sub>NO3</sub>) devrait cependant rester constant à travers les expériences si les conditions d'ionisation sont les mêmes, car l'impact électronique est un processus physique impliquant l'interaction d'électrons (70 eV) avec les molécules isolées sous vide (Jimenez, 2003). Si d'autres instruments permettent une inter-comparaison, il est possible de corriger les valeurs de RIE pour certaines familles chimiques (la valeur par défaut est fixée à 1 pour toutes les espèces, sauf le nitrate).
- (ii) si on s'intéresse aux espèces, celles-ci subissent la fragmentation au cours du processus d'ionisation par impact d'électrons. Par exemple, il existe deux grands pics de nitrate dans le spectre de masse des aérosols à base de nitrate d'ammonium à m/z 30 ( $NO^+$ ) et m/z 46 ( $NO_2^+$ ). Pour estimer la concentration

massique totale du nitrate  $(NO_3)$ , les deux fragments doivent donc être sommés (Allan, 2003). Pour l'ensemble des espèces en mode V, le tableau de fragmentation donne explicitement la contribution de chaque espèce à chaque m/z, en tenant compte des rapports isotopiques et pour des conditions ambiantes. Un certain nombre de diagnostics permet de corriger ce tableau pour des conditions spécifiques telles que des mesures en laboratoire pour lesquelles les concentrations, en  $CO_2$  ou  $H_2O$  typiquement, ne sont pas celles de l'ambiante.

Dans l'exemple donné en Figure II. 22, le signal Org44 résulte de la soustraction de la teneur en  $CO_2$  gazeux du signal à m/z 44; une valeur surestimée de cette teneur génèrerait donc une sous-estimation de la quantité de  $CO_2^+$  dû à la phase particulaire. Comme par ailleurs, le signal à m/z 43 est considéré comme exclusivement dû à la phase condensée organique, le graphe de corrélation entre ces deux signaux est un outil de diagnostic intéressant pour s'assurer que la teneur en  $CO_2$  en phase gazeuse est correctement évaluée dans le tableau de fragmentation (les points peuvent s'aligner selon plusieurs courbes de tendance mais doivent passer par l'origine). Dans nos conditions expérimentales, l'air utilisé présente des teneurs très faibles en  $CO_2$  en phase gazeuse (~1 ppm mesuré avec un système FTIR). Cette donnée, introduite dans le tableau de fragmentation, permet bien d'obtenir une ordonnée à l'origine passant par 0.

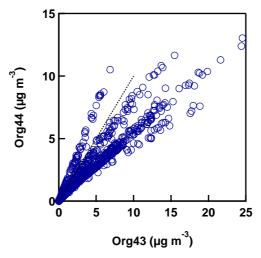


Figure II. 22 Influence de la teneur en  $CO_2$  de la phase gazeuse sur le ratio Org44/Org43 après correction du tableau de fragmentation avec  $[CO_2] = 1$  ppm

L'équation précédente peut finalement s'écrire plus généralement :

$$C_s = 10^{12} \frac{MW_{NO_3}}{RIE_s IE_{NO_3} QN_A} \sum_i I_{s,i}$$
 Eq. II. 17

Dans l'analyse des données haute résolution, les premières étapes du traitement des données (calibration en masse et de la ligne de base) sont similaires au mode basse résolution dans le module SQ. Parce que la résolution à un m/z donné est cependant bien meilleure, le module PK va permettre de déconvoluer chaque pic en une somme de fonctions gaussiennes centrées sur la masse exacte de chaque ion. Une procédure permet

de caler les paramètres de ces fonctions en termes de forme et de largeur de pics (Figure II. 23).

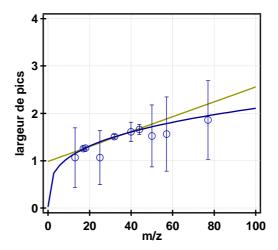


Figure II. 23 Evolution de la largeur de pic avec m/z. Les points représentent les m/z choisis pour caler les paramètres des gaussiennes (avec l'incertitude statistique sur l'ensemble des données) ; les traits représentent les régressions linéaire (jaune) et puissance (bleu) sur l'ensemble des données.

Il s'agit ensuite de sélectionner dans une liste prédéterminée les ions pour chaque m/z, de manière à ajuster au mieux la courbe simulée (somme de gaussiennes) et le signal observé, en essayant de minimiser les résidus. Les fragments choisis sont ensuite regroupés en 15 familles (Air, C<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>N<sub>w</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>ON<sub>w</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>N<sub>w</sub>, C<sub>x</sub>S<sub>r</sub>, H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, N<sub>w</sub>H<sub>y</sub>, Cl<sub>u</sub>, N<sub>w</sub>O<sub>z</sub>, S<sub>r</sub>O<sub>z</sub>, autres), selon qu'ils sont plus ou moins oxydés ou qu'ils contiennent des hétéroatomes, et quantifiés. Le module PK quantifie également m/z par m/z de manière à vérifier la cohérence avec les données basse résolution (Figure II. 24). Il faut noter qu'à nouveau, les réglages par défaut (pour des conditions ambiantes) sont à ajuster aux conditions de laboratoire dans lesquelles certains fragments et familles ne seront pas présents car non introduits dans le milieu réactionnel.

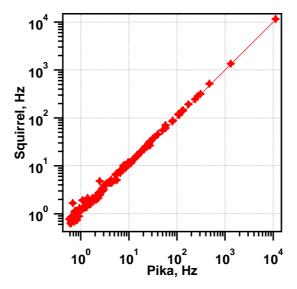


Figure II. 24 Comparaison entre les intensités calculées via SQ en mode basse résolution et PK en mode haute résolution. Chaque symbole représente un m/z entier.

Le module Apes s'appuie sur la répartition des ions en familles dans le mode haute résolution pour déterminer des ratios élémentaires (O/C; H/C; OM/OC), en tenant compte des différences d'ionisation de chaque fragment (Aiken, 2007; Aiken, 2008).

#### g) Modes de fonctionnement de l'instrument

Le TOF-AMS peut enregistrer les données dans trois modes de fonctionnement : le spectre de masse seul (mode MS), la distribution en taille seule, reliée au temps de vol des particules (mode PToF) et la combinaison des deux (SP-ToF).

Le mode MS est utilisé pour collecter les spectres de masse moyens des composants de l'aérosol pour l'ensemble des particules quelle que soit leur taille. Afin de maximiser le fonctionnement dans ce mode, le faisceau de particules n'est pas modulé, ce qui permet à un nombre maximal de particules d'être détectées sans discrimination de taille, puis il est bloqué pour permettre l'enregistrement du spectre de masse du bruit de fond.

Le mode PToF est utilisé pour obtenir la distribution de taille moyenne pour un ensemble de particules dans une large gamme granulométrique (50 nm - 1  $\mu$ m). Dans ce mode, le faisceau de particules est modulé avec une fréquence d'environ 140 Hz, pour sélectionner un contingent de particules et la détection d'ions est utilisée pour déterminer la vitesse et donc la taille de la particule.

Le mode SP-ToF est utilisé pour obtenir des informations sur chaque particule d'une taille donnée. Dans ce mode, le faisceau de particules est modulé de la même façon que dans le mode PToF et les spectres de masse enregistrés sont corrélés avec les données granulométriques. C'est ce mode qui a été utilisé dans cette étude.

# h) Spectres de masses AMS de composés organiques

Le mélange complexe de composés présents dans les particules d'aérosol de l'air ambiant rend difficile l'identification et la quantification des différents composés organiques en utilisant l'AMS, en raison d'un manque de séparation et de la fragmentation lors de l'étape d'ionisation.

Les données de la littérature montrent que les spectres de masse AMS sont qualitativement similaires aux spectres MS tels que disponibles dans la base NIST 2011 « Webbook of Chemistry ». Toutefois, deux différences systématiques ont été observées entre les deux ensembles de données pour les spectres de l'AMS (Alfarra 2004) :

- ✓ une fragmentation plus grande des espèces à longue chaîne ;
- ✓ une présence de fragments de masse due à la décomposition thermique des composés organiques très oxydés.

Ces deux différences sont susceptibles d'être causées par le même mécanisme, car des fragments de masse plus faibles sont généralement produits à la suite de la décomposition thermique.

La détermination de la température optimale à atteindre pour une meilleure évaporation des composés organiques joue également un rôle crucial dans l'obtention des résultats escomptés. La Figure II. 25 présente l'exemple de deux composés organiques, l'acide

succinique et le pyrène, pour lesquels la sensibilité est meilleure jusqu'à un facteur 2 pour des températures de vaporisation comprises entre 350 et 500°C par rapport à la température de 600°C.

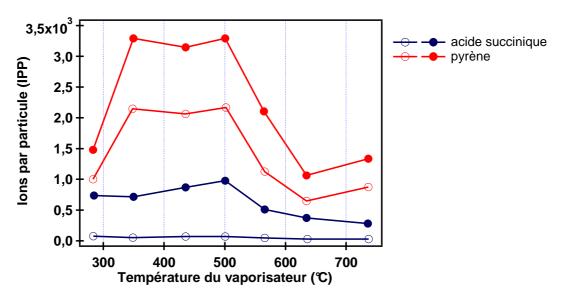


Figure II. 25 Effet de la température du vaporisateur sur la détection des ions de pyrène et d'acide succinique, pour l'ensemble des fragments (●), et pour les fragments de m/z > 2/3 MW (○), d'après Alfarra 2004

Dans l'étude des AOS, de plus amples informations peuvent être recueillies à partir de la recherche de la contribution de la matière organique pour certains rapports m/z. La fraction de l'ensemble de la charge organique qui existe à m/z 44 peut être considérée comme une estimation du niveau d'oxydation des composés organiques. Ce pic est très abondant dans les spectres de masse de produits chimiques organiques fortement oxydés tels que les acides di- et poly-carboxyliques et a été utilisé précédemment pour caractériser des particules organiques (Allan, 2003; Allan, 2004b; Aiken, 2008).

D'autre part, la formation de fragments tels que  $H_2O^+$  et  $CO_2^+$  à la suite de la décomposition des composés organiques hautement oxydés (uniquement dans l'AMS) est intéressante, car ils peuvent être utilisés pour déterminer le degré d'oxydation des particules. Toutefois, seul le signal de  $CO_2^+$  à m/z 44 peut être utilisé quantitativement dans les données de l'air ambiant car le signal  $H_2O^+$  à m/z 18 comprend également une contribution de l'eau en phase gazeuse, et l'humidité ambiante varie avec le temps et l'espace, tandis que la distribution uniforme de concentration du  $CO_2$  gazeux permet la déduction de sa contribution à m/z 44 dans le spectre de masse et une détection quantitative de  $CO_2^+$  liées aux AOS (Alfarra 2004). Il est donc important dans les conditions de laboratoire dans lesquelles les concentrations en  $H_2O$  et  $CO_2$  sont contrôlées, de mesurer ces espèces pour apporter les corrections nécessaires dans le traitement ultérieur des données.

# Chapitre 3 : Caractérisation du réacteur et validation analytique

L'objectif de ce chapitre est de présenter la caractérisation du nouveau dispositif installé à l'EMD et des méthodes analytiques spécifiques développées pour l'analyse des phases gazeuse et particulaire. Les différentes sections de ce chapitre vont porter d'abord sur une caractérisation théorique et expérimentale de l'écoulement, puis sur le développement de la méthode d'analyse de la phase gazeuse, et de la technique d'échantillonnage sur cartouches d'adsorbants, et enfin sur le prélèvement de la phase particulaire pour l'analyse en ligne par SMPS et AMS.

#### A. Caractérisation de l'écoulement

#### Nombre de Reynolds, critère de Péclet, nature de l'écoulement

Un écoulement est considéré comme laminaire si le nombre de Reynolds, Re, est inférieur à 2000 ; transitoire pour Re compris entre 2000 et 4000 ; et turbulent si Re est supérieur à 4000 (Massey, 2006).

Le nombre de Reynolds est un paramètre adimensionnel défini par le rapport entre forces d'inertie et forces de viscosité et peut être exprimé comme suit :

$$Re = \frac{\rho u^2}{\mu u/L} = \frac{\rho uL}{\mu} = \frac{uL}{\nu}$$
 Eq. III. 1

où  $\rho$ : masse volumique du fluide (kg m<sup>-3</sup>);

u : vitesse de l'écoulement (m s<sup>-1</sup>) ;

μ: viscosité dynamique du fluide (kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>);

L : longueur caractéristique de l'écoulement (m) ;

v : viscosité cinématique du fluide (m² s-1).

Pour un écoulement dans un tube à section circulaire, la longueur caractéristique est le diamètre hydraulique  $(d_h)$ , égal au diamètre interne du cylindre. Le nombre de Reynolds peut dans ce cas être exprimé de la façon suivante :

$$Re = \frac{\rho u d_h}{\mu}$$
 Eq. III. 2

La masse volumique de l'air sec,  $\rho$ , peut être calculée en utilisant la loi des gaz parfaits, exprimée en fonction de la température et de la pression, soit pour une température de 300 K, et une pression de 1 atm, une valeur de 1,184 kg m<sup>-3</sup>.

La viscosité dynamique (absolue), µ, est calculée en utilisant la formule de Sutherland :

$$\mu = \mu_0 \frac{a}{b} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}$$
 Eq. III. 3

où  $\mu$ : viscosité à la température T;

 $\mu_0$ : viscosité à la température de référence  $T_0$ ;

 $a = 0,555 T_0 + C$ ;

b = 0,555 T + C;

C: constante de Sutherland (120 pour l'air sec).

Pour une température de 300 K, la viscosité dynamique  $\mu$  de l'air sec est de  $1.87 \times 10^{-5}$  kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

Considérant un débit total maximal de 5 L min<sup>-1</sup> et la section du réacteur (10 cm de diamètre interne), on obtient une vitesse d'écoulement maximale,  $u_{max}$ , égale à  $1,06 \times 10^{-2}$  m s<sup>-1</sup>. L'ensemble des relations ci-dessus permet de déterminer un nombre de Reynolds Re < 70, confirmant le caractère fortement laminaire de l'écoulement.

Une méthode complémentaire pour la caractérisation de la nature de l'écoulement d'un fluide est d'utiliser le critère de Péclet, défini par l'expression :

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}}$$
 Eq. III. 4

où  $D_{ax}$ : coefficient de diffusion axiale.

Le nombre de Péclet compare les phénomènes d'advection et de diffusion d'un analyte dans un écoulement. Dans notre cas, il est inférieur à 50 pour l'ensemble des conditions expérimentales utilisées dans cette étude, ce qui implique que l'écoulement ne peut pas être considéré de type piston et la diffusion axiale peut être importante (Trambouze, 2002; Bennadji, 2011). L'importance de cette diffusion sera déterminée plus loin.

## 2. Vitesse moyenne de l'écoulement

La vitesse d'un fluide dans un cylindre n'est pas uniforme sur toute sa section transversale : dans le cas d'un écoulement laminaire pour un fluide réel, les particules circulent dans des couches parallèles à l'axe central avec une distribution des vitesses parabolique (nulle à la paroi où  $r = r_0$ , maximale au centre où r = 0) (Figure III. 1).

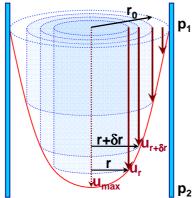


Figure III. 1 Profils de vitesse en fonction du rayon dans des conditions d'écoulement laminaire

Par application de l'équation de Navier-Stokes à un écoulement parallèle, on obtient :

$$u_{r} = \frac{1}{4\mu} \frac{\Delta P}{L} (r_{0}^{2} - r^{2}) = u_{max} \left( 1 - \frac{r^{2}}{r_{0}^{2}} \right)$$
 Eq. III. 5

où  $u_{max}$ : vitesse maximale obtenue au centre du réacteur (r = 0);

 $\Delta P$ : chute de pression (ou perte de charge linéaire) sur la longueur du tube L.

Le débit volumique dans la section du tube, q, est donné par la loi de Poiseuille :

$$q = \frac{\pi r_0^4}{8\mu} \frac{\Delta P}{L}$$
 Eq. III. 6

ce qui permet de déduire la vitesse moyenne de l'écoulement u :

$$u = \frac{u_{\text{max}}}{2}$$
 Eq. III. 7

Comme la vitesse de l'écoulement est proportionnelle au temps de contact entre les analytes, le profil de vitesse ainsi engendré implique un gradient radial de concentration qui tend à homogénéiser les concentrations sur la section.

#### 3. Diffusion

Le flux de diffusion est décrit par la première loi de Fick qui énonce que le flux circule des régions de fortes concentrations vers les régions de faibles concentrations :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial I}$$
 Eq. III. 8

où J: flux de diffusion (mol  $m^{-2}$  s<sup>-1</sup>);

D: coefficient de diffusion moléculaire (m² s-1);

C: concentration (mol m<sup>-3</sup>).

La longueur de diffusion  $2\sqrt{Dt_{diff}}$  estime la distance sur laquelle l'espèce chimique s'est propagée pendant un temps  $t_{diff}$ . La concentration de l'espèce qui diffuse à la distance x en un temps  $t_{diff}$  est donnée par :

$$C(x,t_{diff}) = C(0) \left[ 1 - 2 \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt_{diff}\pi}} \right) \right]$$
 Eq. III. 9

où C(0): concentration initiale de l'espèce qui diffuse (mol m<sup>-3</sup>).

Le coefficient de diffusion moléculaire peut par ailleurs être calculé pour une espèce gazeuse à la pression P(en Pa) et la température T (en K) selon la relation :

$$D = \sqrt{\frac{k^3}{\pi^3 m}} \frac{T^{3/2}}{Pa^2}$$
 Eq. III. 10

où k : constante de Boltzmann (k = 1,38 ×  $10^{-23}$  m<sup>2</sup> kg s<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>); m : masse moléculaire (kg);

a : diamètre moléculaire (m).

La connaissance de la valeur du coefficient de diffusion moléculaire (Tableau III.1) permet ensuite le calcul du coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$  en régime d'écoulement laminaire (Bennadji, 2011) pour différentes vitesses moyennes d'écoulement.

$$\frac{D_{ax}}{D} = 1 + \frac{1}{192} \left(\frac{ud_h}{D}\right)^2$$
 Eq. III. 11

Tableau III.1 Calcul des coefficients de dispersion axiale de CO et O₃ dans l'air, en considérant les équations III.10 et III.11 pour des vitesses d'écoulement limites

	CO	03
m (kg)	$(28 \times 10^{-3}) / N_A$	$(48 \times 10^{-3}) / N_A$
a (m)	3,76 × 10 <sup>-10</sup>	4,00 × 10 <sup>-10</sup>
D (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1,53 × 10 <sup>-5</sup>	1,03 × 10 <sup>-5</sup>
$D_{ax} (m^2 s^{-1})^a$	2,89 × 10 <sup>-5</sup>	3,05 × 10 <sup>-5</sup>
$D_{ax} (m^2 s^{-1})^{b}$	3,56 × 10 <sup>-4</sup>	5,16 × 10 <sup>-4</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>  $u = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; <sup>b</sup>  $u = 1.0 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ 

A partir de la relation III.9, on peut calculer la distance x pour laquelle la concentration en analyte mesurée serait égale à la moitié de la concentration au point d'origine ( $C(x,t_{diff}) = \frac{1}{2}C(0)$ ) si seuls les phénomènes de diffusion intervenaient. Par exemple, dans le cas des expériences de suivi d'un traceur tel que l'ozone, en considérant une hauteur de réacteur comprise entre 30 et 90 cm pour un débit total de 2025 mL min<sup>-1</sup>, on peut déterminer des temps  $t_{diff}$  de 69 à 161 s (en faisant l'approximation d'un écoulement piston), soit une distance x comprise entre 2,4 et 3,6 cm, ce qui correspondrait à une correction sur le temps de passage comprise entre 5,5 et 8,4 s.

Il faut noter que l'incidence la plus significative de ce processus de diffusion est atteinte dans le cas extrême d'un gradient significatif de concentration en analyte, suite à des essais utilisant des injections d'analytes traceurs  $(O_3$  et CO) pour estimer le temps de séjour dans le réacteur. La correction du temps de séjour dans le réacteur suite à des processus de diffusion était inférieure à 5% pour la plupart des expériences de cinétique et n'a jamais dépassé 10%.

### 4. Perte de charge linéaire

Lorsque l'écoulement est complètement établi dans le réacteur, le profil de vitesse est constant le long de l'axe central. Dans un écoulement laminaire, les trajectoires des particules individuelles du fluide peuvent être vues comme une série de fins cylindres concentriques qui glissent les uns sur les autres (Figure III. 1). L'interaction entre les couches de fluide apporte une friction induite par le mouvement relatif des cylindres en raison de leur différence de vitesse.

Cette friction provoque des pertes de charge proportionnelles à la longueur du réacteur, et qui peuvent être estimées à l'aide de la loi de Poiseuille (eq. III.6).

En considérant un débit total maximal de 5 L min<sup>-1</sup> (soit 83,3 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), la viscosité dynamique de l'air sec à 300 K (1,98  $\times$  10<sup>-5</sup> kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) et le diamètre interne du réacteur (0,1 m), on peut calculer une perte de charge maximale de  $\Delta P/L = -6.7 \times 10^{-4}$  Pa m<sup>-1</sup>, valeur faible pour les conditions expérimentales habituelles. On peut donc considérer ce phénomène comme négligeable et il ne sera pas pris en compte dans la suite de ce travail.

La chute de pression a été également mesurée dans le réacteur à écoulement pour des débits d'entrée typiques de nos conditions expérimentales (Figure III. 2), en utilisant un système d'échantillonnage isocinétique (Isokinetic Control Console -Clean Air) effectuant une mesure d'une part au niveau de la tête d'injection, avant le passage au travers du fritté, et d'autre part en sortie du réacteur.

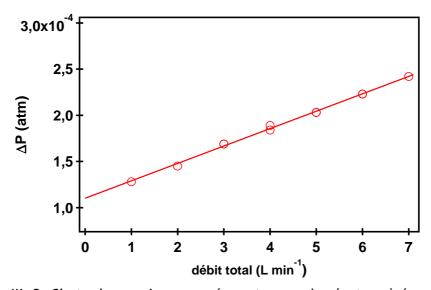


Figure III. 2. Chute de pression mesurée au travers du réacteur à écoulement

Les résultats montrent une chute de pression toujours négligeable, de l'ordre de 10<sup>-4</sup> atm (soit environ 10 Pa) même en passant par le fritté, pour l'ensemble des débits totaux utilisés, et aucune influence sur cette chute pour différents rapports entre les débits d'entrée par l'injecteur central ou latéral.

# 5. Temps de séjour moyen dans le réacteur à écoulement

Afin d'estimer les paramètres cinétiques et mécanistiques d'une réaction chimique, il faut suivre l'avancement de la réaction pour les réactifs et/ou les produits de réaction. Dans le cas spécifique d'un réacteur à écoulement, alimenté de façon constante en gaz afin d'assurer un état stationnaire, l'avancement est suivi via la variation du volume de réaction - directement proportionnel à la longueur de la zone de contact entre les réactifs (hauteur du réacteur) - qui se fait grâce à une tête d'injection coulissante permettant l'ajustement de sa longueur (maximum : 1 m).

Le débit total en entrée du réacteur a été varié dans un intervalle de 0,5 à 5 L min<sup>-1</sup>, pour l'ensemble des expériences. Dans cet intervalle de débits volumiques, la hauteur du réacteur  $h_R$  est comprise entre 10 et 90 cm afin d'obtenir des temps de séjour moyen dans le réacteur (liés au temps de réaction entre espèces) de 10 s à  $\sim 10$  min.

Dans le cas d'un écoulement piston, le temps de séjour moyen dans le réacteur à écoulement peut être calculé comme le rapport entre le volume de réaction (V) et le débit volumique (q) total en entrée :

$$t_{R \text{ calc}} = \frac{V}{q}$$
 Eq. III. 12

Il peut être estimé pour l'ensemble des hauteurs de réacteur et des débits volumiques utilisés dans cette étude (Figure III. 3).

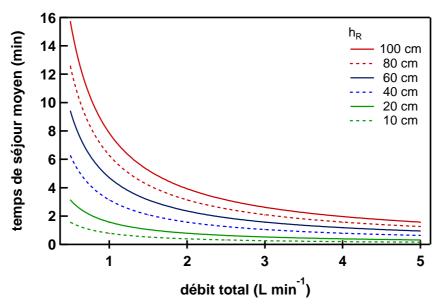


Figure III. 3. Variation du temps de séjour moyen dans le réacteur à écoulement en fonction du débit total ( $L \min^{-1}$ ) pour différentes hauteurs de réacteur ( $h_R$ )

On peut voir qu'il existe une limite supérieure de débits, et donc une limite inférieure de temps de réaction, pour un réacteur à écoulement donné. Cette limite est plus intuitive et s'impose en raison de la chute de pression qui a lieu pendant l'écoulement des fluides à travers le tube, surtout liée à la présence de l'espace fritté.

Cependant, le critère de Péclet vu précédemment ne nous permet pas d'appliquer directement l'équation III.12 pour le calcul du temps de séjour. Nous avons donc cherché à caractériser de façon expérimentale le temps de séjour moyen dans le réacteur à écoulement par une approche mentionnée dans la littérature (Seeley, 1993) : un traceur (O<sub>3</sub> ou CO) a été injecté instantanément, en basculant une vanne trois voies au niveau de l'entrée du réacteur d'un flux d'air zéro à un flux équivalent contenant le traceur. Le profil de concentration des traceurs (Figure III. 4a) pour différentes hauteurs du réacteur et plusieurs débits caractéristiques a ensuite été suivi avec une itération des mesures de 1 s en utilisant des analyseurs automatiques (modèles 48C et 49C, Thermo Environmental Instruments) échantillonnant dans le réacteur avec des débits parfois proches du débit

total (typiquement ~1,4 L min<sup>-1</sup>). Ces débits importants peuvent créer un phénomène perturbateur d'écoulement laminaire et être responsables de la déviation de la linéarité du rapport unitaire entre les temps du séjour calculés et ceux mesurés, distingué surtout pour les petits débits, comme cela sera exposé ensuite.

L'exemple illustré dans la Figure III. 4a montre le profil temporel de l'ozone et sa première dérivée ( $\Delta[O_3]/\Delta t$ ) pour un débit de 3150 mL min<sup>-1</sup>. La distribution gaussienne du profil de vitesse dans l'écoulement laminaire observée dans la Figure III. 4a est typique de l'ensemble des essais. La valeur maximale du pic gaussien de la première dérivée correspond à la vitesse moyenne d'écoulement caractérisée par un temps effectif mesuré  $(t_{Ri})$ .

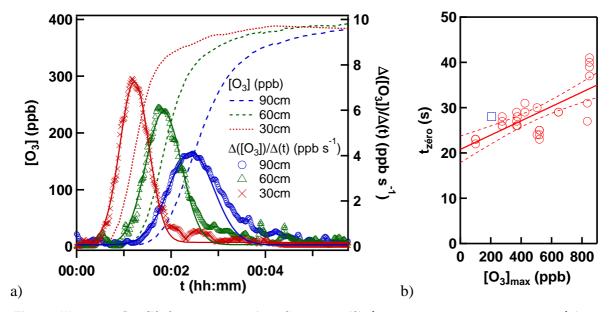


Figure III. 4. (a) Profil de concentration d'ozone utilisé comme traceur pour caractériser l'écoulement du réacteur et sa fonction dérivée première modélisée par une distribution gaussienne. (b) Temps de réponse de l'analyseur (t<sub>zéro</sub>) mesurés (cercles rouges) ou spécifié par le constructeur (carré bleu), pour différentes teneurs maximales en analyte.

Les temps de passage bruts, initialement mesurés  $(t_{Ri})$ , sont corrigés par les temps de réponse des analyseurs d'O<sub>3</sub> (Figure III. 4b) et de CO  $(t_{z\acute{e}ro})$ , et par la diffusion des analytes due au gradient de concentration  $(t_{diff})$  selon les processus décrits par les équations III.8-11, dans l'estimation des temps de passage effectif mesurés :

$$t_{\text{R meas}} = t_{\text{R i}} - t_{\text{zéro}} + t_{\text{diff}}$$
 Eq. III. 13

Le temps de séjour moyen ( $t_{R\ calc}$ ), calculé d'après l'équation III. 12 et uniquement valable dans le cas d'un écoulement piston, peut donc être empiriquement corrigé par comparaison avec les valeurs obtenues avec les traceurs. Le rapport entre le temps de passage estimé (Eq. III. 12) et le temps de passage mesuré ( $t_{R\ calc}$  /  $t_{R\ meas}$ ) est proche de l'unité, comme on le voit en Figure III. 5, pour la plupart des conditions expérimentales. On remarque aussi que les corrections sont les plus significatives lorsque les hauteurs sont importantes, et les vitesses d'écoulement (donc les Re) faibles.

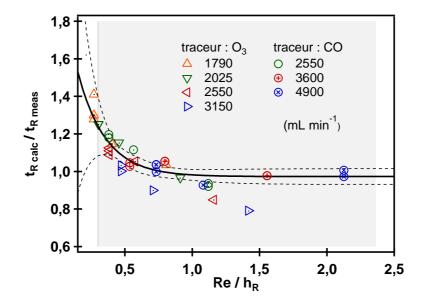


Figure III. 5. Facteur de correction entre le temps de séjour moyen calculé (t<sub>R calc</sub>) et le temps de séjour mesuré (t<sub>R meas</sub>) dans le réacteur pour plusieurs hauteurs du réacteur (h<sub>R</sub>) et plusieurs débits (mL min<sup>-1</sup>) dans des conditions d'écoulement laminaire (Re). La ligne épaisse représente la régression exponentielle de toutes les données situes dans la zone grise tandis que les lignes pointillées représentent l'intervalle de confiance à 95%. La zone grise englobe l'ensemble des conditions expérimentales de cette étude.

Le facteur de correction a été modélisé par une décroissance exponentielle d'équation :

$$\frac{t_{R \text{ calc}}}{t_{R \text{ meas}}} = 0.97 + 0.18 \times \exp\left(-\frac{\frac{Re}{h_R} - 0.38}{0.21}\right)$$
 Eq. III. 14

L'équation III.14 permet de déterminer les  $t_{R\ meas}$  pour chaque point de l'étude cinétique, simplement à partir du calcul de  $t_{R\ calc}$  (Eq. III. 12) et en connaissant les débits et la hauteur du réacteur.

# 6. Mise en évidence d'une zone de mélange sous la tête d'injection

La tête d'injection du réacteur conçue au laboratoire assure un mélange rapide des réactifs, qui vise à minimiser ou éliminer le gradient radial de concentrations et à diriger uniformément et radialement les réactifs le long du réacteur. Le volume de mélange situé dans la tête d'injection est de 40 cm³ et peut être encore réduit en le remplissant par quelques couches de billes de verre pour amplifier la vitesse d'écoulement et générer un mélange turbulent distribué sur toute la surface de l'injecteur. Une fois cette couche traversée, le mélange gazeux passe au travers d'un fritté d'une épaisseur de 0,7 cm et atteint la zone réactionnelle avec un écoulement laminaire et homogène sur toute la

surface transversale du réacteur. Cette caractéristique implique que chaque couche du volume réactionnel peut être vue comme un micro réacteur microscopique, avec un temps de réaction constant pour un débit d'écoulement donné.

Dans le cas idéal (Figure III. 6.a), cette couche d'iso-concentration en réactifs est parallèle à la section du réacteur ; en réalité, elle suit une distribution parabolique à proximité de l'injecteur du fait de la dispersion incomplète des réactifs sur toute la surface et de la vitesse d'écoulement plus importante au centre du réacteur (Figure III. 6b). Ces phénomènes imposent des limites dans l'utilisation du réacteur pour les hauteurs les plus faibles.

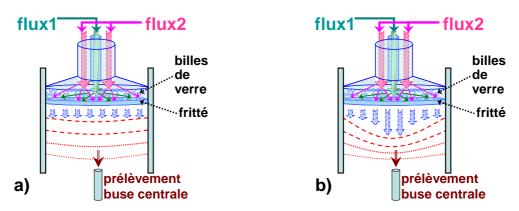


Figure III. 6. Représentation de la tête d'injection coulissante et des couches d'isoconcentrations dans le volume réactionnel, dans les cas (a) idéal et(b) réel

Pour un flux constant caractérisé par la loi de Poiseuille, il existe une longueur d'entrée avant l'établissement d'un profil de vitesse invariant selon l'axe de l'écoulement. Celle-ci provient de la compétition entre la diffusion des gradients de vitesse induits par la viscosité du fluide et l'advection par écoulement et s'exprime dans le cadre d'un écoulement laminaire comme :

$$L_e = 0.06 \times r \times Re$$
 (Eq. III. 15)

où L<sub>e</sub>: longueur d'entrée (cm);

r: rayon interne du réacteur (cm), r = 5 cm.

Les valeurs de cette longueur d'entrée ont été calculées pour des débits totaux d'écoulement de 1,5, 3 et 5 L min<sup>-1</sup> selon l'équation III.15; elles correspondent respectivement à 6, 12 et 20 cm au-delà de l'espace fritté du réacteur.

La hauteur de la zone de mélange sous la tête d'injection a également été vérifiée expérimentalement en prélevant des alcènes par le tube central (soit du 2,4,4-triméthyl-1-pentène (tM1P), soit du 2,4,4-triméthyl-2-pentène (tM2P)) sur cartouches d'adsorbants (à 200 mL min<sup>-1</sup> pendant 2,5 min pour des concentrations de (3,8 - 8,4) × 10<sup>11</sup> molécules cm<sup>-3</sup> dans le réacteur) pour différentes hauteurs donc différents temps de séjour. La Figure III. 7 présente l'exemple du tM2P pour lequel on a représenté le ratio entre la concentration d'alcène mesurée pour chaque temps de séjour et la concentration relevée au temps de séjour maximum, en fonction de la hauteur du réacteur ou du temps de séjour. Le tM1P présente le même comportement. Les alcènes ont également été introduits par l'injecteur

central ou latéral, et avec ou sans billes de verre dans la tête d'injection, sans qu'aucune différence ne soit observée entre les différents modes d'injection.

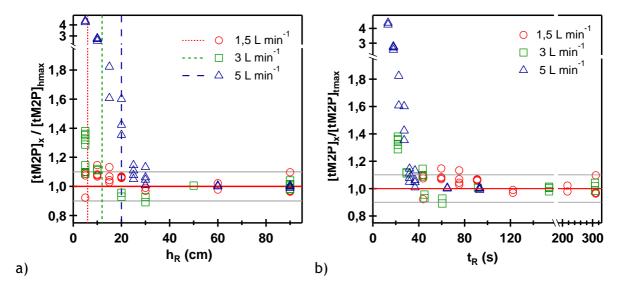


Figure III. 7. Concentration normalisée en 2,4,4-triméthyl-2-pentène (tM2P) en fonction (a) de la hauteur du réacteur et (b) du temps de séjour pour plusieurs débits totaux. Les lignes fines horizontales représentent un intervalle de 10% autour de la valeur moyenne normalisée. Les traits pointillés verticaux représentent les longueurs d'entrée calculées d'après l'équation III.15.

Une tendance à la diminution de cette zone de mélange avec la diminution du débit total est remarquée, car pour des temps de réactions courts et des débits d'écoulement importants (5 L min<sup>-1</sup>), l'homogénéité transversale est atteinte après 32 s correspondant à une hauteur de réacteur de 25 cm, alors que pour un débit de 1,5 L min<sup>-1</sup> on peut retrouver cette homogénéité dès 10 cm (44 s).

On a pu mettre en évidence un volume minimal de zone réactionnelle nécessaire à une diffusion latérale correcte du réactif, et à une homogénéité transversale dans le réacteur, qui dépend du débit total d'entrée. On peut remarquer un très bon accord entre la valeur calculée théoriquement et les mesures expérimentales caractérisant l'homogénéité transversale de l'écoulement. Les mesures montrent également qu'il n'existe pas d'effet significatif de la paroi pour ces composés puisqu'une fois la concentration d'équilibre atteinte, celle-ci reste constante sur l'ensemble de la hauteur du réacteur.

# B. Validation de la méthode d'analyse en phase gazeuse

#### 1. Choix des adsorbants

Une large gamme d'adsorbants (faibles, moyens et forts) est disponible commercialement pour la rétention des composés organiques en phase gazeuse. Le choix est guidé par le fait que les composés d'intérêt doivent être échantillonnés par l'adsorbant disponible le plus faible, permettant de garantir un volume de rétention minimal et une récupération quantitative rapide lors de la désorption et de l'analyse.

Concernant la quantité d'adsorbant, si le sous-dimensionnement des cartouches aboutit à des problèmes de perçage, les cartouches sur-dimensionnées présentent une inertie thermique plus importante : les processus de transfert sont alors moins efficaces, ce qui conduit à des pics plus larges et à une réduction conséquente de la sensibilité et de la résolution.

L'adsorbant idéal doit présenter les caractéristiques suivantes (Lee, 2006) :

- ✓ une bonne efficacité d'adsorption et de désorption des composés cibles, qui peuvent comprendre des composés très volatils, semi-polaires et non polaires ;
- ✓ une bonne stabilité thermique ;
- √ de faibles niveaux de contaminants ;
- ✓ une bonne tenue au stockage et à l'humidité;
- ✓ une grande capacité de rétention sur des volumes réduits ;
- ✓ des pertes limitées par rétro-diffusion (particulièrement important pour l'échantillonnage passif ou à faible débit);
- ✓ une absorption minimale de l'eau ;
- √ une longévité qui permette un nombre de cycles de conditionnement / échantillonnage / désorption important;
- ✓ des réactions minimales adsorbant oxydant qui produisent des artéfacts.

Aucun adsorbant ne répond à l'ensemble de ces exigences et, de plus en plus, des tubes multi-adsorbants sont utilisés.

Les types d'adsorbants disponibles sont nombreux : on peut citer ici, non exhaustivement, ceux présentant un intérêt pour cette étude. Il s'agit d'adsorbants de type carbone graphitisé non poreux (Carbopack) ou poreux (Carbopack X), ou encore les tamis moléculaires (*Carbon Molecular Sieve*, CMS).

Lee et al. (Lee, 2006) ont comparé les adsorbants les plus utilisés dans l'analyse des composés organiques gazeux par désorption thermique (Tenax TA, Tenax GR, Carbopack B et Carbopack X), notamment vis-à-vis de la présence d'artéfacts dus à l'ozone aux concentrations environnementales (100 ppb) et dans des conditions en excès d'ozone fréquemment rencontrées dans les expériences de laboratoire (1000 ppb). Seul le Carbopack X s'est montré exempt d'artéfacts, mais il présente cependant des taux de récupération inférieurs et des limites de détection supérieures.

L'un des problèmes les plus contraignants dans l'utilisation des tamis moléculaires de carbone (Carbon Molecular Sieve, CMS) est la co-adsorption de l'eau pendant

l'échantillonnage de gaz humides (Fastyn, 2005). Des études comparatives ont été menées pour différents CMS (Carbosieve SIII, Carboxen 569, Carboxen 1000), adsorbants polymériques, et pour des carbones graphites, utilisés pour le prélèvement d'échantillons dans un environnement très humide. Le Carbograph 5TD et le Carbopack X, au détriment des CMS, sont actuellement considérés comme les solutions optimales, pour leur grande surface spécifique (200–600 m² g¹) comprises entre celles des CMS et du carbone graphite traditionnel (Carbotrap B et C).

Les cartouches multi-adsorbants utilisées dans cette étude pour échantillonner et analyser la phase organique gazeuse sont schématisées en Figure III. 8. Elles contiennent dans le sens d'échantillonnage des couches de ~50 mg de Carbopack C, ~100 mg de Carbopack B et ~50 mg de tamis moléculaires de carbone S-III (Supelco; Sigma-Aldrich Co.), séparées par de la laine de quartz. Les cartouches utilisées sont des tubes cylindriques en inox ou Pyrex, de longueur 9 ou 18 cm et de diamètre interne 0,3 cm, dans lesquels sont disposés les adsorbants solides maintenus en place à l'aide de bouchons de laine de verre. Afin d'éviter une perte de charge trop élevée du tube, il faut prendre soin de ne pas trop comprimer l'adsorbant (généralement friable) lors de la fabrication de la cartouche et utiliser des particules d'adsorbants de taille 30 à 80 mesh (unité de porosité ~ 590—177µm).

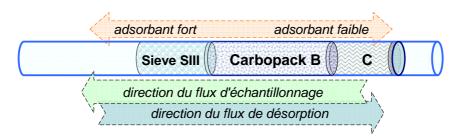


Figure III. 8. Cartouche multi-adsorbants utilisée pour l'échantillonnage des COV (d'après Ras, 2009)

Les caractéristiques de chacun des adsorbants utilisés sont résumées dans le Tableau III. 2. Les adsorbants carbonés de type Carbopack sont hydrophobes et peuvent être employés dans le prélèvement des composés avec un nombre réduit d'atomes de carbones, incluant des alcools, acides, amines, cétones, phénols, hydrocarbures aliphatiques (Camel, 1995; Woolfenden 2010b). Les adsorbants de type Carbopack C sont idéaux pour le prélèvement d'une large gamme d'espèces hydrocarbonées (C<sub>8</sub> - C<sub>20</sub>), avec une affinité spécifique pour les espèces de poids moléculaires élevés. Le Carbopack C a été placé en tête d'échantillonnage pour retenir les composants lourds à hauts points d'ébullition, et rendre possible leur récupération quantitative lors de la désorption sans nécessiter des températures élevées. Le Carbopack B présente une capacité de rétention plus importante que le Carbopack C mais un intervalle de volatilité des composés retenus complémentaire.

Enfin le Carbosieve S-III est caractérisé par une surface spécifique très importante et est bien adapté à la capture de petites molécules de volatilité importante. Cependant, dans le cas d'une humidité relative ambiante supérieure à 50%, il a été constaté l'adsorption d'eau sur l'adsorbant (Camel, 1995; Woolfenden 2010b) ce qui n'est pas gênant dans cette étude car les essais sont menés en atmosphère contrôlée sèche.

Adsorbant	Gamme d'espèces « cibles »	Surface spécifique moyenne (m² g <sup>-1</sup> )	Sensibilité à la présence d'eau	Granulométrie		
Carbopack C	C <sub>8</sub> - C <sub>20</sub>	12	hydrophobe	60/80		
Carbopack B	C <sub>4</sub> - C <sub>14</sub>	100	hydrophobe	60/80		
Carbosieve S-III*	C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	820	hydrophobe*	60/80		

Tableau III. 2 Récapitulatif des principales caractéristiques des adsorbants utilisés dans cette étude pour la confection des cartouches triple-lit

Compte tenu de la stabilité à des températures supérieures à  $400^{\circ}$ C, les adsorbants choisis pour cette étude permettent des thermodésorptions à haute température, assurant leur désorption complète et leur nettoyage pour des utilisations successives (Woolfenden 2010b). Avant chaque série d'expériences, les cartouches sont conditionnées pendant plus de 12h dans un four à  $250^{\circ}$ C et soumises à un faible débit de  $N_2$  afin d'aider à la désorption de tous les composants qui génèrent des artéfacts ainsi que de l'eau ou d'autres composés gazeux adsorbés.

