

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à l'Université Lille 1 Sciences et Technologies

Par

Guillaume CHASSARD

Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Interaction de l'ozone avec des particules carbonées : cinétiques de capture, dégradation des HAP et impact sur la réponse inflammatoire épithéliale

Soutenue le 5 Décembre 2014 devant la commission d'examen composée de :

Éric VILLENAVE	Professeur, EPOC, Université de Bordeaux	Rapporteur
Wahid MELLOUKI	Directeur de recherche CNRS, ICARE, Orléans	Rapporteur
Stéphane LE CALVÉ	Chargé de recherche CNRS, ICPEES, Strasbourg	Examineur
Anne TSICOPOULOS	Directrice de recherche INSERM, CIIL, institut Pasteur de Lille	Examinatrice
Nicolas VISEZ	Maitre de conférences, PC2A, Université Lille 1	Encadrant
Denis PETITPREZ	Professeur, PC2A, Université Lille1	Directeur de thèse

N° d'ordre : 41647

"La vérité d'une époque est rarement celle de la suivante."

Jean-Marie Pelt

Remerciements

Je remercie en premier lieu Wahid Mellouki et Eric Villenave d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit et également pour leurs remarques intéressantes sur ce travail. Merci à Anne Tscopoulos pour sa présence en tant qu'examinatrice et à Stéphane Le Calvé pour avoir présidé le jury de thèse.

Je souhaite adresser mes remerciements à Jean François Pauwels, ancien directeur du PC2A, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire dès mon stage de master 1, ainsi que pour son aide dans l'obtention de ma bourse doctorale. Je remercie également Laurent Gasnot, actuel directeur du PC2A.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude à Denis Petitprez, directeur de cette thèse, pour m'avoir accepté et très bien accueilli dans l'équipe de chimie hétérogène. Il m'a appris au cours de cette thèse à aller au bout des choses et à avoir plus confiance en moi et en mes résultats. Je le remercie pour sa disponibilité, ses analyses pertinentes ainsi que pour son esprit critique.

Je tiens à remercier particulièrement Nicolas Visez, co-encadrant de cette thèse. Il a su, au travers de mes stages de M1 et M2 réalisés sous son encadrement, me transmettre son goût pour la recherche et m'a inculqué l'envie de poursuivre ma formation dans cette voie. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordé, son suivi constant de mes travaux de thèse, son optimisme dans les moments les plus difficiles et ses conseils toujours avisés.

Un grand merci à Sylvie Gosselin qui m'a apporté une aide précieuse notamment pour l'extraction de HAP, l'analyse des HAP par GCMS, la fabrication et la réparation de réacteur en verre... Merci à elle pour sa patience et sa persévérance ; et aussi pour sa disponibilité et sa gentillesse.

J'ai vraiment apprécié de travailler avec toute l'équipe de chimie hétérogène. Merci à Denis, Nicolas et Sylvie, pour leurs soutiens, pour les nombreuses réunions, préparations d'oraux, corrections (Merci à Sylvie pour l'orthographe)... et surtout pour leurs grandes qualités scientifiques et humaines.

Je voudrais également remercier toute l'équipe du CIIL de l'institut Pasteur avec laquelle nous avons travaillé durant cette thèse. Cette collaboration m'a permis d'étendre mes connaissances et ma curiosité dans un domaine qui m'était jusqu'alors inconnu. Merci en particulier à Anne Tscopoulos qui a su m'accompagner dans la compréhension de l'immunité pulmonaire ; merci à elle pour son aide pour la rédaction du manuscrit. Merci à

Coline Plé pour sa participation au projet. Je remercie par ailleurs Han Vorgn pour les nombreuses expériences effectuées et pour le temps qu'il m'a consacré.

J'aimerais par ailleurs adresser mes remerciements à Marie Choël pour les prélèvements et analyses TEM ainsi qu'à Olivier Gardoll pour sa contribution pour les analyses BET. Merci aussi à Melesio Quijada pour nous avoir fait partager ses connaissances en extraction.

Je souhaite également remercier tout le personnel du PC2A et en particulier le personnel technique sans qui ce projet n'aurait pu être mené à bien. Merci notamment à Béatrice Lecrenier pour sa grande disponibilité et pour le temps précieusement gagné grâce à sa bonne gestion des produits chimiques. Merci à Valérie Vilain pour son indispensabilité dans la gestion administrative. Merci à Sébastien Batut pour ses compétences en programmation et pour les analyses TEM. Merci à Olivier Hombert pour la création des pièces mécaniques. Merci à Pascal Demaux pour son aide pour les problèmes d'électroniques. Merci à Jean-Jacques Lédée pour son aide au niveau de l'informatique. Merci à Sébastien Germain pour son aide dans la maintenance de l'analyseur d'ozone. Merci à Patrick Bartier pour sa gentillesse et pour tous les services qu'il m'a rendus ; profite bien de ta retraite. Merci à tous pour leur bonne humeur et leur sympathie, qui ont permis de nombreux moments de détente (notamment en pause café), si importants pour travailler efficacement.

Merci à tous ceux avec qui j'ai pu partager, le midi et aux repas « chimie atmosphérique » du vendredi, des frites, pizzas, crêpes (sans cassonade : merci Sympho), raclettes, ... ainsi que des discussions sur la politique, le sexe et le cinéma (merci à Nicolas pour ces 3 thèmes de prédilection)... sans oublier bien sûr le sujet principal : la campagne MERMAID.

J'aimerais également remercier tous les stagiaires, doctorants, anciens doctorants et post doc que j'ai pu rencontrer durant les années passées au PC2A. Je pense notamment à Tristan, Rémi, Marion, Pauline, Louise, Romain, Hilal, Khanh, Gaël, Emmanuel, Marion, Mohamed, Patrice, Marame, Amir, Mickael, Ahmad, Christopher, Alexandre... Merci à Raluca pour son accueil, pour les discussions durant les pauses cigarettes / cafés. Merci à Maxence, toujours disponible pour des conseils sur mes manipulations. Merci à Symphorien pour sa compagnie dans le bureau et pour les joies et mésaventures du voyage en Corée. Merci en particulier à Damien et Thomas, pour tous les bons moments passés depuis la licence 3. Je pense qu'aucun de nous n'aurais envisagé d'avoir une thèse 5 ans plus tard, mais on l'a fait, en partie grâce à notre soutien mutuel, merci à vous.

Merci à la team Scotland et Circus. Merci à tous mes amis qui ont su me faire oublier mon quotidien de thésard. Merci à vous pour les soirées, concerts et rires partagés qui ont rendu ces années de thèse moins stressantes et beaucoup plus drôles.

Un grand merci à mes parents, mes frères, toute ma famille, et à ceux qui sont partis trop tôt. Cette réussite est en grande partie la leur, grâce à leur soutien sans faille durant toutes mes années d'études, malgré les moments difficiles.

Table des matières

Introduction.....	1
1. Etat de l'art et objectifs de l'étude	5
1.1 Les particules carbonées	7
1.1.1 Terminologie	7
1.1.2 Formation	7
1.1.3 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	9
1.1.3.1 Généralités	9
1.1.3.2 Sources	11
1.1.3.3 Concentrations dans l'atmosphère	12
1.1.3.4 Réglementation	13
1.1.3.5 Partition gaz / particules dans l'atmosphère	13
1.1.4 Concentration atmosphérique en particules carbonées.....	15
1.1.5 Structure des particules de suie.....	16
1.1.6 Morphologie et caractérisation des particules de suie	16
1.1.6.1 Loi fractale.....	17
1.1.6.2 Le diamètre de mobilité électrique D_m	18
1.1.6.3 Le diamètre aérodynamique D_a	19
1.1.6.4 La surface spécifique	20
1.2 Chimie atmosphérique hétérogène	21
1.2.1 Réactivité gaz / particules	21
1.2.1.1 Mécanisme Eley-Rideal	22
1.2.1.2 Mécanisme Langmuir-Hinshelwood.....	22
1.2.2 Le coefficient de capture	23
1.2.2.1 Molécule A en phase gazeuse.....	23
1.2.2.2 Molécule B en phase particulaire.....	24
1.2.3 Diffusion en phase gazeuse	25
1.2.4 Techniques expérimentales pour l'étude de réactions hétérogènes.....	26
1.2.4.1 La cellule de Knudsen.....	26
1.2.4.2 Le réacteur à écoulement à paroi recouverte	27
1.2.4.3 Le réacteur à écoulement d'aérosol.....	27
1.2.4.4 La chambre de simulation atmosphérique	27
1.3.1 Interactions entre oxydants gazeux et particules carbonées.....	28
1.3.1.1 Interaction avec OH	28
1.3.1.2 Interaction avec les NO_x	28
1.3.1.3 Interaction avec l'ozone	31
1.3.1.4 Interaction avec l'atome d'oxygène.....	36
1.3.1.5 Réactions compétitives et influence du rayonnement solaire.....	36
1.3.1.6 Variabilité du coefficient de capture	37
1.3.2 Réactivité des HAP particulières	38
1.3.2.1 Réaction de photolyse.....	38

Table des matières

1.3.2.2	Réactivité avec OH	41
1.3.2.3	Réactivité avec l’ozone	42
1.3.2.4	Réactivité avec les NOx.....	47
1.3.2.5	Réactions compétitives	51
1.3.2.6	Temps de vie atmosphérique.....	52
1.3.3	Réactivité des HAP polaires particulières	53
1.3.3.1	HAP nitrés	53
1.3.3.2	HAP oxygénés	56
1.3.4	Hygroscopicité des particules de suie.....	57
1.4	Interaction particules / poumons	59
1.4.1	Pathologies respiratoires	59
1.4.2	Appareil respiratoire	60
1.4.3	Déposition des particules.....	61
1.4.4	Structure pulmonaire et clairance des particules.....	63
1.4.4.1	Cellules épithéliales	63
1.4.4.2	Surfactant pulmonaire	64
1.4.5	Réaction inflammatoire.....	65
1.4.5.1	Mécanisme	65
1.4.5.2	Médiateurs chimiques impliqués.....	66
1.4.5.3	Effet des particules.....	67
1.4.5.4	Effet des HAP.....	68
1.4.6	Stress oxydant.....	69
1.5	Objectifs de la thèse	71
2.	Réactivité hétérogène entre un aérosol de particules carbonées et l’ozone	73
2.1	Dispositif et techniques.....	75
2.1.1	Génération et suivi de l’ozone	75
2.1.2	Génération et suivi de l’aérosol	77
2.1.2.1	Le générateur d’aérosol	77
2.1.2.2	Compteurs et granulomètres	78
2.1.3	Le réacteur à écoulement	83
2.2	Mise en œuvre expérimentale.....	85
2.2.1	Caractérisation de l’écoulement au sein du réacteur.....	85
2.2.1.1	Profils d’écoulement caractéristiques	85
2.2.1.2	Temps de séjour	87
2.2.2	Caractérisations physiques de l’aérosol	94
2.2.2.1	Distribution granulométrique	95
2.2.2.2	Prélèvements sur filtres.....	98
2.2.3	Exposition à l’ozone.....	100
2.2.4	Détermination du coefficient de capture	102
2.2.4.1	Méthode1 : par intégration des courbes de concentrations.....	102

2.2.4.2	Méthode 2 : à partir de l'expression littérale	103
2.3	Résultats	105
2.3.1	<i>Influence du temps de contact.....</i>	105
2.3.2	<i>Influence de la concentration initiale en ozone</i>	107
2.3.3	<i>Discussion</i>	110
2.3.4	<i>Influence de la vapeur d'eau</i>	111
2.3.5	<i>Influence d'un rayonnement UV</i>	112
2.3.6	<i>Exposition de particules carbonées à l'oxygène atomique.....</i>	114
2.3.7	<i>Mécanisme de réaction.....</i>	118
2.3.8	<i>Influence de la taille des particules.....</i>	121
2.3.8.1	Mise en œuvre	121
2.3.8.2	Détermination de la surface particulaire accessible à l'ozone	124
2.3.8.3	Influence du débit de garde	124
2.3.8.4	Influence de la taille des particules sur la réactivité.....	127
2.3.8.5	Discussion	131
2.4	Conclusion.....	132
3.	Réactivité hétérogène entre des HAP particulaires et l'ozone	137
3.1	Mise en œuvre expérimentale.....	139
3.1.1	<i>Analyse des HAP par chromatographie en phase gazeuse.....</i>	139
3.1.1.1	Etalonnage interne	140
3.1.2	<i>Recouvrement de particules modèles.....</i>	141
3.1.3	<i>Extraction</i>	142
3.1.4	<i>Exposition à l'ozone de phénanthrène particulaire.....</i>	144
3.1.4.1	Dispositif expérimental.....	144
3.1.4.2	Résultats	145
3.1.4.3	Suivi de la quantité en ozone adsorbé.....	146
3.1.4.4	Suivi de la quantité en phénanthrène particulaire.....	149
3.1.4.5	Discussion	152
3.1.4.6	Produits de réaction	156
3.2	Etude de la dégradation du benzo[a]pyrène particulaire.....	157
3.2.1	<i>Mise en œuvre</i>	157
3.2.1.1	Etalonnage GCMS	157
3.2.1.2	Extraction	158
3.2.2	<i>Suivi de la quantité d'ozone adsorbé.....</i>	158
3.2.3	<i>Suivi de la quantité de benzo[a]pyrène particulaire</i>	160
3.2.4	<i>Discussion</i>	163
3.2.5	<i>Produits de réaction.....</i>	166
3.3	Conclusion.....	167
4.	Impact des particules de suie modèles sur la réponse inflammatoire épithéliale.....	171
4.1	Matériel et méthodes	173

Table des matières

4.1.1	<i>Culture et stimulation des cellules pulmonaires</i>	173
4.1.2	<i>Viabilité des cellules pulmonaires</i>	174
4.1.2.1	Dosage LDH.....	174
4.1.2.2	Test au MTT	174
4.1.2.3	Optimisation du temps de stimulation	174
4.1.3	<i>Test Elisa</i>	175
4.2	Dose réponse de HAP seuls sur des cellules pulmonaires	177
4.2.1	<i>Effets de l’anthracène</i>	180
4.2.2	<i>Effets du phénanthrènequinone</i>	180
4.2.3	<i>Effets du benzo[a]pyrène</i>	180
4.3	Dose réponse de HAP particulières sur des cellules alvéolaires	181
4.3.1	<i>Expositions des A549 au phénanthrènequinone particulaire</i>	181
4.3.2	<i>Optimisation des conditions d’incubation du surfactant</i>	183
4.3.3	<i>Expositions de BaP particulaire aux A549 : effet du surfactant</i>	186
4.4	Dose réponse de nanoparticules de carbone (recouvertes ou non de BaP) ozonolysées sur des cellules pulmonaires	187
4.5	Conclusion et perspectives	190
Conclusion		191
Bibliographie		199

Introduction

L'atmosphère terrestre est constituée majoritairement d'espèces chimiques gazeuses très stables. Cependant les constituants mineurs, bien que présents en concentrations infimes, ont un rôle considérable dans l'environnement terrestre. Ils peuvent en effet influencer sur le bilan radiatif de la terre ainsi que sur la composition chimique de l'atmosphère. Relativement stable depuis environ 400 millions d'années, celle-ci s'est vue considérablement modifiée depuis le début de la révolution industrielle. Les activités humaines, principalement liées à l'industrie et au transport, auraient un impact important sur le réchauffement climatique, en augmentant la concentration en gaz à effet de serre ; et également un impact sur la biosphère par l'altération de la qualité de l'air et de la capacité oxydante de l'atmosphère (Delmas *et al.*, 2005).

L'asthme et les broncho-pneumopathies chroniques obstructives (BPCO) font partie des maladies dont la prévalence est en augmentation constante depuis plusieurs décennies. Cette augmentation est en partie la conséquence de la dégradation de la qualité de l'air que nous respirons. Ces dernières années, de nombreuses études épidémiologiques ont mis en évidence le rôle de l'environnement dans la morbidité et la mortalité d'origine respiratoire (Penard-Morand *et al.*, 2005). Des estimations de l'OMS publiées le 25 mars 2014, indiquent que près de 7 millions de personnes sont décédés prématurément en 2012 du fait de l'exposition à la pollution de l'air, qui est désormais le principal risque environnemental pour la santé dans le monde. La pollution particulaire est notamment devenue un facteur de risques sanitaires préoccupant. En effet, le nombre de décès prématurés dans le monde imputés aux particules, estimé à 1,4 millions en 2010, est susceptible de plus que doubler (3,6 millions) d'ici 2050 (OECD, 2012).