### 2. Méthode d'analyse GC. Courbes de calibration

La méthode de calibration choisie consiste en un dopage de cartouches d'adsorbants avec des quantités connues d'analytes. Le dopage est réalisé en injectant des volumes connus de solutions standards de différentes concentrations à l'aide d'une seringue micrométrique (0,5 ou 1 µL), dans l'injecteur liquide d'un chromatographe en phase gazeuse maintenu à 250°C. Cette procédure assure la volatilisation complète de la solution qui est ensuite transportée par un gaz vecteur à 2 mL min<sup>-1</sup> vers une colonne chromatographique courte (~20 cm) située dans un four à 200°C. En sortie de cette colonne est placée la cartouche d'adsorbants qui retient quantitativement les composés injectés. Pour s'assurer du transfert total des analytes de l'injecteur vers la cartouche, on a remarqué que la période de dopage ne doit pas être inférieure à deux minutes, même si le temps estimé pour ce processus est théoriquement inférieur à 10 secondes. Cette méthode est préconisée ici car plus représentative des conditions d'échantillonnage qu'un dopage liquide classiquement utilisé puisqu'elle prend en compte les contraintes liées à l'adsorption des analytes et à leur désorption sur la cartouche.

Pour minimiser la quantité de solvant adsorbée sur la cartouche, la plupart des dopages ont été effectués en utilisant une seringue de  $0.5~\mu L$ . Un créneau d'arrêt du détecteur MS, pendant l'élution du solvant, est également prévu pour protéger le filtre quadripolaire d'un encrassement trop important.

Le signal du FID a été utilisé afin de quantifier les teneurs en composés échantillonnés puisqu'il est bien connu que le signal MS est moins fiable pour la quantification. Le signal MS est utilisé quant à lui pour l'analyse qualitative des pics chromatographiques par comparaison avec une bibliothèque de spectres (NIST 05).

<sup>\*</sup> pour une humidité relative ambiante < 50%

Les différents paramètres de la méthode d'analyse ont été optimisés en vue d'identifier et de quantifier dans des conditions optimales les composés cibles, à la fois en mode *online* et par échantillonnage actif sur cartouches, en utilisant des cartouches dopées par évaporation d'un mélange étalon sous forme liquide. Les conditions typiques d'utilisation durant les analyses peuvent être retrouvées dans le Tableau III. 3.

Tableau III. 3. Conditions typiques d'utilisation pour l'unité de désorption thermique Gerstel et le GC-FID/MS Agilent 6890N/5975B

Conditions de désorption thermique									
Etape	Paramètre	Valeur							
Echantillonnage	Débit d'échantillonnage	20 - 100 mL min <sup>-1</sup>							
	Volume d'échantillonnage	100 - 1000 mL							
	Débit en conditions de non-	50 mL min <sup>-1</sup>							
	échantillonnage								
	Débit / temps de purge	20 mL min <sup>-1</sup> / 5 min							
TDS / TDS-G (online)	Débit total	27 mL min <sup>-1</sup>							
Désorption primaire	Température d'échantillonnage	0 ℃							
	Programme de température	0°C (5 min)							
		50°C min <sup>-1</sup> $\rightarrow$ 250°C (5 min)							
CIS	Température piège cryogénique	-50 ℃							
Désorption secondaire	Programme de température	-50°C (0,2 min)							
		12°C s <sup>-1</sup> → 250°C (5 min)							
Températures auxiliaires	Ligne de transfert TDS-CIS	250 ℃							
	Vanne	250 ℃							
	itions chromatographiques en phas								
Colonne	Gaz porteur	He (pureté 99,999%)							
	Débit / pression	4 mL min <sup>-1</sup> / 1,52 bars							
Four	Programme de température	0°C (5 min)							
		$3^{\circ}\text{C min}^{-1} \rightarrow 90^{\circ}\text{C}$							
		20°C min <sup>-1</sup> $\rightarrow$ 250°C (5 min)							
Détecteur FID	Température	250°C							
	Débit d'hydrogène	40 mL min <sup>-1</sup>							
	Débit d'air	450 mL min <sup>-1</sup>							
Détecteur MS	MS Quad / Source	150°C / 230°C							
	m/z	20 - 250							
Températures auxiliaires	Ligne de transfert GC-MS	220°C							
TDC TI D .: C .									

TDS: Thermo Desorption System; CIS: Cooled Injection System

Les courbes d'étalonnage de l'α-pinène ont été établies avec deux colonnes différentes (RTX-1 et DB-5MS). Malgré la faible linéarité et reproductibilité des résultats, il y a une bonne corrélation entre les courbes de calibration obtenues (Figure III. 9) suggérant que, dans les conditions actuelles, la colonne n'est pas l'élément déterminant dans l'amélioration de la méthode d'analyse. La colonne inerte et apolaire de type DB-5MS (polymère Phényl Arylène ~ (5%-phényl)-méthylpolysiloxane ; I.D. 0,32mm, longueur 60 m, 1,0 μm film, J&W), prévue notamment pour la séparation de composés semi-volatils, a été préférée pour cette étude.

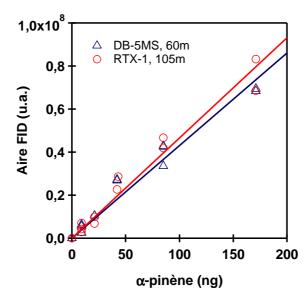


Figure III. 9. Courbes d'étalonnage de l'a-pinène à partir de cartouches dopées avec des solutions d'a-pinène dans l'éthanol, pour deux colonnes chromatographiques différentes.

Nous avons cherché à améliorer la reproductibilité des résultats d'analyse par TD-GC-FID/MS en utilisant un insert rempli de quelques mg de Carbopack B afin d'améliorer la rétention des composés avant la séparation dans la colonne. Des processus de thermodésorption rapides et une re-focalisation quantitative des analytes avant la séparation sont en effet nécessaires pour obtenir une résolution élevée des pics chromatographiques (Demeestere, 2007).

Sur la Figure III. 10, on remarque une amélioration significative (+ 40%) de la sensibilité de détection dans le cas de l'insert rempli avec adsorbant (cercles rouges) par rapport à l'insert vide, même lorsqu'il est refroidi à -100°C (carrés bleus). Suite aux tests effectués, le piège cryogénique a donc été rempli de 8,5 mg de Carbopack B afin d'améliorer la rétention des composés et la sensibilité de l'analyse.

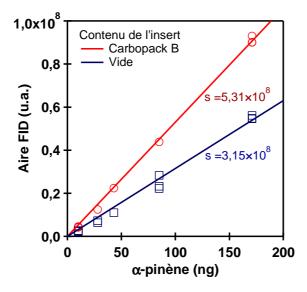


Figure III. 10. Tests avec insert vide refroidi à -100°C (bleu) et insert rempli de Carbopack B à 0°C (rouge). Courbes d'étalonnage de l' $\alpha$ -pinène obtenues à partir de cartouches dopées avec des solutions d' $\alpha$ -pinène dans l'éthanol

En connectant la colonne uniquement au FID, une augmentation (attendue) du signal est observé et, en utilisant les valeurs des pentes des droites d'étalonnage  $(9,1 \times 10^8 \text{ et } 5,3 \times 10^8 \text{ pour les configurations FID et MS-FID, respectivement})$ , on peut estimer la répartition des analytes au niveau du diviseur de flux (*splitter*) en sortie de colonne, soit 58% vers le détecteur FID et 42% vers le détecteur MS.

Dans l'étude des cinétiques d'ozonolyse des alcènes, les conditions matérielles au laboratoire ont imposé l'utilisation d'un second chromatographe en phase gazeuse couplé à un FID (thermodésorbeur Markes Unity2 et Agilent 7890A). Deux types d'intercomparaison ont été effectués : à partir de cartouches dopées avec les mêmes quantités d'alcènes (cercles) ou à partir d'échantillons prélevés dans le réacteur à écoulement (étoiles) dans les mêmes conditions expérimentales. Le large intervalle des valeurs prises en compte est dû à la multitude des conditions expérimentales dans lesquelles les échantillons ont été collectés. Les courbes de corrélation (Figure III. 11) entre les facteurs de réponse de ces deux instruments d'analyse montrent un très bon accord (r² = 0,997 et 0,936) pour les deux alcènes (tM1P et tM2P, respectivement) pour lesquelles l'intercomparaison a été faite.

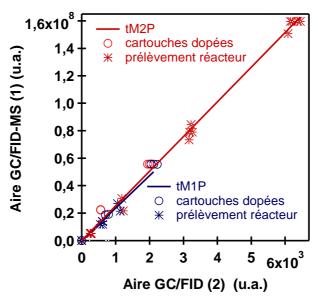


Figure III. 11. Comparaisons des facteurs de réponse pour deux alcènes, analysés par deux systèmes chromatographiques distincts

## C. Echantillonnage des composés en phase gazeuse

Pour effectuer l'échantillonnage d'air en sortie du réacteur à l'écoulement, la cartouche est installée soit en amont d'un régulateur de débit massique (RDM) suivi d'une pompe à air qui aspire l'air avec un débit contrôlé au travers de la cartouche (prélèvement actif), soit dans le système d'échantillonnage du TDS, équipé d'un contrôleur de débit et de température (prélèvement *online*). Le prélèvement *online* permet l'échantillonnage dans des régimes de cryogénie avancés (-100 à 0°C). Les conditions de prélèvement et de thermodésorption ont été résumées dans le Tableau III. 3 au paragraphe précédent.

## 1. Perçage des cartouches

Des tests ont été menés pour vérifier la capacité d'adsorption maximale des cartouches pour des temps de prélèvement plus importants (30 - 40 min) afin d'augmenter le volume échantillonné. Le volume de perçage dépend principalement de la concentration des analytes et de la température du piège qui influence les cinétiques d'adsorption et de désorption des composés d'intérêt (Harper 2000). Des cartouches placées en série à température ambiante ont été utilisées pour vérifier si l'on retrouve des COV sur une deuxième cartouche identique, ce qui pourrait être dû à leur faible rétention sur l'adsorbant ou au dépassement de la capacité d'absorption. Tous les résultats ont montré que l'adsorption sur la première cartouche est quantitative dans des conditions de concentrations caractéristiques de l'ensemble des mesures effectuées pendant cette étude.

Un échantillonnage est réalisé sur une seule cartouche à la fois et il est répété dans des conditions expérimentales identiques afin d'estimer la concentration des composés mais aussi la reproductibilité et la précision de l'échantillonnage.

# 2. Rinçage de la cartouche de prélèvement par l'ozone en fonction du temps d'échantillonnage

L'influence du temps de prélèvement a été testée pour l' $\alpha$ -pinène en conditions cinétiques de pseudo premier ordre en excès d'ozone. Les échantillonnages réalisés sans l'utilisation d'un piège d' $O_3$  montrent globalement une décroissance des teneurs retenues sur cartouche avec l'augmentation du temps d'échantillonnage. (Figure III. 12).

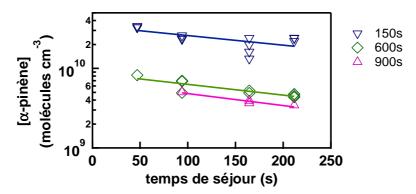


Figure III. 12. Dépendance entre la concentration de terpène mesurée et le temps de réaction en fonction du temps d'échantillonnage des cartouches (150, 600, 900 s).

La dépendance négative entre la concentration de terpène mesurée et le temps d'échantillonnage des cartouches peut être expliquée par un processus de « rinçage » de la cartouche de prélèvement par l'ozone qui traverse la cartouche. Cela montre que l'apinène subit une dégradation par l' $O_3$  pendant l'échantillonnage sur la cartouche ou pendant la désorption thermique.

## 3. Piégeurs d'ozone

### a) Influence du type

Afin de prévenir la dégradation des analytes pendant l'échantillonnage sur des cartouches d'adsorbants ou pendant la désorption thermique sans ajouter de sources supplémentaires d'interférence dans le système d'analyse, des piégeurs d'ozone (aussi appelés *scrubbers*) peuvent être placés en amont des cartouches.

Plusieurs études antérieures ont investigué les artéfacts générés par la présence d'O<sub>3</sub> ou d'humidité sur l'échantillonnage des COV par cartouches d'adsorbants. Comme les essais menés dans cette étude sont exclusivement effectués en air sec, seul les artéfacts liés à la présence d'ozone seront discutés ici. En absence d'un piégeur d'ozone, des pertes de 90% en aldéhydes et jusqu'à 95% en terpènes dans des conditions environnementales sont mentionnées dans la littérature (Detournay, 2011). A l'inverse, des taux de récupération supérieurs à 90% et des limites de détection au niveau de la ppb ont été observés par échantillonnage court (< 5 minutes) sur des films de micro-extraction en phase solide (SPME) pour des terpènes et terpénoïdes (20-60 ppb), en présence de 100 ppb d'ozone et en absence de scrubber. Tant les résultats expérimentaux que les modèles indiquent cependant que des concentrations d'ozone plus élevées et des temps d'échantillonnage plus importants conduisent nécessairement à des taux de récupération inférieurs (Shu, 2010). Des systèmes alternatifs aux scrubbers tels que décrits précédemment sont également présentés dans la littérature, comme l'utilisation de membrane Nafion ou d'un inhibiteur gazeux (Palluau, 2007; Arnts 2008).

Des comparaisons effectuées entre plusieurs types de scrubbers d'ozone (cuivre revêtu de  $MnO_2$ , tube de diffusion en cuivre avec revêtement interne de KI, tube de verre rempli de cristaux de KI, tube de verre rempli de cristaux de  $FeSO_4 \times 7H_2O$ ) ont montré que le premier ( $MnO_2$ ) semble le plus approprié car il détruit l'ozone par des moyens catalytiques, ne nécessitant ainsi pas de régénération. Dans ce cas, le scrubber n'avait pas interagi avec les composés visés (BTEX) qui étaient récupérés avec des taux très élevés pour des concentrations d'ozone allant jusqu'à 300 ppb (Bates, 2000). Ces résultats ont été confirmés par des études sur les taux de récupération et de reproductibilité de l'échantillonnage pour des mélanges étalons complexes (terpènes, aromatiques, carbonylés, alcènes) au niveau de la ppt en présence d'ozone à une humidité relative supérieure à 50% (Detournay, 2011).

Les scrubbers d'iodure de potassium (KI) sont également considérés comme très efficaces avec des taux de récupération des composés carbonylés de 97 à 101% mesurés sur cartouches d'adsorbants DNPH en présence d'ozone (Aiello, 2009). Ils nécessitent cependant plus de manipulation car ils ne se régénèrent pas.

Dans le cas de la présente étude, l'efficacité de deux scrubbers différents (maille de cuivre revêtu de  $MnO_2$  et tube de diffusion en cuivre avec revêtement interne de KI) a été vérifiée par rapport au taux de récupération d'une série de quatre alcènes (pentènes méthylés) et du toluène en air sec. Tous les échantillonnages actifs (débit de 200 mL min pour un volume total de 500 mL) ont été effectués dans des conditions stationnaires du réacteur à écoulement à température ambiante, en utilisant les cartouches d'adsorbants précédemment décrites. Les concentrations en phase gazeuse des alcènes ont été choisies dans l'intervalle (1–5) ppb et leur taux de récupération en absence d'ozone a été déterminé par rapport à la concentration sans scrubber.

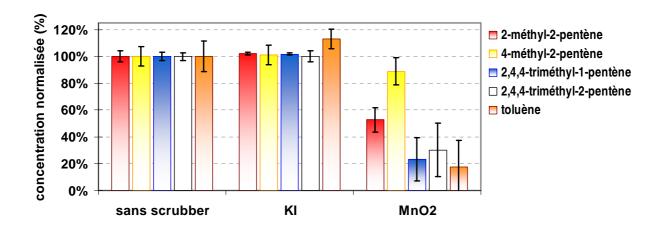


Figure III. 13. Taux de récupération d'un mélange gazeux de COV en absence de l'ozone, prenant en compte seulement le transit du scrubber de KI et MnO<sub>2</sub>. Les incertitudes représentent l'écart-type sur la moyenne des mesures effectuées (n = 3)

Les résultats (Figure III. 13) montrent que, malgré leur efficacité en air humide (RH > 25%) (Detournay, 2011), les scrubbers  $MnO_2$  sont complètement inutilisables en air sec car des pertes de 10 à 80% peuvent être remarquées sur l'ensemble des composés pris en compte. Par contre, l'utilisation des scrubbers KI semble être adaptée aux conditions expérimentales de cette étude, car pour l'ensemble des composés présents dans le mélange, on retrouve de très bons coefficients de récupération comparés à l'échantillonnage en absence d'un scrubber.

Connu comme un des plus efficaces pièges d'ozone, le scrubber KI (Helmig 1997), constitué d'un revêtement sec de KI sur les parois d'un tuyau de cuivre, a été choisi pour être utilisé en présence de fortes teneurs en ozone. Ce scrubber est installé sur la voie latérale de prélèvement du réacteur, en amont des cartouches d'adsorbants, afin de prévenir la dégradation des COV à cause de l'ozone pendant l'échantillonnage sur la cartouche et/ou pendant la désorption thermique. Les scrubbers d'ozone ont été fabriqués au laboratoire par dépôt et séchage d'une solution saturée de KI sur les parois d'un tuyau en cuivre. Compte tenu des teneurs fortes en O<sub>3</sub> (1 ppm) envisagées dans les premiers essais par rapport aux teneurs environnementales (ppb), des tubes d'une longueur de 2 m ont été préparés pour augmenter leur efficacité et leur durée d'exploitation. Un analyseur permet

de suivre alternativement les niveaux d' $O_3$  dans le réacteur ainsi qu'en aval du scrubber, ce qui permet de suivre son efficacité tout au long de l'expérience.

## b) Efficacité des scrubbers de KI vis-à-vis du piégeage d'ozone

Les conditions de pseudo-premier ordre, dans lesquelles on suit la décroissance de la concentration en COV en excès d'ozone, nous placeraient à l'abri de possibles artéfacts cinétiques causés par des impuretés de COV qui pourraient présenter des coefficients de vitesse supérieurs à ceux des composés d'intérêt. Cependant, dans ces conditions, il est essentiel de piéger l'ozone avant prélèvement des COVs sur la cartouche. La réponse linéaire et quantitative concernant la capacité de piégeage d'ozone par un scrubber de KI doit donc être vérifiée.

Des mélanges de deux alcènes, tM1P et tM2P ([tM1P] $_0$  = (7,3–9,4) × 10<sup>11</sup> molécules cm<sup>-3</sup>; [tM2P] $_0$  = (6,9–7,7) × 10<sup>11</sup> molécules cm<sup>-3</sup>) ont été préparés et introduits dans le réacteur à écoulement dans des conditions d'ozonolyse de pseudo-premier ordre ([O $_3$ ] $_0$  = (1,7–1,8) × 10<sup>13</sup> molécules cm<sup>-3</sup>). On s'est placé à une distance d'écoulement maximale (90 cm) et à un débit total de 3,105 L min<sup>-1</sup>, résultant en un temps de réaction d'environ 150 s au moment du prélèvement. Des scrubbers de longueur identique ont été préparés dans des conditions similaires, en utilisant les mêmes solutions et procédures.

L'analyseur a suivi alternativement les niveaux d' $O_3$  dans le réacteur et en aval du scrubber (avant la cartouche) afin d'évaluer l'efficacité du scrubber avant et après chaque échantillonnage (débit de 200 mL min<sup>-1</sup>, volume total de 500 mL). Les concentrations en phase gazeuse des alcènes sont présentées en fonction de l'exposition à l'ozone (µg) de chaque scrubber KI (Figure III. 14).

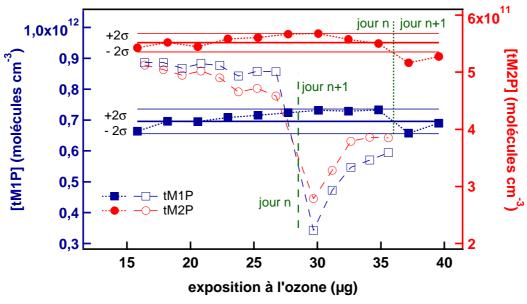


Figure III. 14. Représentation de la capacité de piégeage de deux scrubbers d'ozone (symboles pleins : scrubber I ; symboles vides : scrubber II) : variation de la concentration en COV en fonction de la quantité de O<sub>3</sub> passant au travers du scrubber KI. Le trait épais correspond à la moyenne des 5 premières valeurs mesurées, et les traits plus fins à 2 fois l'écart-type associé.

Les scrubbers semblent présenter des capacités de piégeage d'ozone assez aléatoires. On peut en effet remarquer des comportements différents concernant les deux scrubbers utilisés. Pour le premier scrubber (points pleins), on peut observer une efficacité constante pour 9 échantillons prélevés à la suite pour les deux alcènes présents en mélange. Le premier jour, toutes les concentrations pour les deux alcènes en conditions d'ozonolyse se retrouvent après piégeage de l'ozone dans l'intervalle de ±2σ des cinq premières valeurs mesurées. Suite à la série d'analyses, le réacteur a été laissé en balayage d'air sec pendant la nuit et les analyses se sont poursuivies le lendemain dans les mêmes conditions expérimentales : une chute légère d'efficacité de piégeage a été remarquée.

Pour le second scrubber (points vides), une perte de 50-60% des concentrations d'alcènes attendues peut être remarquée à la reprise des analyses le lendemain. De plus, la quantité d'ozone qui a transité via le deuxième scrubber à la fin du premier jour est nettement inférieure à celle qui avait transité via le premier scrubber.

Ces résultats aléatoires ne nous permettent pas d'utiliser ce type de scrubber avec confiance sur plusieurs jours. Néanmoins, les tests réalisés nous ont permis de mener des études cinétiques, en posant comme double condition de ne les utiliser qu'un seul jour, et en les exposant à une quantité d'ozone inférieure à 25 µg.

En complément, d'autres essais ont été menés dans des conditions d'études cinétiques, c'est-à-dire en variant le temps de contact entre les réactifs, en utilisant le tM2P qui présente une réactivité plus importante. Considérant les relations de pseudopremier ordre décrites dans le chapitre précédent (Eq. II. 3-4), on peut estimer les concentrations en tM2P ( $[tM2P]_{modèle}$ ) pour un temps donné t, en connaissant sa concentration initiale ( $[tM2P]_0 = 8,2 \times 10^{11}$  molécules cm<sup>-3</sup>), la concentration en ozone présente en excès ( $[0_3]_0 = 2,4 \times 10^{13}$  molécules cm<sup>-3</sup>) et le coefficient de vitesse de cette réaction ( $k = 1,39 \times 10^{-16}$  cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (Grosjean, 1996) :

$$[tM2P]_{modele} = [tM2P]_0 \times exp(-k[O_3]_0 t)$$
 Eq. III. 16

Une valeur de l'écart  $\Delta$ [tM2P] entre la valeur estimée à partir du modèle théorique et la valeur mesurée ([tM2P]<sub>mesuré</sub>) par l'échantillonnage sur adsorbant peut être calculée Eq. III. 17:

$$\Delta[tM2P] = [tM2P]_{modèle} - [tM2P]_{mesuré}$$
 Eq. III. 17

La variation de cet écart en fonction de l'exposition à l'ozone a été mesurée pour trois scrubbers différents préparés dans des conditions similaires (Figure III. 15).

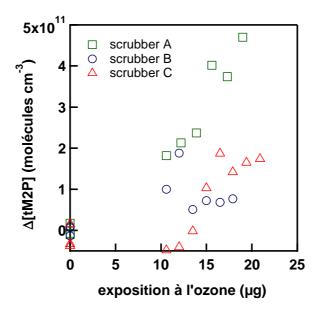


Figure III. 15. Représentation de la variation de la capacité de piégeage de trois scrubbers d'ozone utilisés dans l'étude cinétique d'ozonolyse de tM2P en excès d'ozone.

Avant toute exposition à l'ozone, l'écart est relativement faible et dispersé autour de 0 pour les 3 piégeurs. L'efficacité de piégeage est vérifiée à l'aide d'une vanne 3 voies permettant de mesurer alternativement les teneurs en ozone dans le réacteur et après le passage au travers du scrubber. L'analyseur automatique d'ozone nécessite cependant un débit assez important d'échantillonnage (~1400 mL min<sup>-1</sup>) ce qui implique une quantité minimale d'exposition à l'ozone relativement élevée dès les premières minutes d'utilisation. Entre ~10 µg d'ozone et jusqu'à la quantité précédemment déterminée de 25 µg saturant le piégeur, l'analyseur affichait la valeur 0 pour les trois scrubbers (ce qui laisserait supposer qu'ils sont bien efficaces), tandis que l'augmentation du  $\Delta[tM2P]$  traduit la baisse de la capacité de piégeage d'ozone, quel que soit le scrubber utilisé (A, B, C). Une explication possible serait que le tM2P réagisse en phase hétérogène dans le scrubber avec l'ozone piégé. Par ailleurs, aucune corrélation n'a pu être trouvée entre le temps de réaction et  $\Delta[tM2P]$ .

Pour conclure sur ces essais, nous avons considéré que l'utilisation de scrubbers dans des conditions à fortes teneurs en ozone ne permettait pas d'aboutir à des résultats fiables et reproductibles. C'est pourquoi, et malgré de possibles artéfacts cinétiques causés par des impuretés plus réactives que nos composés d'intérêt, on a décidé pour la suite des travaux de travailler en conditions d'excès de COV, en suivant la consommation d'ozone dans le réacteur.

## D. Prélèvement des aérosols

L'échantillonnage in situ de particules est généralement réalisé via un tube placé parallèlement à l'écoulement afin d'offrir une résistance minimale. Le prélèvement isocinétique — destiné à minimiser les perturbations, et donc les biais de mesure, au point de prélèvement — consiste à ajuster le débit d'échantillonnage de telle sorte que le ratio {débit du tube d'échantillonnage}/{débit total} soit égal au ratio {section du tube d'échantillonnage}/{section du réacteur}. Cette condition assure que la vitesse  $u_2$  des gaz dans le tube d'échantillonnage soit égale à la vitesse  $u_1$  des aérosols dans le réacteur (Figure III. 16b).

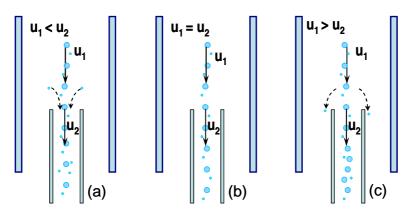


Figure III. 16. Représentation schématique des effets d'échantillonnage des aérosols dans des conditions (a) sur-cinétique ; (b) isocinétique ; (c) sous-cinétique (d'après Arouca, 2010)

Lorsque  $u_2$  est supérieure à  $u_1$  (Figure III. 16a), le tube tend à aspirer les gaz sur une superficie plus grande que la sienne, et aspire surtout les particules plus petites, plus facilement entraînées. Inversement, lorsque  $u_2$  est inférieure à  $u_1$ , le tube n'est pas en mesure d'aspirer tout le gaz arrivant dans sa direction, et les particules fines vont suivre le flux d'air s'écartant du tube (Figure III. 16c). Par conséquent, le prélèvement dans des conditions sur-cinétiques (Figure III. 16a) risque de fournir un échantillon plus riche en particules plus petites alors que dans des conditions sous-cinétiques (Figure III. 16c), il en résulte un échantillon plus riche en particules plus grosses que les aérosols initialement présents dans le réacteur.

L'importance de l'échantillonnage isocinétique dépend de la taille et de la densité des particules en suspension dans l'aérosol, puisque les deux sont directement liés à l'inertie des particules. Des essais menés précédemment par Arouca et al. (Arouca, 2010) sur des poudres polydispersées de NaCl dans l'air ont permis d'évaluer l'effet de l'échantillonnage sur la mesure de la distribution granulométrique de particules d'aérosol nanométriques  $(6 \times 10^6 \text{ particules cm}^{-3} \text{ avec une distribution entre 12 et 130 nm})$  pour un écoulement laminaire dans un conduit. Des conditions non-isocinétiques et isocinétiques ont été testées, avec un rapport  $u_1/u_2$  compris entre 0,64 et 6,33, mettant en évidence l'absence d'influence de la vitesse d'échantillonnage, du débit d'écoulement dans le réacteur et du diamètre du tube de prélèvement pour l'intervalle de taille de particules étudié.

Dans le cas de notre réacteur à écoulement, les vitesses linéaires d'écoulement (Eq. III. 3) ont été calculées d'une part dans le réacteur pour un débit total d'écoulement variant de 2 à 5 L min<sup>-1</sup> (trait rouge épais et axe des abscisses supérieur - Figure III. 17), et d'autre part dans le tube de prélèvement pour différents diamètres de tube (12-40 mm) (traits fins et axe des abscisses inférieur) (Figure III. 17).

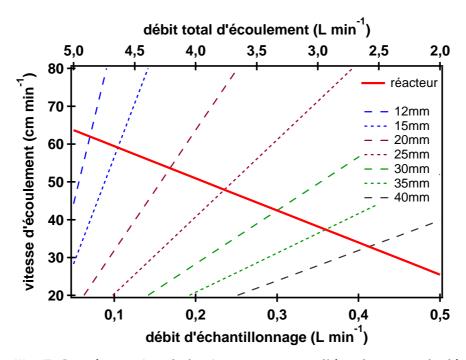


Figure III. 17. Représentation de la vitesse moyenne d'écoulement calculée pour un réacteur de diamètre interne 10 cm (rouge) en fonction du débit total d'écoulement, et pour des tubes de prélèvement de différents diamètres (12—40 mm) en fonction du débit d'échantillonnage.

Les points d'intersection entre le trait épais et les traits fins permettent de déterminer les débits d'échantillonnage nécessaires pour se retrouver dans des conditions isocinétiques (vitesse d'écoulement identique) pour un diamètre de tube de prélèvement donné. Par exemple, pour un débit total dans le réacteur de 2,5 L min<sup>-1</sup>, le prélèvement isocinétique est assuré pour une vitesse linéaire d'écoulement d'environ 30 cm min<sup>-1</sup> avec un tube de prélèvement de diamètre 40 mm. Un dispositif de ce type a été testé, en utilisant un entonnoir de prélèvement de diamètre interne 40 mm, correspondant pour un débit total dans le réacteur de 2,0-2,5 L min<sup>-1</sup> à un débit d'échantillonnage compris entre 0,35 et 0,45 L min<sup>-1</sup> et à une vitesse d'écoulement comprise entre 25 et 35 cm min<sup>-1</sup>. Les mesures de distribution granulométrique des aérosols formés dans l'ozonolyse de l'α-pinène, effectuées par SMPS dans ces conditions proches de l'isocinétique, ont été comparées à celles réalisées en utilisant un tube de prélèvement de diamètre interne nettement inférieur (4 mm) générant des conditions de prélèvement sur-cinétique (on rappelle que dans les conditions sur-cinétiques, on s'attend à une surestimation des particules les plus fines). La distribution granulométrique des aérosols prélevés (dN/dln(dp)) n'est pas significativement différente (Figure III. 18) à deux états d'avancement différents de la réaction.

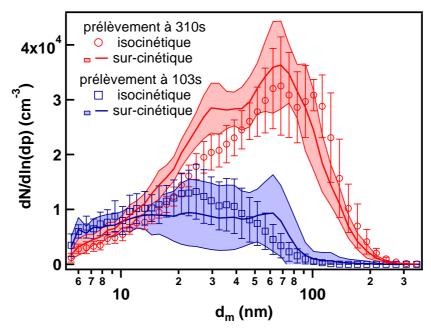


Figure III. 18 Comparaison de la distribution granulométrique des aérosols prélevés en conditions isocinétiques et sur-cinétiques. Les barres d'erreurs et les zones colorées correspondent à la variance  $\sigma$  obtenue pour les prélèvements en conditions isocinétiques et en conditions sur-cinétiques, respectivement.

## E. Conclusions

Il a été montré que la chute de pression était négligeable (10<sup>-4</sup> atm) dans le réacteur pour l'ensemble des débits totaux considérés. De même, les corrections liées à la diffusion de l'ozone lors des expériences cinétiques en excès de COV apparaissent comme peu significatives (majoritairement < 5% et toujours < 10%).

Une caractérisation de l'écoulement laminaire a été effectuée (Re < 2000), notamment le calcul de la vitesse d'un fluide dans un cylindre sur toute sa section transversale, vitesse directement impliquée dans la mesure du temps de séjour moyen dans le réacteur à écoulement, correspondant au temps de réaction. L'écoulement ne peut pas être considéré de type piston mais des expériences menées à l'aide de traceurs ont permis d'établir une relation empirique entre le temps de réaction calculé pour un écoulement piston et le temps réel de séjour des molécules dans le réacteur, en fonction de la hauteur du réacteur et de la vitesse de l'écoulement (caractérisée par le nombre de Reynolds).

Les conditions expérimentales nécessaires pour se trouver dans des conditions proches d'un prélèvement isocinétique des aérosols ont par ailleurs été déterminées (vitesse isocinétique de 25—35 cm min<sup>-1</sup>), en prenant en compte les débits totaux dans le réacteur ainsi que le débit d'échantillonnage.

Une zone de mélange sous la tête d'injection a été mise en évidence, variable selon le débit total, et qui conditionne le temps minimal à partir duquel on peut caractériser le système chimique; cette zone de mélange n'est pas influencée par le mode d'injection (central ou latéral, présence ou non de billes de verre avant l'espace fritté).

Pour identifier et quantifier les COV dans un large domaine de concentrations et de volatilités, une méthode d'analyse TD-GC-FID/MS a été mise au point et optimisée en utilisant des cartouches d'adsorbants multi-lits. Prenant en compte les composés d'intérêt et les faibles teneurs en humidité lors de nos expériences, les cartouches contiennent dans le sens d'échantillonnage des couches de Carbopack C, Carbopack B et Carbosieve SIII (1:2:1). Les échantillons sont prélevés soit en mode de prélèvement actif à température ambiante, soit en mode online à 0°C. L'échantillonnage est réalisé sur une seule cartouche à la fois et il est répété dans des conditions expérimentales identiques afin d'estimer la concentration des composés et la reproductibilité de l'échantillonnage. Une amélioration significative de la sensibilité et de la reproductibilité d'analyse a été obtenue par refocalisation des analytes sur un insert rempli avec adsorbant et refroidi à 0°C, par rapport à un piège cryogénique vide refroidi à -100°C.

En conditions d'excès d'ozone, un scrubber est nécessaire en amont de la zone de prélèvement des cartouches d'adsorbant afin de prévenir la dégradation des COV par  $O_3$  pendant l'échantillonnage sur la cartouche ou pendant la désorption thermique. Une étude comparative entre les scrubbers de KI et  $MnO_2$  a été effectuée. Les scrubbers catalytiques de  $MnO_2$  s'avèrent malheureusement inefficaces en air sec malgré les nombreuses références qui recommandent leur utilisation en conditions environnementales. Par ailleurs, les scrubbers KI montrent des capacités assez élevées de piégeage d'ozone mais une stabilité temporelle faible en raison des fortes teneurs en ozone utilisées. Un protocole d'échantillonnage en condition d'ozonolyse avec excès d'ozone a été mis en place impliquant le changement de scrubber après 25  $\mu$ g d'exposition à l'ozone, ou au moins une fois par jour. Tous les essais effectués montrent cependant que les scrubbers d'ozone testés peuvent représenter une source d'artéfacts (réactivité hétérogène potentielle entre l'ozone piégé et les COV) plutôt qu'une solution viable de piégeage d'ozone aux teneurs élevées (ppm) en air sec.

La décision d'effectuer l'étape de validation cinétique, nécessitant des conditions de pseudo-premier ordre, en excès de COV et non en excès d'ozone a été prise. Cette option requiert de plus des temps d'analyse largement inférieurs, car les teneurs en ozone seront directement suivies par un analyseur automatique. Elle nécessite en revanche de surveiller particulièrement la présence éventuelle d'impuretés qui pourraient réagir avec  $O_3$  à des vitesses plus importantes et ainsi entrainer une surconsommation d'ozone lors des cinétiques, qui ne serait pas due au COV visé.

Chapitre 4 : Etude cinétique

Contrairement au chapitre 3 précédent, ce chapitre est constitué principalement de la version « sous presse » d'un article accepté par *The Journal of Physical Chemistry A* (Duncianu, 2012), portant sur la validation cinétique du réacteur à écoulement et l'étude des produits en phase gazeuse issus de l'ozonolyse du 2,4,4-triméthyl-2-pentène. Les paragraphes suivants présentent donc brièvement l'intérêt de l'étude et s'attardent sur quelques points spécifiques de manière plus détaillée, mais les conditions expérimentales, les résultats et la discussion sont décrits dans l'article lui-même.

Une part significative (12%; Grange, 2007) des composés organiques volatils primaires dans l'atmosphère est formée par les alcènes, et l'étude de leur ozonolyse suscite encore beaucoup d'intérêt, en raison de leur rôle important dans la chimie atmosphérique. Dans les conditions atmosphériques, les réactions de l'ozone avec les alcènes produisent des radicaux libres (Atkinson 1997; Siese, 2001) et des intermédiaires réactifs, précurseurs de composés carbonylés et d'acides carboxyliques (Grosjean, 1996b; Grosjean, 1996a, 1998).

Néanmoins, des informations complémentaires sont nécessaires pour caractériser complètement ces réactions. Les coefficients de vitesse des réactions d'ozonolyse des alcènes sont utilisés comme données d'entrée pour établir des modèles cinétiques traitant de la qualité de l'air notamment en sites urbains ou régionaux, où l'ozonolyse est connue comme un puits d'alcènes, régissant leur devenir dans l'atmosphère. Il existe également des incertitudes concernant les voies de décomposition des intermédiaires Criegee excités, et leur capacité à générer des radicaux libres (Pinho, 2006). Des radicaux hydroxyles OH sont aussi formés au cours des mécanismes d'ozonolyse des alcènes, ce qui renforce l'intérêt d'étudier en détail ces systèmes chimiques.

## A. Validation cinétique

#### 1. Contexte

Après le développement analytique présenté au chapitre précédent, l'étape initiale de validation du réacteur a consisté en la caractérisation cinétique de l'ozonolyse de quatre pentènes méthylés et de l'a-pinène.

Pour considérer comme valide l'utilisation du réacteur pour l'étude des cinétiques de réaction, il convient de confirmer par comparaison avec la littérature les valeurs de coefficients de vitesse obtenus, tout en les confortant par un calcul théorique utilisant une relation structure-activité de la littérature. Les quatre pentènes méthylés ont été sélectionnés pour l'étape de validation car considérés comme un système simplifié dans l'étude de l'ozonolyse des terpènes : ils n'impliquent pas de partie hétérogène de formation des AOS. De plus, les coefficients de vitesse ont été déterminés au moins une fois dans la littérature et ils sont répartis sur une large gamme de valeurs. Par contre, les études de cinétique concernant ces réactions d'ozonolyse des alcènes sont généralement étudiées dans des chambres de simulation environnementale sur des temps de réaction plus importants que ceux pris en compte dans ce travail. Celui-ci, du point de vue des pentènes est, à notre connaissance, inédit. Par ailleurs, l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène a

également été étudiée, cette fois parce que le système réactionnel implique des processus hétérogènes, et qu'elle constitue une sorte de « réaction modèle » pour les études concernant la formation d'AOS.

Les données obtenues avec le réacteur à écoulement ont été confortées par des études cinétiques similaires pour les pentènes dans une chambre de simulation atmosphérique munie de parois souples (sac de Téflon) du laboratoire (Turpin, 2006), menées par Romeo OLARIU, enseignant-chercheur à l'université de lasi (Roumanie) dans le cadre d'un séjour de Chercheur Invité. Les expériences menées en parallèle des miennes ont permis de confronter les coefficients de vitesse obtenus dans des dispositifs expérimentaux très différents.

Comme évoqué plus haut, des radicaux OH sont souvent formés lors de l'ozonolyse de composés insaturés (Aschmann, 2002). Cependant, comme les cinétiques sont réalisées en présence d'un excès de COV, l'influence de la formation (éventuelle) de radicaux OH devrait être négligeable; cette hypothèse a été vérifiée dans la chambre de simulation atmosphérique où les coefficients de vitesse obtenus en présence et en absence de cyclohexane n'ont pas montré de différence significative. L'étude cinétique a donc été menée en absence de piégeur de OH dans le réacteur à écoulement. Une analyse de la relation structure-activité (SAR) a finalement été mise en œuvre pour attester de la cohérence des résultats obtenus.

## 2. Perte des COV et de l'ozone sur les parois du réacteur

Une comparaison utilisant un mélange de deux COV de volatilités différentes ( $\alpha$ -pinène et tM2P) a été effectuée pour quantifier la perte éventuelle de composés le long de des parois du réacteur ou dans la tête d'injection. Des cartouches ont été échantillonnées en absence d'ozone, dans des conditions d'échantillonnage identiques (200 mL à 20 mL min<sup>-1</sup>), à l'entrée et à la sortie du réacteur. La Figure IV. 1a présente les concentrations en phase gazeuse obtenues suite à l'analyse des pics chromatographiques sur le signal FID, pour ces deux composés échantillonnés en amont et en aval du réacteur. On peut remarquer une légère différence entre les quantités d' $\alpha$ -pinène échantillonnées avant et après le réacteur (94% et 98% de la concentration moyenne amont pour l' $\alpha$ -pinène et le tM2P, respectivement).

Ces résultats permettent d'exclure la possibilité d'une micro fuite, car le composé le moins volatil, le tM2P, est retrouvé avec un facteur de récupération supérieur et ses variations de concentration peuvent s'inscrire dans la marge des incertitudes de la détermination. Une vérification supplémentaire concernant la justesse de la réponse du RDM sur la ligne d'entrée du COV a été effectuée : il a été paramétré pour délivrer une quantité deux fois moins importante (débit q/2). Ceci a eu pour conséquence la mesure d'une quantité effectivement deux fois moins importante.

Une variation de concentration due aux molécules d' $\alpha$ -pinène perdues seulement sur les parois du réacteur a également été estimée dans les conditions expérimentales (Figure IV. 1b), afin d'apporter si nécessaire des corrections pour l'étude cinétique.

Une bonne corrélation entre la quantité d' $\alpha$ -pinène estimée dans le réacteur en supposant une influence minime de la perte aux parois et la quantité détectée lors de l'analyse, pour l' $\alpha$ -pinène, à un temps de réaction de ~100s (hauteur de réacteur : 20 cm) a été confirmée par l'expérience. Nous observons, d'après la Figure IV. 1b et compte tenu des erreurs expérimentales, que la même quantité est détectée pour un temps de réaction d'environ 400 s, alors que la surface exposée du réacteur a été multipliée par 4,5 (hauteurs respectives de réacteur de 20 et 90 cm). Il faut cependant noter la variation faible du rapport surface / volume du réacteur entre sa valeur maximale ( $h_R$  = 90 cm; S/V = 0,42 cm<sup>-1</sup>) et minimale ( $h_R$  = 20 cm; S/V = 0,5 cm<sup>-1</sup>), limitant probablement l'effet de la perte à la paroi en fonction de la hauteur du réacteur.