Les particules de l'air ambiant forment un groupe très hétérogène de constituants. Parmi celles-ci, les suies, issues de phénomènes de combustion, consistent en un agrégat de nanoparticules carbonées sur lesquelles sont adsorbés des centaines de composés chimiques. En milieu urbain, la source principale d'émission des particules de suie est liée au trafic routier et plus particulièrement aux échappements de moteurs diesel, qui constituent plus de 70 % du parc automobile français. Depuis juin 2012, les particules issues d'échappement de moteur diesel sont classés cancérigènes certains par l'OMS. Le pouvoir carcinogène des suies diesel semble en grande partie lié à la toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés à leur surface. Les particules d'échappement diesel peuvent, en raison de leur petite taille ($<1 \mu\text{m}$), pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire et ainsi transporter les HAP présents en surface. Les HAP peuvent diffuser facilement à travers les membranes cellulaires et représentent ainsi un risque toxique pour les poumons. Des études épidémiologiques montrent notamment la capacité de ces espèces

à engendrer des réactions inflammatoires et un stress oxydant (Hervé-Bazin, 2007). De plus, lors de leur transport dans l'atmosphère les particules de suie peuvent subir de nombreuses modifications physicochimiques. Les HAP adsorbés à leur surface peuvent, par des réactions d'oxydation et de photolyse, être transformés en des dérivés nitrés et oxygénés dont les impacts sanitaires sont encore peu connus.

Les travaux de thèse s'inscrivent dans un projet intitulé « Interactions Pollution Particule Poumons : IP3 », financé, de début 2011 à fin 2013, par la région Nord-Pas de Calais, dans le cadre d'un appel à propositions de recherche en Santé-Environnement. Ce projet constitue une collaboration entre le laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'université de Lille 1 et l'unité d'immunité pulmonaire, dirigée par Anne Tsicopoulos, du Centre d'Infection et d'Immunité de Lille (CIIL). Cette thèse a pour but de caractériser le vieillissement atmosphérique de particules de suie et d'étudier l'impact de ce vieillissement sur les poumons. Ce projet repose sur la génération et la caractérisation de particules de suie modèles (particules carbonées commerciales recouvertes ou non de HAP) ; la simulation en laboratoire d'un vieillissement atmosphérique ; ainsi que l'étude des effets inflammatoires de particules vieilles ou non sur des cellules pulmonaires.

Le premier chapitre de ce manuscrit présentera le contexte de ce travail et synthétisera les connaissances actuelles concernant la réactivité hétérogène des particules carbonées et des HAP dans l'atmosphère. Nous détaillerons ensuite les interactions particules / poumons, ainsi que les effets inflammatoires et la capacité des particules (et des HAP associés) à engendrer un stress oxydant. Après cet état de l'art, les objectifs du travail de thèse seront présentés. Le chapitre 2 est consacré à l'étude de la réactivité hétérogène entre un aérosol carboné et l'ozone. Nous présenterons la mise en œuvre expérimentale, ainsi que les résultats obtenus quant à la capture de l'ozone en surface des particules. Nous nous sommes ensuite intéressés à la réactivité entre des HAP particulières et l'ozone. La méthodologie mise en place et les cinétiques de dégradation de HAP seront présentées dans le troisième chapitre. Le dernier volet de cette thèse concerne l'impact sanitaire. Nous présenterons le protocole expérimental et les effets inflammatoires observés après stimulation de cellules pulmonaires par des HAP (seuls ou associés à des particules carbonées). Nous évoquerons également le rôle du surfactant, ainsi que l'effet du vieillissement des particules à l'ozone.

1. Etat de l'art et objectifs de l'étude

1.1 Les particules carbonées

1.1.1 Terminologie

Dans la littérature, il coexiste différents termes se référant aux particules carbonées. La nomenclature employée dépend en effet de leurs propriétés optiques, de leur composition chimique, ainsi que de leurs processus de formation.

Le terme «Black Carbon» désigne une catégorie de matériaux composés en majorité de carbone, présentant une forte absorption de la lumière sur tout le spectre visible et apparaissant noir de ce fait.

Le terme «Carbone Élémentaire» se réfère aux substances composées entièrement d'atomes de carbone non fonctionnalisés, en opposition avec le «carbone organique» qui correspond à la fraction de l'aérosol regroupant les composés organiques fonctionnalisés.

Le terme « suie » englobe un vaste ensemble de substances formées par combustion incomplète de combustible carboné. Les particules de suie sont composées principalement de carbone élémentaire et peuvent aussi contenir plus de 10 % (molaire) d'hydrogène ainsi que d'autres éléments traces tels que l'oxygène et l'azote (Seinfeld et Pandis, 2006). Ces particules peuvent par ailleurs s'apparenter au black carbon en termes de propriétés optiques. Nous retiendrons cette nomenclature pour la suite de l'étude bibliographique.

1.1.2 Formation

Les particules de suie sont formées lors de la combustion incomplète de matière organique dans des conditions de température (> 1300 K) et de richesse élevées ($> 1,7$). Ces particules consistent en un agrégat de particules carbonées élémentaires formant des chaînes linéaires ou ramifiées. La taille des particules primaires est comprise entre 10 et 50 nm et dépend de la nature du combustible (Ouf, 2006), (Maugendre, 2009).

Dans la littérature, un consensus général évoque la formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) comme éléments initiateurs de particules de suie. Les mécanismes de formation des HAP font intervenir la production de radicaux libres, qui se combinent rapidement pour former des cycles aromatiques condensés, par déshydrogénation avec la chaleur (Richter et Howard, 2000).

Le processus de formation des suies à partir des hydrocarbures aromatiques polycycliques est schématisé figure 1.

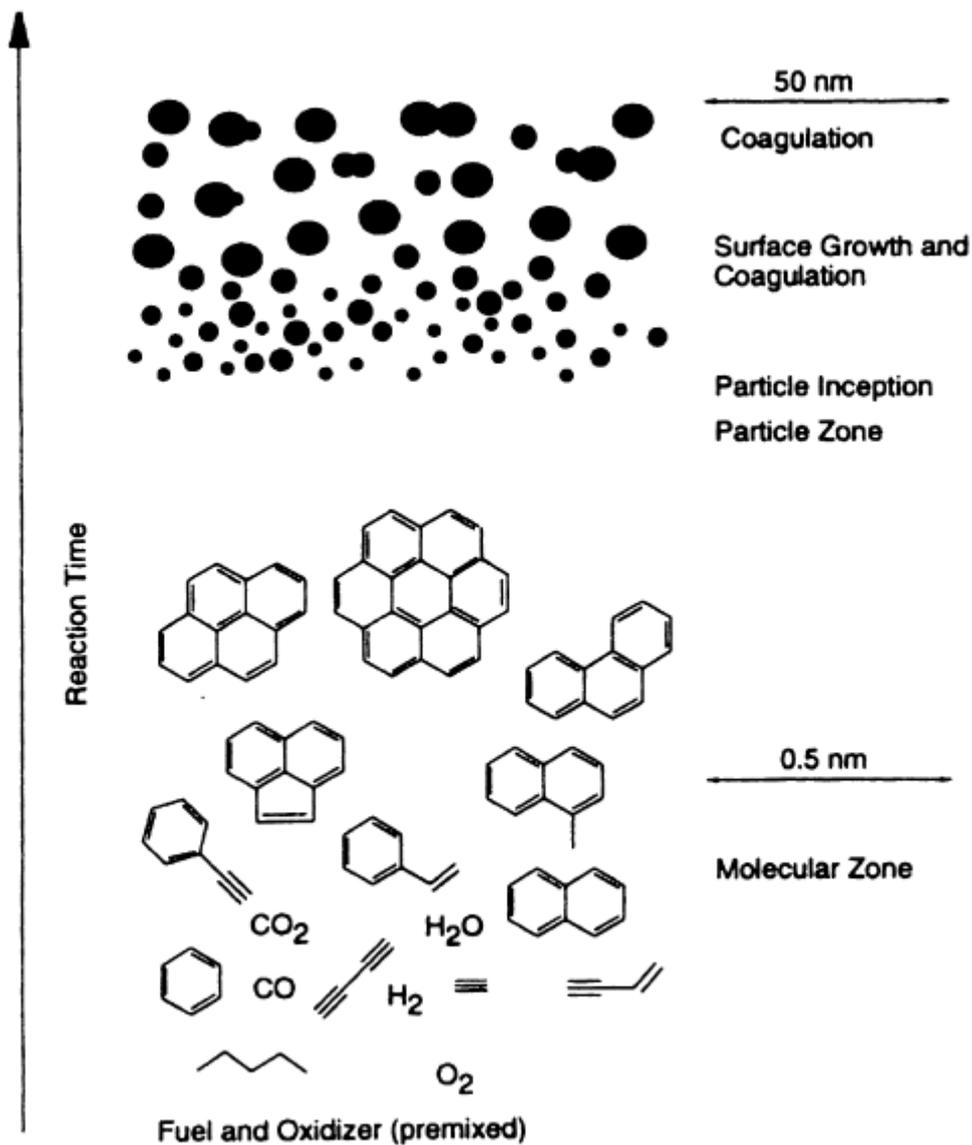


Figure 1 : Mécanisme de formation et d'évolution des particules de suie dans une flamme (Richter et Howard, 2000).