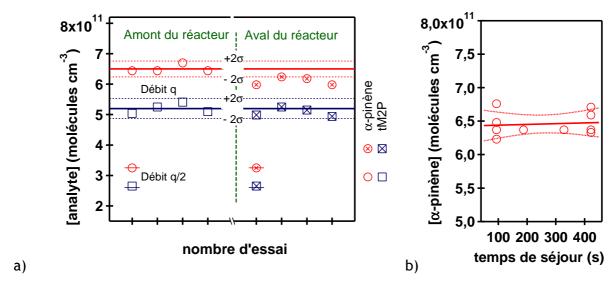


Figure IV. 1 (a) Perte de l'α-pinène (en rouge) et du tM2P (en bleu) dans le dispositif expérimental (les points vides correspondent aux mesures en amont et les points cochés à celles en aval du réacteur ; le trait épais représente la concentration moyenne des teneurs échantillonnées en amont du réacteur, et les traits fins correspondent à deux fois l'écart-type de ces données, pour les deux composés) ;

(b) Perte de l' $\alpha$ -pinène uniquement aux parois du réacteur : [ $\alpha$ -pinène] en fonction du temps de séjour dans le réacteur. La ligne épaisse correspond à la droite de régression linéaire et les lignes fines à l'intervalle de confiance à 95%.

On peut donc considérer comme négligeable la perte de l' $\alpha$ -pinène et par extension du tM2P (plus volatil) sur les parois du réacteur, perte qui sera aussi négligée dans la loi de vitesse. La perte observée dans les concentrations d' $\alpha$ -pinène entre l'amont et l'aval du réacteur (6%) intervient probablement lors du passage par l'espace fritté, car aucune perte ultérieure n'est mise en évidence pour différentes hauteurs du réacteur.

# 3. Échantillonnage de COV

Des prélèvements sur tubes d'adsorbants sont effectués dans des conditions stationnaires du réacteur à écoulement, à 0°C en mode on-line, avec un débit de 50 mL min<sup>-1</sup>, pour un volume total de 500 mL. Des tests de perçage et de reproductibilité des résultats ont également été effectués, en absence d'ozone et en conditions d'ozonolyse, pour différents volumes (100, 300 et 500 mL) d'échantillon prélevé (Figure IV. 2).

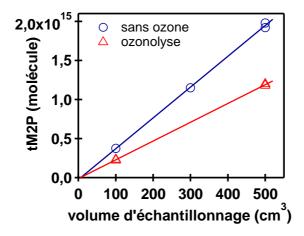


Figure IV. 2 Dépendance entre le volume d'échantillonnage et la quantité mesurée de tM2P

Les résultats montrent une excellente corrélation entre le volume d'échantillonnage et la quantité mesurée par le détecteur FID en condition d'ozonolyse ( $r^2 = 0,9997$ ) et également en absence d'ozone ( $r^2 = 0,9989$ ). De plus, la valeur de l'ordonnée à l'origine est inférieure à la pente d'un ordre de grandeur, dans les deux cas, suggérant aussi l'absence des effets de perçage et également des effets de lavage de l'adsorbant à cause de l'ozone.

Hormis les tests initiaux de perçage qui ont impliqué des séries de deux cartouches, l'échantillonnage de la phase gazeuse est réalisé sur une seule cartouche et est répété dans des conditions expérimentales identiques au moins trois fois afin d'estimer la concentration des composés et la répétabilité de l'échantillonnage.

# B. Etude des produits d'ozonolyse du tM2P

## 1. Conditions expérimentales

Les alcènes présentent une forte affinité pour l'ozone, à cause de leur double liaison, ce qui rend leur réaction d'ozonolyse compétitive par rapport à celles avec le radical OH (diurne) et avec NO<sub>3</sub> (nocturne) dans les processus d'oxydation troposphérique.

Compte tenu de la constante de vitesse d'ozonolyse élevée du tM2P et du fait que la double liaison n'est pas située sur un carbone terminal, favorisant ainsi l'identification des produits de réaction avec les techniques disponibles, le tM2P a été choisi, parmi les alcènes utilisés dans l'étude cinétique, pour valider du point de vue mécanistique le réacteur à écoulement. En effet, une étude des produits de réaction était déjà disponible dans la littérature pour comparer les résultats obtenus (Grosjean et Grosjean, 1997). De ce point de vue, le 4M1P aurait tout aussi bien pu être choisi, mais en plus de la position de la double liaison sur le carbone terminal, sa cinétique beaucoup plus lente est moins appropriée à notre étude.

Contrairement au cas de l'étude cinétique, la formation de radicaux hydroxyles ne peut être négligée dans l'étude des produits car les réactifs sont introduits dans des proportions

proches de la stœchiométrie. Les expériences ont donc été menées dans ce cas en présence et en absence d'un piégeur de OH. La littérature énumère plusieurs piégeurs de radicaux OH, y compris le cyclohexane (Grosjean, 1996a; Neeb, 1999) et le n-octane (Greene, 1992), mais le CO a été privilégié car il s'avère être un piégeur efficace de radicaux OH (Gutbrod, 1997; Horie, 1998) sans provoquer d'interférences dans l'analyse TDS-GC/FID-MS. La mesure de l'augmentation de la production de CO<sub>2</sub> pourrait permettre d'estimer les rendements de formation de radicaux OH (Gutbrod, 1997), mais l'appareillage nécessaire n'était pas disponible pour cette étude.

Pour assurer des temps de réaction plus importants, nécessaires à la conversion d'une quantité suffisante de réactifs au moment du prélèvement, un débit total relativement faible de 900 mL min<sup>-1</sup> a été choisi. L'analyseur d'ozone mesurant les niveaux d'O<sub>3</sub> dans le réacteur avec un débit d'échantillonnage supérieur au débit total d'écoulement (1400 mL min<sup>-1</sup>), une quantité supplémentaire d'air zéro sec a donc été ajoutée ponctuellement, pendant 15 min pour chaque mesure, dans l'écoulement pour mesurer les concentrations d'ozone, et les concentrations recalculées en tenant compte des facteurs de dilution impliqués.

# 2. Caractérisation du système en présence d'un piégeur de radicaux OH

Le mécanisme Criegee admis actuellement pour l'ozonolyse en phase gazeuse des alcènes a été décrit dans le chapitre 1 et est repris ici pour le cas particulier du tM2P (où  $R_1 = H$ ,  $R_2 = C(CH_3)_3$ , et  $R_3 = R_4 = CH_3$ ). Les deux carbonylés stables obtenus par les voies  $\alpha$  et 1- $\alpha$  sont le 2,2-diméthyl-propanal et l'acétone, respectivement. Le mécanisme implique la formation d'autres produits de réaction oxydés stables (Tableau IV. 1), issus des intermédiaires Criegee sur la voie ( $\alpha$ ) comme l'hydroxy-acétone (b1), le méthyl glyoxal (b4), et le formaldéhyde (b3, suivi de :  $H_2COH + O_2 \rightarrow HO_2 + H_2CO$ ).

Tableau IV. 1 Voies de décomposition moléculaire des intermédiaires réactifs Criegee issues de l'ozonolyse du tM2P et produits attendus (cf. Figure I.3)

Voies de décomposition		Intermédiaires réactifs Criegee					
		α; (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C(OO)	1-α; (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C(OO)-H				
stabilisation par collision	a	$(CH_3)_2$ -C(OO)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C(OO)-H				
	b1	H <sub>3</sub> C-C(O)-CH <sub>2</sub> -OH	-				
migration de l'H	b2	$H_3C-C(O)-CH_2+OH$	-				
voie hydroperoxyde	b3	$H_3C-C(O) + CH_2-OH$	-				
	b4	$H_3C-C(O)-CHO + H_2$	-				
isomérisation	c1	$C_2H_6 + CO_2$	HC-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>				
voie d'estérification	c2	$CH_3$ - $CH_2$ + H + $CO_2$	$C(CH_3)_3 + H + CO_2$				
dissociation	d	$(CH_3)_2$ -CO + O( $^3$ P)	$(CH_3)_3C-CHO + O(^3P)$				

L'article ci-après présente les produits observés, les rendements obtenus et propose pour la première fois un mécanisme de réarrangement lié à l'observation d'un intermédiaire non oxydé aux temps de réaction courts du réacteur à écoulement.

# 3. Caractérisation du système en l'absence d'un piégeur de radicaux OH

Le Tableau IV. 2 compare les rendements de formation des composés carbonylés dans la réaction d'ozonolyse du tM2P en présence et en absence d'un piégeur de radicaux OH et également avec les données de la littérature. En absence de piégeur, on peut remarquer une accélération (attendue) des processus d'oxydation, car pour des temps réactionnels égaux, on mesure des consommations plus importantes de réactifs. Les taux de branchement des voies  $\alpha$  et 1- $\alpha$  sont aussi modifiés, notamment pour le 2,2-diméthylpropanal, dont le rendement diminue en absence de piégeur de radicaux OH.

Tableau IV. 2 Comparaison des rendements moyens de formation des composés carbonylés dans la réaction d'ozonolyse du tM2P pour différentes conditions expérimentales

	Avec piégeur de	radicaux OH	Grosjean <sup>b</sup>	Sans piégeur de radicaux OH			
	Concentration <sup>a</sup>	η (%)	η (%)	η (%)			
Δ tM2P	1,17	100	100	1,71	100		
acétone	0,23	21 ± 3	19 ± 1	0,43	23 ± 3		
2,2 diméthyl propanal	0,99	74 ± 7	84 ± 4	1,10	57 ± 9		
Σ produits	1,22	95 ± 5	103 ± 4	1,53	77 ± 14		

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>concentration mesurée pour le temps de réaction maximal (10<sup>12</sup> molécules cm<sup>-3</sup>); <sup>b</sup> Grosjean, 1997, mesures effectuées avec piégeur de radicaux OH

La Figure IV. 3 compare les deux processus en absence et en présence de CO, en illustrant la consommation plus importante de réactif en absence de CO. Cela montre la formation des radicaux OH dans la réaction d'ozonolyse du tM2P et l'efficacité du CO comme piégeur de OH.

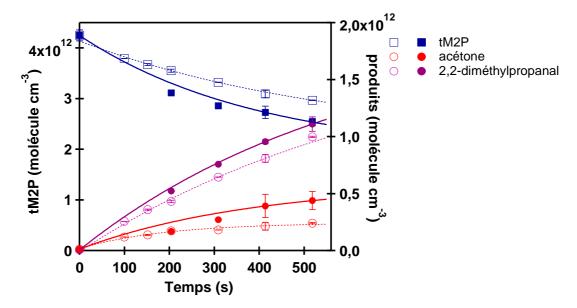


Figure IV. 3 Evolution temporelle des produits en phase gazeuse dans l'ozonolyse du tM2P en absence (points pleins) et en présence (points vides) d'un piégeur de radicaux OH (CO)

En conclusion, on peut considérer que les études mécanistiques d'ozonolyse en réacteur à écoulement sont effectuées dans les conditions optimales. Les résultats obtenus ici, en accord avec la littérature, valident du point de vue mécanistique le réacteur développé dans ce travail. De plus, l'étude mécanistique aux temps de réaction courts rend possible l'identification de nouveaux produits de réactions, issus probablement du réarrangement électronique des intermédiaires Criegee (2-méthyl-1-propène). Ces produits réactionnels sont plus difficilement identifiables au moyen de réacteurs de type « chambre de simulation », du fait de leur forte réactivité, impliquant une compétition entre leur formation et leur consommation, et leur disparition rapide du milieu réactionnel.

#### C. Article

M. DUNCIANU, R.I. OLARIU, V. RIFFAULT, N. VISEZ, A. TOMAS, P. CODDEVILLE,

Development of a new flow-reactor for kinetic studies. Application to the ozonolysis of a series of alkenes,

Journal of Physical Chemistry A, à paraître.

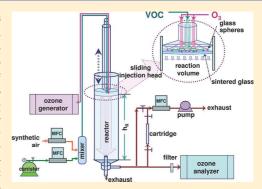
DOI 10.1021/jp211480x

### C. Article

# Development of a New Flow Reactor for Kinetic Studies. Application to the Ozonolysis of a Series of Alkenes

Marius Duncianu, †,‡ Romeo Iulian Olariu, Véronique Riffault,\*,†,‡ Nicolas Visez,†,|| Alexandre Tomas,†,‡ and Patrice Coddeville<sup>†,‡</sup>

ABSTRACT: A new flow reactor has been developed to study ozonolysis reactions at ambient pressure and room temperature (297  $\pm$  2 K). The reaction kinetics of O<sub>3</sub> with 4-methyl-1-pentene (4M1P), 2-methyl-2-pentene (2M2P), 2,4,4-trimethyl-1-pentene (tM1P), 2,4,4-trimethyl-2-pentene (tM2P) and  $\alpha$ -pinene have been investigated under pseudo-first-order conditions. Absolute measurements of the rate coefficients have been carried out by recording O<sub>3</sub> consumption in excess of organic compound. Alkene concentrations have been determined by sampling adsorbent cartridges that were thermodesorbed and analyzed by gas-chromatography coupled to flame ionization detection. Complementary experimental data have been obtained using a 250 L Teflon smog chamber. The following ozonolysis rate coefficients can be proposed (in cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>):  $k_{4\text{MIP}} = (8.23 \pm 0.50) \times 10^{-18}$ ,  $k_{2\text{M2P}} = (4.54 \pm 0.96) \times 10^{-16}$ ,  $k_{\text{tMIP}} = (1.48 \pm 0.11) \times 10^{-17}$ ,  $k_{\text{tM2P}} = (1.25 \pm 0.10) \times 10^{-16}$ , and  $k_{\alpha\text{-pinene}} = (1.29 \pm 0.16) \times 10^{-16}$ , in very good agreement with literature values. The products of tM2P ozonolysis have been



investigated, and branching ratios of  $(21.4 \pm 2.8)\%$  and  $(73.9 \pm 7.3)\%$  have been determined for acetone and 2,2-dimethyl-propanal, respectively. Additionally, a new nonoxidized intermediate, 2-methyl-1-propene, has been identified and quantified. A topological SAR analysis was also performed to strengthen the consistency of the kinetic data obtained with this new flow reactor.

#### **■ INTRODUCTION**

A significant part of the total primary volatile organic carbon (VOC) emissions to the atmosphere is formed by alkenes, and their ozonolysis continues to receive attention, due to its important role in atmospheric chemistry. The alkene ozonolysis rate coefficients are useful as input data for comprehensive atmospheric chemical models describing air quality at urban or regional scales, where ozonolysis may be the most important sink for alkenes.

Under atmospheric conditions, the reactions of ozone with alkenes provide free radicals and reactive intermediates. Gasphase ozonolysis reactions involving alkenes can be a significant source of hydroxyl radicals in the atmosphere 1-3 and precursors of carbonyls or carboxylic acids.4-6

In this work, we have studied the ozonolysis kinetics of four methylated pentenes, i.e., 4-methyl-1-pentene (4M1P), 2-methyl-2-pentene (2M2P), 2,4,4-trimethyl-1-pentene (tM1P), 2,4,4-trimethyl-2-pentene (tM2P), and  $\alpha$ -pinene in a flow reactor newly developed in our laboratory, aiming to investigate the primary particle formation steps. The literature describes a limited number of flow reactors used in the study of the formation, evolution, or aging of aerosols, 7-16 and the present study confirms their versatility and the capacity of also using them in kinetic studies.

Some of the alkenes investigated in this work (2M2P and 4M1P) have been identified in common processes such as tailpipe emissions of volatile hydrocarbons from gasolinepowered motor vehicles, 17 residential fireplace combustion of wood, 18 or in natural fires of foliage, litter, and herbaceous matter.  $^{19}$   $\alpha$ -Pinene is a well-known biogenic compound that forms secondary organic aerosols (SOA) in the atmosphere following oxidation processes.

It should be pointed out that the four pentenes have been selected for the validation step because their O3 reaction rate coefficients are already known in the literature; and yet, while O<sub>3</sub> + alkene reaction kinetics and mechanisms are generally investigated in environmental simulation chambers with large reaction times, the present work on the pentenes is to the best of our knowledge the first one carried out at much shorter reaction times.

Special Issue: A. R. Ravishankara Festschrift

Received: November 29, 2011 Revised: January 23, 2012

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Université Lille Nord de France, F-59000, Lille, France

<sup>‡</sup>EMDouai, CE, F-59508 Douai, France

<sup>§</sup>Faculty of Chemistry, "Al. I. Cuza" University of Iasi, 11 Carol I, 700506, Iasi, Romania

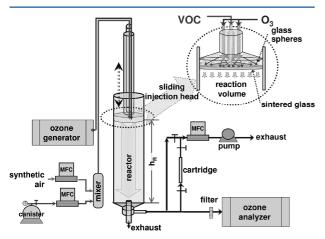
Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, UMR CNRS 8522, Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

Moreover, current uncertainties on such alkene oxidation mechanisms result from the incomplete description of the excited Criegee intermediate decay channels, which determine the extent to which each of these channels generate radicals. <sup>20</sup>  $\alpha$ -Pinene ozonolysis was also studied, since the reaction system is more complex and involves heterogeneous processes due to the formation of SOA. <sup>21,22</sup> Besides the main homogeneous process, the presence of particulate matter could induce supplemental reactions in the particulate phase or adsorptive processes.

To add more confidence to the data obtained with the flow tube, similar kinetic studies have been performed on the pentenes using a Teflon bag smog chamber. Finally, a structure activity relationship (SAR) analysis has been applied to prove the consistency of the obtained results.

#### 1. EXPERIMENTAL METHODS

# **1.1. Flow Reactor Setup for Kinetic Measurements.** The new aerosol flow tube is schematically represented in Figure 1. The cylindrical reactor (Pyrex tube with 1 m length



**Figure 1.** Schematic of the experimental setup and instrumentation (MFC: mass flow controller;  $h_{\mathbb{R}}$ : reactor height).

and 10 cm i.d.) has been designed to work with total flows of about 1.5 to 5 L min $^{-1}$ , corresponding to reaction times ranging between 30 s and  $\sim$ 5 min. Its vertical position assures a gravitational equilibrium of the flow, and a sliding injector ending with a mixing chamber is used to introduce the reagents

on two different lines and to ensure homogeneity before their entrance into the reaction volume. The passage of the fluid into the reactor is assured by a sintered glass wall welded to the mixing chamber filled with glass beads (diameter: 2 mm), thus providing optimal conditions to rapidly achieve a laminar flow regime. The injection head has been designed to allow good mixing of the reactive gases at transit times of seconds (1-2.5 s) and to support the formation of a laminar flow (Reynolds number, Re  $\sim 20-50$ ) in the reactor. The laminar flow in the reactor ensures a stationary mode as a function of the reaction volume, at atmospheric pressure and room temperature ( $T = 297 \pm 2 \text{ K}$ ). At the bottom of the reactor, two exhaust lines consisting of 1/4-in. glass tubes are used to collect samples. The central one reaches the laminar flow region roughly 15 cm above the bottom of the reactor. The reactor height is defined by the distance between the injector head and the central sampling point. The volume difference between the central sampling line and the lateral one was taken into account to correct the reaction time for each reactor height.

Both Reynolds (Re) and Péclet (Pe) dimensionless numbers can be calculated in order to characterize transport phenomena in fluid flows:

$$Pe = \frac{LU}{D} = Re \times Sc \tag{I}$$

where L is the characteristic length, U is the average velocity, D is the mass diffusion coefficient, and Sc is the Schmidt number equal to the ratio between the kinematic viscosity and D. For all experiments, the Péclet numbers were inferior to 50, indicating nonplug flows.<sup>23</sup>

A pulse tracer study similar to previous approaches<sup>24</sup> was performed using either  $O_3$  or CO to validate the calculation of the contact time into the reactor (which is defined as the ratio between the reactor height,  $h_{\rm R}$ , and the average velocity). The velocity profile in laminar flow conditions presents a parabolic distribution (zero at the wall, maximum at the center of the reactor), implying that tracer molecules traveling at the center of the cylinder will be detected first, while the average velocity will correspond to the time of the first derivate ( $dO_3/dt$ ) maximum. The concentration profiles of the tracer analytes were monitored with 1 s time resolution measurements using spectroscopic analyzers (Models 48C and 49C, Thermo Environmental Instruments) for various heights of the reactor and several characteristic flows. The example given in Figure 2a

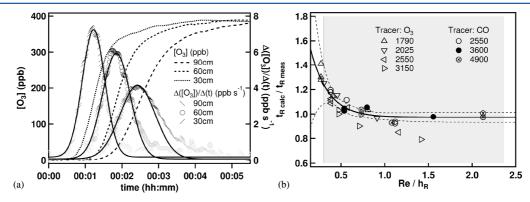


Figure 2. (a) Concentration profiles of ozone used as a tracer analyte to characterize the reactor flow for three reactor heights. (b) Correction factor between the calculated average residence time  $(t_{R\_calc})$  and the measured residence time  $(t_{R\_meas})$  for several heights of the reactor  $(h_R)$  and several characteristic bulk flows (in mL min<sup>-1</sup>) in the reactor in laminar flow conditions using two tracers. The broad line is the exponential regression fit of all the data, while the dotted lines represent the 95% confidence interval. The gray area represents the Re/ $h_R$  range of all the kinetic measurements.

shows the ozone time profiles and their first derivatives  $(\Delta[O_3]/\Delta t$ , which were fitted using Gaussian curves) for a 3150 mL min<sup>-1</sup> flow. The average bulk velocity was corrected using the ratio between the calculated residence time,  $t_{
m R}$  calc, as derived from the laminar flow theory and the measured residence time,  $t_{\rm R\ meas}$ , spanning from 28 to 177 s for the tracer study. The ratio was close to unity for the most part of the flow range (described by Re, values ranging from 20 to 64 for the tracer study) whatever the reactor heights ( $h_R$ , expressed in cm), as seen in Figure 2b. The gray area represents the  $Re/h_R$ range of all the kinetic measurements. The response time of the tracer analyzer and the diffusion coefficient of the analyte due to the concentration gradient were taken into account to correct the estimation of the measured residence time. The diffusion correction was under 5% for most experiments and never exceeded 10%.

For alkene ozonolysis, a continuous gas flow of the selected VOC is achieved using a pressurized canister, with a few milliliters per minute being released through a mass flow controller (MFC) in a premixing chamber. Purified air is used as a carrier gas and ensures the dilution of the VOC at the requested level of concentration. On the other hand, an ozone generator (Model 146i, Thermo Scientific) provides a controlled flow of oxidant which reaches the injection head via a separate line. The controlled flows of ozone and volatile organic compound enable predefined and stable concentrations at the top of the reactor to be obtained.

The volume of the flow reactor can be modified by moving up and down the sliding injection head, thus allowing one to monitor the evolution of the reagents and products at various reaction times and to estimate kinetic and mechanistic parameters. Different reaction times may also be achieved by changing the total flow rate for a given distance between the movable injection head and the sampling outlet.

The side line was used to sample adsorption cartridges, to determine the ozone concentration and evacuate the main flow, while the central one will be used in further studies for aerosol sampling in isokinetic conditions. The cartridges filled with three different adsorbents (Carbopack C, Carbopack B, and Carbosieve SIII in 1:2:1 packing ratio from Supelco) were sampled at 50 mL min<sup>-1</sup> before injecting ozone to determine the initial concentration of the VOC in excess. A cartridge bypass was installed to continuously purge the Teflon line with the exhaust air of the reactor before and after sampling. The reactant concentration was estimated using calibration curves obtained with cartridges doped with known concentrations of analytes. Six cartridges were sampled in the absence of ozone at different heights in the reactor to check for the concentration of the organic reactant, the potential wall losses (found negligible for all compounds), as well as the reproducibility and accuracy of the sampling. It should be noted that in the presence of ozone, a KI-coated copper tube upstream from the sampling cartridge was used as a denuder to avoid the loss of the alkenes through O<sub>3</sub> reaction on the adsorbent.<sup>25</sup>

For the kinetic experiments in the flow reactor, sampled cartridges were then thermally desorbed (within 24 h) in a two-stage thermodesorber (Markes Unity2) and analyzed by GC/FID (Agilent 7890A). A Varian capillary column (CP-Sil 5 CB 50 m, 0.32 mm, 1.2  $\mu$ m) was used with the following temperature program: 35 °C, 15 min isothermal, 4 °C min <sup>-1</sup> to 125 °C, then 20 °C min <sup>-1</sup> to 250 °C and held for 6 min. Helium was used as the carrier gas with a column flow of ~3 mL min <sup>-1</sup>.

Initial concentrations in the flow reactor were (0.81–8.1)  $ppm_v$  for the alkene (1  $ppm_v = 2.46 \times 10^{13}$  molecules  $cm^{-3}$  at 298 K and 1 atm) and (61–374)  $ppb_v$  for ozone.

The outlet analytical chain includes an online O<sub>3</sub> analyzer (Model 49C, Thermo Environmental Instruments) based on UV absorption spectroscopy. The absence of interferences coming from the alkenes investigated in the present study were checked by considering their UV absorption spectra, as well as by measurement tests in the absence of ozone. As for possible interferences from the ozonolysis products, alkene concentrations were increased progressively until the total consumption of ozone in the reactor was reached, while the O<sub>3</sub> analyzer presented a background value similar to the background value of purified air.

**1.2. Smog Chamber Setup.** In order to obtain additional confirmation of the kinetic parameters obtained with the aerosol flow reactor, complementary experiments were performed on the four pentenes in a smog chamber that has been described previously.<sup>26</sup> Only the aspects specific to the current experiments are presented below.

The reaction chamber consists of a Teflon bag with a volume of about 250 L working at atmospheric pressure,  $(297 \pm 2)$  K, and in the dark. Teflon tubes are used for the introduction of the reactants and the sampling by the analytical instruments. Ozone was produced by flowing purified air through a UV lamp ozonizer (Model 165, Thermo Environmental Instrument), which was directly injected in the Teflon chamber at a flow rate of about 2.8 L min<sup>-1</sup>. The ozone concentration was determined as a function of reaction time by using an online ozone analyzer (Model 41M, Environnement S.A.) with a time resolution of about 20 s. The analyzer sampling flow rate and precision were 0.90 L min<sup>-1</sup> and 5 ppb, respectively. Initial  $O_3$  concentrations in the reaction chamber were in the range 70-300 ppb<sub>y</sub>.

All the investigated alkenes being liquid reagents, they were injected with microliter syringes into a small heated glass cell placed on a secondary input line of clean air in order to ensure a complete and rapid evaporation. Initial alkene concentrations — calculated by taking into account the injected volume of alkene and the total volume of the bag — were in the range 1.1—3.4 ppm<sub>v</sub>. Additional control experiments were carried out to check the stability of the reactants in the Teflon bag, showing that all the selected olefins and O<sub>3</sub> do not suffer any significant wall losses while in the chamber.

In a typical experiment, ozone was first added into the Teflon bag. At time zero, the pentene was injected in the reactor using a high flow of purified air ( $\sim$ 15 L min<sup>-1</sup>), thus ensuring a rapid dilution of the organic reactant in the ozone-containing Teflon chamber. For each investigated compound, one experiment was performed using cyclohexane as an OH scavenger, and no significant difference was observed in the ozone decay and, therefore, in the ozonolysis rate coefficient.

**1.3.** Absolute Rate Measurements. Kinetic Determination Formalism. Rate coefficients for the investigated ozone reactions were determined in both reactors by monitoring the  $O_3$  decay rates in the presence of excess and known concentrations of the alkene (ALK). As the ozone loss caused by wall deposition was shown to be negligible, the temporal profile of  $O_3$  is governed by a unique process:

$$O_3 + ALK \rightarrow products$$

leading to the following rate equation:

$$-d \ln[O_3]_t / dt = k_{ALK} \times [O_3]_t \times [ALK]_t$$
 (II)

where  $[ALK]_t$  and  $[O_3]_t$  are the concentrations in alkene and ozone at time t and  $k_{ALK}$  is the ozonolysis rate coefficient.

With the initial alkene concentration [ALK]<sub>0</sub> being in excess by at least a factor of 10 over the initial ozone concentration, the alkene concentration remains essentially constant throughout the reaction time. This approximation is only valid if there are no other additional processes, such as competitive reaction, wall loss, or/and OH radical reactions that could contribute to the alkene decay except the ozonolysis.

On the basis of literature data, it is well-known that the reaction of ozone with unsaturated species can produce OH radicals, <sup>2,27–33</sup> which may further react with the organic reactant, resulting in a significant change in the alkene concentration. Complementary experiments were thus performed with cyclohexane (in smog chamber and flow tube experiments) or CO (in flow tube experiments) added as OH scavenger. CO was preferred because it is an effective scavenger of OH<sup>34,35</sup> without causing interference in the product study. After data evaluation for experiments with and without OH scavenger, no significant difference was observed in the rate coefficients given the uncertainties. It should also be noted that the reactions were generally carried out in a large excess of the organic reactant, so that the possible additional loss of the alkene by reaction with OH would have a limited effect on the alkene concentration.

On the basis of the above observations, the pseudo-first-order rate coefficient,  $k'_{ALK}$  may be introduced as

$$k'_{\text{ALK}} = k_{\text{ALK}} \times [\text{ALK}]_0$$
 (III)

Equation II becomes

$$-d \ln[O_3]_t / dt = k'_{ALK} \times [O_3]_t \tag{IV}$$

Integrating the rate law yields

$$\ln([O_3]_0/[O_3]_t) = k'_{ALK} \times t \tag{V}$$

According to the last relation, the slope of the linear fitting of  $\ln([O_3]_0/[O_3]_t)$  versus t gives the pseudo-first-order rate coefficient  $k'_{\rm ALK}$ , whose value can be divided by the initial alkene concentration to retrieve the ozonolysis rate coefficient  $k_{\rm ALK}$  through eq III.

Additional experiments were performed, in the case of  $\alpha$ -pinene, in reversed conditions, i.e., in excess of  $O_3$  and monitoring the decay rates of  $\alpha$ -pinene. Though giving complementary results, this strategy was not pursued since the approach was more time-consuming and generated higher uncertainties in the  $\alpha$ -pinene concentrations (and thus in the k' values) as compared with the general case described above.

**1.4. Product Study in the Flow Reactor.** Because of its higher rate coefficient and the fact that the double bond is not located on a terminal carbon, which facilitates product identification with the available analytical techniques, tM2P was chosen to validate the flow reactor from a mechanistic point of view.

The alkene ([tM2P] $_0$  = (3.9–4.3) × 10 $^{12}$  molecules cm $^{-3}$ ) and ozone ([O $_3$ ] $_0$  = 5.1 × 10 $^{12}$  molecules cm $^{-3}$ ) were introduced into the flow reactor in the presence of carbon monoxide ([CO] $_0$  = 3 × 10 $^{16}$  molecules cm $^{-3}$ ) as the OH radical scavenger. A total flow of 900 mL min $^{-1}$  was chosen in order to obtain greater reaction times, required to ensure the conversion of a sufficient amount of reagents at the sampling time

Since the sampling rate of the ozone analyzer (1300 mL min<sup>-1</sup>) is higher than the total flow rate, an additional amount of dry

air was added in the reactor flow during ozone level measurements, and its concentration was corrected for dilution.

Gaseous samples were collected online (Thermo Desorption System, Gerstel) on adsorbent tubes kept at 0 °C, trapping the volatile organic compounds at a rate of 50 mL min<sup>-1</sup> for a total volume of 500 mL. Once collected, the analytes are thermodesorbed and transferred toward a cryogenic trapping (Cooled Injection System, CIS) capillary tube of small diameter (2 mm) filled with a few milligrams of adsorbent (Carbopack B, ~ 8 mg) to focus analytes before entering the chromatographic column. The chromatographic and spectrometric analysis was further performed by a GC/FID-MS (Agilent 6890N/5975B) instrument equipped with a DB-5 ms (123-5563; 60 m  $\times$  0.32 mm, 1  $\mu$ m) column. The separation was carried out at a 4 mL min<sup>-1</sup>, 22.1 psi, He carrier flow. The temperature program was started in cryogenic conditions at 0 °C hold for 5 min, followed by a 3 °C min<sup>-1</sup> ramp until 90 °C and a steep ramp of 20 °C min<sup>-1</sup> up to 250 °C (5 min hold).

Reproducibility and breakthrough volume tests were equally performed in the absence of ozone and in ozonolysis conditions for different sampling volumes. The results showed an excellent correlation between the sampling volume and the quantity of analyte as measured by the flame ionization detector (FID)  $(r^2 > 0.998)$  with a slope value greater by more than 1 order of magnitude than the value of the intercept, suggesting the absence of breakthrough and adsorbent rinsing effects.

**1.5. Reagents.** Chemicals were all commercially available and used as received without further purification.  $\alpha$ -Pinene (>98%), 4M1P (98%) 2,2-dimethyl-propanal (96%), acetone (>99.8%), and cyclohexane (99.5%) were purchased from Sigma-Aldrich. 2-Methyl-1-propene (10 ppm in N<sub>2</sub>) was purchased from Messer-Griesheim. tM2P (>98%), tM1P (99%), and 2M2P (> 99%) were from Janssen Chimica.

Purified air was produced by an air purifier (AZ 2020, Claind) and was characterized by a relative humidity of less than 5% and an organic carbon content of max.  $0.1 \text{ ppb}_{v}$ .

#### 2. RESULTS AND DISCUSSION

**2.1. Pentenes: Ozonolysis Rate Coefficients.** The alkene compounds investigated in the present study were chosen in order to fill a wide range of rate coefficient values as a certification of the versatility of the flow reactor. In addition, literature data were available for these alkenes (at least one study). Experimental conditions and results for both reactors are presented in Table 1. Plots of  $\ln([O_3]_t/[O_3]_0)$  versus time obtained with the flow reactor are displayed in Figure 3 for each of the four pentenes investigated at different initial concentrations. The uncertainties  $(1\sigma)$  quoted in the graphs of Figure 3 represent the sum of the variation coefficients  $(V \equiv s_x/\overline{x},$  where  $s_x$  is the standard deviation of a set of samples  $x_i$  and  $\overline{x}$  is its mean) of the recorded series of values for  $[O_3]_0$  and  $[O_3]_t$  as derived from the equation

$$\begin{split} &\sigma \bigg\{ \ln \bigg( \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} \bigg) \bigg\} \\ &= \sqrt{\bigg( \frac{\sigma[O_3]_0^2}{[O_3]_0} \bigg)^2 + \bigg( \frac{\sigma[O_3]_t^2}{[O_3]_t} \bigg)^2 + 2 \times \frac{\sigma[O_3]_0}{[O_3]_0} \times \frac{\sigma[O_3]_t}{[O_3]_t} \bigg)} \end{split} \tag{VI}$$

Nonweighted linear least-squares fits of the data yielded high correlation coefficients and near-zero intercepts, and

Table 1. Experimental Conditions and Results Obtained for the Ozonolysis Reactions in Excess of Alkenes at Ambient Temperature and Pressure

Alkene		T (K)	Reactor no. of [ALK] <sub>0</sub>		$[O_3]_0$	k' <sub>ALK</sub>	$\mathbf{k_{ALK}}^{}$	
Name (Abbreviation)	Structure		type <sup>a</sup>	decays	$(\times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3})$	(× 10 <sup>12</sup> molecule cm <sup>-3</sup> )	$(\times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$	$(\times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$
4-methyl-1-pentene	_ /	297	FR	3	4.0 – 18.5	2.9 – 3.0	0.64 – 1.92	0.823 ± 0.010
(4M1P)		291	SC	7	3.6 – 10.0	1.9 - 5.0	0.35 - 0.89	0.823 ± 0.010
2-methyl-2-pentene		207	FR	5	1.1 – 13.4	1.3 - 9.2	5.0 – 50.4	45.4 + 1.2
(2M2P)		297	SC	8	1.9 – 8.4	2.0 - 4.9	10.3 – 34.0	$45.4 \pm 1.2$
2,4,4-trimethyl-1-pentene		207	FR	3	4.2 – 11.3	1.5 – 3.4	0.91 – 1.63	1 401   0 012
(tM1P)		297	SC	7	2.7 – 6.5	2.5 – 4.4	0.34 – 0.99	$1.481 \pm 0.012$
2,4,4-trimethyl-2-pentene		297	FR	4	2.1 – 8.8	1.4 – 3.5	3.0 – 10.8	$12.50 \pm 0.21$
(tM2P)		291	SC	6	1.5 – 6.5	1.9 – 5.1	2.1 – 8.0	12.30 ± 0.21
				9 b	1.4 – 10.1	2.0 - 6.2	1.9 – 12.2	
α-pinene		298	FR	2 °	0.02 - 0.04	33.7 – 64.5	3.7 – 7.1	$12.94 \pm 0.35$

<sup>&</sup>quot;SC: smog chamber; FR: flow reactor. <sup>b</sup>Experiments in excess of alkene. <sup>c</sup>Experiments in excess of ozone. <sup>d</sup>Slope of the weighted linear least-squares fit forced through zero for flow reactor and smog chamber data; the uncertainty was calculated at the 95% confidence level and only represents statistical uncertainty.

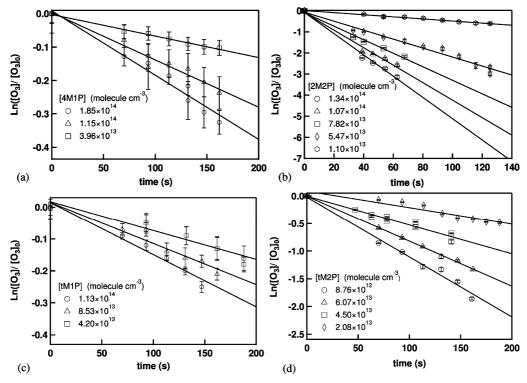


Figure 3. Plots of ozone consumption versus time for (a) 4M1P, (b) 2M2P, (c) tM1P, and (d) tM2P in the flow reactor experiments.

the slopes led to the pseudo-first-order rate coefficients  $k'_{\rm ALK}$ , where quoted uncertainties correspond to the  $1\sigma$  precision of the fit.

Plotting  $k'_{\rm ALK}$  versus [ALK]<sub>0</sub> for the flow reactor (open marks) and the Teflon chamber (full marks) data (Figure 4) gives the ozonolysis rate coefficients,  $k_{\rm ALK}$ , for all the target compounds, according to eq III. The uncertainties in Figure 4 represent one standard deviation (1 $\sigma$ ) for both axes where the

errors on concentrations correspond to  $1\sigma$  (repeatability) for flow reactor data, and was calculated using the following equation for smog chamber data:

$$\sigma_{ALK} = \sqrt{\left(\frac{\rho_{ALK}}{M_{ALK}}N_{A}\right)^{2}\left(\frac{\sigma_{V_{i}}^{2}}{V_{total}^{2}} + \frac{V_{i}^{2}}{V_{total}^{4}}\sigma_{V_{total}}^{2}\right)}$$
(VII)

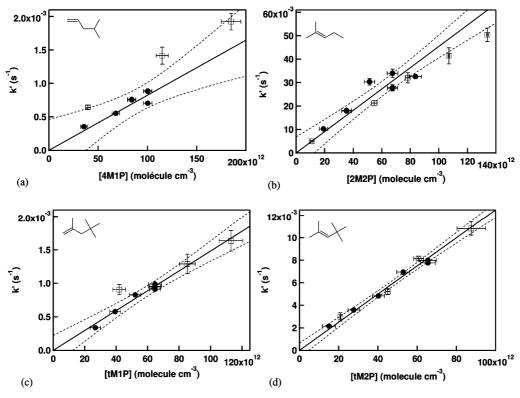


Figure 4. Plots of the pseudo-first-order rate coefficient  $k'_{ALK}$  versus alkene concentration for (a) 4M1P, (b) 2M2P, (c) tM1P, and (d) tM2P. Open squares: flow reactor experiments; filled circles: smog chamber experiments. Straight lines are linear regression fits of all the data, and curved lines are the 95% confidence intervals.

with  $\rho_{\rm ALK}$  and  $M_{\rm ALK}$  being the density and molar mass of the alkene, respectively,  $N_{\rm A}$  is the Avogadro number,  $V_{\rm i}$  the injected volume of the compound,  $V_{\rm total}$  is the total volume of the smog chamber,  $\sigma_{V{\rm i}}$  is the precision of the microsyringe, and  $\sigma_{V{\rm total}}$  is obtained by propagating uncertainties considering flows and times for filling up the Teflon bag.

Fitting was made taking into account the weighting of the standard deviation on  $k'_{\rm ALK}$  values. Table 1 shows the  $k_{\rm ALK}$  values obtained together with the 95% confidence interval (also represented as dashed lines in Figure 4). This error was combined with the one estimated for each compound concentration given the repeatability of the measurements (2M2P: 21%; 4M1P: 6%; tM1P: 7%; tM2P: 8%) to give the overall uncertainty reported in Table 2 for each rate coefficient.

A very good agreement between the kinetic data obtained from two very different systems (flow tube and smog chamber) and for a very wide range of reaction times can be observed for all compounds (Figure 5 and Table 2), as well as a good comparison with literature data (Table 2).

2M2P appears to be the most reactive compound toward ozone among those investigated, which can be explained by the alkyl substituents increasing the activity of the unsaturated bond together with a minimal inhibiting steric effect due to the lack of massive substituents. The rate coefficient derived from the flow tube and the smog chamber experiments ( $k_{\rm 2M2P} = 4.54 \times 10^{-16} \, {\rm cm}^3 \, {\rm molecule}^{-1} \, {\rm s}^{-1}$ ) and the value from McGillen et al. (2008) ( $k_{\rm 2M2P} = 4.06 \times 10^{-16} \, {\rm cm}^3 \, {\rm molecule}^{-1} \, {\rm s}^{-1}$ ) present an excellent agreement. On the contrary, the 4M1P kinetics is the slowest in the studied series ( $k_{\rm 4M1P} = 8.23 \times 10^{-18} \, {\rm cm}^3 \, {\rm molecule}^{-1} \, {\rm s}^{-1}$ ), confirming previous studies that determined

values of  $(7.3 \pm 1.4) \times 10^{-18}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at 287 K<sup>36</sup> and  $(7.9 \pm 0.3) \times 10^{-18}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at 292 K<sup>37</sup>

While the compounds with substituted methyl groups at the double bond (2M2P, tM2P) present larger rate coefficients, the compounds with terminal double bond (4M1P, tM1P) are clearly less reactive toward ozonolysis. Thus, the present data support very well the increase of the reactivity of the ozone electrophilic addition at the unsaturated carbon—carbon with the degree of substitution, as stated in the literature. S.6,38,39 Furthermore, the presence of methyl groups at the vicinal carbon of the double bond reduces the ozonolysis rate coefficient as observed in the comparison between 2M2P and tM2P or tM1P and 2,3,3-trimethyl-1-butene (see Table 4), probably due to the contribution of steric effects. Finally, as also observed in the literature, this reactivity is not strongly influenced by the size of the substituent (comparison between 4M1P and tM1P).