Une fois formés, les HAP se condensent par nucléation pour former les premières particules de suie (nuclei). Une croissance de surface des nuclei s'opère ensuite, du fait de réactions hétérogènes entre la surface des suies et les HAP en phase gazeuse. Les particules atteignent alors une forme quasiment sphérique. Un phénomène d'agrégation ou d'agglomération mène ensuite à la création de chapelets de particules, de formes et de tailles variées. Enfin lors du refroidissement des produits de combustion ($T < 800$ K), ces agrégats piègent par adsorption des quantités importantes de composés organiques, tels

que des alcanes, des acides carboxyliques, des alcools, des aldéhydes, des cétones, des sulfates, des nitrates et des HAP.

Les composés adsorbés d'intérêts dans cette étude sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Leurs principales caractéristiques seront donc décrites subséquentement.

1.1.3 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

1.1.3.1 Généralités

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques sont des molécules constituées essentiellement de carbone et d'hydrogène, dont la structure comprend au minimum deux noyaux aromatiques condensés.

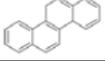
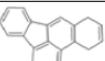
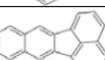
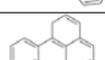
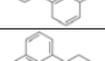
Les HAP sont des espèces à faible solubilité dans l'eau et à faible volatilité. La solubilité dans l'eau et la volatilité diminuent lorsque la masse molaire augmente (Ferreira, 2001).

Par ailleurs les HAP peuvent s'associer aisément à la phase organique de l'aérosol atmosphérique en raison de leurs coefficients de partage octanol/eau (K_{ow}) qui sont relativement élevés.

Les HAP sont des contaminants organiques d'intérêt, en raison de leur stabilité dans l'environnement ainsi que de leur toxicité. Certains d'entre eux sont reconnus comme étant cancérigènes et/ou mutagènes. Le benzo[a]pyrène notamment a été la première espèce découverte comme étant cancérigène en 1955 (Kennaway, 1955). Ensuite, 16 HAP ont été ajoutés, dès 1976, à la liste des polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis : l'US EPA.

Les propriétés physico-chimiques de ces HAP sont présentées tableau 1.

État de l'art et objectifs de l'étude

HAP (Abréviations)	Formule développée	Formule brute	M (g.mol ⁻¹)	Solubilité (mg.L ⁻¹)	log K _{ow} ^a	P _{VS} ^b (Pa)	Classe IARC ^c
Naphtalène (Naph)		C ₁₀ H ₈	128,2	31	3,37	10,4	2B
Acénaphtylène (Acy)		C ₁₂ H ₈	152,2	16,1	4	9 × 10 ⁻¹	n.e.
Acénaphène (Acé)		C ₁₂ H ₁₀	154,2	3,8	4	3 × 10 ⁻¹	3
Fluorène (Flu)		C ₁₃ H ₁₀	166,2	1,9	4,18	9 × 10 ⁻²	3
Phenanthrène (Phe)		C ₁₄ H ₁₀	178,2	1,1	4,57	2 × 10 ⁻²	3
Anthracène (Ant)		C ₁₄ H ₁₀	178,2	0,045	4,54	1 × 10 ⁻¹	3
Fluoranthène (Fit)		C ₁₆ H ₁₀	202,3	0,26	5,22	1,2 × 10 ⁻³	3
Pyrène (Pyr)		C ₁₆ H ₁₀	202,3	0,132	5,18	6 × 10 ⁻⁴	3
Benzo[a]anthracène (B[a]A)		C ₁₈ H ₁₂	228,3	0,011	5,91	2,8 × 10 ⁻⁵	2B
Chrysène (Chr)		C ₁₈ H ₁₂	228,3	0,002	5,75	5,7 × 10 ⁻⁷	2B
Benzo[a]pyrène (B[a]P)		C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0038	6,04	7 × 10 ⁻⁷	1
Benzo[b]fluoranthène (B[b]F)		C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0015	5,8	6,7 × 10 ⁻⁵	2B
Benzo[k]fluoranthène (B[k]F)		C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0008	6,0	5,2 × 10 ⁻⁸	2B
Benzo[e]pyrène (B[e]P)		C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,004	6,44	7,4 × 10 ⁻⁷	3
Benzo[g,h,i]perylène (B[g,h,i]P)		C ₂₂ H ₁₂	276,3	0,00026	6,5	1,3 × 10 ⁻⁸	3
Dibenzo[a,h]anthracène (D[a,h]A)		C ₂₂ H ₁₄	278,3	0,0006	6,75	3,7 × 10 ⁻¹⁰	2A

^a log K_{ow} : Coefficient de partage octanol/eau

^b P_{VS} : Pression de vapeur saturante à 25 °C

^c Classe IARC (International Agency for Research on Cancer, www.iarc.fr)

Groupe 1 : substance cancérigène ;

Groupe 2A : substance probablement cancérigène ;

Groupe 2B : substance possiblement cancérigène ;

Groupe 3 : substance inclassable quant à sa cancérigénicité ;

n.e. : non étudié

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de quelques HAP (Ringuet, 2012).

1.1.3.2 Sources

Une partie des HAP présents dans l'atmosphère provient de processus naturels tels que les feux de forêts, les éruptions volcaniques, les rejets de réservoirs naturels de pétrole, (certains HAP sont présents naturellement dans le pétrole)... Une origine cosmique leur est également apprêtée, ceux-ci seraient présents sur des chondrites carbonées provenant de la ceinture d'astéroïdes (Ravindra *et al.*, 2008).

Ces différentes sources d'émissions naturelles sont négligeables par rapport à l'activité anthropique considérée comme la source majeure d'introduction de HAP dans l'environnement (Wild et Jones, 1995). Ainsi 90% des HAP émis dans l'atmosphère sont d'origine anthropique (Calvert *et al.*, 2002).

Il existe en effet diverses sources anthropiques parmi lesquelles on peut distinguer les émissions domestiques, comprenant la combustion de charbon, de bois, de pétrole, de gaz, de déchets, de tabac... Des émissions majeures sont notamment mesurées durant la saison hivernale en raison du chauffage domestique et également pendant les périodes de cuisson des aliments (Ravindra *et al.*, 2008).

Un autre mode important d'introduction de HAP dans l'atmosphère sont les émissions dues au transport. La plupart des études montrent que les émissions à l'échappement des véhicules contribuent le plus à la formation de HAP en environnement urbain. Notons une prédominance des émissions par les véhicules diesel par rapport à l'essence ; le diesel ayant déjà une certaine teneur en HAP. Des diminutions significatives des émissions en HAP sont observées lorsque le véhicule est équipé de convertisseurs catalytiques ; Rogge *et al.* (1993) montrent notamment une diminution d'émission d'un facteur 25. Par ailleurs les trains, les avions, les bateaux contribuent significativement aux émissions en HAP, mais celles-ci sont sujettes à peu d'études (Ravindra *et al.*, 2008).

Les sources d'émissions industrielles sont très nombreuses. Les principales sont la production d'aluminium primaire, la production de coke, la fabrication de pneus, la préservation du bois (créosote), l'incinération de déchets, la production de ciment, la fabrication d'asphalte, de bitume, les activités industrielles pétrochimiques. Les sources agricoles sont également à prendre en considération, notamment la combustion de biomasse à ciel ouvert pour la préparation des sols (Ravindra *et al.*, 2008).

Notons qu'en France la majorité des HAP émis dans l'atmosphère est imputable au résidentiel / tertiaire et aux transports (CITEPA).

1.1.3.3 Concentrations dans l'atmosphère

Les concentrations moyennes en HAP dans l'atmosphère sont de l'ordre du ng.m⁻³. Le tableau 2 fournit des concentrations annuelles moyennes de HAP mesurées en Europe.