**2.2.**  $\alpha$ -Pinene: Ozonolysis Rate Coefficient. The ozonolysis of  $\alpha$ -pinene is an important source of oxidized species in the atmosphere, which contribute significantly to the atmospheric formation of SOA. The O<sub>3</sub> reaction rate coefficient has been determined by many previous studies and has been reviewed by Atkinson et al. (2006). The ozonolysis of  $\alpha$ -pinene was carried out only in the flow reactor.

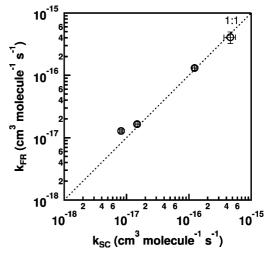
Data were analyzed using the same procedure as described previously for the methylated pentenes. Graphs of  $\ln([O_3]_t/[O_3]_0)$  versus time are presented in Figure 6a for different initial concentrations of  $\alpha$ -pinene in excess. Two experiments were also performed in excess of ozone  $([O_3]_0 = 1.4$  and 2.6 ppm<sub>v</sub>). The corresponding slopes have been plotted versus  $[\alpha$ -pinene]<sub>0</sub> or  $[O_3]_0$  in Figure 6b. A value of  $k_{\alpha$ -pinene =  $(1.29 \pm 0.16) \times 10^{-16}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> has been obtained

Table 2. Summary of Results and Comparison with Literature Data

alkene	T (K)	$k_{\rm ALK} \times 10^{-17} $ (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	experimental setup <sup>a</sup>	reference
4M1P	296	1.06	SC; O <sub>3</sub> excess, GC/FID	Cox and Penket (1972) <sup>50</sup>
	287	$0.73 \pm 0.14$	SC; VOC excess; OA	Grosjean and Grosjean (1995) <sup>36</sup>
	292	$0.79 \pm 0.03$	SC; VOC excess; OA	Leather et al. $(2010)^{37}$
	297	0.92 <sup>b</sup>		Leather et al. (2010) <sup>37</sup>
	297	$1.28 \pm 0.09^c$	FR; VOC excess; OA	this work
	297	$0.82 \pm 0.05^{c}$	SC; VOC excess; OA	this work
	297	$0.823 \pm 0.050^{c}$	FR and SC; VOC excess; OA	this work
2M2P	295	$40.6 \pm 4.9$	SC; VOC excess; OA	McGillen et al. (2008) <sup>48</sup>
	297	$40.8 \pm 8.6^{c}$	FR; VOC excess; OA	this work
	297	$46.2 \pm 9.7^{c}$	SC; VOC excess; OA	this work
	297	$45.4 \pm 9.6^{c}$	FR and SC; VOC excess; OA	this work
tM1P	290	$0.97 \pm 0.22$	SC; VOC excess; OA	Leather et al. $(2010)^{37}$
	297	1.47 <sup>b</sup>		Leather et al. $(2010)^{37}$
	297	$1.65 \pm 0.15^c$	FR; VOC excess; OA	this work
	297	$1.48 \pm 0.10^{c}$	SC; VOC excess; OA	this work
	297	$1.48 \pm 0.11^c$	FR and SC; VOC excess; OA	this work
tM2P	297	$13.9 \pm 3.4$	SC; VOC excess; OA	Grosjean and Grosjean (1996) <sup>39</sup>
	297	$13.1 \pm 1.1^{c}$	FR; VOC excess; OA	this work
	297	$12.4 \pm 1.0^{c}$	SC; VOC excess; OA	this work
	297	$12.5 \pm 1.0^{c}$	FR and SC; VOC excess; OA	this work
lpha-pinene	298	9.0	IUPAC data	Atkinson et al. $(2006)^{40}$
	297	$12.9 \pm 1.6^{c}$	FR; VOC excess; OA	this work

"SC: smog chamber; FR: flow reactor; OA: ozone analyzer; GC/FID: gas chromatography/flame ionization detection. bValues calculated using the proposed Arrhenius equations at 297 K. Coverall uncertainty taking into account the 95% confidence interval on the slope of the weighted linear least-squares fit and the uncertainty on the concentration of the compound in excess using the propagation of uncertainty approach.

for the slope of the weighted linear least-squares fit forced through zero. Figure 6b also shows the IUPAC recommended value of  $9.0 \times 10^{-17}$  cm³ molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> from Atkinson et al. (2006).<sup>40</sup> A repeatability of 12% for  $\alpha$ -pinene concentrations is taken into account for the estimation of the overall uncertainty reported in Table 2. Very good agreement could be observed between the results obtained in excess of  $\alpha$ -pinene and those obtained in excess of ozone. The larger error bars in  $k'_{\alpha$ -pinene may be related to the high concentrations of  $O_3$  used, which limits the efficiency of the KI scrubbers used upstream of the sampled cartridge, and thus the repeatability of the measurements.



**Figure 5.** Comparison between the rate coefficients obtained from flow reactor  $(k_{\rm FR})$  and smog chamber  $(k_{\rm SC})$  experiments plotted with their overall uncertainty.

In the case of  $\alpha$ -pinene, the rate coefficient obtained in the present work is in very good agreement with the recommended value. <sup>40</sup> A recent kinetic study<sup>41</sup> involving the use of a similar flow reactor also reports a  $k_{\alpha\text{-pinene}}$  value at the upper limit of the IUPAC recommendation  $(1.1 \pm 0.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$ , consistent with our study.

2.3. tM2P: Product Study. Cartridges were sampled at several reaction times in order to follow the formation of the reaction products and the consumption of reagents. As expected, the two main stable oxidation products were identified by comparison with NIST mass spectra as acetone and 2,2-dimethyl-propanal, and their temporal distribution profiles are presented in Figure 7. A 30% consumption of tM2P was observed at the maximum reaction time. For all reaction times, there is a close-to-unity sum of the branching ratios  $((95.3 \pm 5.2)\%)$  on average), with mean yields of  $(21.4 \pm 2.8)\%$ and  $(73.9 \pm 7.3)\%$  for acetone and 2,2-dimethyl-propanal, respectively (Table 3). A previous FEP Teflon chamber study at ambient temperature and atmospheric pressure<sup>42</sup> reported formation yields of  $(19 \pm 1)\%$  and  $(84 \pm 4)\%$  for acetone and 2,2-dimethyl-propanal, respectively, in excellent agreement with our work.

The experimental results are supportive of the general Criegee mechanism for alkene ozonolysis, in agreement with the literature,  $^{42-45}$  which consists in the concomitant formation of primary carbonyl compounds (2,2-dimethyl-propanal and acetone in the case of tM2P ozonolysis), and other stable oxidized reaction products from the Criegee intermediates such as hydroxy-acetone, methyl glyoxal, and formaldehyde. The dual-energy-rich Criegee radicals can follow collision-stabilization processes or unimolecular decomposition processes  $^{42,43,46}$  to become low energy chemical entities. When the biradical involves a t-butyl substituent, intramolecular migration of a hydrogen atom leading to the formation of a hydroperoxide is not possible, thus implying the absence of hydroxy-carbonyl and  $\alpha$ -dicarbonyl products.

In addition to the primary reaction products, the study identified and quantified a nonoxidized product, 2-methyl-1-propene, with an average contribution of  $(11.9 \pm 2.4)\%$ , and the profiles are reported in Table 3 and Figure 7 for different reaction rates. A new reaction mechanism is proposed involving

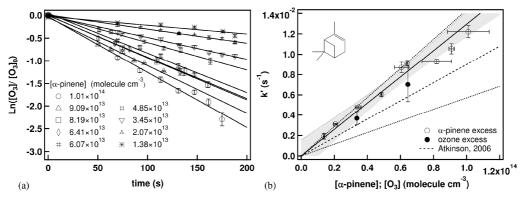
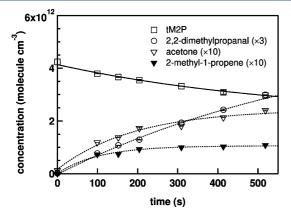


Figure 6. Kinetics of α-pinene ozonolysis. (a) Plots of ozone consumption versus time (excess of α-pinene). (b) Plot of the pseudo-first-order rate coefficient  $k'_{ALK}$  versus alkene concentration (excess of α-pinene, open circles) or versus ozone concentration (excess of ozone, filled circles) and comparison with the IUPAC recommendation<sup>40</sup> (dotted line). The straight line is the linear regression fit, and the gray area represents the 95% confidence interval. The dashed lines represent the uncertainty limits given by the IUPAC (i.e., 5.7 and  $14.3 \times 10^{-17}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).



**Figure 7.** Time profiles of the tM2P ozonolysis products in the gas phase in presence of an OH scavenger. Lines in the figure are drawn to guide the eye and do not represent a model fit.

electron rearrangement in the Criegee intermediate containing the *t*-butyl substituent, with the formation of OH and HCO radicals and a nonoxidized alkene: 2-methyl-1-propene (Figure 8). Its formation yields present a lowering tendency with reaction time, suggesting competitive reactions of ozone (since OH radicals are scavenged by CO) with either the formed alkene or tM2P, and they remain invariably below the formation yields of acetone, which is the molecule formed simultaneously in the suggested Criegee reaction mechanism. The two expected stable products from the ozonolysis reaction of 2-methyl-1-propene are acetone and formaldehyde.

**2.4.** Structure—Activity Relationship Analysis. An SAR analysis based on the data from the present study (Table 2) and literature data (Table 4) was applied to check the consistency of the obtained rate coefficients. Different approaches are

**Figure 8.** Suggested mechanism for the formation of 2-methyl-2-propene via the Criegee intermediate.

presented in the literature regarding the SAR analysis for alkene ozonolysis, involving quantum molecular orbital calculations<sup>47</sup> or the topological SAR method.<sup>48</sup> The second method was chosen, as it seems to present a robust molecular approach for the estimation of the alkene ozonolysis kinetics, and the most accurate in the prediction of the rate coefficients.

The topological SAR methodology used is based on the influence of the structure of the molecule over the alkene reactivity in the ozonolysis process and is described in detail elsewhere. The calculation of the ozonolysis rate coefficient is based on the estimation of the inductive (I) and steric (S) effects around the unsaturated bond for each molecule and is characterized by the index x calculated as

$$x = (yS) + I \tag{VIII}$$

where y is an empirical constant and is equal to -4.04. On the basis of the analysis of a series of  $C_2-C_{10}$  alkenes, McGillen et al.  $(2008)^{48}$  derived the following correlation between the logarithm of the room temperature rate coefficient log  $k_{\rm ALK}$  and the SAR index x: log  $k_{\rm ALK} = (1.28 \pm 0.05)x - (18.14 \pm 0.07)$ .

Table 3. tM2P Ozonolysis Reaction: Alkene Consumption and Product Formation Yields for Different Reaction Times

reaction time (s)	$\Delta[tM2P]$ (10 <sup>11</sup> molecules cm <sup>-3</sup> )	acetone yield (%)	2,2-dimethyl-propanal yield (%)	$\Sigma$ branching ratios (%)	2-methyl-1-propene yield (%)
152	5.28	23.6	67.1	90.7	14.1
204	6.37	25.1	66.8	91.9	14.5
309	8.49	19.8	75.3	95.1	11.8
414	10.6	<b>10.6</b> 18.9 75.9		94.8	9.7
518	11.7	19.4	84.5	103.9	9.2
a	verage yield (%)	$21.4 \pm 2.8$	$73.9 \pm 7.3$	$95.3 \pm 5.2$	$11.9 \pm 2.4$
Grosjean and Grosjean (1997) <sup>42</sup>		$19 \pm 1$	$84 \pm 4$	$103 \pm 4$	

#### The Journal of Physical Chemistry A

Article

Table 4. Ozonolysis Rate Coefficients Predicted by the Topological SAR Algorithm<sup>48</sup> Taking into Account Inductive (I) and Steric (S) Effects in the Estimation of the SAR Index (x) and Available in the Literature<sup>49</sup> by Averaging Values at 297  $\pm$  3 K, unless Stated Otherwise

	k	L					k	<b>1</b> -			
	$k_{\text{literature}} \times 10^{-18} \text{ cm}^3$	$(\times 10^{-18} \text{ cm}^3)$					$(\times 10^{-18} \text{ cm}^3)$	$k_{\text{predicted}} (\times 10^{-18} \text{ cm}^3)$			
alkene	molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	I	S	x	alkene	molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	I	S	x
ethene	1.65	0.72	0	0.000	0.000	3-hexene, (Z)-	144	120	2	0.066	1.735
propene	10.7	13.8	1	0.000	1.000	3-hexene, (E)-	157	120	2	0.066	1.735
propene, 2-methyl	12.5	25.5	2	0.196	1.208	3-hexene, 2,5-	38.4	55.1	2	0.131	1.470
1-butene	10.4	9.34	1	0.033	0.867	dimethyl, (E)-	10.4		•	0.101	1 450
1-butene, 2-methyl	13.9	17.3	2	0.229	1.076	3-hexene, 2,2- dimethyl, (E)-	40.4	55.1	2	0.131	1.470
1-butene, 3-methyl	9.51	6.32	1	0.066	0.735	1-heptene	11.4	7.37	1	0.053	0.787
1-butene, 2,3- dimethyl	10.0 <sup>b</sup>	11.7	2	0.262	0.943	1-octene	12.5 <sup>b</sup>	7.37	1	0.053	0.787
,	$3.90^{b}$	4.27	1	0.098	0.602	4-octene, (Z)-	89.8	75.0	2	0.105	1.574
1-butene, 3,3- dimethyl	3.90	4.27	1	0.098	0.002	4-octene, (E)-	131 <sup>c</sup>	75.0	2	0.105	1.574
1-butene, 2,3,3-	7.75	7.90	2	0.294	0.811	1-decene	$8.00^{b}$	7.37	1	0.053	0.787
trimethyl						5-decene, (Z)-	114	75.0	2	0.105	1.574
1-butene, 2-ethyl	10.9	11.7	2	0.262	0.943	1-tetradecene	22.0	7.37	1	0.053	0.787
1-butene, 3-methyl-	3.02	5.34	2	0.327	0.678	1,3-butadiene	6.57	13.8	2	0.000	1.000
2-(1-methylethyl)	4.40	2/2				isoprene	12.6	18.8	3	0.196	1.104
2-butene, (Z)-	140	263	2	0.000	2.000	1,3-butadiene, 2,3-	25.6	25.5	4	0.392	1.208
2-butene, (E)-	223	263	2	0.000	2.000	dimethyl					
2-butene, 2-methyl	486	486	3	0.196	2.208	1,3-pentadiene,	27.8	60.3	3	0.000	1.500
2-butene, 2,3- dimethyl	1200	899	4	0.392	2.417	(Z)-		<b>60.0</b>	_		
1-pentene	9.57	7.37	1	0.053	0.787	1,3-pentadiene, (E)-	43.2	60.3	3	0.000	1.500
1-pentene, 2-	13.1	13.6	2	0.249	0.996	1,3-pentadiene, 2-	80.0	81.9	4	0.196	1.604
methyl	$3.80^{b}$	4.99	1	0.086	0.655	methyl 2,4-hexadiene, (Z,	314	263	4	0.000	2.000
1-pentene, 3- methyl						E)-					
1-pentene, 4- methyl	8.70 <sup>a</sup>	5.82	1	0.073	0.707	2,4-hexadiene, (E, E)-	374	263	4	0.000	2.000
1-pentene, 2,3-	5.12	9.22	2	0.281	0.863	1,4-pentadiene	14.5	13.8	2	0.000	1.000
dimethyl						1,4-pentadiene, 2-	13.2	18.8	3	0.196	1.104
1-pentene, 2,4,4- trimethyl	14.8 <sup>a</sup>	8.49	2	0.288	0.835	methyl	20.5	10.0		0.201	0.001
2-pentene, (Z)-	168	178	2	0.033	1.867	1,5-hexadiene, 2- methyl	20.7	10.0	3	0.301	0.891
2-pentene, (E)-	237	178	2	0.033	1.867	1,5-Hexadiene, 2,5-	14.2	25.5	4	0.392	1.208
2-pentene, 2-	430 <sup>a</sup>	329	3	0.229	2.076	dimethyl					
methyl						2,4-hexadiene, 2,5-	3060	486	6	0.392	2.208
2-pentene, 3-	465	329	3	0.229	2.076	dimethyl					
methyl, (Z)-						1,3-hexadiene, 5- methyl	23.9	40.8	3	0.066	1.367
2-pentene, 3- methyl, (E)-	563	329	3	0.229	2.076	1,3-hexadiene, 5,5-	25.3	33.5	3	0.098	1.301
2-pentene, 2,4,4-	$132^a$	151	3	0.294	1.811	dimethyl					
trimethyl						1,6-octadiene, 3,7- dimethyl	691	36.0	4	0.334	1.325
1-hexene	10.9	7.37	1	0.053	0.787	•	90.0	46.1	3	0.394	1.409
2-hexene, (Z)-	104	140	2	0.053	1.787	lpha-pinene	90.0	40.1	3	0.374	1.409
2-hexene, (E)-	182	140	2	0.053	1.787						
2-hexene, 3,4- diethyl, (Z)-	3.99	93.8	3	0.334	1.650						

ı

which room temperature ozonolysis rate coefficients are available in the literature  $^{49}$  were selected (Table 4). The alkenes included in the analysis were chosen on the grounds of similarity with the molecules used for the validation of the flow reactor, presenting an internal or a terminal double bond, various degrees of branching, and a wide range of ozonolysis rate coefficient values, spanning the range  $10^{-15}$  to  $10^{-18}$  cm<sup>3</sup> molecule  $^{-1}$  s<sup>-1</sup>. Applying the correlation from McGillen et al. (2008) to the selected alkenes allowed calculating predicted  $O_3$  rate coefficients, which,

as reported in Table 4, present a general good agreement (within

a factor spanning from 0.46 to 2.98) to the measured rate

coefficients, including those determined in the present work.

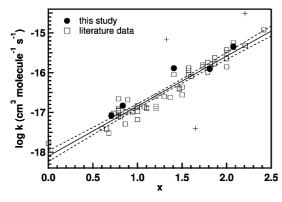
A series of alkenes and dialkenes ranging from C2 to C14 for

 $^a$ Averaged value between the literature data and the current study.  $^b$ Values at 288 K.  $^c$ Values at 290 K.

Within the obtained data set of the 59 considered compounds, there are three statistical outliers presented in Figure 9 (crosses) but not taken into account for the estimation of the SAR correlation (open squares). It is worth noting that all estimated rates of ozonolysis of the outliers (1,6-octadiene, 3,7-dimethyl;2-hexene, 3,4-diethyl, and 2,4-hexadiene, 2,5-dimethyl) are measured only once,<sup>49</sup> and various consistency problems for these data are observed.<sup>48</sup>

Additionally, using the literature data listed in Table 4 and our own values of rate coefficients, a new linear regression, using a larger set of data, of  $\log k_{\rm ALK}$  as a function of x could be obtained (Figure 9):

$$\log k_{\text{ALK}} = (1.26 \pm 0.10)x - (18.10 \pm 0.14)$$
 (IX)



**Figure 9.** Ozonolysis rate coefficient (log scale) as a function of the SAR index x for the selected alkenes in Table 4 and the corresponding 95% confidence interval (dotted line). Filled circles: this work; open squares: literature data; crosses: outliers of literature data.

where the errors on the slope and the intercept are calculated for a 95% confidence interval, and a value of  $R^2 \sim 0.93$  has been obtained for the linear regression. This correlation (eq IX) is in excellent agreement with the one quoted by McGillen et al. (2008) who took into account a smaller database.

#### CONCLUSION

The rate coefficients of the reactions of ozonolysis of four methylated pentenes and  $\alpha$ -pinene have been determined using a new flow tube reactor and a Teflon smog chamber. The results obtained have shown very good agreement with literature data, indicating that we may rely on the reactor to perform further kinetic studies on new systems.

The present measurements confirmed the strong increase of the ozonolysis rate coefficients with alkyl substitution at the double bond, probably due to the lowering of the ionization potential of the olefin, while substitution with a bulky substituent (such as *t*-butyl in tM2P) slightly reduces the reactivity through steric effects. The topological SAR analysis performed using the model of McGillen et al. (2008) provided an excellent correlation with existing data and confirms the consistency of the measured kinetic data.

The product yields determined in the tM2P ozonolysis study carried out in the flow reactor at short reaction times were in excellent agreement with the literature data and also allowed the identification of a new nonoxidized product (2-methyl-1-propene), probably derived from the electronic rearrangement of one Criegee intermediate. This strongly confirms the flow reactor suitability to carry out further similar studies and its potential to quantify reaction intermediates that are difficult to identify by smog chamber reactors because of their high reactivity, involving competitive formation and consumption.

In further studies, we will use readily available state-of-the-art instrumentation to characterize SOA by coupling a scanning mobility particle sizer (SMPS) to measure the number and size distribution of particles formed and a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) to determine their chemical average composition. The gas phase will be monitored both by online TD/GC/FID-MS and a proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-ToF-MS) to try to identify more reactive intermediates.

#### AUTHOR INFORMATION

#### **Corresponding Author**

\*Phone: (33) 327 712 604; fax: (33) 327 712 914; e-mail: veronique.riffault@mines-douai.fr.

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ACKNOWLEDGMENTS

Our laboratory participates in the Institut de Recherche en ENvironnement Industriel (IRENI), which is financed by the Communauté Urbaine de Dunkerque, the Nord-Pas de Calais Regional Council, the French Ministry of Higher Education and Research, the CNRS, and the European Regional Development Fund (ERDF). R.I.O. acknowledges the EMD and the IRENI for a 1-month Invited Professor Fellowship. M.D. is grateful for a Ph.D. scholarship from the Nord-Pas de Calais Regional Council and Armines.

#### REFERENCES

- (1) Siese, M.; Becker, K. H.; Brockmann, K. J.; Geiger, H.; Hofzumahaus, A.; Holland, F.; Mihelcic, D.; Wirtz, K. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 4660–4667.
- (2) Atkinson, R.; Aschmann, S. M. Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 1357-1363.
- (3) Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. Atmos. Environ. 2002, 36, 4347–4355.
- (4) Grosjean, E.; Grosjean, D. Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 2038-2044.
- (5) Grosjean, E.; Grosjean, D. Atmos. Environ. 1996, 30, 4107-4113.
- (6) Grosjean, E.; Grosjean, D. Atmos. Environ. 1998, 32, 3393-3402.
- (7) Hearn, J. D.; Smith, G. D. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 10019–10029.
- (8) Stenby, C.; Pöschl, U.; von Hessberg, P.; Bilde, M.; Nielsen, O. J.; Moortgat, G. K. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2006, 6, 10275–10297.
- (9) Bonn, B.; Schuster, G.; Moortgat, G. K. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 2869-2881.
- (10) Jang, M.; Lee, S.; Kamens, R. M. Atmos. Environ. 2003, 37, 2125-2138.
- (11) Czoschke, N. M.; Jang, M.; Kamens, R. M. Atmos. Environ. 2003, 37, 4287–4299.
- (12) Morris, J. W.; Davidovits, P.; Jayne, J. T.; Jimenez, J. L.; Shi, Q.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R.; Barney, W. S.; Cass, G. *Geophys. Res. Lett.* **2002**, 29.
- (13) Ezell, M. J.; Johnson, S. N.; Yu, Y.; Perraud, V.; Bruns, E. A.; Alexander, M. L.; Zelenyuk, A.; Dabdub, D.; Finlayson-Pitts, B. J. Aerosol Sci. Technol. **2010**, *44*, 329–338.
- (14) Lee, S.; Kamens, R. M. Atmos. Environ. 2005, 39, 6822-6832.
- (15) Bilde, M.; Pandis, S. N. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 3344-3349.
- (16) Tolocka, M. P.; Heaton, K. J.; Dreyfus, M. A.; Wang, S.; Zordan, C. A.; Saul, T. D.; Johnston, M. V. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1843—1848
- (17) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 1578–1587.
- (18) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1716–1728.
- (19) Hays, M. D.; Geron, C. D.; Linna, K. J.; Smith, N. D.; Schauer, J. J. Environ. Sci. Technol. **2002**, *36*, 2281–2295.
- (20) Pinho, P. G.; Pio, C. A.; Carter, W. P. L; Jenkin, M. E. J. Atmos. Chem. 2006, 55, 55–79.
- (21) Kroll, J. H.; Seinfeld, J. H. Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 4159-
- (22) Kroll, J. H.; Seinfeld, J. H. Atmos. Environ. 2008, 42, 3593-3624.
- (23) Bennadji, H.; Glaude, P. A.; Coniglio, L.; Billaud, F. Fuel **2011**, 90, 3237–3253.

#### The Journal of Physical Chemistry A

Article

- (24) Seeley, J. V.; Jayne, J. T.; Molina, M. J. Int. J. Chem. Kinet. 1993, 25, 571-594.
- (25) Helmig, D. Atmos. Environ. 1997, 31, 3635-3651.
- (26) Turpin, E.; Tomas, A.; Fittschen, C.; Devolder, P.; Galloo, J.-C. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5956–5961.
- (27) Malkin, T. L.; Goddard, A.; Heard, D. E.; Seakins, P. W. Atmos. Chem. Phys. **2010**, *10*, 1441–1459.
- (28) Kroll, J. H.; Clarke, J. S.; Donahue, N. M.; Anderson, J. G.; Demerjian, K. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1554–1560.
- (29) Kroll, J. H.; Donahue, N. M.; Cee, V. J.; Demerjian, K. L.; Anderson, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8518–8519.
- (30) Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 3004–3009.
- (31) Hasson, A. S.; Chung, M. Y.; Kuwata, K. T.; Converse, A. D.; Krohn, D.; Paulson, S. E. J. Phys. Chem. A **2003**, 107, 6176–6182.
- (32) Rickard, A. R.; Johnson, D.; McGill, C. D.; Marston, G. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 7656–7664.
- (33) Presto, A. A.; Donahue, N. M. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 9096-9104.
- (34) Gutbrod, R.; Meyer, S.; Rahman, M. M.; Schindler, R. N. Int. J. Chem. Kinet. 1997, 29, 717–723.
- (35) Horie, O.; Moortgat, G. K. Chem. Phys. Lett. 1998, 288, 464-472.
- (36) Grosjean, E.; Grosjean, D. Int. J. Chem. Kinet. 1995, 27, 1045–1054.
- (37) Leather, K. E.; McGillen, M. R.; Percival, C. J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 2935-2943.
- (38) Atkinson, R.; Carter, W. P. L Chem. Rev. 1984, 84, 437-470.
- (39) Grosjean, E.; Grosjean, D. Int. J. Chem. Kinet. 1996, 28, 911–918.
- (40) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Haynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. Atmos. Chem. Phys. **2006**, *6*, 3625–4055.
- (41) Bernard, F.; Fedioun, I.; Peyroux, F.; Quilgars, A.; Daële, V.; Mellouki, A. J. Aerosol Sci. 2012, 43, 14–30.
- (42) Grosjean, E.; Grosjean, D. Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 2421-2427.
- (43) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. J. Chemistry and Physics of the Upper and Lower Atmosphere; Wiley: New York, 1999.
- (44) Neeb, P.; Moortgat, G. K. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 9003-9012.
- (45) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change; Wiley: New York, 1998; Vol. 2.
- (46) Horie, O.; Moortgat, G. K. Acc. Chem. Res. 1998, 31, 387-396.
- (47) King, M. D.; Canosa-Mas, C. E.; Wayne, R. P. Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 2231–2238.
- (48) McGillen, M. R.; Carey, T. J.; Archibald, A. T.; Wenger, J. C.; Shallcross, D. E.; Percival, C. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1757–1768.
- (49) NIST. Chemical Kinetics Database on the Web. In Standard Reference Database 17, Version 7.0(Web Version), Release 1.6.0; 7.0 ed., 2011
- (50) Cox, R. A.; Penkett, S. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1972, 68, 1735–1753.

Chapitre 5 : Détermination des produits de la réaction d'ozonolyse de l'α-pinène

Après les études cinétique et de formation des produits d'ozonolyse en phase homogène pour une série d'alcènes ramifiés vues au chapitre précédent, l'étape suivante de validation du réacteur consiste à suivre un système réactionnel produisant des AOS. Ce chapitre présente des expériences préliminaires ayant pour objectif de se placer dans des conditions expérimentales optimales pour l'observation de la formation de ces particules. L'ozonolyse de l'α-pinène a été choisie car elle constitue une réaction modèle, bien documentée dans la littérature. On a cherché à mettre en relation la consommation des réactifs avec la formation des produits gazeux et particulaires de la réaction, caractériser la distribution granulométrique des produits particulaires et décrire la composition chimique des AOS dans les premières étapes de leur formation. Les différentes sections de ce chapitre présentent tout d'abord les conditions expérimentales utilisées; puis la caractérisation de la phase gazeuse ; et enfin, celle de la phase particulaire, à la fois en terme de distribution granulométrique par exploitation des données SMPS et AMS, et également en terme de composition chimique moyenne à l'aide des données AMS basse résolution permettant de suivre l'évolution de l'aérosol organique dans sa globalité, et des données haute résolution permettant de discriminer entre les fragments plus ou moins oxydés, et de calculer des ratios élémentaires indicateurs de l'état d'oxydation du système.

### A. Conditions expérimentales

Pour caractériser la phase gazeuse, un analyseur d'ozone a mesuré les concentrations d'ozone pendant 20 minutes au début de l'expérience (ce qui a également permis de vérifier la stabilité des concentrations); les concentrations d'α-pinène et de produits ont été suivies par prélèvement en ligne et analyse par TDS-GC-FID/MS. Contrairement au chapitre précédent, les expériences ont été menées ici en utilisant des teneurs en réactifs en proportions quasi stœchiométriques (Tableau V. 1). Ces conditions sont un compromis entre se rapprocher des conditions environnementales, et permettre d'atteindre des concentrations suffisamment importantes pour être détectables, tout en essayant de minimiser les conditions favorisant la formation de plusieurs générations de produits.

Tableau V. 1 Concentrations initiales en réactifs (en molécules cm<sup>-3</sup>) dans l'étude des produits d'ozonolyse de l'a-pinène

Piégeur de OH	[α-pinène] ( <b>x</b> 10 <sup>12</sup> )	[O <sub>3</sub> ] (× 10 <sup>12</sup> )	[CO] (x 10 <sup>16</sup> )	[Cyclohexane] (x 10 <sup>15</sup> )
aucun	8,1 – 10,1	5,3 - 8,7	-	-
CO	8,1 – 10,1	8,1 – 8,3	4,3 – 4,9	-
cyclohexane	9,8	8,1	-	2,1

L'oxydation par l'ozone de composés organiques peut générer des radicaux hydroxyles comme on l'a vu au chapitre 1. Les piégeurs de radicaux hydroxyles sont par conséquent couramment employés dans les expériences de laboratoire pour discriminer les produits d'ozonolyse de ceux formés en présence de OH. La littérature énumère plusieurs piégeurs, tels le cyclohexane (Grosjean, 1996; Neeb, 1999) le monoxyde de carbone (Gutbrod, 1997) ou le n-octane (Greene, 1992). Même si leur rôle est de minimiser l'influence des

processus secondaires dans les systèmes étudiés, leur présence peut aussi influencer les rendements en AOS observés, avec un impact (positif ou négatif) et une ampleur qui semblent dépendre à la fois de l'alcène considéré et de la nature du piégeur choisi (cyclohexane, 2-butanol, ou CO) (Docherty, 2003).

Il a été montré (Keywood, 2004) que la réaction de piégeage des OH peut conduire à la formation plus ou moins importantes de radicaux peroxyles  $HO_2$  ou  $RO_2$  en présence de  $O_2$  selon la nature du piégeur : CO produit le plus de  $HO_2$ , le 2-butanol en produit une quantité intermédiaire, et le cyclohexane le moins. Ces radicaux constituent une source additionnelle de radicaux peroxyles dans le système réactionnel, en plus de ceux produits directement par l'ozonolyse (via la réaction de radicaux alkyles formés avec  $O_2$  présent dans le milieu). Leur réactivité peut conduire à la formation de radicaux alcoxyles RO pouvant s'isomériser et former des composés plus lourds contribuant à la phase particulaire.

Les différentes expériences présentées dans ce chapitre ont été menées soit en absence de piégeur, soit en présence de CO ou de cyclohexane pour vérifier si les interférences observées en chambres de simulation sont également reproduites dans le réacteur à écoulement. Le cyclohexane est par ailleurs fortement piégé sur les cartouches d'adsorbant (contrairement au CO qui n'est pas retenu), ce qui peut poser problème pour l'analyse de la phase gazeuse (diminution de la capacité de piégeage des adsorbants, et temps de rétention voisin des composés visés dans la séparation chromatographique). La combinaison des différentes expériences devrait donc permettre d'apporter des informations sur la réaction d'ozonolyse uniquement : d'une part, sur les produits en phase gazeuse (comparaison des expériences en absence de piégeur et de celles en présence de CO), et d'autre part, sur les AOS en termes de distribution granulométrique et de composition chimique (comparaison des expériences en absence de piégeur et de celles en présence de cyclohexane). On comparera tout de même l'ensemble des expériences, de manière à essayer de comprendre les mécanismes sous-jacents de ces piégeurs.

### B. Caractérisation de la phase gazeuse

Après examen des chromatogrammes obtenus dans les trois conditions expérimentales, seuls quelques produits gazeux ont pu être observés, et qui plus est, en quantité trop faible pour permettre leur identification. Ce type de produits trop polaires et/ou thermolabiles ne peut vraisemblablement pas être analysé par le système analytique disponible (colonne non adaptée ou température de désorption trop élevée dans ce cas) ou bien les temps d'échantillonnage ont été trop courts (rappelons que nous avions mis en évidence au chapitre 3 le rinçage des cartouches d'adsorbant par l'ozone, nous contraignant à des échantillonnages courts). En revanche, le suivi de la consommation en réactif, dont les concentrations initiales sont présentées dans le Tableau V. 1, a été mis en œuvre.

L'ozonolyse de l'α-pinène étant productrice de radicaux OH, leur influence potentielle sur le système et notamment sur la consommation en réactifs a été considérée. La Figure V. 1a représente, pour l'ensemble des essais conduits dans les trois conditions expérimentales considérées — à savoir sans piégeur, en présence de CO ou de cyclohexane —, les

consommations en ozone ( $\Delta[O_3]$ ) en fonction du temps. Tout d'abord, on n'observe pas de différence significative dans la décroissance en ozone, ce qui confirme qu'il n'existe pas d'influence significative des radicaux OH sur la consommation d'ozone dans ces conditions. La Figure V. 1b représente la consommation de l' $\alpha$ -pinène en fonction de la consommation d'ozone. S'il n'y avait que la réaction élémentaire entre l' $\alpha$ -pinène et l'ozone en jeu, pour chaque molécule d' $\alpha$ -pinène consommée, il y aurait une molécule d'ozone consommée, et les points de la Figure V. 1b devraient s'aligner le long d'une droite de pente 1 (et si l'ozone oxyde les produits formés, la pente devrait même être supérieure à 1). On peut cependant remarquer qu'en absence de piégeur et en présence de CO, la consommation de l' $\alpha$ -pinène est beaucoup plus rapide que celle de l'ozone (pente de 0,34 ± 0,03 ;  $r^2$  = 0,73), alors qu'en présence de cyclohexane, la consommation des deux espèces est stœchiométrique (pente de 0,94 ± 0,14 ;  $r^2$  = 0,72). Si le cyclohexane semble donc jouer efficacement son rôle de limiter la chimie secondaire due à OH, il semble que ce ne soit pas le cas avec CO.

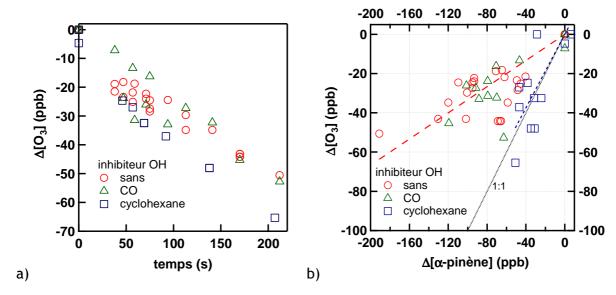


Figure V. 1 Influence de la présence de piégeurs de OH sur la consommation en  $\alpha$ -pinène et en ozone

Les radicaux OH ne sont cependant pas les seuls présents dans le système réactionnel. Jang et al. (Jang, 1999) ont montré la contribution des radicaux peroxy-, acyl-, et  $\alpha$ -ketoalkoxy- (potentiellement présents aux côtés de OH) à la consommation d' $\alpha$ -pinène.

De plus, la faible capacité de piégeage des radicaux OH par un grand excès de CO, en comparaison avec la capacité de piégeage du cyclohexane est susceptible de n'être qu'apparente. La présence d'un grand excès de cyclohexane peut avoir comme conséquence la saturation de l'adsorbant, et donc la diminution de la capacité de rétention vis-à-vis de l' $\alpha$ -pinène. La consommation plus importante d' $\alpha$ -pinène en présence de CO par rapport à sa consommation en présence de cyclohexane peut aussi être due à son oxydation par des radicaux issus de la présence de CO, comme  $HO_2$ , réaction présentée en début de ce chapitre. Un problème d'efficacité de piégeage des radicaux OH par CO a été relevé également par Horie et al. (Horie, 1998) à propos des expériences de Gutbrod, 1997, pour lesquelles des teneurs en CO vingt fois plus importantes que les

quantités théoriques calculées ont dû être utilisées pour piéger de façon efficace les radicaux OH.

Nous garderons néanmoins à l'esprit pour la suite de la discussion que le CO piège normalement de façon efficace les radicaux OH mais que le  $HO_2$  formé peut intervenir dans le mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène. D'autres arguments renforçant cette hypothèse suivront dans ce chapitre.

## C. Caractérisation de la phase particulaire : Granulométrie

#### 1. Comparaison des mesures de distributions granulométriques

La distribution en taille des AOS formés lors de la réaction d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène a été investiguée au moyen de deux techniques complémentaires donnant accès à leur diamètre de mobilité électrique,  $D_m$ , pour le SMPS, et à leur diamètre aérodynamique sous pression réduite,  $D_{va}$ , pour l'AMS. Les particules sont prélevées en conditions iso-cinétiques via le tube de prélèvement central.

On a pu comparer les mesures effectuées par les deux instruments (Figure V. 2) en reportant pour les différents temps de réaction le diamètre aérodynamique ( $D_{va}$ ) en fonction du diamètre de mobilité électrique ( $D_{m}$ ) au maximum du mode (les expériences n'ont toujours fait apparaître qu'un seul mode dans la gamme 100-350 nm). Les mesures considérées parmi l'ensemble des données expérimentales devaient appartenir à la gamme granulométrique permettant à la fois de s'affranchir des effets d'efficacité de collecte des lentilles aérodynamique de l'AMS ( $D_{va} > 100$  nm) et du diamètre de coupure du SMPS ( $D_{m} < 350$  nm). On rappelle que les deux grandeurs mesurées sont liées via l'équation II.11.

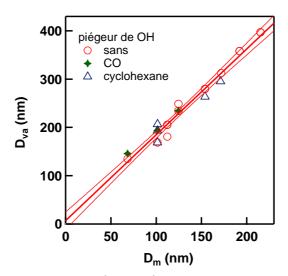


Figure V. 2 Comparaison des diamètres aérodynamique dans le vide ( $D_{va}$ , AMS) et de mobilité électrique ( $D_m$ , SMPS) correspondant aux concentrations maximales de particules générées par l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en l'absence de piégeur pour l'ensemble des données aux différents temps de réaction. Les données avec piégeur ont été ajoutées pour comparaison. Les incertitudes correspondent à l'intervalle de confiance à 95%.

On a pu observer que ce soit sans piégeur de OH ou en présence de CO, une excellente corrélation linéaire ( $r^2 = 0.98$ ) entre ces deux valeurs, pour l'ensemble des données, indiquant de faibles variations de la forme et de la masse volumique des particules dans l'intervalle de temps de réaction courts (75-283 s) spécifiques à cette étude. La pente obtenue ( $1.78 \pm 0.07$ ) est égale au produit de la masse volumique de la particule ( $\rho$ ) et du facteur de forme ( $\chi_v$ ).

Considérant les masses volumiques proposées par la revue la plus récente regroupant la plupart des données disponibles dans la littérature pour les particules formées dans les processus d'ozonolyse de l'a-pinène (Malloy, 2009), on peut estimer un facteur de forme variant entre 1,36 et 1,50 pour les particules produites. Un tableau comparatif des données issues de ces études sera présenté dans la partie D.4 concernant l'analyse élémentaire, qui donne également accès à la masse volumique moyenne des particules de ce travail.

Si on prend en considération les preuves expérimentales rapportées dans la littérature indiquant que les particules d'AOS formées de façon homogène sont sphériques (Zelenyuk, 2008; Hallquist, 2009; Vaden, 2010), la valeur bien supérieure du facteur de forme obtenue dans le cadre de nos travaux pourrait indiquer la présence en quantité plus importante de composés de condensation plus lourds par rapport aux études réalisées en chambres de simulation. La formation des particules mises en évidence dans les mesures AMS est probablement dominée par des processus de coagulation (les mesures SMPS observent des modes plus fins); leur forme s'éloigne de la sphéricité des AOS étudiées par ailleurs.

Les distributions en masse du SMPS (Figure V. 3a) sont calculées par le logiciel en faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques et de masse volumique égale à 1. On peut donc recalculer ces valeurs à l'aide de la pente de 1,78 déterminée précédemment. Ceci conduit à un bon accord (Figure V. 3b) non seulement en termes de granulométrie mais également en termes de concentrations en particules mesurées entre les deux instruments.

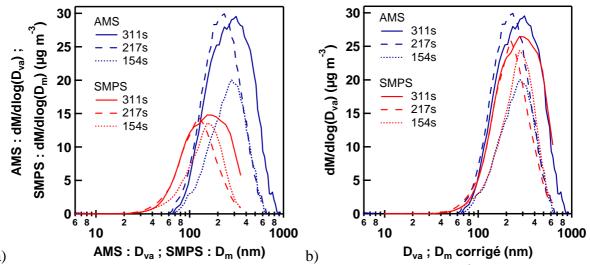


Figure V. 3 Exemple de distributions granulométriques en masse ( $\mu g m^{-3}$ ), obtenues par le SMPS ( $D_m$ ) et l'AMS ( $D_{va}$ ) dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène sans piégeur pour différents temps de réaction avant (a) et après (b) l'application du facteur correctif pour les données SMPS

Les mesures SMPS de distribution granulométrique présentent toutefois une variabilité assez importante selon leur taille et leur teneur, qui est confirmée par les mesures AMS. La Figure V. 4 représente en parallèle pour deux temps de réaction différents la variation temporelle (sur 45 minutes) du diamètre modal des particules mesurées, de la concentration des particules pour ce diamètre ( $h_{max}$ ) ainsi que de la teneur totale en particules mesurées (aire) en conditions stationnaires. Les deux temps de réaction choisis représentent les hauteurs de réacteur minimale (20 cm ; 38 s) et maximale (90 cm ; 170 s) pour un débit total d'écoulement de 2500 mL min<sup>-1</sup>. Le diamètre modal représente le diamètre de mobilité ( $D_m^*$ ) pour lequel on atteint la hauteur maximale du mode ( $h_{max}$ ).