HAP	Zone reculée	Zone rurale	Zone urbaine	Zone de trafic	Zone industrielle
Anthracène	non détecté	0,04-15		0,2-0,6	1,1
Benz[<i>l</i>]Anthracène	0,00-0,02	0,01-0,9	0,2-1,3	0,6-4,2	0,37-42
Benzo[<i>a</i>]Pyrène	0,02	0,02-1,6	0,4-2	0,7-3,1	0,5-39
Benzo[<i>e</i>]Pyrène	0,01-0,02	0,18-1,1	0,2-2,1	0,9-3,7	0,65-80
Benzo[<i>b</i>]Fluoranthène	0,00-0,01	0,04-0,6			0,3-34
Benzo[<i>ghi</i>]prérylène	0,01	0,15-1,0	0,5-2,8	1-4,7	0,7-52
Benzo[<i>k</i>]Fluoranthène		0,04-0,32	0,2-1		0,3-17
Chrysène		0,02-4,4	0,3-2,2		0,3-37
Coronène	0,00-0,01	0,02-0,5	0,1-0,6	0,4-2,5	0,26-5,2
Dibenzo[<i>ah</i>]Anthracène	non détecté	0,02-1,1	0,06-0,3	0,1-0,4	0,05-7,5
Fluoranthène	0,14	0,04-7,4			42
Fluorène	0,2-0,4	0,3-46		9,9-16,7	
Indéno[123- <i>cd</i>]Pyrène	0,02-0,04	0,04-0,21	0,3-2,1	1,3-2,6	0,4-37
Phénanthrène	0,1-0,3	0,42-150			16
Pyrène	0,08	0,1-6,1	0,24-1,2	9,2-15	75

Tableau 2 : Concentrations annuelles moyennes de HAP (ng/m³) sur différents sites européens (Miet, 2008).

On remarque ainsi des concentrations qui varient fortement selon le site de prélèvement. La concentration en HAP est d'autant plus grande que le site de prélèvement est proche de la source. Plus on s'éloigne de la source en HAP, plus la concentration diminue, du fait de leur dilution dans l'atmosphère, mais également de leur réactivité (Miet, 2008).

Notons que les concentrations en HAP ont une forte variabilité saisonnière, celles-ci sont plus importantes en hiver qu'en été. Cela peut s'expliquer notamment par l'augmentation des émissions imputées au chauffage domestique en hiver, et une réactivité photochimique plus importante en été (Ravindra *et al.*, 2008)

En ce qui concerne les émissions mondiales en HAP, celles-ci sont plus ou moins constantes depuis le début de l'ère industrielle. En effet la diminution des émissions dans les pays industrialisés est compensée par l'augmentation de la consommation d'énergie dans les pays en voie de développement (Shen *et al.*, 2011).

1.1.3.4 Réglementation

La plupart des standards sont basés sur la valeur de la concentration massique en benzo[a]pyrène (BaP). Ainsi la directive européenne 2004/107/CE fixe pour le BaP une valeur limite de 1 ng/m³ en moyenne annuelle des mesures journalières (à mesurer dans les PM10) et un objectif à long terme de 0,1 ng/m³ (Bocquet *et al.*, 2003 ; Ravindra *et al.*, 2008).

Notons que la réactivité importante du BaP dans l'atmosphère n'est pas prise en compte dans la valeur cible 1 ng/m³. Le BaP peut en effet se dégrader au cours du prélèvement, ce qui pourrait mener à une sous-estimation des mesures effectuées. De même la granulométrie des particules sur lesquelles est adsorbé le benzo[a]pyrène n'est pas prise en compte dans cette réglementation. Or plus ces particules sont fines plus elles sont susceptibles de pénétrer profondément dans les poumons, exacerbant ainsi l'impact sanitaire du BaP.

1.1.3.5 Partition gaz / particules dans l'atmosphère

Le transport, la déposition, les transformations chimiques des HAP dépendent de leur partition gaz / particules (Ravindra *et al.*, 2008). L'incorporation des HAP dans les particules a été expliquée par des mécanismes généraux de condensation et d'adsorption. Les HAP sont initialement générés en phase gazeuse, et s'adsorbent ensuite par condensation sur des particules préexistantes, lors du refroidissement s'opérant après l'émission. Pour les HAP les moins volatils, l'étape de conversion gaz / particules s'effectue peu après l'émission. Les HAP les plus volatils échappent quant à eux à l'incorporation particulaire et persistent en phase gazeuse dans l'atmosphère (Baek *et al.*, 1991).

Le partage des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire dépend de la masse molaire, de la pression de vapeur saturante, de la concentration de l'espèce, de la température, du taux d'humidité, des précipitations et également des particules présentes dans l'atmosphère (Ravindra *et al.*, 2008). Notons que la proportion de HAP particulaires augmente avec la diminution de la température atmosphérique (Eiguren-Fernandez *et al.*, 2004).

A titre d'exemple, la figure 2 présente la partition de quelques HAP dans l'atmosphère de Bursa (Turquie), qui est représentative de nombreuses études.

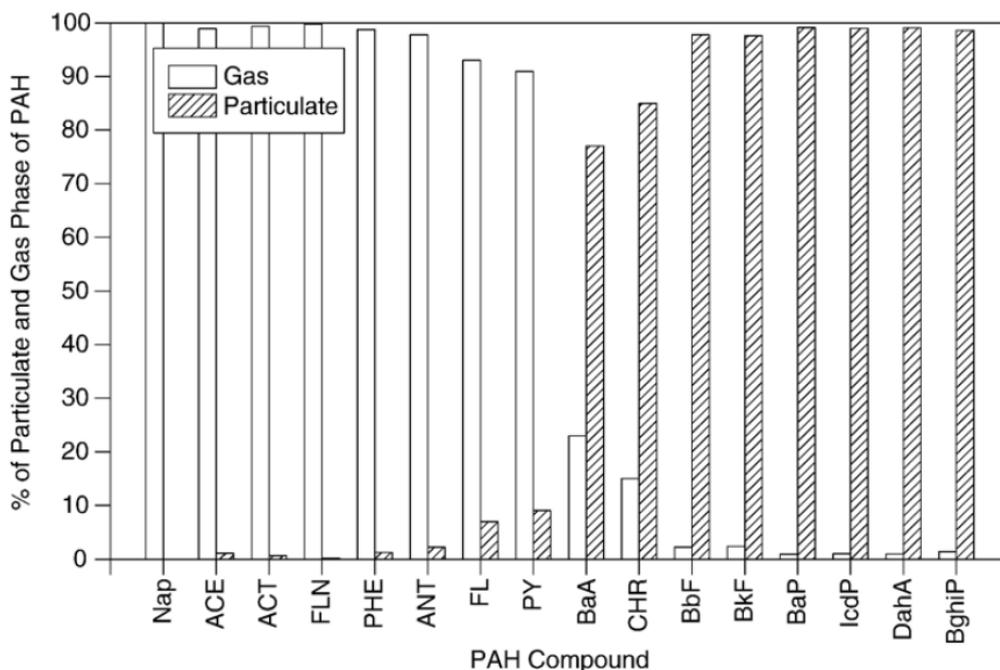


Figure 2 : Partition gaz/particules de quelques HAP dans l'atmosphère de Bursa (Tasdemir et Esen, 2007)

(Nap: naphthalène; ACE: acénaphthène; ACT: acénaphthylène; FLN: fluoranthène; PHE: phénanthrène; ANT: anthracène; FL: fluorène; PY: pyrène; BaA: benzo[a]anthracène; CHR: chrysène; BbF: benzo[b]fluoranthène; BkF: benzo[k]fluoranthène; BaP: benzo[a]pyrène; IcdP: indéno[1,2,3-cd]pyrène; DahA: dibenzo[ah]anthracène; BghiP: benzo[ghi]pérylène)

Les HAP les plus légers comme le naphthalène (2 cycles aromatiques) sont présents dans l'atmosphère en phase gazeuse alors que les HAP les plus lourds (5-6 cycles comme le BaP) sont associés à la phase particulaire. Les composés constitués de 3 à 4 cycles tels que l'anthracène ou le pyrène sont semi-volatils et se partagent donc entre les phases gazeuse et particulaire.

La majorité des HAP dans l'atmosphère (70-90%) sont adsorbés sur des particules inhalables ($PM_{2,5}$) (Baek *et al.*, 1991). Diverses études granulométriques ont montré que les HAP les plus légers sont adsorbés sur les particules les plus grosses, alors que les HAP les plus lourds sont essentiellement associés aux particules fines et ultrafines (Allen *et al.*, 1996). La figure 3 présente les distributions du phénanthrène et du benzo[a]pyrène adsorbés sur des particules d'un site urbain de Boston.

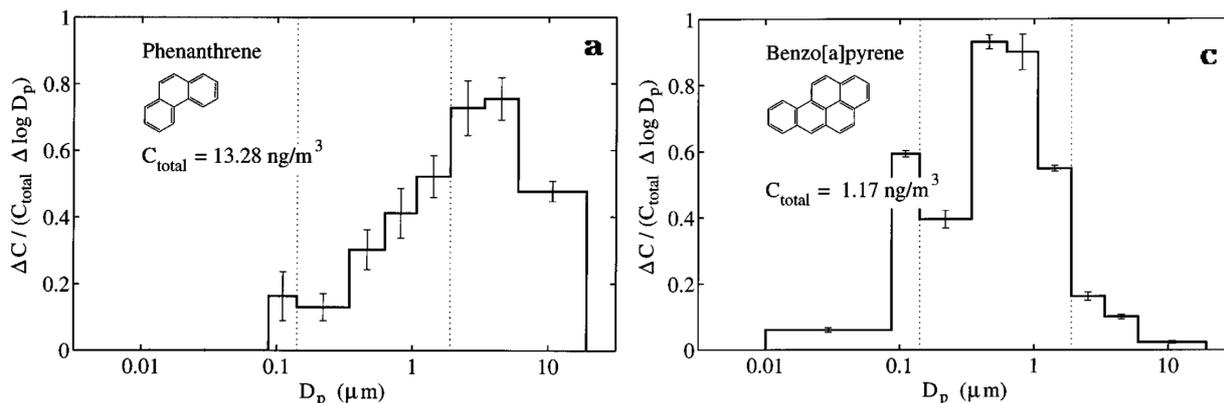


Figure 3 : Distributions granulométriques du phénanthrène et du benzo(a)pyrène associés à des particules d'un site urbain de Boston (Allen et al. 1996).

Les différences de granulométrie observées entre les HAP les plus lourds et les plus légers peuvent s'expliquer par leurs différences de volatilité. En effet, par des processus de volatilisation et de réadsorption, les HAP légers émis à l'état gazeux peuvent s'associer à l'ensemble des particules présentes dans le milieu d'émission. Alors que les HAP les plus lourds s'adsorbent essentiellement sur les particules fines et ultrafines avec lesquels ils sont émis (Allen *et al.*, 1996).

Ainsi le temps de séjour atmosphérique des HAP particulaires est étroitement lié au comportement des particules de support. L'élimination physique et le transport aérien dépendent fortement de la taille des particules et des conditions météorologiques. Les HAP associés aux particules les plus grandes (3-5 μm) sont déposés rapidement près de la source par dépôt sec ou humide, alors que les HAP en phase gazeuse ou ceux associés aux particules les plus légères (0,1-3 μm) peuvent être transportés plusieurs jours sur de longues distances (Baek *et al.*, 1991).

1.1.4 Concentration atmosphérique en particules carbonées

Les émissions de particules carbonées dans l'atmosphère se répartissent de façon équivalente entre la combustion de combustible fossile (6,64 Tg C / an) et la combustion de biomasse (5,63Tg C / an) (Liousse *et al.*, 1996) et proviennent globalement des mêmes sources que les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Les concentrations atmosphériques en particules carbonées dépendent fortement de la distance avec les sources. Les concentrations varient en effet de $0,005 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les zones

les plus éloignées comme l'Arctique et l'Antarctique, à $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour de grandes mégapoles telles que Taiwan ou Santiago du Chili. On relève des concentrations comprises entre 1 et $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les métropoles européennes (Albinet, 2006).

Notons également des variations spatiales importantes selon la zone de prélèvement : axe de grand trafic routier, fond urbain ou zone rurale, ainsi que des variations temporelles selon la saison, le jour et l'heure (Rose *et al.*, 2006).

1.1.5 Structure des particules de suie

La structure interne des particules de suie est graphitique, elle dépend principalement de la nature du combustible et du mode de formation dans la flamme (Ouf, 2006). La structure des particules de suie est schématisée figure 4.

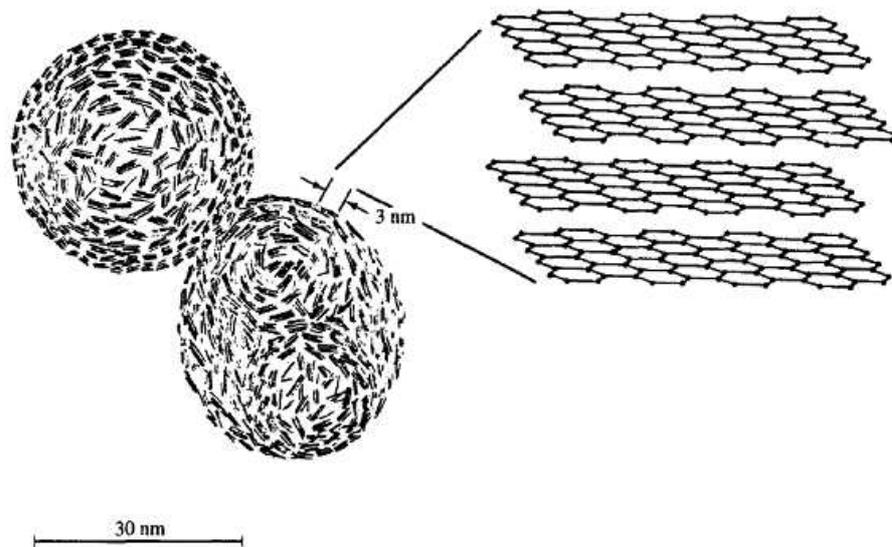


Figure 4 : Schéma de la microstructure interne des suies (Seinfeld and Pandis 2006).

Les atomes de carbone qui composent ces particules sont agencés en structure hexagonale qui forment différentes couches superposées appelées plaquettes. Un groupe de 2 à 5 plaquettes forme alors une cristallite (2-3 nm de diamètre). Les particules primaires comportent environ un millier de cristallites (Seinfeld et Pandis, 2006), (Maugendre, 2009).

1.1.6 Morphologie et caractérisation des particules de suie

Le processus de formation des particules de suie rend leurs morphologies extrêmement complexes et difficiles à caractériser. Dans la littérature, divers paramètres sont utilisés afin de décrire la morphologie de ces agrégats : la loi fractale permet une description précise de

l'agrégat ; le diamètre de mobilité électrique et le diamètre aérodynamique sont des grandeurs couramment utilisées en métrologie des aérosols ; la surface spécifique permet de nous renseigner sur la surface réelle de l'agrégat.

1.1.6.1 Loi fractale

La loi fractale est essentielle pour la caractérisation des agrégats. Elle met en relation le diamètre des particules primaires D_{pp} , le nombre de particules primaires N_{pp} , le diamètre de giration D_g et fait intervenir 2 grandeurs fractales : la dimension fractale D_f et le préfacteur k_f .

$$N_{pp} = k_f \left(\frac{D_g}{D_{pp}} \right)^{D_f} \quad \text{Équation 1}$$

Les particules primaires sont sphériques et possèdent une distribution granulométrique peu dispersée de type gaussienne. Ceci permet alors de considérer un diamètre moyen D_{pp} , déterminé généralement par l'analyse de cliché MET (Microscope Electronique à Transmission) (Ouf, 2006).

Le nombre de particules primaires N_{pp} peut varier de quelques particules à plusieurs centaines selon le temps de résidence dans la flamme et le combustible utilisé.

Le diamètre de giration D_g est également un paramètre important dans la description des particules de suie. Il fournit une estimation de la répartition massique de l'agrégat et correspond à la moyenne des carrés des distances (d_i) entre les particules primaires et le centre de masse de l'agrégat.

$$D_g^2 = \frac{4}{N_{pp}} \sum_i d_i^2 \quad \text{Équation 2}$$

La dimension fractale représente la compacité de l'agrégat, elle est comprise entre 1 et 3. Une dimension fractale de 1 décrit alors une configuration linéaire, alors qu'une dimension fractale de 3 représente un objet compact. La figure 5 présente plusieurs morphologies d'agrégats pour différentes dimensions fractales associées.