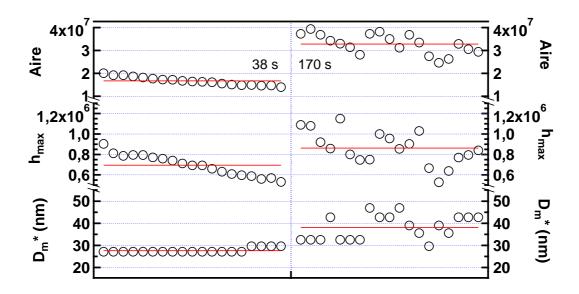


Figure V. 4 Mesures par SMPS du diamètre modal des particules échantillonnées  $(D_m^*)$ , de la concentration des particules médianes  $(h_{max})$  et de leur teneur totale (Aire) pour deux temps de réaction différents

On note l'augmentation attendue avec le temps de réaction des moyennes des trois paramètres. Les écarts-types de la hauteur maximale du mode et de la teneur totale en particules mesurés en conditions stationnaires subissent des variations significatives (14 et 19%, et 11 et 13%, respectivement pour les deux temps de réaction). Si la tendance semble à la diminution pour les paramètres Aire et  $h_{max}$  à 38 s, une variation plus aléatoire est observée pour le temps plus long (170 s). Le diamètre modal semble plus stable pour les temps de réactions courts (3%) tandis qu'aux temps plus élevés, l'écart-type des mesures augmente à ~15%. Il a été montré en conditions de laboratoire que la distribution en nombre de particules, mesurées dans l'intervalle 20–200 nm au moyen de spectromètres de mobilité électrique, présentait des écart-types de  $\pm 10\%$  après correction des pertes en particules, et des valeurs pouvant être largement supérieures au-delà de cet intervalle de tailles (Wiedensohler, 2010).

## 2. Evolution de la distribution granulométrique des particules avec l'état d'oxydation du système

#### a) Mise en évidence de la nucléation

Compte tenu de l'absence de particules pré-existantes dans le réacteur, la formation de nouvelles particules passe forcément par une étape de nucléation que l'on peut étudier. La nucléation homogène est initiée quand une quantité suffisante de composés de faible volatilité est produite et que leur pression de vapeur saturante est dépassée de quelques ordres de grandeurs (effet Kelvin) (Bonn, 2002b). Suite à ce phénomène, dans des conditions d'atmosphère sèche, le nombre de particules décroit et leur taille augmente du fait de la mise en place des processus de coagulation et probablement de pertes à la paroi.

Pour mieux mettre en évidence ces phénomènes de nucléation, les données SMPS sont utilisées car elles donnent accès aux particules de faibles diamètres (à partir de 5,5 nm). La représentation optimale prend en compte le nombre de particules car les particules fines n'ont pas un apport de masse important, comme présenté en exemple dans la Figure V. 5 qui compare plusieurs types de distributions granulométriques (en faisant l'hypothèse d'une masse volumique unitaire, et d'une forme sphérique) pour la même mesure SMPS dans le système d'ozonolyse de l'α-pinène. Même si toutes les distributions présentées dans la Figure V. 5 caractérisent la même population de particules, elles se distinguent les unes des autres car elles décrivent différentes variables. Toutefois, le nombre de particules dans chaque intervalle de taille n'est pas le seul à présenter de l'intérêt, mais la façon dont d'autres propriétés telles que la masse, le volume et la surface sont réparties entre les différentes tailles a de l'importance. Lorsque les particules sont exprimées en fonction de leur masse, surface ou volume, des distributions, on peut estimer des caractéristiques importantes de l'aérosol étudié.

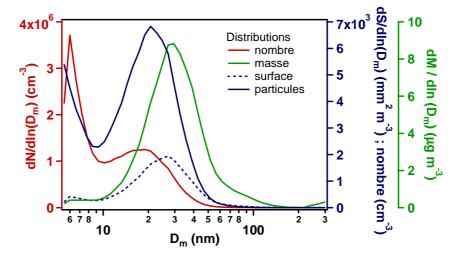


Figure V. 5 Distributions granulométriques en nombre (N) (échelle linéaire ou logarithmique), masse (M) et surface (S) des particules, en absence d'un piégeur de OH et pour 212 s

L'épaulement observé dans la distribution en nombre suggère que la courbe observée peut être une combinaison de deux distributions distinctes, caractéristiques des systèmes multimodaux des aérosols. Une telle distribution bimodale doit être justifiée en termes d'origines et de caractéristiques chimiques pour les deux groupes de particules de tailles différentes, correspondant respectivement à une étape de nucléation et de condensation des aérosols organiques secondaires. Par ailleurs, on peut remarquer que malgré le nombre élevé de particules de taille fine, leur contribution dans la distribution de masse est presque insignifiante. La distribution en surface fait apparaître un mode principal centré sur 30 nm, légèrement décalé vers les plus faibles diamètres que la distribution en masse. On peut s'intéresser à ce type de distribution pour comprendre l'impact des processus d'adsorption.

La Figure V. 6 présente d'une part l'évolution temporelle de la distribution granulométrique en nombre des particules formées dans les premières étapes de la réaction d'ozonolyse de l'α-pinène (à une concentration initiale de 5,9 × 10<sup>12</sup> molécules cm<sup>-3</sup>) pour différents temps d'avancement de la réaction ; et d'autre part la variation de cette distribution pour différentes concentrations initiales d'ozone et un temps de réaction fixé à 141 s. L'ensemble de ces données est obtenu en l'absence d'un piégeur de radicaux OH, impliquant leur contribution à l'oxydation du système. Une distribution similaire à la Figure V. 6a est obtenue en présence de cyclohexane. Le cas du CO est traité dans le paragraphe c) ci-après.

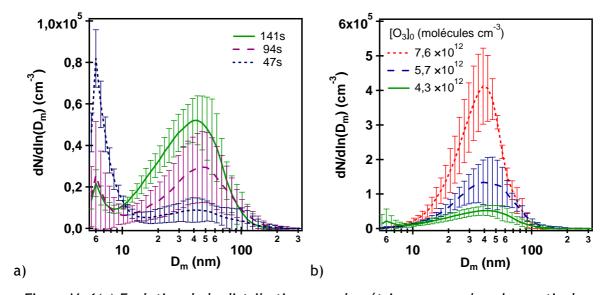


Figure V. 6(a) Evolution de la distribution granulométrique en nombre des particules formées (b) Variation en fonction de la concentration initiale d'ozone pour un temps de réaction fixe à 141 s. Les incertitudes affichées correspondent à l'écart-type de l'ensemble des mesures effectuées pour les conditions données.

On peut remarquer, pour les temps de réaction les plus courts, la formation d'une distribution dominée en termes de nombre de particules par un mode très fin (< 10 nm), qui tend à diminuer avec l'avancement de l'oxydation en faveur d'un second mode centré autour de 40 nm. Pendant cette expérience, la teneur initiale en ozone est gardée stable à  $4.3 \times 10^{12}$  molécules cm<sup>-3</sup>.

Une oxydation supplémentaire peut être obtenue en augmentant la teneur initiale en O<sub>3</sub>, pour le même temps de réaction (141 s), comme présenté en Figure V. 6b. On observe

alors une augmentation du nombre de particules (significatif malgré la forte variabilité des mesures), le mode restant bien centré sur 40 nm. A priori, dans notre cas, le mode principal de la distribution granulométrique dépend seulement du nombre de particules formées initialement dans l'étape de nucléation. On peut penser que les processus de condensation faisant suite à l'oxydation sont indépendants de la teneur en oxydant du système. L'évolution en taille des particules semble être dépendante du temps de réaction et non des teneurs en espèces oxydées dans le système.

## b) Influence de la présence d'un piégeur de OH sur la distribution granulométrique

L'influence de la présence d'un piégeur (CO, cyclohexane) sur la distribution granulométrique a aussi été étudiée dans ce travail. Les concentrations utilisées ont été présentées dans le Tableau V. 1. La Figure V. 7 présente les données fournies par l'AMS concernant la distribution granulométrique en masse des particules pour deux types de conditions expérimentales : en présence de radicaux OH (absence de piégeur : rouge) et en absence de radicaux OH (piégés par CO — teneurs massiques multipliées par deux — : vert ; et cyclohexane : bleu).

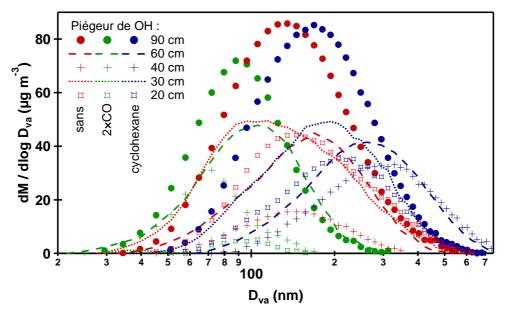


Figure V. 7 Evolution de la distribution granulométrique en masse des particules avec l'état d'oxydation du système en présence et en absence de radicaux OH

La présence de radicaux OH augmente l'état d'oxydation du système pour des temps réactionnels équivalents, et a pour conséquence l'accroissement de la masse organique particulaire. Les modes de la distribution granulométrique décalés vers les tailles supérieures en présence de cyclohexane comme piégeur des radicaux OH peuvent être expliqués par la possible condensation de ce piégeur sur des particules déjà formées.

On constate que, pour des temps de réaction variant de 1 à 5 min environ (20 à 90 cm), la taille moyenne des particules évolue peu, indiquant que le processus de nucléation a lieu en un temps plus court. On observe par contre une augmentation du nombre de particules formées au cours du temps de réaction et un léger décalage, pour des temps plus longs,

vers un diamètre moyen plus faible. Ce comportement peut sembler surprenant, mais est toutefois confirmé dans l'ensemble des essais. Par ailleurs, cette distribution est caractéristique d'un mode de coagulation plutôt que d'un mode de nucléation (observé par les mesures SMPS mais invisible avec l'AMS du fait de sa faible efficacité de collecte pour les petits diamètres). Ce décalage peut donc être le résultat du passage massif des particules fines caractérisant le mode de nucléation dans le mode de coagulation. Il est important de préciser que les distributions en taille indiquées ne sont pas corrigées de l'efficacité de transmission des lentilles aérodynamiques de l'AMS (comme mentionné au chapitre 2), et peuvent être affectées pour les diamètres inférieurs à D<sub>va</sub> < 70nm.

### c) Artéfacts de formation de particules en présence de CO

La Figure V. 8a montre un évènement de nucléation dans le réacteur avant introduction de l'α-pinène (ce que l'on appelle « blanc réacteur ») avec un mode très intense pour des diamètres très faibles de particules (< 20 nm) en présence de CO et d'ozone. Cet évènement évolue avec le temps de réaction : on note alors l'augmentation du nombre de particules et un léger décalage du maximum du mode de 5 vers 10 nm dans un créneau de temps de 38 s à 170 s. Rappelons toutefois que le maximum du pic observé pour les faibles temps de réaction est probablement décalé vers de plus faibles diamètres (< 5 nm), qui ne sont pas visibles par le SPMS. La Figure V. 8b nous indique pour un temps de réaction de 75 s que la formation d'aérosol n'a lieu qu'en présence simultanée de CO et ozone. L'hypothèse d'impuretés dans la bouteille de CO a été rejetée suite à l'analyse TD/GC/MS-FID répétée du gaz échantillonné en grande quantité sur une cartouche d'adsorbant. Soupçonnant des réactions avec l'α-pinène déposé sur les parois du réacteur, celui-ci a subi un nettoyage soigné. Après ce nettoyage, les résultats sont restés similaires, infirmant cette hypothèse et indiquant que la formation de ces très fines particules est bien indépendante de la présence de COV.

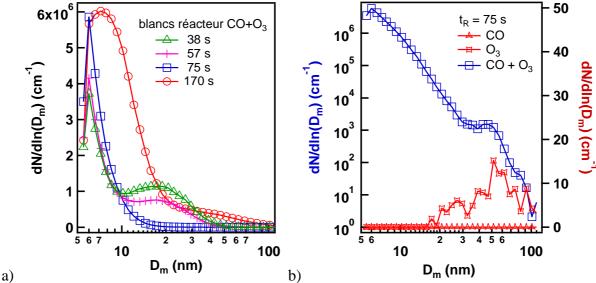


Figure V. 8 Artéfacts de formation de particules en présence de CO et d'O<sub>3</sub>. NB : sur la figure (b), les échelles sont différentes pour les points rouges et bleus

Le phénomène de nucléation qui a lieu suite à l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène est illustré par la Figure V. 9 qui représente la distribution granulométrique en nombre dN/dln(D<sub>m</sub>) en fonction du diamètre de mobilité électrique pour quatre temps de réaction après la correction du blanc de réacteur (Figure V. 8). Les concentrations initiales en réactif pour l'ozonolyse illustrée en Figure V. 9 sont pour l' $\alpha$ -pinène de 1,0 × 10<sup>13</sup> molécules cm<sup>-3</sup> et pour l'ozone de 8,1 × 10<sup>12</sup> molécules cm<sup>-3</sup>, en présence de CO. Le diamètre de mobilité électrique modal pour chaque temps de réaction varie de 6 à 14,5 nm, la distribution granulométrique en nombre correspondante est présentée dans le Tableau V. 2. Toutefois, il existe une large incertitude sur l'intensité de chacun des modes, car l'intensité du blanc est du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées en conditions d'ozonolyse. De plus, l'existence de particules fines provenant du blanc peut favoriser la mise en place de phénomènes de coagulation des produits de l'ozonolyse en concurrence avec les phénomènes de nucléation.

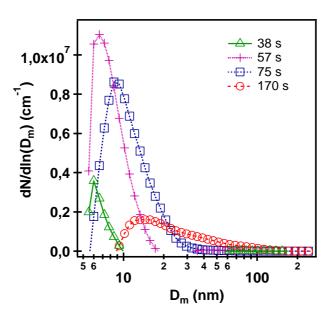


Figure V. 9 Distribution granulométrique en nombre des produits d'ozonolyse de l'a-pinène en présence de CO, après soustraction du blanc

### d) Comparaison avec la littérature

Une étude similaire (Bonn, 2002a) effectuée en chambre de simulation rapporte des valeurs de diamètre modal  $D_m^*$  de 20 nm environ après 2 min de réaction pour  $dN/dln(D_m)$  égal à  $1 \times 10^6$  cm<sup>-1</sup> et de 55 nm après 50 min pour  $dN/dln(D_m)$  égal à  $0.6 \times 10^6$  cm<sup>-1</sup>. Notre étude a déterminé l'existence de particules plus fines à des teneurs plus importantes en présence d'un piégeur de OH, et en nombre plus important que dans les études utilisant les chambres de simulation. Des particules dans la gamme de 9 à 50 nm produites par le même système réactionnel en réacteur à écoulement ont été observées dans les premières secondes de la réaction (3–22 s) (Tolocka, 2006).

1,6

170

Temps de réaction (s)	D <sub>m</sub> * (nm)	$dN/dln(D_m) à D_m^* (10^6 cm^{-1})$
38	6,0	3,6
57	6,6	11,0
75	7,5	6,1

14,5

Tableau V. 2 Diamètres de mobilité électrique modaux pour chaque temps de réaction considéré et nombre maximal de particules atteint (en présence de CO)

Le nombre de particules formées par rapport à la consommation d'α-pinène par réaction avec l'ozone a également été comparé (Figure V. 10). On peut remarquer le bon accord en termes de nombre maximal de particules formées pour des conditions expérimentales similaires (réacteur à écoulement : Berndt, 2003; Lee, 2005; Bernard, 2012 ; ou chambre de simulation atmosphérique : Koch, 2000).

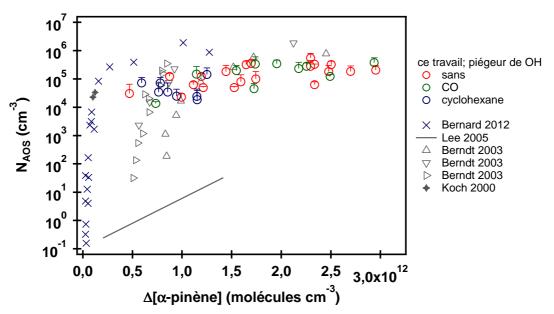


Figure V. 10 Nombre de particules formées en fonction de la consommation d'a-pinène dans la réaction d'ozonolyse pour l'ensemble des données SMPS : comparaison avec la littérature

Les résultats de Berndt et al. (Berndt, 2003) montrent l'augmentation du seuil de nucléation avec la concentration initiale en  $\alpha$ -pinène (17,5 ; 4,4 et 1,2 × 10<sup>12</sup> molécules cm<sup>-3</sup> pour les triangles, triangles tournés vers la droite et triangles renversés, respectivement). Notre étude présente un seuil de nucléation visiblement inférieur aux études de Berndt et al. mais sans être en mesure de confirmer les valeurs faibles de conversion en  $\alpha$ -pinène présentées par Bernard et al. (Bernard, 2012).

## 3. Corrélation entre mesures de granulométrie et teneurs de la phase particulaire organique

Les expériences menées au moyen de l'AMS permettent accéder à la fois à la mesure de la granulométrie et de la teneur en particules organiques. Celles-ci ont été conduites dans des conditions de concentrations initiales en ozone élevées, afin d'augmenter l'état d'oxydation du système et de générer des teneurs supérieures en AOS assurant une meilleure stabilité des mesures. Les teneurs initiales sont ici : pour l' $\alpha$ -pinène de  $8,1 \times 10^{12}$  molécules cm $^{-3}$  et pour l'ozone de  $5,3 \times 10^{12}$  molécules cm $^{-3}$  à un débit total de 2500 mL min $^{-1}$ .

La Figure V. 11 illustre d'une part (haut), l'évolution temporelle en teneur en matière organique totale (µg m<sup>-3</sup>); d'autre part elle représente (bas) la même évolution temporelle de la distribution en taille des particules et de leur abondance (échelle colorimétrique) pour quatre avancements de la réaction à l'équilibre en fonction de la variation de la hauteur de la tête d'injection (38, 57, 113 et 170 s).

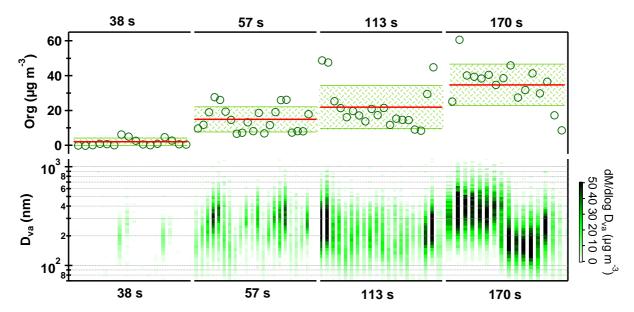


Figure V. 11 (haut) Evolution de la concentration en particules organiques (Org) dans l'ozonolyse de l'a-pinène pour différents temps de réaction; (bas) distribution granulométrique en masse des aérosols générés. Les traits rouges épais représentent les valeurs moyennes des teneurs organiques et les zones hachurées correspondent aux écarts-types des mêmes données.

On note la bonne corrélation des données de granulométrie et des teneurs en matière organique dans le cadre de l'utilisation de l'AMS et cela pour les quatre états d'avancements de la réaction. Les variations des teneurs en matière organique (haut) sont concomitantes aux mesures d'abondances des particules AOS formées (bas).

### D. Caractérisation de la phase particulaire : Composition chimique des AOS formés

Après avoir caractérisé les produits d'ozonolyse en phase particulaire du point de vue de leur granulométrie, des informations supplémentaires concernant la nature chimique des espèces ont pu être extraites du couplage de l'AMS au réacteur à écoulement.

L'instrument a été paramétré pour obtenir des spectres de masse moyens en mode V (basse résolution) et W (haute résolution) en alternant toutes les 2 minutes. Un total de 2 579 enregistrements (runs) a été acquis ; parmi ceux-ci, 388 (soit 15% dont 2% du mode V et 13% du mode W) ont été exclus du jeu de données après pré-traitement des données, en raison de l'instabilité d'émission du filament (due à de trop fortes concentrations) ou d'un problème de calibration des m/z.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de certains facteurs sur les mesures : la teneur en  $CO_2$  dans l'air zéro, le paramétrage du tableau de fragmentation, et la température de vaporisation. Puis l'évolution de l'aérosol organique dans sa globalité (OM, organic matter) a été suivie grâce aux données du mode basse résolution. Enfin, les données haute résolution ont permis d'identifier plus précisément les fragments contribuant à l'aérosol organique et de calculer les ratios O/C, H/C et OM/OC, indicateurs de l'état d'oxydation du système.

#### 1. Paramètres d'influence

a) Interférences dans l'analyse AMS de la variation des teneurs en  $CO_2$  de l'air

La superposition des signaux représentant la teneur totale en composés organiques obtenus par ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans le réacteur à écoulement (par AMS) d'une part, et la teneur en  $CO_2$  présente dans l'air zéro du laboratoire (obtenu par IRTF) d'autre part, montre l'influence importante de la variabilité de la teneur en  $CO_2$  gazeux dans celle de la fraction organique totale des aérosols (Figure V. 12). Le taux de  $CO_2$  dans l'air zéro du laboratoire est de (75  $\pm$  30) ppm ; il varie en sortie du générateur à la même fréquence que les variations de température du catalyseur qui y est intégré, et cette fréquence semble également se retrouver dans les variations du signal lié aux fragments organiques mesurés par l'AMS.

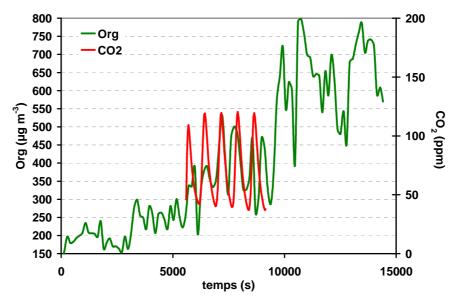


Figure V. 12 Superposition de la teneur totale en composés organiques (AMS) et de la teneur en CO<sub>2</sub> dans l'air zéro du laboratoire (IRTF)

Nous avons donc cherché à stabiliser la teneur en  $CO_2$  tout au long des expériences. En utilisant un purificateur d'air additionnel (initialement prévu pour le fonctionnement d'une cellule IRTF), et en mettant en place entre le générateur et le réacteur un volume de détente (50 L), une teneur faible et stable de (1  $\pm$  1) ppm est obtenue en entrée de réacteur.

### b) Tableau de fragmentation

Le tableau de fragmentation utilisé par défaut dans le logiciel d'analyse des données AMS est adapté pour l'utilisation de l'instrument en conditions environnementales pour des campagnes de terrain ; il doit donc être modifié pour tenir compte des conditions particulières des expériences menées en laboratoire.

Dans les conditions troposphériques, la teneur en  $CO_2$  est en moyenne de 370 ppm, valeur par défaut dans le tableau de fragmentation présenté au chapitre 2. La valeur de  $(1 \pm 1)$  ppm mesurée par IRTF a été utilisée dans le tableau de fragmentation en remplacement de la valeur de 370 ppm, comme déjà expliqué au chapitre 2.

De la même manière, une correction sur les fragments m/z 15 et 29 correspondant aux isotopes de l'azote (15N+) et du diazote (15N+) de l'air, respectivement, a été apportée en utilisant l'outil de diagnostic du module SQ. Ainsi, l'estimation de la part apportée par la phase gazeuse sur ces fragments permet de prendre en compte seulement le signal complémentaire correspondant à la phase particulaire organique de m/z 15 et 29. En effet, en fonction de la calibration et de la saturation du signal à m/z 28, la contribution de la phase gazeuse aux signaux m/z 15 et 29 peut varier, indépendamment de l'abondance naturelle de l'isotope. En représentant les fragments m/z 29 et 15, en fonction des fragments m/z 43, exclusivement organiques, on vérifie leur proportionnalité (droite passant par l'origine), et donc l'absence de contribution de la phase gazeuse aux fragments 15 et 29 d'origine particulaire. Un facteur de correction de 0,8 a été utilisé pour

le fragment 29, alors qu'aucune modification n'a été apportée au fragment 15 (Figure V. 13).

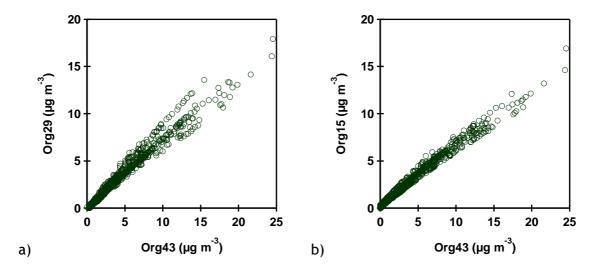


Figure V. 13 Dépendance (a) entre les fragments organiques m/z 43 et 29 après correction et (b) entre les fragments organiques m/z 43 et 15 pour l'ensemble des données

La teneur de la phase particulaire organique (Org) par rapport à celle de la phase particulaire totale sont corrélées linéairement ( $r^2 = 0,999$ ) avec une pente de 0,997, indiquant que la phase organique représente quasiment la totalité de la phase particulaire (Figure V. 14a).

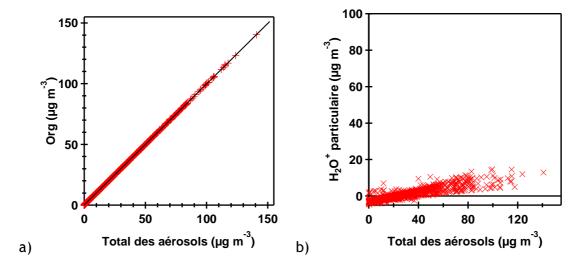


Figure V. 14 Représentation en fonction de la teneur totale en particules (a) de la teneur en particules organiques et (b) de la teneur en eau particulaire (somme des signaux dus à l'eau)

Cette information nous permet de ne pas apporter de corrections pour les masses liées à la présence d'ammonium, de sulfates ou de nitrates, qui semblent être correctement estimées (contributions quasi-nulles) dans le traitement de données. Une teneur en eau de l'air zéro de  $(50 \pm 10)$  ppm a également été mesurée par IRTF; elle contribue à la masse m/z 18, mais également aux masses plus faibles 16  $(0^+)$  et 17  $(OH^+)$ . De faibles teneurs d'eau sont calculées par l'AMS pour l'ensemble des données expérimentales (Figure V.

14b). En conformité avec les dernières recommandations pour le traitement des données (Jimenez 2011), aucune des valeurs par défaut affectées aux m/z 16, 17 et 18 n'a été modifiée.

La présence d'atomes de potassium doit également être vérifiée pour l'attribution du signal à m/z 39. Les données haute résolution ont permis de conclure que le signal était bien dû aux fragments organiques uniquement.

#### c) Influence de la température de vaporisation de l'aérosol

Nous avons vu précédemment que l'efficacité de collecte dépendait de nombreux paramètres, et parmi eux, que la température influait fortement sur l'efficacité d'ionisation (incluant désorption thermique, ionisation et détection) selon la nature des espèces chimiques. Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la température de vaporisation des particules issues de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène sur les signaux en fragments organiques particulaires.

La Figure V. 15 montre les teneurs totales en particules organiques de m/z 43 et 44 (Org 43 et Org 44, respectivement, exprimées en intensités de signal car l'efficacité d'ionisation d'un composé donné varie avec la température) observées dans des conditions d'ozonolyse similaires ( $[\alpha$ -pinène]<sub>0</sub> = 8,0 × 10<sup>12</sup> molécules cm<sup>-3</sup>,  $[O_3]_0$  = 5,3 × 10<sup>12</sup> molécules cm<sup>-3</sup>, absence de piégeur de OH, temps de réaction fixe de 57 s (30 cm), débit total : 2500 mL min<sup>-1</sup>), et collectées pendant 1h pour chaque température de vaporisation variant entre 330 et 730°C.

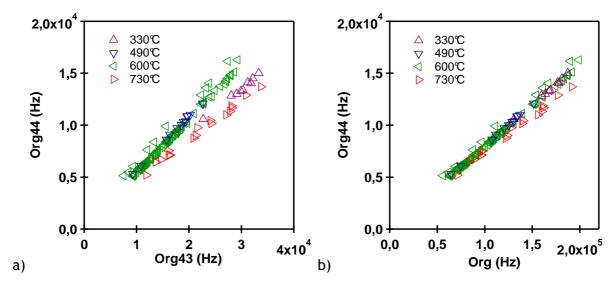


Figure V. 15 Influence de la température de vaporisation de l'aérosol généré dans l'ozonolyse de l'α-pinène sur les concentrations observées pour les fragments organiques m/z 43 et 44, et la teneur totale en particules organiques (Org)

Les données présentées ont été enregistrées à partir du moment où l'instrument avait atteint sa température de consigne, mais il est probable que l'équilibre thermique dans la zone de désorption/ionisation n'était pas tout à fait établi, ce qui expliquerait une partie de la forte variabilité des mesures. On peut cependant remarquer que les points de chaque série s'alignent bien linéairement, et que si la température de vaporisation semble

affecter fortement la sensibilité (Figure V. 15a), elle a un effet moins marqué sur la répartition entre les principaux fragments organiques (Figure V. 15b). C'est également ce que traduit la Figure V. 16 avec une efficacité d'ionisation plus importante pour les températures de vaporisation les plus basses.

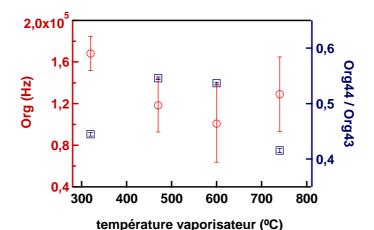


Figure V. 16 Influence de la température de vaporisation de l'aérosol généré dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène sur les concentrations observées ; les incertitudes correspondent à l'écart-type des mesures sur 1h

La littérature note d'ailleurs des pertes importantes de signal de masse en fragment  ${\rm CO_2}^+$  aux températures élevées lors de l'analyse des acides humique et fulvique, avec une diminution du signal à m/z 44 plus importante pour l'acide humique, et une perte plus homogène sur l'ensemble des masses pour l'acide fulvique (Wu, 2009). Comme, dans notre cas, le signal m/z 44 est un des principaux fragments visualisé dans le spectre de masse moyen (qui sera détaillé dans la section suivante), la variation de la température de vaporisation implique de larges variations de l'efficacité d'ionisation et donc des signaux observés.

Alors que pour les campagnes de terrain, une efficacité de collecte de ~0,5 est habituellement rapportée pour tous les analytes (Middlebrook, 2011), elle s'avère beaucoup plus variable et fonction de la nature et la volatilité de la phase particulaire pour les études en laboratoire. Une meilleure efficacité est par exemple rapportée dans le cas de particules organiques liquides ou à fort taux d'humidité (Allan, 2004), tandis qu'il est généralement admis que les aérosols organiques oxygénés et les particules organiques solides rebondissent dans la zone de vaporisation (Bahreini, 2005). On peut donc supposer que ces phénomènes peuvent également expliquer une partie des différences observées pour les différentes températures de vaporisation.

Les essais concernant l'influence des différentes températures de vaporisation montrent une forte variabilité des résultats mais on peut penser qu'il serait judicieux de répéter les expériences à température de vaporisation plus basse. De plus, des profils « en cloche » de la variation de l'efficacité de vaporisation des aérosols en fonction de la température du vaporisateur sont présentés dans la littérature pour cette même gamme de températures (Alfarra 2004). En cas de choix d'une température de vaporisation différente, il faudra nécessairement recalibrer l'efficacité d'ionisation à la nouvelle température fixée.

### 2. Analyse basse résolution (mode V)

Nous avons dans un premier temps cherché à déterminer les limites de détection et de quantification dans les spectres de masse moyens obtenus par l'AMS, puis nous avons vérifié la stabilité de la mesure afin d'estimer le temps maximal d'une expérience, et nous avons comparé les concentrations massiques en espèces organiques particulaires obtenues par AMS et par SMPS. Les spectres de masse moyens ont ensuite été analysés pour différents avancements de la réaction afin d'essayer de comprendre par quels processus se faisait l'oxydation des particules et quelle était l'influence des conditions expérimentales (absence de piégeur ou présence de CO ou de cyclohexane). Certains fragments caractéristiques d'une oxydation plus ou moins importante du système réactionnel ont également fait l'objet d'une analyse plus fine.

#### a) Limites de détection des spectres de masse basse résolution

La littérature (DeCarlo, 2006) cite des limites de détection inférieures à 0,04 μg m<sup>-3</sup> en mode V et à 0,4 μg m<sup>-3</sup> en mode W pour des spectres moyennés sur une minute. Les limites de détection ont été aussi évaluées dans le cadre de cette étude en intercalant, entre l'AMS et le réacteur, un filtre à particules (Balston, modèle BQ) et en enregistrant les spectres de masse moyennés sur deux minutes (Figure V. 17). On note que, pour la plupart des m/z, un signal égal à trois fois la hauteur du bruit de fond représente une concentration inférieure à 0,04 μg m<sup>-3</sup>. Certains signaux font exception, amenant cette limite jusqu'à parfois 0,4 μg m<sup>-3</sup>. Ces signaux correspondent à des m/z majeurs des spectres de masse, à savoir m/z 12, 15, 21, 28, 31, 42, 43, 44 et 56.

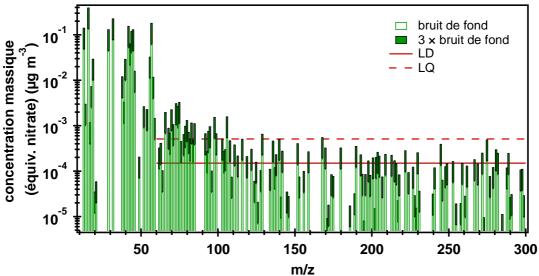


Figure V. 17 Limites de détection sur l'ensemble de la gamme de masses (considérées comme égales à trois fois la hauteur du bruit de fond), obtenues avec un filtre à particules en amont du réacteur (n = 14 spectres de masses moyennés sur 2 min)

On a donc considéré pour des signaux m/z > 60 une limite de détection égale à 0,15 ng  $m^{-3}$  (3 fois la hauteur du bruit de fond) et une limite de quantification égale à 0,5 ng  $m^{-3}$  (10 fois la hauteur du bruit de fond).

## b) Stabilité de formation des AOS pour un temps de réaction considéré

L'observation des teneurs en AOS formés dans le réacteur (Figure V. 18) en conditions d'ozonolyse stabilisées (temps de réaction de 170 s correspondant à une hauteur de 90 cm ; débit total de 2500 mL min<sup>-1</sup> ;  $[\alpha$ -pinène]<sub>0</sub> = 8,0 × 10<sup>12</sup> molécules cm<sup>-3</sup> ;  $[O_3]_0$  = 5,3 × 10<sup>12</sup> molécules cm<sup>-3</sup>) montre une variabilité assez importante tant dans la distribution granulométrique ( $D_{va}$ ) que dans l'estimation de la teneur totale en aérosols (Org) sur une période de temps supérieure à 12 h. Il convient de rappeler que les particules de diamètre < 40 nm ne sont pas détectées par l'AMS : un signal AMS nul ne signifie donc pas absence d'AOS, même si cela n'explique pas la variabilité aussi importante du signal pour des conditions expérimentales invariantes avec un mode centré sur 250 nm.

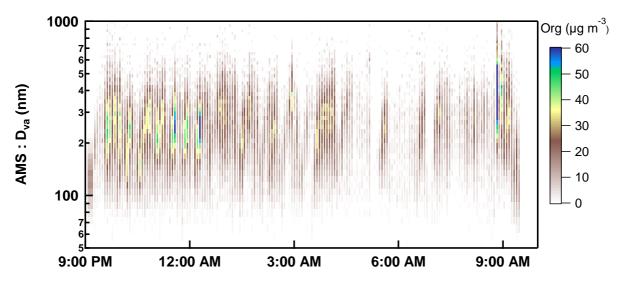


Figure V. 18 Distribution granulométrique ( $D_{va}$ ) et teneur totale en aérosols (Org) générés dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en conditions stationnaires sur une période de temps de plus de 12h

On a soupçonné que cette variabilité était due soit à une instabilité dans la génération des réactifs, soit à un paramètre inconnu modifiant la capacité de nucléation du système. La stabilité des débits d'introduction d'ozone et d'a-pinène dans le réacteur (contrôlés par des RDM calibrés) ayant été vérifiée, plusieurs autres hypothèses sont envisagées comme une modification inattendue du taux d'humidité dans le réacteur, ou encore l'apparition de charges sur les parois, générant des pertes électrostatiques d'AOS. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de tester ces hypothèses. Néanmoins, on peut voir que sur les deux premières heures, la distribution et les teneurs semblent relativement plus stables.

## c) Intercomparaison des mesures AMS et SMPS concernant l'estimation des concentrations massiques en AOS

La Figure V. 19 présente la corrélation entre les concentrations massiques déterminées à partir des données AMS et SMPS dans les trois conditions expérimentales : elle témoigne d'un bon accord dans le cas d'absence de piégeur ou en présence de

cyclohexane, alors que des artéfacts sont à constater en présence de CO. Cette différence est facilement explicable par le fait que dans ce cas, on a pour certaines expériences formation de particules fines dues aux radicaux peroxyles, visibles uniquement par SMPS, et qu'en l'absence d'autres modes de taille plus importante, elles seront les seules à contribuer à la masse de particules formées.

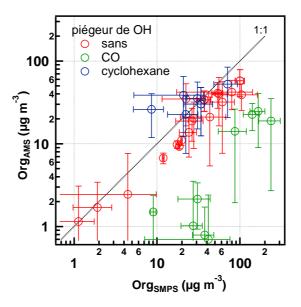


Figure V. 19 Intercomparaison des concentrations massiques en AOS obtenues par mesures AMS et SMPS

## d) Spectre de masse moyen pour différents avancements de la réaction

Un spectre de masse moyen peut néanmoins être obtenu pour caractériser le processus d'oxydation de l'α-pinène en présence de cyclohexane, dont on a vu qu'il devait permettre de piéger les radicaux OH sans générer d'artéfacts dans la distribution granulométrique, à plusieurs états d'avancement.

La Figure V. 20 présente le spectre moyen obtenu à un temps de réaction de 212 s pour un débit total de 2000 mL min<sup>-1</sup> et des concentrations initiales de 1,0 ×  $10^{13}$  molécules cm<sup>-3</sup> en  $\alpha$ -pinène et 8,1 ×  $10^{12}$  molécules cm<sup>-3</sup> en ozone, pour des m/z supérieurs à celui de l' $\alpha$ -pinène (m/z 136). Il met en évidence la présence d'ions formés de masses bien plus importantes. On peut remarquer alors la présence statistique plus abondante de signaux spectraux de ratios m/z coïncidant avec la série homologue de l' $\alpha$ -pinène pour des degrés d'oxydation ascendants : en d'autres termes on note la présence de nombreux ions de structure  $C_{10}H_{16}O_n$  avec des maximums correspondant aux ions  $C_{10}H_{16-x}O_n$  pour lesquels x-2n, ce qui implique une substitution des atomes d'hydrogène. Plus la valeur de n est importante, plus les x s'éloignent de 2n. De plus, l'intensité des modes spectraux décroit avec le degré d'oxydation. Pour ce degré d'avancement de la réaction, il semble que l'on mette en évidence un processus d'oxydation en cascade.

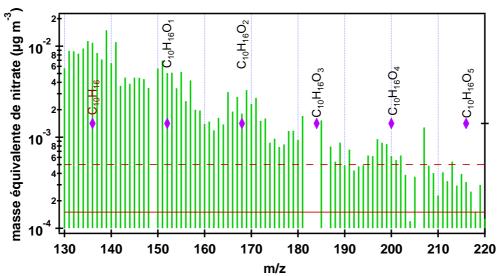


Figure V. 20 Spectre de masse moyen obtenu dans le processus d'oxydation de l'a-pinène pour un temps de réaction de 212 s en présence de cyclohexane ; LD (ligne rouge) et LQ (ligne rouge pointillée) ont été déterminées dans la partie a) de cette section

Une comparaison des spectres de masse moyens, pour le même temps de réaction et dans les trois conditions expérimentales, est illustrée en termes de ratios d'intensités pour chaque m/z (Figure V. 21). Les facteurs  $f_{cyclohexane/sans}$  et  $f_{cyclohexane/CO}$  représentent le rapport des concentrations massiques équivalentes au nitrate ( $\mu g m^{-3}$ ) en présence de cyclohexane comme piégeur des radicaux OH et en absence de piégeur, ou en présence de cyclohexane et CO comme piégeurs des radicaux OH, respectivement. Un ratio proche de 1 signifie qu'aucune différence n'est observée entre les conditions expérimentales, tandis qu'un ratio supérieur à 1 indique que les spectres de masse obtenus en présence de cyclohexane génèrent plus de signal à ce m/z que ceux obtenus dans l'une des deux autres conditions.

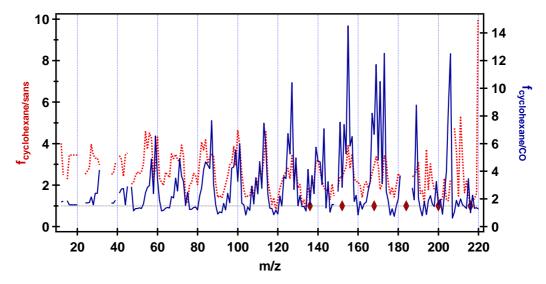


Figure V. 21 Ratios m/z des spectres de masse moyens obtenus dans le processus d'oxydation de l'a-pinène pour un temps de réaction de 212 s.

Les losanges marron représentent la série  $C_{10}H_{16}O_n$ .

On remarque pour la plupart des ratios des valeurs supérieures à l'unité montrant l'abondance plus importante des signaux en présence de cyclohexane et également

l'existence des mêmes groupes de fragments séparés par 16 unités de m/z avec un léger décalage vers les m/z plus importantes, apparemment favorisés en présence de cyclohexane. Ceci pourrait être expliqué par la chimie différente induite par la présence de radicaux OH ou peroxyles dans le système (en absence de piégeur ou en présence de CO, respectivement), dont la réactivité rentrerait en compétition avec les mécanismes d'ozonolyse, modifiant la composition chimique des aérosols formés.

Les spectres de masse de l'ensemble des essais de cette étude ne présentent pas de signaux significatifs au-delà de m/z > 300, tels que ceux attribués à la formation d'oligomères décrits par la littérature (Docherty, 2005; Tolocka, 2006; Gao, 2010). Deux hypothèses s'offrent alors : soit ces oligomères ne sont pas formés dans nos conditions, soit ils subissent une fragmentation au cours de leur mesure lors des étapes d'évaporation ou d'ionisation.

Si on considère les signaux m/z inférieurs à 136 (masse moléculaire de l' $\alpha$ -pinène), on observe cette fois la présence de nombreux ions fragments issus des fragments identifiés précédemment ( $C_{10}H_{16-x}O_n$ ). On peut également comparer les spectres de masse moyens obtenus aux différents temps de réaction (Figure V. 22).

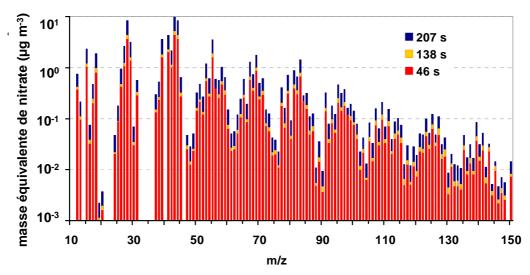


Figure V. 22 Spectres de masse moyens (superposés) des aérosols formés dans le processus d'oxydation de l'a-pinène en présence de cyclohexane pour différents temps de réaction

L'accroissement global de l'ensemble des fragments sur toute la gamme de masse avec l'augmentation du temps de réaction est confirmé sans exception. On visualise encore mieux la présence de modes de masses, dont les maximums sont séparés de 16 unités de m/z correspondant à l'addition d'un atome d'oxygène.

## e) Relation entre la production de fragments 43 et 44, état d'oxydation des aérosols

Les intensités des signaux particulaires à m/z 43 et 44 peuvent être corrélées pour caractériser l'état d'oxydation des aérosols. Le signal à m/z 43 correspond aux fragments de types  $C_2H_3O^+$  ou  $C_3H_7^+$  alors que le signal m/z 44 correspond aux fragments de types  $CO_2^+$  ou  $C_2H_4O^+$ . Le rapport entre les deux illustre la part plus ou moins abondante de composés

oxydés. Dans des conditions d'ozonolyse utilisant le cyclohexane (Figure V. 23a), on observe un comportement particulier : pour les faibles teneurs, une pente proche de 1 ( $r^2$  = 0,991) est observée puis à partir de 5  $\mu$ g m<sup>-3</sup> environ de fragments organiques 43 ou 44 formés, une rupture de pente (0,75 ;  $r^2$  = 0,991) mettant en évidence un phénomène secondaire. La littérature rapporte que pour des teneurs faibles en AOS, la contribution des signaux à m/z 44 est effectivement plus importante, et qu'elle diminue pour les teneurs plus élevées (Shilling, 2008). Une autre explication possible serait l'adsorption partielle de cyclohexane sur les particules obtenues par nucléation (mais cette hypothèse n'est pas confirmée par les analyses de spectres haute résolution, cf. §3). Dans des conditions d'ozonolyse n'utilisant pas de piégeur ou utilisant le CO, on observe des pentes égales à 0,54 ( $r^2$  = 0,993) et 1,40 ( $r^2$  = 0,991) en absence de piégeur et en présence de CO, respectivement (Figure V. 23b), impliquant la présence plus abondante d'espèces plus oxydées en présence de CO et à l'inverse la présence plus abondante d'espèces moins oxydées en absence de piégeur.

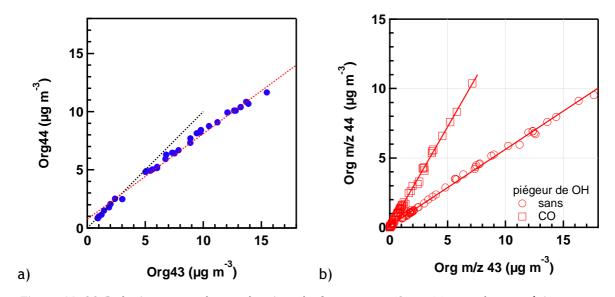


Figure V. 23 Relation entre la production de fragments 43 et 44 pour les expériences (a) en présence de cyclohexane ; (b) en absence de piégeur ou en présence de CO

La Figure V. 24 représente la corrélation entre la fraction en fragments 44 ( $f_{44}$ ) et la fraction en fragments 43 ( $f_{43}$ ) dans les trois conditions expérimentales investiguées, en comparaison avec les derniers travaux de Lambe et al. (Lambe, 2011) obtenus en conditions d'ozonolyse sans piégeur (et pour des concentrations en OH variables) pour différents précurseurs d'AOS (dont les ratios  $f_{44}/f_{43}$  sont contenus dans le triangle en traits pointillés). La surface en trait plein définissant le domaine de ratios  $f_{44}/f_{43}$  en conditions environnementales correspond aux produits faiblement volatils (LV-OOA) et semi-volatils (SV-OOA) obtenus par modélisation source-récepteur en utilisant le modèle PMF (*Positive Matrix Factorization*). On note que nos données se trouvent à la limite du triangle représentant les données précédentes de la littérature obtenues en conditions de laboratoire.

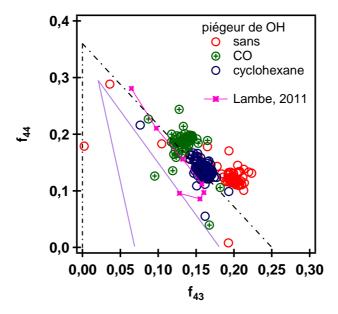


Figure V. 24 Relation entre les fractions de fragments 43 et 44 pour les expériences en absence ou en présence de piégeur de OH; le triangle en traits pointillés représente la surface dans laquelle se situent les données des précédentes études de laboratoire; le triangle en trait plein représente cette même surface en conditions environnementales.

L'étude de Lambe et al. montre également que l'exposition à des concentrations importantes de OH conduit à une augmentation de la fraction  $f_{44}$ , concomitante avec une diminution de la fraction  $f_{43}$ , mais un comportement particulier est observé pour des teneurs d'exposition plus faibles, lorsque  $f_{44}$  est stable et  $f_{43}$  augmente. Ce comportement est expliqué par l'augmentation puis la diminution de la contribution du fragment  $C_2H_3O^+$  à m/z 43, suggérant d'abord la formation de composés de types carbonylés puis celle de fonctions acides dans des étapes ultérieures d'oxydation. Dans notre cas, et même s'il est difficile de conclure compte tenu du faible intervalle de  $f_{43}$  et  $f_{44}$  dans lequel se situent nos données, on peut remarquer que les données obtenues en absence de piégeur (donc avec des expositions - faibles - aux radicaux OH) semblent légèrement décalées vers les  $f_{43}$  plus élevés. Les valeurs les plus élevées du ratio  $f_{44}$  correspondent aux conditions utilisant le CO, ce qui pourrait correspondre à l'observation de fragments peroxyles fortement oxydés.

# f) Corrélation entre les données issues des spectres moyens de masse et la consommation en $\alpha$ -pinène observée : rendement de formation en AOS

L'étape suivante dans l'exploitation des données consiste à estimer les rendements de formation des AOS à partir des teneurs en matière organique particulaire. Une équation semi-empirique (Odum, 1996) permet de relier le rendement de formation en AOS (Y) aux concentrations massiques d'AOS formées (Org<sub>AMS ou SMPS</sub>) pour les expériences en réacteur à écoulement dans les trois conditions expérimentales concernant le piégeur de OH, en considérant deux produits, l'un de faible volatilité et l'autre semi-volatil (généralement nécessaires pour la plupart des composés) :

$$Y = \frac{Org_{AMS \text{ ou SMPS}}}{\Delta \left[\alpha - pin\grave{e}ne\right]} = \Sigma Y_{i} = Org_{AMS \text{ ou SMPS}} \sum_{i=1}^{2} \frac{(\alpha_{i}K_{om,i})}{(1+K_{om,i}Org_{AMS \text{ ou SMPS}})}$$
Eq. V. 1

où Org<sub>AMS ou SMPS</sub>: concentration massique de l'aérosol organique (μg m<sup>-3</sup>);

 $\Delta[\alpha\text{-pinène}]$ : consommation en  $\alpha\text{-pinène}$  (µg m<sup>-3</sup>);

 $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ : coefficients stœchiométriques de masse des deux produits de substitution supposés se former à partir de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène

 $K_{om,1}$  et  $K_{om,2}$ : coefficients de partition gaz/particule de ces deux produits (m³  $\mu g^{-1}$ )

La Figure V. 25 représente le rendement de formation en AOS en fonction des teneurs en matière particulaire (Org<sub>AMS ou SMPS</sub>) pour les différentes conditions expérimentales (en absence et en présence de piégeur de OH). Les valeurs Org<sub>SMPS</sub> ont été corrigées du facteur de correction obtenu en corrélant les mesures de distributions granulométriques AMS et SMPS (partie C.1). Un seul produit semi-volatil a été nécessaire dans notre cas pour déterminer l'équation de rendement en AOS.

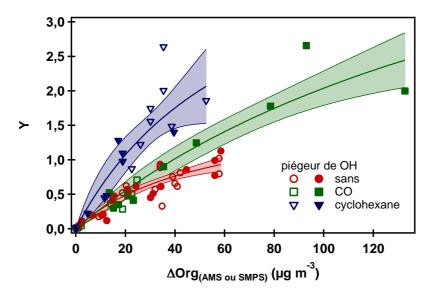


Figure V. 25 Rendements en aérosols par rapport aux concentrations massiques d'aérosols mesurées par l'AMS (points vides) et par SMPS (points pleins) et courbes obtenues en appliquant l'équation V. 1. pour les expériences sans piégeur, avec cyclohexane et avec CO (l'aire colorée représente l'intervalle de confiance à 95%).

On remarque que les valeurs de Y en présence de cyclohexane sont beaucoup plus importantes que dans les deux autres conditions. Ceci peut être expliqué par la conjugaison de deux phénomènes antagonistes : (i) le cyclohexane piégé sur la cartouche d'adsorbants entraı̂ne un mauvais piégeage, et donc une sous-estimation des concentrations mesurées d' $\alpha$ -pinène, et une surestimation de Y ; (ii) les teneurs importantes en cyclohexane peuvent d'autre part favoriser son passage en phase particulaire, ce qui va accroître les valeurs de Y et  $\Delta$ Org<sub>AMS ou SMPS</sub>. D'après le graphe, le premier phénomène semble prépondérant dans notre cas.

De plus, la courbe la plus basse est celle sans piégeur de OH. L'absence de piégeur entraı̂ne une consommation supplémentaire de  $l'\alpha$ -pinène par les radicaux OH, à une vitesse plus importante que sa consommation par l'ozone, donc une sous-estimation de Y

pour une même quantité d'aérosols formés, ce que traduit bien la courbe rouge. On peut avoir par ailleurs une influence de la compétition entre les deux oxydants (OH et  $O_3$ ) conduisant à une formation moindre d'AOS.

Le Tableau V. 3 résume les paramètres de l'équation V.1 obtenues dans les trois conditions expérimentales concernant les piégeurs de OH et les compare avec les valeurs de la littérature (Figure V. 26). Les paramètres ont été déterminés en combinant les valeurs AMS et SMPS pour chaque condition (même si dans le cas de CO, on mesure avec le SMPS un nombre beaucoup plus important de particules très fines, celles-ci devraient avoir peu d'influence sur la masse totale en particules qui intervient dans cette équation).

Tableau V. 3 Comparaison avec la lit	térature des paramètres	de l'équation d'Odum pour
l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène		

piégeur de OH	$\alpha_1$	$\alpha_2$	K <sub>om1</sub> (m³ μg <sup>-1</sup> )	K <sub>om2</sub> (m³ μg <sup>-1</sup> )	Référence
sans	1,79	-	0,019	-	ce travail
СО	6,25	-	0,048	-	ce travail
cyclohexane	5,48	-	0,012	-	ce travail
sans	0,146	0,053	0,385	0,016	Hao, 2011
cyclohexane	0,985	0,30	0,00095	0,207	Song, 2011
1- ou 2-butanol	0,088	0,259	100	0,067	Shilling, 2008
sans	0,125	0,102	0,088	0,079	Griffin, 1999
sans	0,038	0,326	0,171	0,004	Hoffmann, 1997

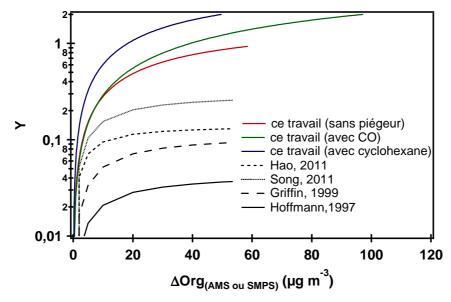


Figure V. 26 Rendements en aérosols par rapport aux concentrations massiques d'aérosols : comparaison avec la littérature

Les paramètres de l'équation d'Odum n'ont en soi pas de signification physique, et sont souvent fortement variables car relativement peu contraints par les données expérimentales. On peut simplement considérer la moyenne des  $\alpha_i$  et des  $K_i$  comme une moyenne de l'ensemble des valeurs de  $\alpha$  et K de chacun des produits du système réactionnel. Nos valeurs de  $\alpha$  sont plus importantes que la somme des  $\alpha$  des autres études.

Il faut cependant noter que les valeurs de concentrations massiques sont déterminées de manière assez différente : la plupart des travaux ont en effet pris comme hypothèse des particules sphériques de densité 1 ou 1,2 pour convertir une distribution granulométrique en nombre mesurée par SMPS en une concentration massique d'aérosols ; dans ce travail, nous avons utilisé des données AMS faisant l'hypothèse d'une efficacité de collecte et d'ionisation des aérosols organiques égale à celle de l'ion nitrate. Ces deux approches peuvent probablement expliquer une large part de l'écart observé. Par ailleurs, la quantité d'aérosols formés est beaucoup plus importante dans ce travail, et sur un temps beaucoup plus court que les expériences en chambres de simulation, ce qui peut générer des phénomènes d'adsorption de composés en phase gazeuse sur les particules, et donc modifier l'équilibre des produits semi-volatils en faveur de la phase particulaire.

### 3. Analyse haute résolution (mode W)

L'utilisation du HR-ToF-AMS permet une analyse plus fine des spectres de masse obtenus. Dans cette partie, nous allons présenter dans un premier temps l'analyse des spectres de masse moyens avec les fragments groupés par familles, en absence et en présence de piégeurs de OH. L'évolution temporelle de ces familles de fragments fait l'objet d'une deuxième sous-partie. Puis nous nous intéresserons spécifiquement aux fragments caractéristiques des AOS plus ou moins oxydés, et à ceux correspondant aux principaux produits de réaction issus de l'ozonolyse de l'a-pinène, mis en évidence par Yu et al. (Yu, 2008). Enfin, l'analyse élémentaire donne accès aux caractéristiques physiques des AOS qui sont comparées aux données issues de la littérature.

### a) Spectres de masse moyens des AOS

Le logiciel de traitement de données permet le regroupement des fragments en familles. Les familles présentant un intérêt dans notre étude sont spécifiques aux AOS, comme les fragments hydrocarbonés, de type  $C_x$  et  $C_xH_y$  ou les composés organiques de différents degrés d'oxydation (type  $C_xH_yO$  et  $C_xH_yO_z$ ). Quelques composés azotés sont également détectés.

La figure suivante (Figure V. 27) présente les spectres de masse moyens des AOS formés par ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène, à un temps de réaction de 212 s (hauteur de réacteur : 90 cm), en absence ou en présence de piégeur de OH. Dans ces spectres de résolution unitaire, chaque famille est représentée proportionnellement à sa contribution à un m/z donné.

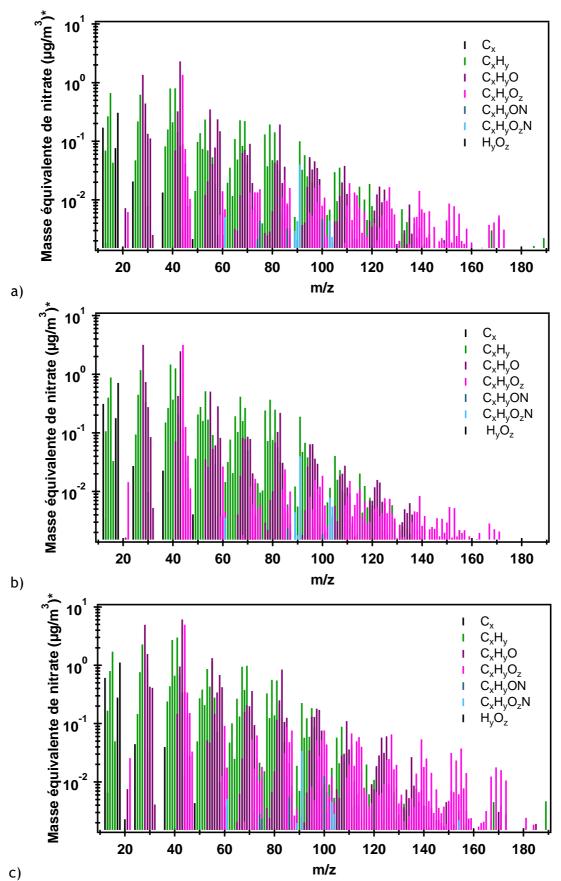


Figure V. 27 Spectre de masse moyen par famille de composés pour un temps de réaction de 212 s : (a) en absence d'un piégeur de OH ; (b) en présence de CO et (c) en présence de cyclohexane comme piégeurs de OH

Les intensités (\*) sont exprimées en concentrations massiques par équivalence au nitrate (c'est-à-dire que dans le traitement des données, l'efficacité d'ionisation est celle qui a été déterminée pour l'ion nitrate lors des calibrations, et que la valeur d'efficacité relative d'ionisation — RIE — est prise égale à 1). La limite inférieure des teneurs significatives a été déterminée comme étant égales à trois fois les limites de détection spécifiques au mode W, en fonction du temps d'intégration des données, comme expliqué précédemment dans ce chapitre.

On note globalement des teneurs plus importantes en présence de cyclohexane (Figure V. 27c), avec une part significative apportée par les fragments des familles oxygénées ( $C_xH_yO$ , et encore plus  $C_xH_yO_z$ ), s'ajoutant à la présence logique et abondante des fragments hydrocarbonés issus des produits de dégradation de la chaîne de l' $\alpha$ -pinène (pour les trois conditions). Dans le cas d'utilisation du CO (dont l'artéfact doit affecter la phase particulaire), on remarque que l'oxydation du système se produit avec des teneurs plus faibles et moins de fragments de poids moléculaires élevés pour le même avancement de la réaction (on ne note pas, compte tenu des seuils de détection considérés, de fragments présents au-delà de m/z 160 contrairement aux deux autres cas). Dans cette dernière condition ainsi qu'en absence de piégeur, les réactions d'oxydation (par  $O_3$ , en compétition avec OH et les radicaux peroxyles) contribuent visiblement moins à la phase particulaire (teneurs plus faibles) et avec des produits en phase condensée plutôt moins oxydés (probablement plus d'aldéhydes et de cétones que d'acides).

La présence de composés organiques azotés et oxygénés (RNO, RNO $_{\rm x}$ ) reste très marginale : seules de très faibles teneurs sont mesurées, indiquant l'existence de mécanismes d'oxydation impliquant les oxydes d'azote dont il faudrait s'affranchir dans des études ultérieures. Des mesures dans l'air zéro du laboratoire ont permis d'estimer une limite supérieure en N $_2$ O (< 50 ppb) par un système IRTF multi-passages (avec une sensibilité faible) et les concentrations en NO et NO $_2$  par un analyseur automatique par chimiluminescence (TEI; Model 42iTL), permettant de conclure que [NO] = [NO $_{\rm x}$ ] = 0,61 ppb dans l'air zéro utilisé dans ces expériences.

### b) Familles de fragments AOS

En fonction du type de piégeur de OH utilisé, l'évolution temporelle des contributions de chaque famille de fragments à la teneur totale en aérosols organiques observée présentent des comportements différents (Figure V. 28). On peut noter que, quelles que soient les conditions d'oxydation, les fragments de la famille  $C_xH_yO$  représentent environ la moitié des AOS formés, suivis de près par les fragments de la famille  $C_xH_yO$ .

Pour des conditions sans piégeur, comme en présence de cyclohexane, on remarque une tendance générale à la stabilisation du rapport entre les teneurs de chaque famille et la teneur globale sur l'intervalle de temps étudié, avec une décroissance légère des fragments oxydés  $C_xH_yO$  compensée par une augmentation des fragments  $C_xH_y$  en présence de OH et  $O_3$ , tandis que la tendance inverse est observée dans le cas de l'ozonolyse seule. Les fragments carbonés  $C_x$  et fortement oxydés  $C_xH_yO_z$  ne semblent pas impactés.

Dans le cas de l'utilisation de CO en revanche, les teneurs en fragments  $C_xH_yO_z$  augmentent pour les temps de réaction faibles conjointement à l'augmentation des fragments  $C_xH_y$ , au détriment des fragments de la famille  $C_xH_yO$ . La croissance simultanée des fragments de type  $C_xH_yO_z$  avec la décroissance des fragments de type  $C_x$  démontre que le système réactionnel est hautement oxydé. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que ceci peut être aussi la conséquence des artéfacts de formation de  $HO_2$  en présence de CO et de la présence initiale de particules fines dans le système réactionnel.

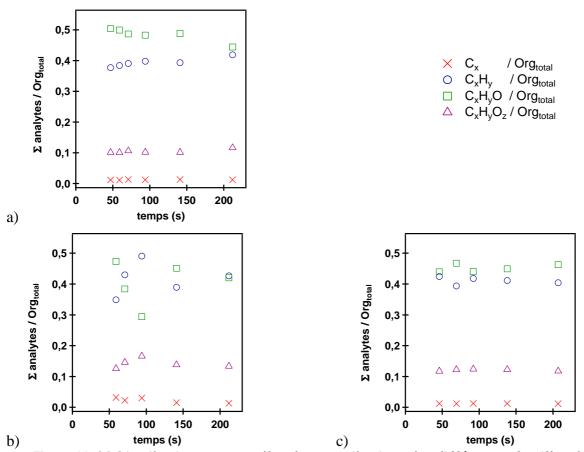


Figure V. 28 Distributions temporelles des contributions des différentes familles de fragments organiques au signal total (a) en absence d'un piégeur de OH, (b) en présence de CO et (c) en présence de cyclohexane

### c) Observation des fragments caractéristiques des AOS

La relation entre la production de fragments 43 et 44 pour les expériences présentées plus haut en présence de cyclohexane (Figure V. 23a) a montré l'augmentation du signal 44 par rapport au signal 43 avec la décroissance en masse des particules Cela implique que dans les premières étapes de nucléation les molécules hautement oxydées contribuent plus fortement (Shilling, 2008). En conditions environnementales, la fraction organique oxygénée des aérosols (OOA -  $C_xH_yO_z$ ), à l'origine des fragments m/z 44 ( $CO_2^+$ ), 43 ( $C_2H_3O^+$ ) ou 45 ( $C_2H_5O^+$ ), caractérise généralement la fraction d'aérosol secondaire, tandis que la fraction d'aérosols organiques hydrogénés (HOA -  $C_xH_y$ ) est surtout assimilée à la fraction non transformée de l'aérosol primaire : m/z 27 ( $C_2H_3^+$ ), 29 ( $C_2H_5^+$ ), 41 ( $C_3H_5^+$ ), 43 ( $C_3H_7^+$ ), 55 ( $C_4H_7^+$ ), 57 ( $C_4H_9^+$ ), 69 ( $C_5H_9^+$ ), 71 ( $C_5H_{11}^+$ ). Les spectres de masse OOA sont généralement dominés par  $CO_2^+$  (m/z 44) (Zhang, 2005a; Aiken, 2008), tandis que les

spectres de masse obtenus dans des conditions contrôlées à partir de l' $\alpha$ -pinène, du  $\beta$ -pinène ou du limonène sont dominés à la fois par les signaux 43 et 44 avec des intensités du même ordre de grandeur.

Dans les conditions spécifiques d'un réacteur à écoulement favorisant l'oxydation avancée des aérosols, on peut remarquer par analyse haute résolution que même les signaux à m/z 57 sont dus aux espèces oxydées (Figure V. 29). En effet, en conditions environnementales, l'espèce majoritaire retrouvée en phase particulaire est l'ion  $C_4H_9^+$  tandis que dans nos conditions simulées, l'espèce majoritaire est l'ion  $C_3H_5O^+$  confirmant les hypothèses émises antérieurement concernant la nature fortement oxydée des aérosols. De plus, les fragments 43 et 44 contiennent des espèces hautement oxydées, respectivement  $C_2H_3O^+$  et  $CO_2^+$ . Les spectres de masse haute résolution montrent donc la forte contribution des espèces oxydées à la totalité du signal issu de la phase particulaire.

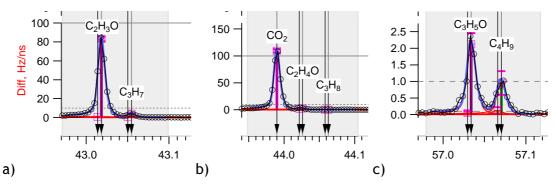


Figure V. 29 Spectres de masse haute résolution dus à la phase particulaire, pour des fragments caractéristiques d'AOS : (a) m/z 43, (b) m/z 44 et (c) m/z 57

Malgré l'absence d'une séparation chromatographique des analytes, l'utilisation des techniques de déconvolution spectrale de masse à partir de profils types (Zhang, 2005a; Lanz, 2007; Ulbrich, 2008) permet l'estimation du degré de vieillissement ou d'oxydation des aérosols. Ainsi la littérature mentionne plusieurs produits d'ozonolyse de l'α-pinène tels que l'oxyde de pinène, l'acide pinonique et l'acide pinique, et propose des fragments spécifiques pour chacun d'eux (Tableau V. 4), issus de données SPLAT II - MS (Single Particle Mass Spectrometer) (Yu, 2008).

Tableau V. 4 Produits d'ozonolyse de l'a-pinène, d'après Yu, 2008

Produit d'ozonolyse	Formule brute	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	Structure	Fragments caractéristiques
Oxyde de pinène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152,23		59;109;123
Acide pinonique	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	184,23	ОН	36; 39; 43; 59; 71; 83; 109; 123;
Acide pinique	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	186,21	НО	36; 40; 59; 69; 73; 95; 109; 123; 139

Nous avons cherché à identifier à l'aide de l'analyse haute résolution les fragments contribuant à la formation de ces signaux analytiques caractéristiques (Figure V. 30).

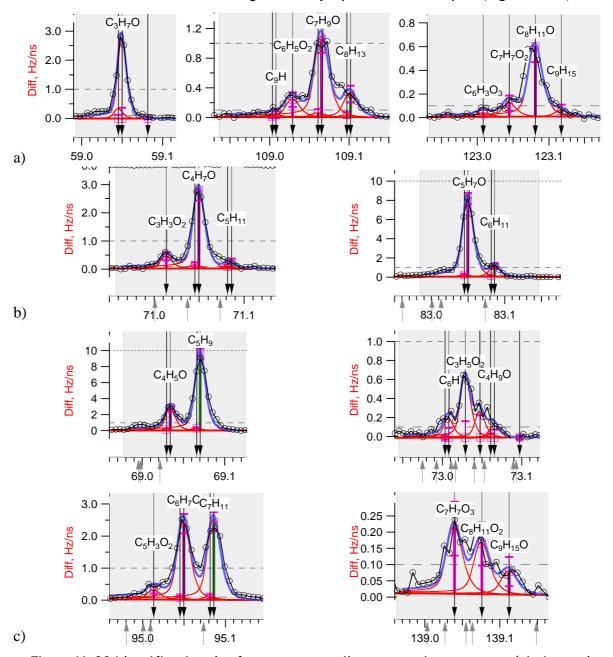


Figure V. 30 Identification des fragments contribuant aux signaux caractéristiques des produits d'ozonolyse de l'a-pinène : (a) fragments communs ; (b) fragments spécifiques de l'acide pinonique ; (c) fragments spécifiques de l'acide pinique

Alors que pour m/z 59, une seule espèce semble contribuer  $(C_3H_7O^+)$ , pour m/z 109 une contribution (par ordre décroissant d'intensité) est attribuée aux espèces  $C_7H_9O^+$ ,  $C_8H_{13}^+$  et  $C_6H_5O_2^+$ . De même pour m/z 123, quatre fragments sont mis en évidence :  $C_8H_{11}O^+$ ,  $C_7H_7O_2^+$ ,  $C_6H_3O_3^+$  et  $C_9H_{15}^+$ . On note donc plusieurs états d'oxydation pour un même fragment, mais avec une prépondérance des espèces mono-oxydées dans les trois cas. Concernant les fragments caractéristiques de l'acide pinonique, on note la présence des espèces  $C_4H_7O^+$ ,  $C_3H_7O_2^+$ ,  $C_5H_{11}^+$ ; et  $C_5H_7O^+$ ,  $C_6H_{11}^+$  pour m/z 71 et 83, respectivement. Concernant les fragments caractéristiques de l'acide pinique, on note la présence des espèces  $C_4H_5O^+$  et

 $C_5H_9^+$  pour m/z 69 ;  $C_3H_5O_2^+$ ,  $C_4H_9O^+$  et  $C_6H^+$  pour m/z 73 ;  $C_5H_3O_2^+$ ,  $C_6H_7O^+$  et  $C_7H_{11}^+$  pour m/z 95 ;  $C_7H_7O_3^+$ ,  $C_8H_{11}O_2^+$  et  $C_9H_{15}O^+$  pour m/z 139, respectivement.

D'autres études caractérisant les fragments d'AOS formés par oxydation de composés organiques provenant de sources anthropiques ou naturelles (Alfarra, 2006; Sato, 2009; Kang, 2010) ont également montré que ceux-ci présentaient des groupes fonctionnels d'une nature hautement oxydée.

## 4. Analyse des ratios élémentaires

A partir des données obtenues en mode haute résolution, on peut calculer et suivre l'évolution temporelle des ratios élémentaires O/C, H/C et OM/OC (où OM — organic matter — est la concentration en aérosols organiques déterminés par l'analyse basse résolution) dans le système réactionnel. Ces ratios ont été évalués et sont présentés dans la Figure V. 31 pour les trois conditions expérimentales, et l'ensemble des temps de réactions étudiés.

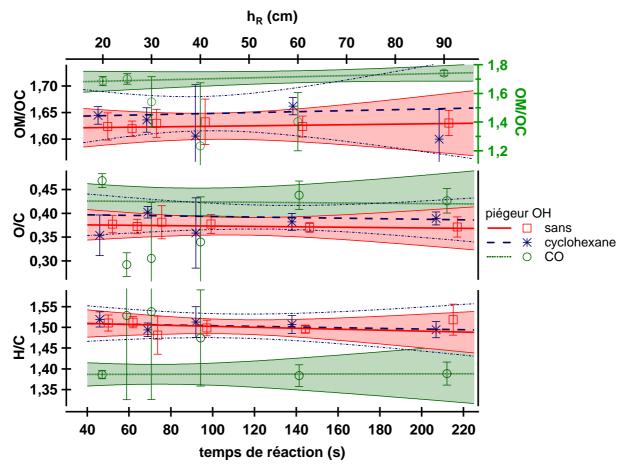


Figure V. 31 Analyse élémentaire des spectres de masse HR: ratios O/C, H/C et OM/OC pour des conditions sans piégeur (carrés), avec CO (cercles et échelle de gauche pour OM/OC) ou avec cyclohexane (astérisque). L'aire colorée représente l'intervalle de confiance à 95% pour un fit linéaire pondéré prenant en compte les incertitudes. Pour une meilleure lisibilité, les données ont été décalées de 2 s pour un même temps de réaction.

On remarque que les deux ratios élémentaires H/C et O/C présentent une stabilité temporelle pour les conditions sans piégeur et en présence de cyclohexane, avec des

valeurs relativement proches et significativement différentes de celles calculées en présence de CO qui présentent de plus une variabilité plus importante.

La Figure V. 32 rapporte les valeurs moyennes et écart-types des ratios H/C et O/C dans un diagramme de corrélation. On retrouve illustrée la plus forte variabilité et le comportement atypique en présence de CO où deux groupes sont remarqués, distincts de ceux obtenus dans les deux autres conditions : le groupe avec les ratios H/C les plus élevés et les ratios O/C les plus faibles présente une forte incertitude qui est cependant compatible avec les valeurs du second groupe présentant une meilleure stabilité.

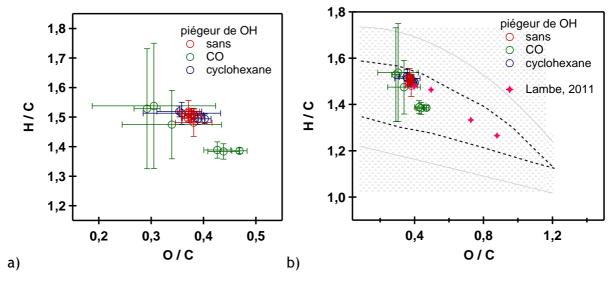


Figure V. 32 (a) Diagramme de corrélation entre H/C et O/C et (b) comparaison avec les données de la littérature ; la surface définie par les lignes pointillées correspond au domaine des conditions environnementales (Figure V. 24) ; la zone grisée représentant les incertitudes de conversion des fractions  $f_{43}$  et  $f_{44}$  en ratios H/C et O/C dans ces conditions.

La Figure V. 32b montre que les AOS formés dans notre réacteur sont caractérisés par des ratios O/C faibles, caractéristiques des aérosols formés aux premières étapes d'oxydation. Le degré le plus important d'oxydation est atteint pour l'étude en présence de CO. L'exposition aux radicaux accroit le ratio O/C en parallèle avec la décroissance du ratio H/C. Les évolutions des ratios {H/C} / {O/C} peuvent donc apporter des informations sur les processus d'oxydation (Heald, 2010). Une pente nulle suggère l'addition d'un groupement -OH sur une chaîne carbonée, tandis qu'une pente de -2 (respectivement -1) correspond plutôt à l'addition de groupements carbonyles (respectivement de groupements carboxyles, ou hydroxyles et carbonyles).

Les corrélations entre la fraction  $f_{44}$  et le paramètre O/C (Figure V. 33a) et la fraction  $f_{43}$  et le paramètre H/C (Figure V. 33b) illustrent respectivement la part oxydée et non oxydée du système et peuvent être comparées avec les modélisations proposées dans la littérature (Aiken, 2008; Ng, 2011). Pour la Figure V. 33a, la plupart des données présentent un ratio O/C plus faible pour une même fraction  $f_{44}$  que celles précédemment

reportées, tandis que l'accord semble meilleur en ce qui concerne la fraction moins oxydée (Figure V. 33b).

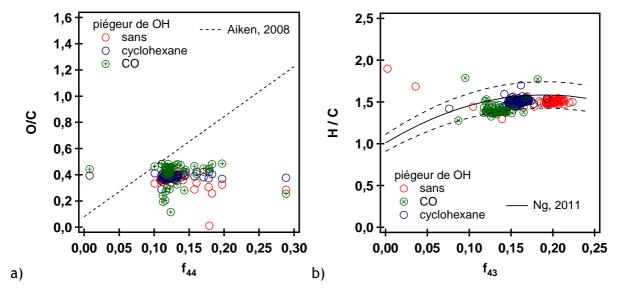


Figure V. 33 Représentation des dépendances entre les fractions des signaux  $f_{44}$  et  $f_{43}$  avec les ratios O/C et H/C respectivement, et comparaison avec la littérature

La mesure des ratios O/C et H/C nous permet d'accéder à la masse volumique des particules. Pour une valeur fixée de H/C, la masse volumique augmente avec le ratio O/C, de la même manière que pour une valeur fixée de O/C, la masse volumique augmente avec la diminution du ratio H/C.

Ce comportement est lié aux caractéristiques intrinsèques des atomes impliqués puisque la masse volumique des atomes d'oxygène est plus élevée que celle du carbone et plus encore que celle de l'hydrogène (Kuwata, 2012). La formule (Eq. V. 2) proposée par cette dernière étude permettant le calcul de la densité ( $\rho_{org}$ ) en fonction des deux ratios est considérée comme appropriée à nos travaux car les mesures AMS de ces ratios (qui prennent en compte les espèces particulaires dans leur globalité) sont probablement plus précises que les valeurs obtenues par composé individuel (Chan, 2009).

$$\rho_{org} = 1000 \frac{12 + 1(H/C) + 16(O/C)}{7,0 + 5,0(H/C) + 4,15(O/C)}$$
 Eq. V. 2

Le Tableau V. 5 présente pour l'ensemble des ratios calculés (en fonction des piégeurs utilisés, et du temps réactionnel) les masses volumiques déterminées à l'aide de cette équation.

Tableau V. 5 Récapitulatif de l'évolution temporelle des ratios élémentaires OM/OC, O/C et H/C dans le système réactionnel en fonction du type de piégeur de OH utilisé. Les incertitudes représentent l'écart-type des mesures AMS pour l'ensemble des résultats.

Piégeur de OH	t (s)	OM/OC (AMS)	H/C (AMS)	O/C (AMS)	masse volumique (kg m <sup>-3</sup> )
Sans	47	1,63 ± 0,02	1,51 ± 0,02	0,38 ± 0,02	1213
	59	1,62 ± 0,02	1,51 ± 0,01	$0.37 \pm 0.02$	1209
	71	1,63 ± 0,04	1,48 ± 0,05	$0.38 \pm 0.03$	1225 +
	94	1,63 ± 0,03	1,50 ± 0,02	$0.38 \pm 0.02$	1217 7
	141	1,62 ± 0,01	1,50 ± 0,01	$0.37 \pm 0.01$	1213
	212	1,62 ± 0,03	1,52 ± 0,04	$0.37 \pm 0.02$	1206
8	47	1,74 ± 0,02	1,39 ± 0,01	$0,47 \pm 0,01$	1316
	59	1,40 ± 0,20	1,53 ± 0,20	0,29 ± 0,02	1148
	71	1,23 ± 0,44	1,54 ± 0,21	0,31 ± 0,12	1154 <b>4</b>
	94	1,54 ± 0,17	1,47 ± 0,12	$0.34 \pm 0.09$	1198 733
	141	1,70 ± 0,04	1,38 ± 0,03	$0,44 \pm 0,03$	1296
	212	1,69 ± 0,03	1,39 ± 0,03	0,43 ± 0,03	1286
Cyclohexane	46	1,60 ± 0,06	1,52 ± 0,02	0,35 ± 0,04	1194
	69	1,66 ± 0,02	1,49 ± 0,02	0,40 ± 0,01	1235
	92	1,61 ± 0,10	1,51 ± 0,04	0,36 ± 0,07	1199 4
	138	1,64 ± 0,02	1,51 ± 0,02	0,38 ± 0,02	1217
	207	1,64 ± 0,02	1,49 ± 0,02	0,39 ± 0,01	1226

Un excellent accord entre les trois types de conditions et entre les différents temps de réaction est constaté: peu importe la présence ou non d'un piégeur de radicaux OH et le temps réactionnel considéré, la valeur de masse volumique calculée est similaire. De plus, on peut remarquer dans le cas d'utilisation de CO où les teneurs en AOS sont moins importantes, que si on considère uniquement les valeurs présentant les incertitudes les plus faibles, la masse volumique moyenne de la particule est plus élevée (1299  $\pm$  16 kg m<sup>-3</sup>), en accord avec l'étude de Shilling, 2009 qui rapporte des masses volumiques > 1,3 g m<sup>-3</sup> pour des teneurs en AOS < 10  $\mu$ g m<sup>-3</sup>.

Les valeurs de masse volumique sont proches de celles proposées par la littérature (Tableau V. 6). D'après Zelenyuk et al. (Zelenyuk, 2008), les aérosols formés dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène, que ce soit en présence ou en absence d'un piégeur de radicaux OH (dans son cas, le cyclohexane), sont des particules sphériques de masse volumique ~1,2 g cm<sup>-3</sup>. Nos valeurs de masse volumique sont en cohérence avec l'ensemble des valeurs proposées dans la littérature (1,3 - 1,4 g cm<sup>-3</sup>) pour le même système (Bahreini, 2005; Alfarra, 2006). Des algorithmes développés pour le calcul de la masse volumique des aérosols organiques formés dans des systèmes d'ozonolyse multi-composants ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, et  $\Delta$ -limonène) l'estiment de l'ordre de 1,4 à 1,65 g cm<sup>-3</sup> dans pratiquement tous

les cas (Kostenidou, 2007), en cohérence avec les mesures ambiantes. La masse volumique obtenue, nettement plus élevée que celle des produits typiques d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène ( $\rho_{acide\ pinique}$  = 1,09 g cm<sup>-3</sup>), les rapports O/C > 0,2 ainsi que l'humidité négligeable dans le réacteur suggèrent que l'AOS est probablement dans une phase solide ou cireuse (Kostenidou, 2007; Saukko, 2012). Il faut noter que les masses volumiques rapportées dans les études considérées intègrent le fait que les particules sont sphériques sans prendre en compte l'effet de forme : par cela, la mesure rapportée est alors la limite inférieure de masse volumique que pourraient avoir des particules non sphériques. Dans ce travail, on ne peut écarter l'hypothèse d'une influence de l'écoulement sur la forme des particules, avec des coagulations probablement privilégiées dans le sens de l'écoulement. Celle-ci pourrait être testée en déterminant les éventuelles variations du facteur de forme pour différents débits totaux dans le réacteur.

Tableau V. 6 Masses volumiques proposées dans la littérature pour les particules formées dans les processus d'ozonolyse de l'a-pinène

masse volumique (g cm <sup>-3</sup> )	Facteur de forme	Technique instrumentale	Référence	
1,211 ± 0,007 a	1,48			
1,233 ± 0,075 b	1,45	SMPS, HR-ToF-AMS	ce travail	
1,214 ± 0,017 <sup>c</sup>	1,47	•		
1,19	1	DMA, HR-ToF-AMS	Bahreini, 2005	
1,198 ± 0,004 <sup>a</sup>	1	SMPS, SPLAT II*	Zelenyuk, 2008	
1,21 ± 0,02	1	SMPS, SPLAT II*	Yu, 2008	
1,213 ± 0,003 <sup>c</sup>	1	SMPS, SPLAT II*	Zelenyuk, 2008	
1,24	-	SMPS, APM**	Malloy, 2009	
1,29 - 1,32 <sup>d</sup>	1	DMA, HR-ToF-AMS	Alfarra, 2006	

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> sans piégeur de OH; <sup>b</sup> avec CO comme piégeur de OH; <sup>c</sup> avec le cyclohexane comme piégeur de OH; <sup>d</sup> photo-oxydation en présence de  $NO_x$ 

Compte tenu des couples de valeur O/C et H/C obtenus, et en les confrontant avec les données de Chan et al. qui ont caractérisé les produits particulaires principaux d'ozonolyse en fonction de ces ratios (Chan, 2009), on peut émettre l'hypothèse que nos aérosols moyens seraient composés de molécules de type acides pinonique (O/C = 0,3 ; H/C = 1,6), hydroxy-pinonique (O/C = 0,4 ; H/C = 1,6) et pinique (O/C = 0,44 ; H/C = 1,55).