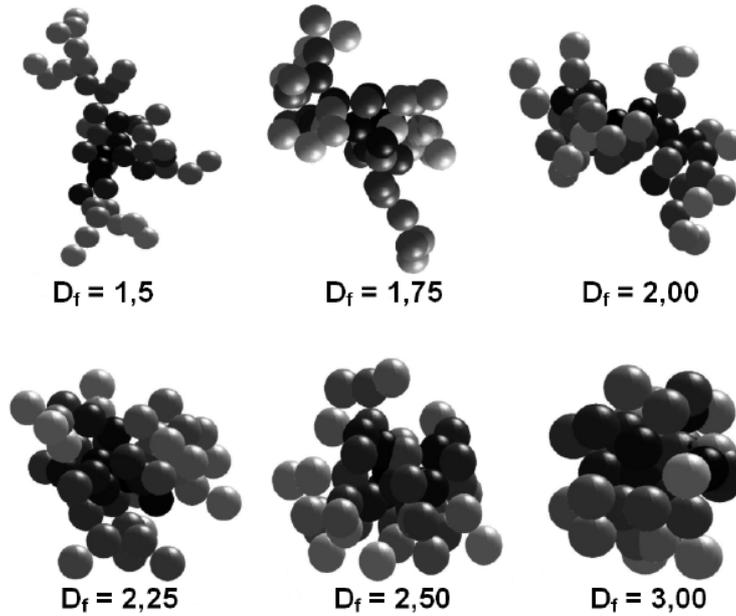


Figure 5 : Morphologies d'agrégats pour différentes dimensions fractales (Ouf 2006).

La dimension fractale des particules de suie est principalement obtenue par l'analyse de cliché MET en déterminant D_{pp} , N_{pp} et D_g . Le tracé de $\ln(N_{pp})$ en fonction de $\ln(D_g/D_{pp})$ nous donne alors D_f qui est la pente de la droite, et $\ln(k_f)$ l'ordonnée à l'origine. k_f est considéré comme un paramètre secondaire sensible à la nature du combustible et au système de combustion.

1.1.6.2 Le diamètre de mobilité électrique D_m

La mobilité électrique correspond à la capacité d'une particule à être déviée par un champ électrique. On la définit comme le rapport entre la vitesse de la particule v_p et l'amplitude du champ électrique E . Lorsqu'une particule chargée électriquement avec une charge $n_p e$, traverse un champ électrique, sa mobilité électrique Z_p ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) s'exprime selon :

$$Z_p = \frac{v_p}{E} = \frac{n_p e C}{3\pi\mu D_m} \quad \text{Équation 3}$$

avec v_p : vitesse de la particule ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

E : champ électrique ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)

n_p : nombre de charges élémentaires de la particule

e : charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C)

C : facteur de correction de Cunningham

μ : viscosité dynamique du gaz porteur ($\text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$)

D_m : diamètre de mobilité électrique de la particule (cm)

Le diamètre de mobilité électrique est défini comme le diamètre géométrique d'une particule sphérique ayant la même mobilité électrique que la particule considérée.

La dimension fractale D_f de l'agrégat peut être estimée via une relation liant la masse de l'agrégat m à son diamètre de mobilité. Cette relation assume la proportionnalité entre la masse et le nombre de particule primaire N_{pp} , ce qui est vérifié si le diamètre moyen des particules primaires D_{pp} n'évolue pas avec N_{pp} (Park *et al.*, 2004). On a alors :

$$m = k_f \left(\frac{D_m}{D_{pp}} \right)^{D_f} \quad \text{Équation 4}$$

Nauman a modélisé la dynamique des aérosols fractals. Il a établi une relation liant le diamètre de mobilité et le diamètre géométrique D_{geom} , défini comme l'enveloppe convexe la plus proche de l'agrégat.

$$\frac{D_m}{D_{geom}} = (-0,06483D_f^2 + 0,6353D_f - 0,4898) \quad \text{Équation 5}$$

Cette simulation montre que le rapport entre le diamètre de mobilité et le diamètre géométrique dépend uniquement de la dimension fractale (Naumann, 2003).

Le diamètre de mobilité électrique est une grandeur mesurée par des granulomètres de type SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) que nous décrivons dans la partie 2.1.2.2.

1.1.6.3 Le diamètre aérodynamique D_a

Le diamètre aérodynamique est défini comme le diamètre d'une particule sphérique de masse volumique unitaire $\rho_0 = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ ayant la même vitesse de chute que la particule d'intérêt de masse volumique ρ . La relation suivante exprime le diamètre géométrique en fonction du diamètre aérodynamique :

$$D_{geom} = D_a \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho}} \quad \text{Équation 6}$$

Le diamètre aérodynamique est déterminé généralement à l'aide d'un impacteur et également par un granulomètre de type APS (Aerodynamic Particle Sizer), décrit dans la partie 2.1.2.2, ou par un spectromètre de type AMS (Aerosol Mass Spectrometer).

1.1.6.4 La surface spécifique

La surface spécifique correspond à la superficie réelle de la surface d'une particule. Elle s'exprime en surface par unité de masse (m^2/g en général). En théorie, pour une poudre de masse m composée de n particules sphériques et non poreuses on a :

$$S_{\text{spé}} = \frac{S}{m} = \frac{6n\pi D_{\text{geom}}^2}{\rho n\pi D_{\text{geom}}^3} = \frac{6}{\rho D_{\text{geom}}} \quad \text{Équation 7}$$

avec ρ : masse volumique de la poudre ($g.m^{-3}$)

S : Surface géométrique de la particule (m^2)

On remarque ainsi une dépendance inverse entre la surface spécifique et le diamètre des particules.

Si les particules ne sont pas sphériques, cette expression est corrigée par un facteur de sphéricité Φ qui compense l'écart avec cette forme. Φ est défini comme le quotient entre la surface de la sphère de même volume que la particule par rapport à la surface réelle de la particule. On a alors :

$$S_{\text{spé}} = \frac{6}{\rho\Phi D_{\text{geom}}} \quad \text{Équation 8}$$

Expérimentalement il est possible de déterminer la surface spécifique d'une poudre poreuse en utilisant la méthode BET du nom de la théorie développée par Brunauer, Emmett et Teller. Cette méthode permet de mesurer la quantité d'azote nécessaire au recouvrement d'une monocouche de molécules d'azote sur une surface. La surface spécifique ainsi déterminée prend en compte la microstructure (porosité) des particules, elle représente ainsi la surface réelle atteinte par des molécules d'azote.

1.2 Chimie atmosphérique hétérogène

Lors de leur transport dans l'atmosphère, les particules de suie peuvent subir diverses modifications physicochimiques par interactions avec des oxydants et / ou par des réactions de photolyse. De même, les composés organiques adsorbés à leur surface sont susceptibles de se transformer.

Afin d'étudier ces processus chimiques complexes, il est nécessaire d'étudier les notions et les lois de la chimie atmosphérique hétérogène.

1.2.1 Réactivité gaz / particules

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec une phase condensée, les molécules gazeuses A qui diffusent vers la surface peuvent entrer en collision avec celle-ci. Suite à une collision moléculaire, divers processus peuvent avoir lieu comme l'illustre la figure 6.

On distingue notamment des phénomènes de sorption à la surface de la particule. Deux mécanismes d'adsorption sont alors possibles. La physisorption est un processus souvent réversible qui met en jeu des liaisons faibles de type van der Waals ($1 - 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La chimisorption implique quant à elle des énergies de liaison importantes ($50 - 500 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ce mécanisme est donc difficilement réversible et engendre une couche monomoléculaire en surface de la particule.

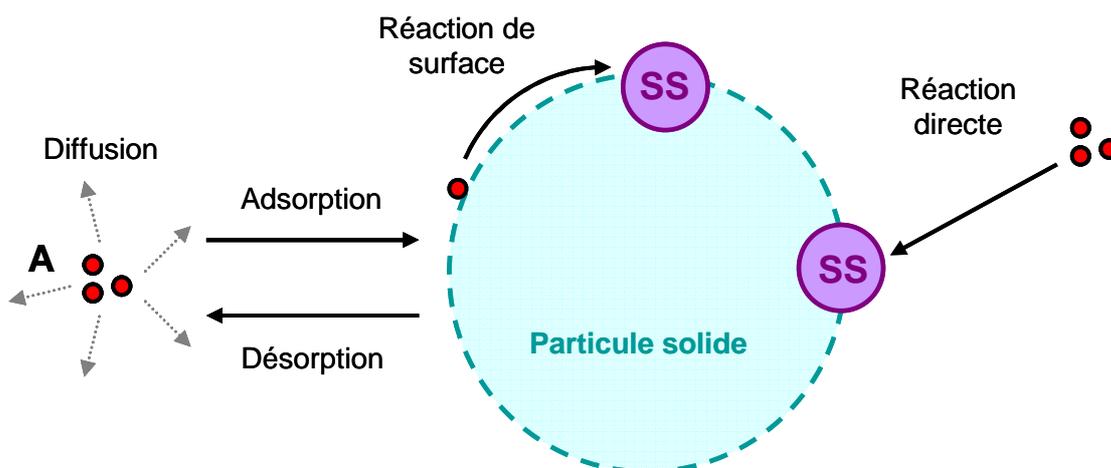


Figure 6 : Processus hétérogènes suite à un choc moléculaire sur une particule solide. A est l'espèce en phase gazeuse et SS un site de surface en phase particulaire.