Les ratios élémentaires OM/OC, O/C et H/C obtenus dans ce travail sont en bon accord avec les études similaires rapportés dans la littérature (Tableau V. 7) sur le même système réactionnel, ainsi qu'avec les mesures en air ambiant pour le ratio OM/OC.

Tableau V. 7 Ratios élémentaires OM/OC, O/C et H/C dans le système réactionnel en fonction du type de piégeur de OH utilisé : comparaison avec les études de laboratoire et les campagnes de mesure. Les incertitudes pour notre étude correspondent à l'écart-type des mesures AMS pour l'ensemble des résultats

0/C	H/C	OM/OC	Site	Typologie ou dispositif *	Technique instrumentale <sup>‡</sup>	Référence
0,38 ± 0,01 a	1,51 ± 0,01 <sup>a</sup>	1,62 ± 0,01 <sup>a</sup>				
0,40 ± 0,08 b	1,39 ± 0,08 <sup>b</sup>	1,67 ± 0,20 b	- -	RE	HR-ToF-AMS	ce travail
0,43 ± 0,03 °	1,51 ± 0,02 <sup>c</sup>	1,64 ± 0,03 <sup>c</sup>	•			
0,35 - 0,38	-	-	-	RE	NAMS	Gao, 2010
0,30 - 0,43	1,47 ± 0,15	1,70 ± 0,10	-	CSA	HR-ToF-AMS	Chhabra, 2010
0,29-0,45	-	-	-	CSA	HR-ToF-AMS	Shilling, 2009
0,4 - 0,6	1,4 - 1,7	-	-	CSA	ESI-FTICR-MS	Reinhardt, 2007
0,37-0,4	-	-	-	RE	NAMS	Tolocka, 2006
0,37 ± 0,08	1,39 ± 0,10	1,63	Douai (FRA)	urbain	HR-ToF-AMS	Crenn, 2011
-	-	1,67	Marseille (FRA)	urbain	cToF-AMS	El Haddad, 2011
-	-	1,78	Grenoble (FRA)	urbain	cToF-AMS	Favez, 2010
-	-	1,58 - 2,08	Ontario (CAN)	rural	cToF-AMS	Chan, 2010
0,27	-	1,71	Mexico (MEX)	urbain	HR-ToF-AMS	Aiken, 2008
-	-	1,61 - 1,79	Tokyo (JAP)	urbain	analyseur EC/OC	Takegawa, 2005
0,8	-	1,69	Pittsburgh (USA)	urbain	Q-AMS	Zhang, 2005b

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> sans piégeur de OH; <sup>b</sup> avec CO comme piégeur de OH; <sup>c</sup> avec le cyclohexane comme piégeur de OH;

<sup>\*</sup> RE : réacteur à écoulement ; CSA : chambre de simulation atmosphérique ;

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> NAMS: Nano-Aerosol Mass Spectrometer; ESI-FTICR-MS: ElectroSpray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry

Les aérosols vieillis dans les conditions atmosphériques peuvent présenter des valeurs élevés de O/C et de OM/OC (1,0 et 2,5, respectivement), dépassant largement les valeurs des ratios observés dans le cadre de notre étude et également ceux des chambres de simulation atmosphérique, alors que des valeurs basses de ce rapport (de 0,06 à 0,10) sont caractéristiques des gaz d'échappement de véhicules (Aiken, 2008).

### E. Conclusions

Les expériences présentées dans ce chapitre ont été menées dans trois conditions expérimentales : absence de piégeur de OH (compétition entre l'ozonolyse et la réactivité avec OH formé in situ), présence de CO (piégeage des OH mais formation de radicaux peroxyles) ou de cyclohexane (piégeage des OH et pas de chimie secondaire attendue perturbant l'analyse de la phase particulaire).

Les produits de réaction en phase gazeuse n'ont pu être caractérisés par manque de sensibilité et des artéfacts de rinçage des COV adsorbés dans la cartouche par l'ozone. Les concentrations en  $\alpha$ -pinène et ozone ont néanmoins pu être suivies, et corrélées aux espèces formées en phase particulaire.

La comparaison des distributions granulométriques des AOS formés lors de l'ozonolyse de  $l'\alpha$ -pinène a montré la complémentarité et le bon accord entre les mesures AMS et SMPS. Un facteur de corrélation entre ces deux types d'analyse a été proposé qui tient compte de la masse volumique et de la forme des particules. L'influence de la présence d'un piégeur de OH a été évaluée, mettant en évidence des artéfacts dans le cas de l'utilisation de CO, probablement liés à une chimie secondaire impliquant les radicaux peroxyles.

Le suivi de l'évolution temporelle des AOS par SMPS a permis de mettre en évidence une phase de nucléation caractérisée par des diamètres inférieurs à 10 nm et qui évolue rapidement vers un mode centré sur 40 nm, quelle que soit la condition expérimentale, avec cependant la présence de particules très fines générées en présence de CO et O<sub>3</sub> uniquement, et vraisemblablement dues à une chimie secondaire non expliquée. Les données obtenues n'ont pas permis de déterminer le seuil de nucléation mais elles sont en bon accord avec la dernière étude dans un système similaire (Bernard, 2012).

Les expériences menées au moyen de l'AMS ont permis d'accéder à la fois à la mesure de la granulométrie et de la teneur en particules organiques qui ont montré une bonne cohérence malgré une variabilité importante qu'on soupçonne être due à des effets électrostatiques à la paroi du réacteur, puisqu'elle est également observée avec le SMPS.

L'analyse des spectres de masse moyens des AOS formés confirme l'état d'oxydation avancé, attendu en présence de cyclohexane comme piégeur de OH, avec l'existence de fragments oxydés issus de la série homologue de l' $\alpha$ -pinène de structure  $C_{10}H_{16}O_n$ . La présence du cyclohexane comme piégeur semble favoriser, pour des concentrations initiales en réactifs équivalentes, des rendements de formation en AOS plus importants, cohérents avec l'absence de compétition avec d'autres espèces oxydantes ne conduisant pas à la formation de produits en phase particulaire. On a par ailleurs pu simuler les

rendements de formation en ne considérant qu'un seul produit semi-volatil, contrairement aux expériences en chambre de simulation, ce qui pourrait être expliqué par les temps de réaction beaucoup plus courts de cette étude.

L'absence d'un piégeur de OH expose les particules à de faibles teneurs en radicaux, contribuant à l'augmentation de la fraction  $f_{43}$ , en accord avec la littérature. Dans les mêmes conditions, la fraction  $f_{44}$  présente les valeurs les plus basses de notre étude, sa contribution augmentant en présence de cyclohexane et plus encore en présence de CO. Les corrélations entre la fraction  $f_{44}$  et le paramètre O/C, et la fraction  $f_{43}$  et le paramètre H/C ont été comparées avec la littérature avec un meilleur accord obtenu pour la seconde qui représente la part moins oxydée du système.

L'analyse haute résolution a permis de confirmer le degré d'oxydation des fragments détectés, avec les fragments oxydés ( $C_xH_yO$  et  $C_xH_yO_z$ ) qui représentent plus de la moitié de la masse d'AOS formée, les fragments  $C_xH_y$  étant également identifiés en quantité plus importante (et pouvant de plus être des fragments de molécules oxydées). Les fragments caractéristiques des AOS en conditions environnementales ont été investigués : il apparaît que les m/z généralement typiques des espèces hydrocarbonées correspondent dans notre cas à des espèces plutôt oxygénées. Une analyse plus spécifique des ratios m/z caractéristiques de produits d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène observés par Yu et al. (Yu, 2008) a permis d'identifier exactement les fragments contribuant aux spectres de masse de ces produits.

Les ratios élémentaires H/C (~1,5) et O/C (~0,4) présentent une stabilité temporelle pour l'ensemble de l'intervalle de temps étudié, pour les conditions sans piégeur et en présence de cyclohexane, alors qu'en présence de CO la variabilité de ces ratios est plus importante et surtout les valeurs sont significativement différentes (ratio H/C plus faible et ratio O/C plus élevé) de celles correspondant aux deux autres conditions. Ces deux ratios, ainsi que le ratio OM/OC (~1,6), sont en bon accord avec les valeurs de la littérature, qu'elles aient été obtenues dans des études de laboratoire (réacteur à écoulement ou chambre de simulation atmosphérique) ou lors de campagnes de terrain.

La masse volumique des AOS formés déterminée dans ce travail est en cohérence avec les valeurs présentes dans la littérature (~1,2 g cm<sup>-3</sup>). De plus, le ratio O/C > 0,2 ainsi que l'humidité négligeable dans notre réacteur confortent l'hypothèse déjà avancée dans la littérature de la formation de particules visqueuses voire solides, avec une probabilité de formes non sphériques du fait des coagulations probablement privilégiées dans le sens de l'écoulement qui expliqueraient le facteur de forme éloigné de la sphéricité (~1,5) déterminé dans cette étude.

Les travaux décrits dans ce dernier chapitre ont eu pour but premier d'établir des conditions d'expérimentation optimales pour des études futures. L'utilisation de cyclohexane comme piégeur de OH paraît appropriée en ce qu'il ne semble pas générer d'artéfacts pour l'étude de la phase particulaire, contrairement au monoxyde de carbone également testé. La méthodologie de traitement des données AMS en conditions de laboratoire a été mise au point. Les expériences établissent également un cadre préliminaire permettant d'établir les conditions initiales pour les études de formation d'AOS en fonction du résultat visé (on peut par exemple indiquer qu'il faudrait travailler à

des débits totaux plus importants si on veut investiguer le seuil de nucléation). L'ensemble des résultats de ce chapitre, globalement en accord avec les études disponibles dans la littérature pour cette réaction modèle, nécessitent d'être confortés par des expériences supplémentaires pour en vérifier la reproductibilité.

### **Conclusions**

L'utilisation du réacteur à écoulement comme outil d'étude des processus de formation des AOS a été validée par ces travaux. Les processus mis en évidence, ainsi que les constantes caractéristiques mesurées concordent avec la littérature, alors que les investigations réalisées ont permis également d'accéder à de nouveaux éléments concernant les mécanismes réactionnels et la caractérisation de la phase particulaire.

Les étapes préliminaires de caractérisation fluidique du réacteur, de mise au point des méthodes d'échantillonnage et d'analyse des composés gazeux et espèces particulaires d'intérêt, suivies de l'étude cinétique et mécanistique de l'ozonolyse des pentènes méthylés et de l' $\alpha$ -pinène et de la caractérisation de la phase particulaire (granulométrie et composition chimique moyenne) dans la réaction  $O_3$  +  $\alpha$ -pinène confèrent à ces travaux un caractère complexe et relativement exhaustif.

## Développement analytique

Le premier point crucial a consisté à déterminer les caractéristiques d'écoulement dans le réacteur. En effet, le temps de séjour moyen des espèces, correspondant au temps de réaction, en dépend directement. Ce travail a permis de caractériser l'écoulement — laminaire, mais pas de type piston — et déterminer les paramètres influents. Une relation empirique a été établie entre le temps de réaction calculé pour un écoulement piston et le temps réel de séjour des molécules dans le réacteur, en fonction de la hauteur de celui-ci et de la vitesse de l'écoulement. Par ailleurs, il a été démontré que la chute de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur était négligeable (~10<sup>-4</sup> atm) pour l'ensemble des débits totaux considérés, et que les corrections liées à la diffusion de l'ozone lors des expériences cinétiques en excès de COV pouvaient être considérées comme négligeables même dans le cas extrême d'un gradient de concentration important.

Les conditions expérimentales nécessaires pour recréer des conditions proches d'un prélèvement isocinétique des aérosols ont par ailleurs été déterminées, en prenant en compte le débit total dans le réacteur ainsi que les débits d'échantillonnage des instruments connectés.

Une zone de mélange sous la tête d'injection, de hauteur variable selon le débit total et qui conditionne le temps minimal à partir duquel l'écoulement est laminaire, a été mise en évidence expérimentalement et est en très bon accord avec la valeur obtenue par calcul en considérant les équations de la mécanique des fluides. Ceci va nécessairement limiter l'observation en conditions stationnaires des premières étapes de formation des AOS.

Le second aspect critique concernait l'échantillonnage des espèces en phase gazeuse. Celles-ci se répartissant sur un large domaine de concentrations et de volatilités, une méthode d'analyse TD-GC-FID/MS a été optimisée. Les lits d'adsorbants ont été choisis en fonction de leur capacité de piégeage, et la sensibilité et la reproductibilité d'analyse ont été largement améliorées par refocalisation des analytes sur un insert rempli d'adsorbant et refroidi à 0°C. Les adsorbants choisis se sont avérés adaptés à nos conditions analytiques concernant le suivi des hydrocarbures et des produits de première génération d'ozonolyse des alcènes. Si des essais futurs envisagent de travailler en conditions plus

humides, il est préconisé de substituer le Carbosieve S-III (hydrophile, pour des taux d'humidité supérieur à 50%) par le Carbopack X (recommandé par la littérature comme un compromis entre un adsorbant à haute surface spécifique, et un adsorbant hydrophobe).

De plus, en conditions d'excès d'ozone, il a été montré qu'un scrubber est nécessaire en amont de la zone de prélèvement des cartouches afin de prévenir la dégradation des COV par l'ozone pendant l'échantillonnage ou pendant la désorption thermique. Une étude comparative entre les scrubbers de KI et MnO<sub>2</sub> a permis de montrer que les scrubbers catalytiques de MnO<sub>2</sub> s'avèrent inefficaces en air sec (mais pourraient être envisagés en air humide). Par ailleurs, les scrubbers KI montrent des capacités assez élevées de piégeage d'ozone mais une stabilité temporelle faible. Le changement de scrubber après 25 µg d'exposition à l'ozone, ou au moins une fois par jour a été envisagé; mais les essais effectués montrent cependant que cela peut représenter une source d'artéfacts (réactivité hétérogène potentielle entre l'ozone piégé et les COV) plutôt qu'une solution viable de piégeage d'ozone aux teneurs élevées (ppm) en air sec. L'étape de validation cinétique, nécessitant des conditions de pseudo-premier ordre, a donc été réalisée en excès de COV et non en excès d'ozone.

Enfin, la granulométrie des particules formées dans l'ozonolyse de l'α-pinène a été comparée en conditions de prélèvement isocinétique et surcinétique. Pour différents états d'avancement de la réaction, aucune différence significative n'a été observée : en effet les particules de tailles très fines (< 100 nm) suivent l'écoulement de l'air. Les outils utilisés, s'ils permettent une intercomparaison des mesures sur un intervalle de diamètres commun, limitent cependant l'observation aux tailles supérieures à 5,5 et 50 nm (pour le SMPS et l'AMS, respectivement).

# Validation cinétique

L'étude cinétique concernant l'ozonolyse de quatre pentènes méthylés et de l'apinène a permis la détermination des coefficients de vitesse, qui ont été trouvés en bon accord avec les données existant dans la littérature et avec des mesures réalisées en chambre de simulation atmosphérique. Les valeurs sont cohérentes avec le fait que les coefficients de vitesse augmentent avec le degré de substitution de la double liaison, effet partiellement estompé par l'effet stérique dû à la présence de substituants volumineux. L'analyse structure-activité effectuée renforce la validité des données expérimentales.

L'ozonolyse du 2,4,4-triméthyl-2-pentène a également été investiguée du point de vue mécanistique, permettant l'identification et la quantification des deux produits de réaction carbonylés attendus, dans des rendements en bon accord avec la seule étude existante. Le suivi de la réaction aux temps de réaction courts, a montré ici tout son intérêt, car cela a permis l'identification d'un produit non oxydé (2-méthyl-1-propène), mis en évidence pour la première fois dans ce travail à notre connaissance. L'hypothèse du réarrangement électronique d'un intermédiaire Criegee excité est avancée. Par ailleurs, la diminution des rendements de formation de ce produit avec le temps de réaction montre la compétition entre celui-ci et l'alcène parent dans la consommation d'ozone.

## Formation d'AOS par ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène

L'ozonolyse de l'a-pinène a été abordée en dernière partie de thèse. Cette réaction est en effet bien documentée dans la littérature en ce qui concerne la formation des produits de réaction gazeux et particulaires. Dans ce travail, nos travaux ont principalement porté sur une caractérisation préliminaire de la phase particulaire formée par granulométrie laser (SPMS) et spectrométrie de masse (AMS) puisque les produits en phase gazeuse n'ont pu être déterminés.

L'étude a été réalisée pour trois conditions expérimentales intégrant ou non la présence d'un piégeur de radicaux OH (CO ou cyclohexane) afin d'éviter que ces radicaux formés in situ ne réagissent avec l'espèce précurseur ou les produits de réaction. Les deux piégeurs présentent des inconvénients que nous n'avons pu écarter : le CO produit des radicaux  $HO_2$  ou  $RO_2$  qui vont intervenir dans le mécanisme d'oxydation et conduire à des artéfacts particulaires de petites tailles (< 10 nm) et probablement favoriser la mise en place de phénomènes de coagulation des produits de l'ozonolyse en concurrence avec les phénomènes de nucléation ; tandis que le cyclohexane en excès conduit à une saturation de l'adsorbant. Par ailleurs, on a pu constater que le régime stationnaire est limité à quelques heures en ce qui concerne la stabilité de la distribution granulométrique des particules ; on soupçonne au-delà l'apparition de charges électrostatiques sur les parois du réacteur qui vont perturber les mesures en phase particulaire.

La comparaison des diamètres correspondant au mode de la distribution granulométrique par SMPS et AMS a permis de déterminer le produit de la masse volumique des aérosols formés et du facteur de forme des particules, qui est cohérent avec les distributions granulométriques en masse obtenues. Afin de mettre en évidence les phénomènes de nucléation en absence de piégeur de OH, la distribution en nombre de particules a été suivie. Les temps de réaction les plus courts sont caractérisés par la formation d'une distribution dominée en termes de nombre de particules par un mode très fin (< 10 nm), mode qui tend à diminuer en importance avec l'avancement de l'oxydation en faveur d'un second mode centré autour de 40 nm. La phase condensée s'accroît avec l'augmentation des teneurs initiales d'ozone, sans modification de la distribution en taille.

L'analyse AMS a permis d'accéder à la composition chimique moyenne des particules. L'analyse basse résolution a permis de mettre en évidence dans les spectres de masse la présence statistique de signaux spectraux de ratio m/z coïncidant à la série homologue de l' $\alpha$ -pinène avec des degrés d'oxydation ascendants de type  $C_{10}H_{16}O_n$ , et donc un processus d'oxydation en cascade. L'accroissement global de l'ensemble des fragments sur toute la gamme de masse avec l'augmentation du temps de réaction est confirmé sans ambigüité.

Les rendements en aérosols relativement aux concentrations massiques d'aérosols mesurées par l'AMS et SMPS présentent des valeurs plus hautes par rapport à celles rapportées par la littérature. L'équation semi-empirique proposée par Odum (1996), qui relie ces deux paramètres, nécessite l'hypothèse de la présence d'un seul produit semi-volatil pour modéliser les points expérimentaux.

La consommation additionnelle de l' $\alpha$ -pinène par les radicaux OH en absence d'un piégeur entraîne d'une part une sous-estimation des rendements en aérosols pour une même

quantité d'aérosols formés, et d'autre part la formation des produits de réaction moins oxydés et donc plus volatiles. Ce comportement est traduit correctement par l'observation des rendements moins importants en absence d'un piégeur de OH.

Les rapports entre la production de fragments m/z 43 ( $C_2H_3O^+$ ) et 44 ( $CO_2^+$ ), caractéristiques de l'état d'avancement de l'oxydation des AOS, ont été calculés pour l'ensemble des données d'ozonolyse, et révèlent la présence plus abondante des espèces plus oxydées en présence de CO et à l'inverse la présence plus abondante des espèces moins oxydées en absence de piégeur. Un comportement intermédiaire est observé dans le cas de l'utilisation de cyclohexane avec la mise en évidence de deux processus particuliers distincts, le premier étant probablement caractéristique de la nucléation et de la condensation des produits d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. Les fractions caractéristiques des espèces plus ou moins oxydées ( $f_{44}$  et  $f_{43}$ , respectivement) ont été corrélées avec les ratios élémentaires O/C et H/C, respectivement, et comparées avec la littérature : un meilleur accord a été obtenu pour le diagramme correspondant aux espèces moins oxydées.

Les spectres de masse haute résolution confirment aussi la forte contribution des espèces oxydées  $(C_xH_yO_z)$  par rapport à l'ensemble du signal analytique, les concentrations importantes en oxydant favorisant l'oxydation avancée des aérosols.

Les ratios m/z caractéristiques de composés décrits dans la littérature comme produits particulaires de l'ozonolyse de l'α-pinène ont été étudiés et les principaux fragments contribuant à ces m/z identifiés. L'analyse des ratios élémentaires a permis de déterminer la masse volumique des AOS formés, en très bon accord avec les études précédentes, mais en considérant un facteur de forme éloigné de la sphéricité qui pourrait être dû aux conditions particulières de l'écoulement.

# **Perspectives**

Du point de vue du développement analytique, quelques pistes d'amélioration du dispositif sont envisageables.

On a vu qu'on obtenait un mélange imparfait dans le réacteur qui empêchait de considérer l'écoulement comme piston, probablement dû en partie à l'injection préférentielle des réactifs au centre du cylindre puisque l'espace fritté correspond à la section du réacteur. On pourrait modifier la géométrie de la tête d'injection pour favoriser l'entrée radiale des réactifs, en introduisant au centre de la zone frittée une zone imperméable de diamètre supérieur au diamètre de la canne d'injection, obligeant ainsi le mélange COV/oxydant à entrer dans l'espace réactionnel par le pourtour du cylindre. Une fois l'écoulement établi, les vitesses supérieures au centre du réacteur accéléreront le processus d'homogénéisation transversale des analytes.

La méthode analytique de caractérisation de la phase gazeuse a par ailleurs montré ses limites en termes de sélectivité des composés et de sensibilité. Un couplage supplémentaire pourrait être envisagé avec des outils d'analyse tels qu'un *Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer* (PTR-ToF-MS) ou un *Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometer* (SIFT-MS), récemment acquis par le laboratoire, et qui

permettraient de caractériser en ligne des espèces oxygénées thermolabiles sans passer par des étapes de dérivation des composés. Une méthode complémentaire, plus coûteuse en temps et nécessitant un développement analytique plus important, pourrait s'appuyer sur la LC/MS pour identifier et quantifier des espèces polaires et/ou thermolabiles qui seraient préalablement collectées sur filtres (avec le risque d'artéfacts de réactivité comme ceux qui ont été observés avec l'ozone sur les adsorbants).

Du point de vue de la réactivité, le réacteur à écoulement a montré sa bonne complémentarité avec les expériences en chambre de simulation atmosphérique et pourra permettre de déterminer les coefficients de vitesse des futures réactions étudiées. Celles-ci devraient concerner des composés insaturés susceptibles de former des aérosols secondaires, qu'ils soient d'origine biogénique (comme le limonène) ou anthropique (par exemple, le catéchol).

On a pu voir que les conditions expérimentales (nature du piégeur de OH) influaient de manière significative sur les produits formés en phase gazeuse ou particulaire. Il pourrait être intéressant d'investiguer l'influence du gaz vecteur en présence de CO, pour déterminer si l'artéfact de formation de fines particules est bien dû au mécanisme actuellement proposé dans la littérature et faisant intervenir  $O_2$ .

La détermination du facteur de forme a par ailleurs suggéré l'impact de l'écoulement dans la non-sphéricité des particules. En faisant varier le débit total, et en se plaçant toujours au même état d'avancement de la réaction, on pourrait peut-être confirmer cette hypothèse puisqu'une vitesse plus faible des particules devrait faire tendre vers 1 la valeur du facteur de forme.

Enfin, prédire les effets de l'eau ou de particules pré-existantes sur les distributions gaz / particule des composés organiques semble être un point à élucider dans la compréhension de la formation d'AOS. En effet, l'humidité relative peut affecter le rendement global, l'absorption de l'eau, les comportements des différents produits d'oxydation, et les propriétés physiques fondamentales des AOS. La littérature suggère des réactions possibles et directes de l'eau avec les intermédiaires Criegee stabilisés en phase gazeuse ; ou encore la formation de produits carbonylés ou d'acides (Seinfeld, 2001; Jonsson, 2006). L'effet de particules pré-existantes dans le réacteur pourra aussi être étudié, selon leur concentration et leur nature. Une étude récente (Song, 2011) a montré par exemple que les rendements de formation d'AOS n'étaient pas perturbés par l'ajout de particules de dioctyl-phthalate ou de lubrifiant dans le système. Il pourrait être intéressant d'étudier l'effet de particules contenant de faibles teneurs de composés photocatalytiques (simulant les particules minérales désertiques largement présentes dans la troposphère) sur les mécanismes de formation des AOS.

# Bibliographie

Adgate J. L., Eberly L. E., Stroebel C., Pellizzari E. D., Sexton K. (2004). Personal, indoor, and outdoor VOC exposures in a probability sample of children. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 14:S4-S13.

Adler G., Flores J. M., Abo Riziq A., Borrmann S., Rudich Y. (2011). Chemical, physical, and optical evolution of biomass burning aerosols: A case study. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11:1491-1503.

Ahamed M., AlSalhi M. S., Siddiqui M. K. J. (2010). Silver nanoparticle applications and human health. *Clinica Chimica Acta* 411:1841-1848.

Aiello M., McLaren R. (2009). Measurement of airborne carbonyls using an automated sampling and analysis system. *Environmental Science and Technology* 43:8901-8907.

Aiken A. C., DeCarlo P. F., Jimenez J. L. (2007). Elemental analysis of organic species with electron ionization high-resolution mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 79:8350-8358.

Aiken A. C., DeCarlo P. F., Kroll J. H., Worsnop D. R., Huffman J. A., et al. (2008). O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 42:4478-4485.

Alfarra M. (2004). Insights Into Atmospheric Organic Aerosols Using An Aerosol Mass Spectrometer, PhD thesis, *Institute of Science and Technology*, University of Manchester.

Alfarra M. R., Paulsen D., Gysel M., Garforth A. A., Dommen J., et al. (2006). A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6:5279-5293.

Allan J. D., Bower K. N., Coe H., Boudries H., Jayne J. T., et al. (2004a). Submicron aerosol composition at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2: Its relationship with gas phase volatile organic carbon and assessment of instrument performance. *J. Geophys. Res.* 109:D23S24.

Allan J. D., Delia A. E., Coe H., Bower K. N., Alfarra M. R., et al. (2004b). A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science* 35:909-922.

Allan J. D., Jimenez J. L., Williams P. I., Alfarra M. R., Bower K. N., et al. (2003). Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 1. Techniques of data interpretation and error analysis. *Journal of Geophysical Research* 108.

Alvarado A., Arey J., Atkinson R. (1998a). Kinetics of the gas-phase reactions of OH and  $NO_3$  radicals and  $O_3$  with the monoterpene reaction products pinonaldehyde, caronaldehyde, and sabinaketone. *Journal of Atmospheric Chemistry* 31:281-297.

Alvarado A., Tuazon E. C., Aschmann S. M., Atkinson R., Arey J. (1998b). Products of the gas-phase reactions of  $O(^3P)$  atoms and  $O_3$  with  $\alpha$ -pinene and 1,2-dimethyl-1-cyclohexene. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 103:25541-25551.

Anav A., Menut L., Khvorostyanov D., Viovy N. (2011). Impact of tropospheric ozone on the Euro-Mediterranean vegetation. *Global Change Biology* 17:2342-2359.

Anwar Hossain K. M., Easa S. M., Lachemi M. (2009). Evaluation of the effect of marine salts on urban built infrastructure. *Building and Environment* 44:713-722.

Arnts R. R. (2008). Reduction of biogenic VOC sampling losses from ozone via trans-2-butene addition. *Environmental Science and Technology* 42:7663-7669.

Arouca F. O., Feitosa N. R., Coury J. R. (2010). Effect of sampling in the evaluation of particle size distribution in nanoaerosols. *Powder Technology* 200:52-59.

Asa-Awuku A., Nenes A., Gao S., Flagan R. C., Seinfeld J. H. (2010). Water-soluble SOA from Alkene ozonolysis: Composition and droplet activation kinetics inferences from analysis of CCN activity. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10:1585-1597.

Aschmann S. M., Arey J., Atkinson R. (2002). OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes. *Atmospheric Environment* 36:4347-4355.

Atkinson R. (1997). Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26:215-290.

Atkinson R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO(x). *Atmospheric Environment* 34:2063-2101.

Atkinson R., Arey J. (2003). Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chemical Reviews* 103:4605-4638.

Atkinson R., Aschmann S. M. (1993). OH radical production from the gas-phase reactions of  $O_3$  with a series of alkenes under atmospheric conditions. *Environmental Science and Technology* 27:1357-1363.

Atkinson R., Aschmann S. M., Arey J., Shorees B. (1992). Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes. *Journal of Geophysical Research* 97:6065-6073.

Bahreini R., Keywood M. D., Ng N. L., Varutbangkul V., Gao S., et al. (2005). Measurements of Secondary Organic Aerosol from Oxidation of Cycloalkenes, Terpenes, and m-Xylene Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Environmental Science & Technology* 39:5674-5688.

Baker J., Aschmann S. M., Arey J., Atkinson R. (2002). Reactions of stabilized Criegee intermediates from the gas-phase reactions of  $O_3$  with selected alkenes. *International Journal of Chemical Kinetics* 34:73-85.

Barrie L., Brasseur G., Crutzen P. J., Jacob D., Rodhe H. (1998). Changes in the chemical composition of the atmosphere and potential impacts, in *The Changing Atmosphere*, G. Brasseur, A. Pszenny, eds., IGAC.

Bates M. S., Gonzalez-Flesca N., Sokhi R., Cocheo V. (2000). Atmospheric volatile organic compound monitoring. Ozone induced artefact formation. *Environmental Monitoring and Assessment* 65:89-97.

Bennadji H., Glaude P. A., Coniglio L., Billaud F. (2011). Experimental and kinetic modeling study of ethyl butanoate oxidation in a laminar tubular plug flow reactor. *Fuel* 90:3237-3253.

Bernard F., Fedioun I., Peyroux F., Quilgars A., Daële V., et al. (2012). Thresholds of secondary organic aerosol formation by ozonolysis of monoterpenes measured in a laminar flow aerosol reactor. *Journal of Aerosol Science* 43:14-30.

Berndt T., Böge O. (1997a). Gas-phase reaction of NO<sub>3</sub> radicals with isoprene: A kinetic and mechanistic study. *International Journal of Chemical Kinetics* 29:755-765.

Berndt T., Böge O. (1997b). Products and mechanism of the gas-phase reaction of  $NO_3$  radicals with  $\alpha$ -pinene. Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions 93:3021-3027.

Berndt T., Böge O., Stratmann F. (2003). Gas-phase ozonolysis of  $\alpha$ -pinene: Gaseous products and particle formation. *Atmospheric Environment* 37:3933-3945.

Bilde M., Pandis S. N. (2001). Evaporation rates and vapor pressures of individual aerosol species formed in the atmospheric oxidation of  $\alpha$ - and  $\beta$ - pinene. *Environmental Science and Technology* 35:3344-3349.

Blomberg A. (2011). European perspectives: Showing that exhaust particle traps significantly reduce particle emissions from diesel engines and prevent several of the adverse cardiovascular effects of exhaust inhalation. *Circulation* 124:f1-f4.

Bonn B., Moortgat G. K. (2002a). New particle formation during  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene oxidation by  $O_3$ , OH and  $NO_3$ , and the influence of water vapour: Particle size distribution studies. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2:183-196.

Bonn B., Moortgat G. K. (2003). Sesquiterpene ozonolysis: Origin of atmospheric new particle formation from biogenic hydrocarbons. *Geophysical Research Letters* 30:39-31.

Bonn B., Schuster G., Moortgat G. K. (2002b). Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis. *Journal of Physical Chemistry A* 106:2869-2881.

Bonsang B., Polle C., Lambert G. (1992). Evidence for marine production of isoprene. *Geophys. Res. Lett.* 19:1129-1132.

Borbon A., Fontaine H., Locoge N., Veillerot M., Galloo J. C. (2003). Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part II: Source apportionment. *Atmospheric Environment* 37:4065-4076.

Bouvier-Brown N. C., Holzinger R., Palitzsch K., Goldstein A. H. (2009). Large emissions of sesquiterpenes and methyl chavicol quantified from branch enclosure measurements. *Atmospheric Environment* 43:389-401.

Broadgate W. J., Malin G., Küpper F. C., Thompson A., Liss P. S. (2004). Isoprene and other non-methane hydrocarbons from seaweeds: a source of reactive hydrocarbons to the atmosphere. *Marine Chemistry* 88:61-73.

Brunekreef B., Holgate S. T. (2002). Air pollution and health. Lancet 360:1233-1242.

Brunelli N. A. (2010). Sizing aerosol particles between one and three nanometers. , in *Chemistry and Chemical Engineering*, California Institute of Technology.

Burinsky D. J. (2006). Mass spectrometry. Elsevier B.V.

Calfapietra C., Fares S., Loreto F. (2009). Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone. *Environmental Pollution* 157:1478-1486.

Calvert J. G., Atkinson R., Kerr J. A., Madronich S., Moortgat G. K., et al. (2000). *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes*. Oxford University Press, USA.

Camel V., Caude M. (1995). Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *Journal of Chromatography A* 710:3-19.

Camredon M., Aumont B., Lee-Taylor J., Madronich S. (2007). The  $SOA/VOC/NO_x$  system: an explicit model of secondary organic aerosol formation. *Atm. Chem. Phys. Discuss.* 7:11223 -11256.

Canagaratna M. R., Jayne J. T., Jimenez J. L., Allan J. D., Alfarra M. R., et al. (2007). Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews* 26:185-222.

Carlton A. G., Wiedinmyer C., Kroll J. H. (2009). A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atm. Chem. Phys. Discuss.* 9:8261-8305.

Chameides W., Walker J. C. G. (1973). A photochemical theory of tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.*:8751-8766.

Chan M. N., Chan A. W. H., Chhabra P. S., Surratt J. D., Seinfeld J. H. (2009). Modeling of secondary organic aerosol yields from laboratory chamber data. *Atm. Chem. Phys. Discuss.* 9:9457-9489.

Chan T. W., Huang L., Leaitch W. R., Sharma S., Brook J. R., et al. (2010). Observations of OM/OC and specific attenuation coefficients (SAC) in ambient fine PM at a rural site in central Ontario, Canada. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10:2393-2411.

Charlson R. J., Schwartz S. E., Hales J. M., Cess R. D., Coakley Jr J. A., et al. (1992). Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255:423-430.

Chen X., Hopke P. K., Carter W. P. L. (2011). Secondary organic aerosol from ozonolysis of biogenic volatile organic compounds: Chamber studies of particle and reactive oxygen species formation. *Environmental Science and Technology* 45:276-282.

Chevalier A., Gheusi F., Delmas R., Ordóñez C., Sarrat C., et al. (2007). Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: A ground-based study for Western Europe over the period 2001-2002. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7:4311-4326.

Chhabra P. S., Flagan R. C., Seinfeld J. H. (2010). Elemental analysis of chamber organic aerosol using an aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10:4111-4131.

Chiu H. H., Chiang H. M., Lo C. C., Chen C. Y., Chiang H. L. (2009). Constituents of volatile organic compounds of evaporating essential oil. *Atmospheric Environment* 43:5743-5749.

Coleman B. K., Lunden M. M., Destaillats H., Nazaroff W. W. (2008). Secondary organic aerosol from ozone-initiated reactions with terpene-rich household products. *Atmospheric Environment* 42:8234-8245.

Crenn V. (2011). Mémoire de 2ème année de these Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai.

Crutzen P. J. (1972). Tropospheric ozone: an overview, in *Tropospheric Ozone*, *Regional*, and *Global Scale Interaction*, NATO ASI Series, D. Reidel, ed. (Springer), 3-32.

Curtius J. (2006). Nucleation of atmospheric aerosol particles. *Comptes Rendus Physique* 7:1027-1045.

Czoschke N. M., Jang M., Kamens R. M. (2003). Effect of acidic seed on biogenic secondary organic aerosol growth. *Atmospheric Environment* 37:4287-4299.

Dass C. (2007). Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry. John Wiley & Sons, Inc., University Of Memphis.

De Haan D. O., Corrigan A. L., Tolbert M. A., Jimenez J. L., Wood S. E., et al. (2009). Secondary organic aerosol formation by self-reactions of methylglyoxal and glyoxal in evaporating droplets. *Environmental Science and Technology* 43:8184-8190.

DeCarlo P. F., Kimmel J. R., Trimborn A., Northway M. J., Jayne J. T., et al. (2006). Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Analytical Chemistry* 78:8281-8289.

DeCarlo P. F., Slowik J. G., Worsnop D. R., Davidovits P., Jimenez J. L. (2004). Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology* 38:1185-1205.

Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H. (2007). Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. *Journal of Chromatography A* 1153:130-144.

Destaillats H., Lunden M. M., Singer B. C., Coleman B. K., Hodgson A. T., et al. (2006). Indoor secondary pollutants from household product emissions in the presence of ozone: A bench-scale chamber study. *Environmental Science and Technology* 40:4421-4428.

Detournay A., Sauvage S., Locoge N., Gaudion V., Leonardis T., et al. (2011). Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas. *Journal of Environmental Monitoring* 13:983-990.

Docherty K. S., Wu W., Lim Y. B., Ziemann P. J. (2005). Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O3. *Environmental Science and Technology* 39:4049-4059.

Docherty K. S., Ziemann P. J. (2003). Effects of Stabilized Criegee Intermediate and OH Radical Scavengers on Aerosol Formation from Reactions of  $\beta$ -Pinene with O<sub>3</sub>. Aerosol Science and Technology 37:877-891.

Donghee K. (2002). Nucleation and coagulation of particulate matter inside a turbulent exhaust plume of a diesel vehicle, in *Department of Mechanical Aerospace Engineering*, College of Engineering and Mineral Resources at West Virginia University, Morgantown, West Virginia.

Drewnick F., Hings S. S., DeCarlo P., Jayne J. T., Gonin M., et al. (2005). A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment. *Aerosol Science and Technology* 39:637-658.

Duncianu M., Olariu R. I., Riffault V., Visez N., Tomas A., et al. (2012). Development of a New Flow-Reactor for Kinetic Studies. Application to the Ozonolysis of a Series of Alkenes. *The Journal of Physical Chemistry A*.

ECA-IAQ (2007). Impact of Ozone-initiated Terpene Chemistry on Indoor Air Quality and Human Health, Environment and Quality of Life, Office for Publications of the European Communities Luxembourg.

Edwards R. D., Jurvelin J., Koistinen K., Saarela K., Jantunen M. (2001). VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment* 35:4829-4841.

El Haddad I., Marchand N., Temime-Roussel B., Wortham H., Piot C., et al. (2011a). Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11:2059-2079.

El Haddad I., Marchand N., Wortham H., Piot C., Besombes J. L., et al. (2011b). Primary sources of PM2.5 organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11:2039-2058.

Epstein S. A., Donahue N. M. (2010). Ozonolysis of cyclic alkenes as surrogates for biogenic terpenes: Primary ozonide formation and decomposition. *Journal of Physical Chemistry A* 114:7509-7515.

Ezell M. J., Johnson S. N., Yu Y., Perraud V., Bruns E. A., et al. (2010). A new aerosol flow system for photochemical and thermal studies of tropospheric aerosols. *Aerosol Science and Technology* 44:329-338.

Fastyn P., Kornacki W., Gierczak T., Gawłowski J., Niedzielski J. (2005). Adsorption of water vapour from humid air by selected carbon adsorbents. *Journal of Chromatography A* 1078:7-12.

Favez O., El Haddad I., Piot C., Boréave A., Abidi E., et al. (2010). Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmospheric Chemistry and Physics* 10:5295-5314.

Fernandez-Villarrenaga V., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez D., Fernandez-Fernandez E., et al. (2004).  $C_1$  to  $C_9$  volatile organic compound measurements in urban air. *Science of The Total Environment* 334-335:167-176.

Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N. J. (1999). Chemistry and Physics of the Upper and Lower Atmosphere. Wiley.

Finlayson-Pitts B. J., Pitts Jr J. N. (1997). Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science* 276:1045-1052.

Forsberg B., Hansson H. C., Johansson C., Areskoug H., Persson K., et al. (2005). Comparative Health Impact Assessment of Local and Regional Particulate Air Pollutants in Scandinavia. *Ambio* 34:11-19.

Gao Y., Hall W. A., Johnston M. V. (2010). Molecular composition of monoterpene secondary organic aerosol at low mass loading. *Environmental Science and Technology* 44:7897-7902.

Geron C., Rasmussen R., Arnts R. R., Guenther A. (2000). A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States. *Atmospheric Environment* 34:1761-1781.

Gorecki T. (2006). Chromatography, in *Chromatographic Analysis of the Environment*, L. M. L. Nollet, ed., Taylor & Francis Group, Ghent, Belgium, 133 -176.

Grange D., Host S., Gremy I. (2007). Les composés organiques volatils (COV); Etat des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé ORS, Ile-de-France, 127.

Gransträm K. M. (2009). Emissions of sesquiterpenes from spruce sawdust during drying. *European Journal of Wood and Wood Products* 67:343-350.

Greene C. R., Atkinson R. (1992). Rate constants for the gas-phase reactions of  $O_3$  with a series of alkenes at 296  $\pm$  2 K. *International Journal of Chemical Kinetics* 24:803-811.

Griffin R. J., Cocker D. R. I., Seinfeld J. H., Dabdub D. (1999a). Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical Research Letters* 26:2721-2724.

Griffin R. J., Cocker III D. R., Flagan R. C., Seinfeld J. H. (1999b). Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 104:3555-3567.

Grosjean D. (1978). Secondary organic aerosol: Identification and mechanisms of formation, in *Particles in the Atmosphere*, Natl. Sci. Found, Berkeley, California.

Grosjean E., Grosjean D. (1996a). Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with 1-alkenes. *Atmospheric Environment* 30:4107-4113.

Grosjean E., Grosjean D. (1996b). Carbonyl products of the gas phase reaction of ozone with symmetrical alkenes. *Environmental Science and Technology* 30:2038-2044.

Grosjean E., Grosjean D. (1996c). Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with 1,1-disubstituted alkenes. *International Journal of Chemical Kinetics* 28:911-918.

Grosjean E., Grosjean D. (1997). Gas phase reaction of alkenes with ozone: Formation yields of primary carbonyls and biradicals. *Environmental Science and Technology* 31:2421-2427.

Grosjean E., Grosjean D. (1998). The gas-phase reaction of alkenes with ozone: formation yields of carbonyls from biradicals in ozone-alkene-cyclohexane experiments. *Atmospheric Environment* 32:3393-3402.

Guenther A., Karl T., Harley P., Wiedinmyer C., Palmer P. I., et al. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics* 6:3181-3210.

Gutbrod R., Meyer S., Rahman M. M., Schindler R. N. (1997). On the use of CO as scavenger for OH radicals in the ozonolysis of simple alkenes and isoprene. *International Journal of Chemical Kinetics* 29:717-723.

Hakola H., Arey J., Aschmann S. M., Atkinson R. (1994). Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and  $O_3$  with a series of monoterpenes. *Journal of Atmospheric Chemistry* 18:75-102.

Hakola H., Laurila T., Rinne J., Puhto K. (2000). The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern European, boreal site. *Atmospheric Environment* 34:4971-4982.

Hallquist M., Wenger J. C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., et al. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atm. Chem. Phys. Discuss.* 9:3555 - 3762.

Hao L. Q., Romakkaniemi S., Yli-Pirila P., Joutsensaari J., Kortelainen A., et al. (2011). Mass yields of secondary organic aerosols from the oxidation of  $\alpha$ -pinene and real plant emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11:1367-1378.

Harper M. (2000). Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A* 885:129-151.

Harvey D. (2000). Modern analytical chemistry. McGraw-Hill Companies, Inc.

Hatakeyama S., Izumi K., Fukuyama T., Akimoto H. (1989). Reactions of ozone with  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene in air: yields of gaseous and particulate products. *Journal of Geophysical Research* 94:13,013-013,024.

Heald C. L., Kroll J. H., Jimenez J. L., Docherty K. S., DeCarlo P. F., et al. (2010). A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* 37:L08803.

Hearn J. D., Smith G. D. (2004). Kinetics and product studies for ozonolysis reactions of organic particles using aerosol CIMS. *Journal of Physical Chemistry A* 108:10019-10029.

Helmig D. (1997). Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. *Atmospheric Environment* 31:3635-3651.

Herrmann A. (2010). The Chemistry and Biology of Volatiles. Wiley-Blackwell.

Hinds W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. Wiley, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.

- Ho K. F., Lee S. C., Guo H., Tsai W. Y. (2004). Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. Science of The Total Environment 322:155-166.
- Hoffmann T., Bandur R., Marggraf U., Linscheid M. (1998). Molecular composition of organic aerosols formed in the  $\alpha$ -pinene/O<sub>3</sub> reaction: Implications for new particle formation processes. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 103:25569-25578.
- Hoffmann T., Odum J. R., Bowman F., Collins D., Klockow D., et al. (1997). Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry* 26:189-222.
- Hoque R. R., Khillare P. S., Agarwal T., Shridhar V., Balachandran S. (2008). Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India. *Science of The Total Environment* 392:30-40.
- Horie O., Moortgat G. K. (1998a). The effect of the addition of CO on the reaction of ozone with ethene. *Chemical Physics Letters* 288:464-472.
- Horie O., Moortgat G. K. (1998b). Gas-Phase Ozonolysis of Alkenes. Recent Advances in Mechanistic Investigations. *Accounts of Chemical Research* 31:387-396.
- linuma Y., Böge O., Gnauk T., Herrmann H. (2004). Aerosol-chamber study of the  $\alpha$ -pinene/O<sub>3</sub> reaction: Influence of particle acidity on aerosol yields and products. *Atmospheric Environment* 38:761-773.
- IPCC (2007). The Fourth Assessment Report (AR4), in *Climate Change*, United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change
- Jacob D. J. (1999). Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton University Press.
- Jacobson M. (1995). Composition, chemistry, and climate of the atmosphere, in *Atmospheric Environment*, Singh H.B., Van Nostrand R., eds., Wiley, New York, 527.
- Jaenicke R. (1986). Physical characterization of aerosols in *Aerosols. Proceedings of the 2nd U.S.-Dutch International Symposium*, S. D. Lee, T. L. Schneider, L. D. Grant, P. J. Verkerk, eds., Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Jang M., Kamens R. M. (1999). Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of  $\alpha$ -pinene with ozone. *Atmospheric Environment* 33:459-474.
- Jang M., Lee S., Kamens R. M. (2003). Organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of octanal in a flow reactor. *Atmospheric Environment* 37:2125-2138.
- Jayne J. T., Leard D. C., Zhang X., Davidovits P., Smith K. A., et al. (2000). Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology* 33:49-70.
- Jenkin M. E., Hayman G. D. (1999). Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters. *Atmospheric Environment* 33:1275-1293.
- Jia C., Batterman S., Godwin C. (2008). VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: Indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers. *Atmospheric Environment* 42:2083-2100.
- Jimenez J. (2011) ToF-AMS Analysis Software, University of Colorado, http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/Field\_Data\_Analysis\_Guide.
- Jimenez J. L., Canagaratna M. R., Donahue N. M., Prevot A. S. H., Zhang Q., et al. (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science* 326:1525-1529.
- Jimenez J. L., Jayne J. T., Shi Q., Kolb C. E., Worsnop D. R., et al. (2003). Ambient Aerosol Sampling with an Aerosol Mass Spectrometer. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 108.

Jonsson  $\tilde{A}$ . M., Hallquist M., Ljungström E. (2006). Impact of humidity on the ozone initiated oxidation of limonene,  $\Delta^3$ -carene, and  $\alpha$ -pinene. *Environmental Science and Technology* 40:188-194.

Jung J., Adams P. J., Pandis S. N. (2006). Simulating the size distribution and chemical composition of ultrafine particles during nucleation events. *Atmospheric Environment* 40:2248-2259.

Kanakidou M., Seinfeld J. H., Pandis S. N., Barnes I., Dentener F. J., et al. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5:1053-1123.

Kang E., Toohey D. W., Brune W. H. (2010). Dependence of SOA oxidation on organic aerosol mass concentration and OH exposure: Experimental PAM chamber studies. *Atm. Chem. Phys. Discuss*. 10:24053-24089.

Kansal A. (2009). Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. *Journal of Hazardous Materials* 166:17-26.

Kautzman K. E., Surratt J. D., Chan M. N., Chan A. W. H., Hersey S. P., et al. (2010). Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. *Journal of Physical Chemistry A* 114:913-934.

Kavouras I. G., Stephanou E. G. (2002). Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere. *J. Geophys. Res.* 107:4069.

Kesselmeier J., Staudt M. (1999). Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* 33:23-88.

Keywood M. D., Kroll J. H., Varutbangkul V., Bahreini R., Flagan R. C., et al. (2004). Secondary organic aerosol formation from cyclohexene ozonolysis: Effect of OH scavenger and the role of radical chemistry. *Environmental Science and Technology* 38:3343-3350.

Khoder M. I. (2007). Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric Environment* 41:554-566.

Kim K. H., Baek S. O., Choi Y. J., Sunwoo Y., Jeon E. C., et al. (2006). The emissions of major aromatic VOC as landfill gas from urban landfill sites in Korea. *Environmental Monitoring and Assessment* 118:407-422.

Kim Y. M., Harrad S., Harrison R. M. (2001). Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments. *Environmental Science and Technology* 35:997-1004.

King M. D., Canosa-Mas C. E., Wayne R. P. (1999). Frontier molecular orbital correlations for predicting rate constants between alkenes and the tropospheric oxidants  $NO_3$ , OH and  $O_3$ . *Physical Chemistry Chemical Physics* 1:2231-2238.

Koch S., Winterhalter R., Uherek E., Kolloff A., Neeb P., et al. (2000). Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes. *Atmospheric Environment* 34:4031-4042.

Kostenidou E., Pathak R. K., Pandis S. N. (2007). An Algorithm for the Calculation of Secondary Organic Aerosol Density Combining AMS and SMPS Data. *Aerosol Science and Technology* 41:1002-1010.

Kroll J. H., Ng N. L., Murphy S. M., Flagan R. C., Seinfeld J. H. (2006). Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation. *Environmental Science and Technology* 40:1869-1877.

Kroll J. H., Seinfeld J. H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 42:3593-3624.

Kulmala M. (2003). How Particles Nucleate and Grow. Science 302:1000-1001.

Kulmala M., Kerminen V. M. (2008). On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research* 90:132-150.

Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., et al. (2004). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations. *Journal of Aerosol Science* 35:143-176.

Kumar P., Ketzel M., Vardoulakis S., Pirjola L., Britter R. (2011). Dynamics and dispersion modelling of nanoparticles from road traffic in the urban atmospheric environment-A review. *Journal of Aerosol Science* 42:580-603.

- Kuwata M., Zorn S. R., Martin S. T. (2012). Using Elemental Ratios to Predict the Density of Organic Material Composed of Carbon, Hydrogen, and Oxygen. *Environmental Science & Technology* 46:787-794.
- Lamarque J. F., Hess P., Emmons L., Buja L., Washington W., et al. (2005). Tropospheric ozone evolution between 1890 and 1990. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 110:1-15.
- Lambe A. T., Onasch T. B., Massoli P., Croasdale D. R., Wright J. P., et al. (2011). Laboratory studies of the chemical composition and cloud condensation nuclei (CCN) activity of secondary organic aerosol (SOA) and oxidized primary organic aerosol (OPOA). *Atmospheric Chemistry and Physics* 11:8913-8928.
- Lamorena R. B., Jung S. G., Bae G. N., Lee W. (2007). The formation of ultra-fine particles during ozone-initiated oxidations with terpenes emitted from natural paint. *Journal of Hazardous Materials* 141:245-251.
- Lanz V. A., Alfarra M. R., Baltensperger U., Buchmann B., Hueglin C., et al. (2007). Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7:1503-1522.
- LAURE (1996). Loi n° 96-1236 du 30/12/96 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie.
- Lee A., Goldstein A. H., Keywood M. D., Gao S., Varutbangkul V., et al. (2006a). Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 111.
- Lee J. H., Batterman S. A., Jia C., Chernyak S. (2006b). Ozone artifacts and carbonyl measurements using Tenax GR, Tenax TA, Carbopack B, and Carbopack X adsorbents. *Journal of the Air and Waste Management Association* 56:1503-1517.
- Lee S., Kamens R. M. (2005). Particle nucleation from the reaction of  $\alpha$ -pinene and O<sub>3</sub>. Atmospheric Environment 39:6822-6832.
- Liao C.-M., Chiang Y.-H., Chio C.-P. (2009). Assessing the airborne titanium dioxide nanoparticle-related exposure hazard at workplace. *Journal of Hazardous Materials* 162:57-65.
- Lindfors V., Laurila T., Hakola H., Steinbrecher R., Rinne J. (2000). Modeling speciated terpenoid emissions from the European boreal forest. *Atmospheric Environment* 34:4983-4996.
- Liu P., Ziemann P. J., Kittelson D. B., McMurry P. H. (1995). Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theory of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions. *Aerosol Science and Technology* 22:293-313.
- Liu P. S. K., Deng R., Smith K. A., Williams L. R., Jayne J. T., et al. (2007). Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Science and Technology* 41:721-733.
- Ma Y., Luciani T., Porter R. A., Russell A. T., Johnson D., et al. (2007). Organic acid formation in the gas-phase ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9:5084-5087.
- Malloy Q. G. J., Nakao S., Qi L., Austin R., Stothers C., et al. (2009). Real-Time Aerosol Density Determination Utilizing a Modified Scanning Mobility Particle Sizer Aerosol Particle Mass Analyzer System. *Aerosol Science and Technology* 43:673-678.
- Marra J., Voetz M., Kiesling H. J. (2010). Monitor for detecting and assessing exposure to airborne nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 12:21-37.
- Marriott P. J. (2004). Gas chromatography, in *Chromatography; Fundamentals and applications of chromatography and related differential migration methods*, E. Heftmann, ed., Elsevier, Amsterdam.

Martins E. M., Arbilla G., Bauerfeldt G. F., Paula M. d. (2007). Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. *Chemosphere* 67:2096-2103.

- Massey B. S., Ward-Smith J. (2006). Mechanics of Fluids. Taylor & Francis, London & New York.
- Matsunaga S., Mochida M., Kawamura K. (2003). Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere. *Atmospheric Environment* 37:2045-2050.
- McGillen M. R., Carey T. J., Archibald A. T., Wenger J. C., Shallcross D. E., et al. (2008). Structure-activity relationship (SAR) for the gas-phase ozonolysis of aliphatic alkenes and dialkenes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 10:1757-1768.
- McMurry P. H. (2000). A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment* 34:1959-1999.
- Middlebrook A. M., Bahreini R., Jimenez J. L., Canagaratna M. R. (2011). Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol Science and Technology* 46:258-271.
- Möller D. (1999). Atmospheric Environmental Research Critical Decisions Between Technological Progress and Preservation of Nature. Springer, USA.
- Monks P. S. (2000). A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmospheric Environment* 34:3545-3561.
- Morris J. W., Davidovits P., Jayne J. T., Jimenez J. L., Shi Q., et al. (2002). Kinetics of submicron oleic acid aerosols with ozone: A novel aerosol mass spectrometric technique. *Geophysical Research Letters* 29.
- Muller J. F., Stavrakou T., Wallens S., De Smedt I., Van Roozendael M., et al. (2007). Global isoprene emissions estimated using MEGAN, ECMWF analyses and a detailed canopy environment model. *Atm. Chem. Phys. Discuss.* 7:15373-15407.
- Murphy D. M., Cziczo D. J., Froyd K. D., Hudson P. K., Matthew B. M., et al. (2006). Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 111.
- Myojo T., Ogami A., Oyabu T., Morimoto Y., Hirohashi M., et al. (2010). Risk assessment of airborne fine particles and nanoparticles. *Advanced Powder Technology* 21:507-512.
- Nash D. G., Baer T., Johnston M. V. (2006). Aerosol mass spectrometry: An introductory review. *International Journal of Mass Spectrometry* 258:2-12.
- Nazaroff W. W., Weschler C. J. (2004). Cleaning products and air fresheners: Exposure to primary and secondary air pollutants. *Atmospheric Environment* 38:2841-2865.
- Neeb P., Moortgat G. K. (1999). Formation of OH radicals in the gas-phase reaction of propene, isobutene, and isoprene with  $O_3$ : Yields and mechanistic implications. *Journal of Physical Chemistry A* 103:9003-9012.
- Nel A. (2005). Air pollution-related illness: Effects of particles. Science 308:804-806.
- Ng N. L., Canagaratna M. R., Jimenez J. L., Chhabra P. S., Seinfeld J. H., et al. (2011). Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 11:10.
- Ng N. L., Kroll J. H., Chan A. W. H., Chhabra P. S., Flagan R. C., et al. (2007). Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7:3909-3922.
- Ng N. L., Kroll J. H., Keywood M. D., Bahreini R., Varutbangkul V., et al. (2006). Contribution of first- versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 40:2283-2297.

Ng N. L., Kwan A. J., Surratt J. D., Chan A. W. H., Chhabra P. S., et al. (2008a). Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO3). *Atmospheric Chemistry and Physics* 8:4117-4140.

- Ng N. L., Kwan A. J., Surratt J. D., Chan A. W. H., Chhabra P. S., et al. (2008b). Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO3). *Atm. Chem. Phys. Discuss.* 8:3163-3226.
- Niki H., Maker P. D., Savage C. M., Breitenbach L. P., Hurley M. D. (1987). FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene. *The Journal of Physical Chemistry* 91:941-946.
- NIST (2011). Webbook of Chemistry, Mass Spectrometry Data Center.
- Noble C. A., Prather K. A. (2000). Real-time single particle mass spectrometry: A historical review of a quarter century of the chemical analysis of aerosols. *Mass Spectrometry Reviews* 19:248-274.
- Odum J. R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R. C., et al. (1996). Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science and Technology* 30:2580-2585.
- Odum J. R., Jungkamp T. P. W., Griffin R. J., Forstner H. J. L., Flagan R. C., et al. (1997). Aromatics, Reformulated Gasoline, and Atmospheric Organic Aerosol Formation. *Environmental Science & Technology* 31:1890-1897.
- Orlando J. J., Nozière B., Tyndall G. S., Orzechowska G. E., Paulson S. E., et al. (2000). Product studies of the OH- and ozone-initiated oxidation of some monoterpenes. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 105:11561-11572.
- Ostiguy C., Soucy B., Lapointe G., Woods C., Ménard L., et al. (2008). Health Effects of Nanoparticles. *Publications IRSST*:114.
- Palluau F., Mirabel P., Millet M. (2007). Influence of relative humidity and ozone on the sampling of volatile organic compounds on carbotrap/carbosieve adsorbents. *Environmental Monitoring and Assessment* 127:177-187.
- Pandis S. N., Harley R. A., Cass G. R., Seinfeld J. H. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment Part A General Topics* 26 A:2269-2282.
- Pandis S. N., Paulson S. E., Seinfeld J. H., Flagan R. C. (1991). Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and  $\beta$ -pinene. *Atmospheric Environment Part A General Topics* 25 A:997-1008.
- Pandis S. N., Wexler A. S., Seinfeld J. H. (1993). Secondary organic aerosol formation and transport II. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution. *Atmospheric Environment Part A General Topics* 27:2403-2416.
- Park J. S., Ikeda K. (2004). Exposure to the mixtures of organic compounds in homes in Japan. *Indoor Air* 14:413-420.
- Paulson S. E., Chung M. Y., Hasson A. S. (1999). OH Radical Formation from the Gas-Phase Reaction of Ozone with Terminal Alkenes and the Relationship between Structure and Mechanism. *Journal of Physical Chemistry A* 103:8125-8138.
- Pfeiffer T., Forberich O., Comes F. J. (1998). Tropospheric OH formation by ozonolysis of terpenes. *Chemical Physics Letters* 298:351-358.
- Pinho P. G., Pio C. A., Carter W. P. L., Jenkin M. E. (2006). Evaluation of alkene degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCM v3, using environmental chamber data. *Journal of Atmospheric Chemistry* 55:55-79.
- Pio C., Alves C., Duarte A. (2001). Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment* 35:389-401.
- Placet M., Mann C. O., Gilbert R. O., Niefer M. J. (2000). Emissions of ozone precursors from stationary sources:: a critical review. *Atmospheric Environment* 34:2183-2204.

Poole C. F. (2003). Instrumental Aspects of Gas Chromatography, in *The Essence of Chromatography*, Elsevier B.V., 171 - 266.

Pope III C. A., Thun M. J., Namboodiri M. M., Dockery D. W., Evans J. S., et al. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. Adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 151:669-674.

Popek E. (2003). Sampling & Analysis of Environmental Chemical Pollutants. A Complete Guide. Elsevier Inc.

Pratte P., Rossi M. J. (2006). The heterogeneous kinetics of HOBr and HOCl on acidified sea salt and model aerosol at 40-90% relative humidity and ambient temperature. Physical chemistry chemical physics: PCCP 8:3988-4001.

Puett R. C., Hart J. E., Suh H., Mittleman M., Laden F. (2011). Particulate matter exposures, mortality, and cardiovascular disease in the health professionals follow-up study. *Environmental Health Perspectives* 119:1130-1135.

Räisänen T., Ryyppö A., Kellomäki S. (2009). Monoterpene emission of a boreal Scots pine (Pinus sylvestris L.) forest. *Agricultural and Forest Meteorology* 149:808-819.

Ramanathan V., Crutzen P. J., Kiehl J. T., Rosenfeld D. (2001). Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. *Science* 294:2119-2124.

Ras M. R., Borrull F., Marcé R. M. (2009). Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 28:347-361.

Reid J. S., Koppmann R., Eck T. F., Eleuterio D. P. (2005). A review of biomass burning emissions part II: Intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5:799-825.

Reinhardt A., Emmenegger C., Gerrits B., Panse C., Dommen J., et al. (2007). Ultrahigh mass resolution and accurate mass measurements as a tool to characterize oligomers in secondary organic aerosols. *Analytical Chemistry* 79:4074-4082.

Reissell A., Harry C., Aschmann S. M., Atkinson R., Arey J. (1999). Formation of acetone from the OH radical- and  $O_3$ -initiated reactions of a series of monoterpenes. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 104:13869-13879.

Renwick L. C., Brown D., Clouter A., Donaldson K. (2004). Increased inflammation and altered macrophage chemotactic responses caused by two ultrafine particle types. *Occupational and Environmental Medicine* 61:442-447.

Rickard A. R., Johnson D., McGill C. D., Marston G. (1999). OH Yields in the Gas-Phase Reactions of Ozone with Alkenes. *The Journal of Physical Chemistry A* 103:7656-7664.

Roberge P. R., Klassen R. D., Haberecht P. W. (2002). Atmospheric corrosivity modeling - A review. *Materials and Design* 23:321-330.

Robinson A. L., Donahue N. M., Shrivastava M. K., Weitkamp E. A., Sage A. M., et al. (2007). Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science* 315:1259-1262.

Roukos J., Locoge N., Sacco P., Plaisance H. (2011). Radial diffusive samplers for determination of 8-h concentration of BTEX, acetone, ethanol and ozone in ambient air during a sea breeze event. *Atmospheric Environment* 45:755-763.

Roukos J., Riffault V., Locoge N., Plaisance H. (2009). VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution* 157:3001-3009.

Ruppert L., Becker K. H., Nozière B., Spittler M. (1999). Development of Monoterpene Oxidation Mechanisms: Results from Laboratory and Smog Chamber Studies. *Transactions on Ecology and the Environment* 28.

Russell L. M., Bahadur R., Ziemann P. J. (2011). Identifying organic aerosol sources by comparing functional group composition in chamber and atmospheric particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108:3516-3521.

- Salthammer T., Boehme C., Meyer B., Siwinski N. (2003). Release of primary compounds and reaction products from oriented strand board (OSB), in *7th International Conference on Healthy Buildings 2003*, K. W. Tham, ed., National University of Singapore; International Society of Indoor Air Quality and Climate -ISIAQ-, pp.160-165.
- Sarigiannis D. A., Karakitsios S. P., Gotti A., Liakos I. L., Katsoyiannis A. (2011). Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environment International* 37:743-765.
- Sarwar G., Corsi R. (2007). The effects of ozone/limonene reactions on indoor secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment* 41:959-973.
- Sato K., Takami A., Isozaki T., Hikida T., Shimono A., et al. (2009). Mass spectrometric study of secondary organic aerosol formed from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 44:1080-1087.
- Saukko E., Lambe A. T., Massoli P., Koop T., Wright J. P., et al. (2012). Humidity-dependent phase state of SOA particles from biogenic and anthropogenic precursors. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 12:30.
- Sawyer R. F., Harley R. A., Cadle S. H., Norbeck J. M., Slott R., et al. (2000). Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmospheric Environment* 34:2161-2181.
- Saxena P., Hildemann L. M. (1996). Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24:57-109.
- Seeley J. V., Jayne J. T., Molina M. J. (1993). High pressure fast-flow technique for gas phase kinetics studies. *International Journal of Chemical Kinetics* 25:571-594.
- Seinfeld J. H., Erdakos G. B., Asher W. E., Pankow J. F. (2001). Modeling the formation of secondary organic aerosol (SOA). 2. The predicted effects of relative humidity on aerosol formation in the  $\alpha$ -pinene-,  $\beta$ -pinene-, sabinene-,  $\Delta^3$ -carene-, and cyclohexene-ozone systems. *Environmental Science and Technology* 35:1806-1817.
- Seinfeld J. H., Pandis S. N. (1998). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. Wiley.
- Seinfeld J. H., Pankow J. F. (2003). Organic Atmospheric Particulate Material, in *Annual Review of Physical Chemistry*, 121-140.
- Seufert G., Bartzis J., Bomboi T., Ciccioli P., Cieslik S., et al. (1997). An overview of the Castelporziano experiments. *Atmospheric Environment* 31:5-17.
- Shilling J. E., Chen Q., King S. M., Rosenoern T., Kroll J. H., et al. (2009). Loading-dependent elemental composition of  $\alpha$ -pinene SOA particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9:771-782.
- Shilling J. E., Chen Q., King S. M., Rosenoern T., Kroll J. H., et al. (2008). Particle mass yield in secondary organic aerosol formed by the dark ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8:2073-2088.
- Shu S., Morrison G. (2010). Dynamic solid phase microextraction sampling for reactive terpenes in the presence of ozone. *Talanta* 82:1884-1891.
- Siese M., Becker K. H., Brockmann K. J., Geiger H., Hofzumahaus A., et al. (2001). Direct measurement of OH radicals from ozonolysis of selected alkenes: A EUPHORE simulation chamber study. *Environmental Science and Technology* 35:4660-4667.
- Simon V., Dumergues L., Ponche J.-L., Torres L. (2006). The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France: Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France). *Science of The Total Environment* 372:164-182.

Singer B. C., Coleman B. K., Destaillats H., Hodgson A. T., Lunden M. M., et al. (2006a). Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone. *Atmospheric Environment* 40:6696-6710.

- Singer B. C., Destaillats H., Hodgson A. T., Nazaroff W. W. (2006b). Cleaning products and air fresheners: Emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids. *Indoor Air* 16:179-191.
- Song C., Zaveri R. A., Shilling J. E., Alexander M. L., Newburn M. (2011). Effect of hydrophilic organic seed aerosols on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Environmental Science and Technology* 45:7323-7329.
- Steinbrecher R., Hauff K., Rössler J., Dürr M., Seufert G. (1999). Monoterpene emission from soils in orange plantations of the valencian citrus belt, Spain. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere* 24:695-698.
- Stenby C., Pöschl U., von Hessberg P., Bilde M., Nielsen O. J., et al. (2006). Temperature dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of B-pinene. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 6:10275-10297.
- Su H. J., Chao C. J., Chang H. Y., Wu P. C. (2007). The effects of evaporating essential oils on indoor air quality. *Atmospheric Environment* 41:1230-1236.
- Suess D. T., Prather K. A. (1999). Mass Spectrometry of Aerosols. Chemical Reviews 99:3007-3035.
- Sullivan R. C., Prather K. A. (2005). Recent advances in our understanding of atmospheric chemistry and climate made possible by on-line aerosol analysis instrumentation. *Analytical Chemistry* 77:3861-3885.
- Surratt J. D., Murphy S. M., Kroll J. H., Ng N. L., Hildebrandt L., et al. (2006). Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene. *The Journal of Physical Chemistry A* 110:9665-9690.
- Takahama S., Gilardoni S., Russell L. M., Kilcoyne A. L. D. (2007). Classification of multiple types of organic carbon composition in atmospheric particles by scanning transmission X-ray microscopy analysis. *Atmospheric Environment* 41:9435-9451.
- Takegawa N., Miyazaki Y., Kondo Y., Komazaki Y., Miyakawa T., et al. (2005). Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with other aerosol instruments. *Aerosol Science and Technology* 39:760-770.
- Takekawa H., Minoura H., Yamazaki S. (2003). Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 37:3413-3424.
- Tashakkor A. Y., Chow K. S., Carlsten C. (2011). Modification by antioxidant supplementation of changes in human lung function associated with air pollutant exposure: A systematic review. *BMC Public Health*:532.
- Teller A., Levin Z. (2006). The effects of aerosols on precipitation and dimensions of subtropical clouds: A sensitivity study using a numerical cloud model. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6:67-80.
- Tillmann R., Hallquist M., Jonsson Ã. M., Kiendler-Scharr A., Saathoff H., et al. (2010). Influence of relative humidity and temperature on the production of pinonaldehyde and OH radicals from the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10:7057-7072.
- Toftum J., Freund S., Salthammer T., Weschler C. J. (2008). Secondary organic aerosols from ozone-initiated reactions with emissions from wood-based materials and a "green" paint. *Atmospheric Environment* 42:7632-7640.
- Tolocka M. P., Heaton K. J., Dreyfus M. A., Wang S., Zordan C. A., et al. (2006). Chemistry of particle inception and growth during  $\alpha$ -pinene ozonolysis. *Environmental Science and Technology* 40:1843-1848.
- Trambouze P., Euzen J.-P. (2002). Les réacteurs chimiques: de la conception à la mise en oeuvre. Editions TECHNIP.

Tran N. K., Steinberg S. M., Johnson B. J. (2000). Volatile aromatic hydrocarbons and dicarboxylic acid concentrations in air at an urban site in the Southwestern US. *Atmospheric Environment* 34:1845-1852.

Tsigaridis K., Kanakidou M. (2007). Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere. *Atmospheric Environment* 41:4682-4692.

Turpin E., Tomas A., Fittschen C., Devolder P., Galloo J. C. (2006). Acetone-h6 or -d6 + OH reaction products: Evidence for heterogeneous formation of acetic acid in a simulation chamber. *Environmental Science and Technology* 40:5956-5961.

Uhde E., Salthammer T. (2007). Impact of reaction products from building materials and furnishings on indoor air quality--A review of recent advances in indoor chemistry. *Atmospheric Environment* 41:3111-3128.

Ulbrich I. M., Canagaratna M. R., Zhang Q., Worsnop D. R., Jimenez J. L. (2008). Interpretation of organic components from positive matrix factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atm. Chem. Phys. Discuss.* 8:6729-6791.

UNEP (1998). Environmental Effects of Ozone Depletion, United Nations Environment Programme, 205pp.

Vaden T. D., Song C., Zaveri R. A., Imre D., Zelenyuk A. (2010). Morphology of mixed primary and secondary organic particles and the adsorption of spectator organic gases during aerosol formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107:6658-6663.

Vartiainen E., Kulmala M., Ruuskanen T. M., Taipale R., Rinne J., et al. (2006). Formation and growth of indoor air aerosol particles as a result of  $\Delta$ -limonene oxidation. *Atmospheric Environment* 40:7882-7892.

Vingarzan R. (2004). A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment* 38:3431-3442.

Volkamer R., Jimenez J. L., San Martini F., Dzepina K., Zhang Q., et al. (2006). Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters* 33.

Wang L., Khalizov A. F., Zheng J., Xu W., Ma Y., et al. (2010). Atmospheric nanoparticles formed from heterogeneous reactions of organics. *Nature Geoscience* 3:238-242.

Ward N. I. (1990). Multielement contamination of british motorway environments. *Science of The Total Environment* 93:393-401.

Warheit D. B., Hoke R. A., Finlay C., Donner E. M., Reed K. L., et al. (2007). Development of a base set of toxicity tests using ultrafine TiO2 particles as a component of nanoparticle risk management. *Toxicology Letters* 171:99-110.

Warheit D. B., Sayes C. M., Reed K. L., Swain K. A. (2008). Health effects related to nanoparticle exposures: Environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks. *Pharmacology and Therapeutics* 120:35-42.

Weschler C. J., Shields H. C. (1996). Production of the hydroxyl radical in indoor air. *Environmental Science and Technology* 30:3250-3258.

Whitby K. T. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment (1967)* 12:135-159.

WHO (1987). Air Quality Guidelines for Europe, W. H. Organization, ed., European WHO Regional Publications, Copenhagen.

WHO (2003). Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, in *Report on a WHO Working Group* World Health Organisation, Bonn, Germany

WHO (2005). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, in *Global update*, *Summary of risk assessment*.

Wiedensohler A., Birmili W., Nowak A., Sonntag A., Weinhold K., et al. (2010). Particle mobility size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 3:66.

- Winer A. M., Arey J., Atkinson R., Aschmann S. M., Long W. D., et al. (1992). Emission rates of organics from vegetation in California's Central Valley. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26:2647-2659.
- Winiwarter W., Kuhlbusch T. A. J., Viana M., Hitzenberger R. (2009). Quality considerations of European PM emission inventories. *Atmospheric Environment* 43:3819-3828.
- Winterhalter R., Van Dingenen R. M., Larsen B. R., Hjorth J. L., Jensen N. R. (2003). LC-MS Analysis of Aerosol Particles from Oxidation of alpha-Pinene by Ozone and OH-Radicals. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3:1-39.
- Wolff S., Boddenberg A., Thamm J., Turner W. V., Gäb S. (1997). Gas-phase ozonolysis of ethene in the presence of carbonyl-oxide scavengers. *Atmospheric Environment* 31:2965-2969.
- Wolkoff P., Schneider T., KildesÃ, J., Degerth R., Jaroszewski M., et al. (1998). Risk in cleaning: Chemical and physical exposure. *Science of The Total Environment* 215:135-156.
- Woolfenden E. (2010). Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods. *Journal of Chromatography A* 1217:2685-2694.
- Wu Z., Poulain L., Wehner B., Wiedensohler A., Herrmann H. (2009). Characterization of the volatile fraction of laboratory-generated aerosol particles by thermodenuder-aerosol mass spectrometer coupling experiments. *Journal of Aerosol Science* 40:603-612.
- Xiao R., Takegawa N., Zheng M., Kondo Y., Miyazaki Y., et al. (2011). Characterization and source apportionment of submicron aerosol with aerosol mass spectrometer during the PRIDE-PRD 2006 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11:6911-6929.
- Yazar M., Bellander T., Merritt A. S. (2011). Personal exposure to carcinogenic and toxic air pollutants in Stockholm, Sweden: A comparison over time. *Atmospheric Environment* 45:2999-3004.
- Yu J., Cocker III D. R., Griffin R. J., Flagan R. C., Seinfeld J. H. (1999). Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry* 34:207-258.
- Yu Y., Ezell M. J., Zelenyuk A., Imre D., Alexander L., et al. (2008). Photooxidation of  $\alpha$ -pinene at high relative humidity in the presence of increasing concentrations of NOx. *Atmospheric Environment* 42:5044-5060.
- Zelenyuk A., Yang J., Song C., Zaveri R. A., Imre D. (2008). A new real-time method for determining particles' sphericity and density: Application to secondary organic aerosol formed by ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Environmental Science and Technology* 42:8033-8038.
- Zhang Q., Alfarra M. R., Worsnop D. R., Allan J. D., Coe H., et al. (2005a). Deconvolution and Quantification of Hydrocarbon-like and Oxygenated Organic Aerosols Based on Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 39:4938-4952.
- Zhang Q., Worsnop D. R., Canagaratna M. R., Jimenez J. L. (2005b). Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: Insights into sources and processes of organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5:3289-3311.
- Zhang X., Smith K. A., Worsnop D. R., Jimenez J. L., Jayne J. T., et al. (2004). Numerical characterization of particle beam collimation: Part II integrated aerodynamic-lens-nozzle system. *Aerosol Science and Technology* 38:619-638.
- Zhu M.-T., Wang B., Wang Y., Yuan L., Wang H.-J., et al. (2011). Endothelial dysfunction and inflammation induced by iron oxide nanoparticle exposure: Risk factors for early atherosclerosis. *Toxicology Letters* 203:162-171.

# Annexe A: Calcul des incertitudes pour les mesures cinétiques

De manière générale, les incertitudes sont calculées en utilisant la loi de propagation des incertitudes appliquée à l'expression :

$$\ln\left(\frac{\left[O_3\right]_t}{\left[O_3\right]_{t_0}}\right) = -k't$$
Eq. II. 3

Les incertitudes sur le rapport logarithmique sont calculées selon l'équation :

$$\sigma \left\{ \ln \left( \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} \right) \right\} = \sqrt{\left( \frac{\sigma[O_3]_0^2}{[O_3]_0} \right)^2 + \left( \frac{\sigma[O_3]_t^2}{[O_3]_t} \right)^2 + 2 \times \frac{\sigma[O_3]_0}{[O_3]_0} \times \frac{\sigma[O_3]_t}{[O_3]_t}}$$

$$\sigma \left\{ \ln \left( \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} \right) \right\} = V \left( [O_3]_0 \right) + V \left( [O_3]_t \right)$$

Cette incertitude est représentée dans les graphiques de l'étude cinétique mais le coefficient de vitesse de pseudo-premier ordre est estimé sans les prendre en compte. La régression linéaire, nonpondérée, des données conduit à des coefficients de corrélation élevés et des ordonnées à l'origine proches de zéro. Les pentes sont égales aux coefficients de vitesse de pseudo-premier ordre, k' pour lesquels les incertitudes correspondent à la précision (erreur statistique) de 10.

Les coefficients de vitesse d'ozonolyse, k, pour tous les composés sont obtenus à partir du tracé des valeurs de k' en fonction de [HC]<sub>0</sub> pour l'ensemble des données obtenues en réacteur à écoulement et en chambre de simulation atmosphérique (CSA). La régression linéaire a été effectuée en tenant compte de la pondération de l'écart-type sur les valeurs de k'.

Les incertitudes graphiques correspondent aux écarts-types (1o) pour les deux axes. Les erreurs sur les concentrations correspondent à 10 de la répétabilité pour les données du réacteur à écoulement, et ont été calculées par la relation suivante pour les données de chambre de simulation atmosphérique:

$$\sigma_{HC} = \sqrt{\left(\frac{\rho_{HC}}{M_{HC}} N_A\right)^2 \left(\frac{\sigma_{V_i}^2}{V_{total}^2} + \frac{V_i^2}{V_{total}^4} \sigma_{V_{total}}^2\right)}$$

 $\rho_{HC}$  et  $M_{HC}$  : masse volumique et masse molaire du composé ;

N<sub>A</sub>: nombre d'Avogadro;

οù

V<sub>i</sub> : volume injecté de composé ;  $V_{total}$ : volume total de la CSA;  $\sigma_{Vi}$ : précision de la micro-seringue ;

 $\sigma_{Vtotal}$ : calculé en appliquant la loi de propagation des incertitudes aux débits et temps

nécessaires pour remplir la CSA.

## Annexe B: Valorisation des résultats

### **Articles**

M. DUNCIANU, R.I. OLARIU, V. RIFFAULT, N. VISEZ, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Development of a new flow-reactor for kinetic studies. Application to the ozonolysis of a series of alkenes, Journal of Physical Chemistry A, à paraître. DOI 10.1021/jp211480x

M. DUNCIANU, R.I. OLARIU, C.ARSENE, T.BRAURE, V. RIFFAULT, A. TOMAS, Y.BEDJANIAN, P. CODDEVILLE, Rate coefficients and gas-phase products from the ozonolysis of a series of methylated alkenes, International Journal of Chemical Kinetics, en préparation

#### Conférences internationales

- M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Validation of a new flow-reactor for the study of secondary organic aerosol (SOA) formation*, Communication orale, Advanced Atmospheric Aerosol Symposium, Florence (Italie), 19-22 septembre 2010. Chemical Engineering Transactions 22, 161-166 (2010). DOI 10.3303/CET1022026
- M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, R. OLARIU, C. ARSENE, <u>A. TOMAS</u>, P. CODDEVILLE, *Coefficients de vitesse et produits en phase gazeuse obtenus dans les réactions d'ozonolyse d'une série de pentènes ramifiés*, Communication orale, 1<sup>er</sup> Colloque Francophone sur les Polluants Organiques Générés par l'Agriculture et les Transports, Agadir (Maroc), 25-27 octobre 2011.
- M. DUNCIANU, <u>V. RIFFAULT</u>, R.I. OLARIU, C. ARSENE, T. BRAURE, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Y. BEDJANIAN, *Ozonolysis of a series of branched alkenes: Kinetics and gas-phase products*, 22<sup>nd</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Boulder, CO (Etats-Unis), 18-22 juillet 2012.

### Conférences nationales

- M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Validation d'un réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires : réaction d'ozonolyse de l'alphapinène, Communication orale, 25ème Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 13-14 janvier 2010.
- M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Etude de la formation d'aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils (COV), Poster, 6èmes Journées Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Villeneuve-d'Ascq, 4-5 février 2010.
- M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Etude cinétique en réacteur à écoulement de l'ozonolyse d'une série d'alcènes*, Poster, Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse, Wimereux, 9-10 juin 2010.
- <u>M. DUNCIANU</u>, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Réactions de pentènes méthylés et de l'* $\alpha$ pinène avec  $O_3$ : coefficients de vitesse et produits formés, Communication orale, Réunion annuelle
  du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse, Villeneuve d'Ascq, 30-31 mai 2011.
- M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils, Poster, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Caen, 14-15 juin 2011.

### **Autres communications**

M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Cinétique et mécanismes de réactions de composés organiques volatils conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires, Communication orale, Journée des Doctorants PC2A-EMD, 22 janvier 2010, Villeneuve d'Ascq.

- M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Validation d'un réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils, Poster, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Dunkerque, 5 novembre 2010.
- M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Validation cinétique et mécanistique d'un réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils, Communication orale, Journée des Doctorants EMD-PC2A, 9 mai 2011, Douai.
- M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils, Poster, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Douai, 8 juillet 2011.
- T. BRAURE, M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, Y. BEDJANIAN, P. CODDEVILLE, Ozonolyse de COV conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires : études en réacteur à écoulement, Poster, Journée des Doctorants PC2A-EMD, 24 février 2012, Villeneuve d'Ascq.

## Résumé

Un réacteur à écoulement stationnaire muni d'une tête d'injection mobile a été développé au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai afin de mieux comprendre les processus de formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) suite à l'oxydation en phase gazeuse de certaines espèces particulièrement réactives et/ou abondantes dans l'atmosphère. Il permet d'observer la formation des produits dans les premières étapes de la réaction à pression et température ambiantes, et en conditions stationnaires, contrairement aux chambres de simulation atmosphérique.

Une première partie de ce travail a consisté à caractériser l'écoulement dans le réacteur, et à développer et optimiser les méthodes utilisées pour l'analyse de la phase gazeuse. Dans un second temps, le système a été validé du point de vue cinétique par l'étude de l'ozonolyse de pentènes méthylés et de l'α-pinène. Les coefficients de vitesse ont été déterminés en excès d'alcène et ont montré un bon accord avec les valeurs de la littérature. Pour l'un des alcènes, les deux voies réactionnelles attendues de dégradation ont été identifiées et quantifiées (en bon accord avec la seule étude existante), et un intermédiaire non oxydé, provenant du réarrangement d'un biradical Criegee, a pu être mis en évidence aux faibles temps de réaction. Enfin, la formation d'AOS par ozonolyse de l'α-pinène a été investiguée, avec caractérisation simultanée des concentrations en réactifs et produits en phase gazeuse (par analyseur d'ozone et TD/GC/FID-MS), de la distribution granulométrique des particules formées (par SMPS et HR-ToF-AMS), et de la composition chimique moyenne des particules (HR-ToF-AMS).

## **Abstract**

A steady flow reactor equipped with a mobile injection head was developed at the Chemistry and Environment Department, Ecole des Mines de Douai, to better understand the formation processes of secondary organic aerosols (SOA) following the gas phase oxidation of certain species particularly reactive and/or abundant in the atmosphere. In contrast to atmospheric simulation chambers the flow reactor allows to observe in stationary conditions the product formation in the early stages of the reaction at ambient pressure and temperature.

The foremost part of this work was to characterize the reactor flow, and to develop and optimize the methods used for the gas phase analysis. In a second stage a kinetic study of the ozonolysis of methylated pentenes and  $\alpha$ -pinene was performed to validate the system. The rate coefficients were determined in pseudo first order conditions with excess alkene and showed a good agreement with literature values. The expected oxidation pathways were identified and quantified for one alkene (in good agreement with the only study available), and a nonoxidized intermediate coming from the rearrangement of a Criegee biradical, has been found for short reaction times. Finally, the SOA formation from  $\alpha$ -pinene ozonolysis was investigated with simultaneous characterization of the gas phase concentrations of reactants and products (by ozone analyzer and TD/GC/FID-MS), of the particle size distribution (by SMPS and HR-ToF-AMS), and of the average chemical composition of particles (HR-ToF-AMS).