Une fois adsorbées, les molécules A peuvent réagir avec un site SS présent en surface. Une réaction directe avec un site de surface est également envisageable. Ces deux mécanismes réactionnels sont décrits ci-après.

Notons que la diffusion d'une molécule gazeuse au sein de particule solide est négligeable. C'est pourquoi les réactions hétérogènes en phase solide dépendent principalement de la surface des particules plutôt que de leur masse (ou volume) (Ravishankara, 1997). Il est donc important de considérer la surface réelle des particules.

1.2.1.1 Mécanisme Eley-Rideal

Un mécanisme de type Eley-Rideal considère une réaction directe entre la molécule oxydante en phase gazeuse A et un site SS en surface de la particule.

On peut représenter ce mécanisme par l'équation suivante :



Dans ce cas la perte en site de surface s'écrit :

$$-\frac{d[SS]}{dt} = k[A][SS] \quad \text{Équation 10}$$

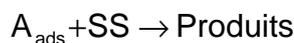
avec [SS] : la concentration en site surfacique (site.cm⁻²)

[A] : la concentration de l'espèce A en phase gazeuse (molécule.cm⁻³)

k : la constante cinétique de deuxième ordre (cm³.molécule⁻¹.s⁻¹)

1.2.1.2 Mécanisme Langmuir-Hinshelwood

Dans le cas d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, l'espèce en phase gazeuse s'adsorbe de façon réversible sur la particule pour ensuite réagir avec un site en surface. La réaction est alors caractérisée par un processus à deux étapes :



La vitesse de disparition en site de surface s'écrit alors :

$$-\frac{d[SS]}{dt} = k[A]_{\text{ads}} [SS] \quad \text{Équation 12}$$

avec $[A]_{\text{ads}}$: la concentration de molécule A adsorbée en surface définie par :

$$[A]_{\text{ads}} = \frac{[SS]K[A]}{1 + K[A]} \quad \text{Équation 13}$$

avec K : la constante d'équilibre d'adsorption

1.2.2 Le coefficient de capture

Expérimentalement il est difficile de dissocier les phénomènes à l'origine de la disparition d'une molécule de la phase gazeuse : simple adsorption sur la surface ou réactivité en phase particulaire. La mesure expérimentale permet d'accéder à un coefficient de capture qui englobe les différents processus de pertes. Ce coefficient de capture peut être déterminé à l'instant initial (γ_0) ou à un état stationnaire en fin d'exposition (γ_∞).

1.2.2.1 Molécule A en phase gazeuse

Le coefficient de capture γ correspond à la probabilité pour une espèce gazeuse A de disparaître de façon irréversible de la phase gazeuse suite à une collision avec une surface particulaire. Il est défini par :

$$\gamma = \frac{\text{Nombre de molécules A disparues de la phase gazeuse par unité de surface et de temps}}{\text{Nombre de collisions total de A par unité de surface et de temps}} = \frac{N_{\text{inc}}}{Z}$$

D'après la théorie cinétique des gaz, le nombre de collisions total entre une molécule en phase gazeuse et une particule est défini par :

$$Z = \frac{\omega[A]}{4} \quad \text{Équation 14}$$

avec $[A]$: concentration de l'espèce A en phase gazeuse (molécule.cm⁻³)

ω : vitesse moyenne d'agitation moléculaire (cm.s⁻¹) ;

ω s'exprime selon l'équation suivante :

$$\omega = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad \text{Équation 15}$$

avec R : constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

M_A : masse molaire de A (kg.mol^{-1})

Le nombre de molécules A disparues de la phase gazeuse peut être calculé en considérant un mécanisme de disparition de premier ordre. La loi cinétique de premier ordre est la suivante :

$$\frac{dN_A}{dt} = -kN_A \quad \text{Équation 16}$$

avec k : constante de vitesse de premier ordre (s^{-1})

$N_A = [A].V$: quantité de matière de A en phase gazeuse

N_{inc} s'exprime alors de la façon suivante :

$$N_{\text{inc}} = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{S} kN_A = \frac{V}{S} k[A] \quad \text{Équation 17}$$

On obtient ainsi le coefficient de capture :

$$\gamma = \frac{N_{\text{inc}}}{Z} = \frac{4kV}{\omega S} \quad \text{Équation 18}$$

avec $\frac{S}{V}$: densité surfacique de particule ($\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$)

1.2.2.2 Molécule B en phase particulaire

Soit B une molécule en phase particulaire susceptible de réagir avec A en phase gazeuse. B correspond alors à un site de surface possible pour A.

Le coefficient de capture de B correspond à la probabilité de disparition de cette molécule suite à une collision entre une molécule A et la surface. Il est défini par :

$$\gamma = \frac{\text{Nombre de molécules B disparues de la phase condensée par unité de surface et de temps}}{\text{Nombre de collisions total de A par unité de surface et de temps}} = \frac{N_{\text{disp}}^B}{Z}$$

En faisant l'hypothèse d'une loi cinétique d'ordre 1 pour la disparition de B on obtient :

$$\frac{dN_B}{dt} = -kN_B \quad \text{Équation 19}$$

avec N_B : la quantité de matière de B en phase condensée

N_{disp}^B s'exprime alors de la façon suivante :

$$N_{\text{disp}}^B = -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{S} kN_B \quad \text{Équation 20}$$

Le flux de collision Z s'écrit ici :

$$Z = \frac{\omega[A]}{4} \frac{S_B}{S} \quad \text{Équation 21}$$

avec $S_B = N_B \cdot \sigma_B$: surface totale des molécules B sur la particule (cm^2)

σ_B : surface d'une molécule B (cm^2)

En divisant N_{disp}^B par Z , on obtient :

$$\gamma_B = \frac{N_{\text{inc}}}{Z} = \frac{4k}{\sigma_B \omega[A]} \quad \text{Équation 22}$$

1.2.3 Diffusion en phase gazeuse

Le transport par diffusion de A en phase gazeuse jusqu'à la surface d'une particule peut limiter le processus de capture. Il est alors nécessaire de déterminer un flux de diffusion Γ_{diff} .

Ce terme est caractérisé par le nombre de Knudsen Kn qui dépend du libre parcours moyen de l'espèce A dans la phase gazeuse λ et du diamètre de la particule D_p .

$$Kn = \frac{2\lambda}{D_p} \quad \text{Équation 23}$$

Le libre parcours moyen se définit par :

$$\lambda = \frac{3D}{\omega} \quad \text{Équation 24}$$

avec D : coefficient de diffusion de A dans la phase gazeuse ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Le flux de diffusion peut alors être déterminé selon l'expression empirique suivante :

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{diff}}} = \frac{0,75 + 0,28Kn}{Kn(1+Kn)} \quad \text{Équation 25}$$

Les coefficients de capture mesurés γ_{mes} peuvent être corrigés de la diffusion en phase gazeuse selon l'expression suivante basée sur le modèle des résistances :

$$\frac{1}{\gamma_{\text{mes}}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{diff}}} + \frac{1}{\gamma} \quad \text{Équation 26}$$

1.2.4 Techniques expérimentales pour l'étude de réactions hétérogènes

En laboratoire l'étude de la chimie hétérogène atmosphérique se fait au moyen de nombreux dispositifs. Les principaux sont cités subséquemment.

1.2.4.1 La cellule de Knudsen

La cellule de Knudsen est utilisée dans la détermination de cinétique de processus hétérogènes depuis son introduction par Golden *et al.* (1973). Ce réacteur à écoulement basse pression est généralement constitué d'une cellule cubique en acier inoxydable recouverte d'une couche de téflon pour limiter la réactivité aux parois. Elle comporte un porte-échantillon permettant d'isoler la phase condensée de la phase gazeuse. L'écoulement

gazeux est analysé en continu par spectrométrie de masse. Il est ainsi possible de suivre la capture du gaz lors de sa mise en contact avec l'échantillon. La cellule de Knudsen permet de travailler à très basse pression, limitant ainsi les effets de couche limite et les collisions en phase gazeuse. Ainsi la capture n'est pas limitée par la diffusion en phase gazeuse.

1.2.4.2 Le réacteur à écoulement à paroi recouverte

Un réacteur à paroi recouverte est composé d'un réacteur cylindrique ainsi que d'un injecteur mobile. La phase condensée est déposée sur les parois internes du réacteur ou sur les parois externes de l'injecteur. Il est donc possible d'obtenir des cinétiques de réaction entre la phase condensée et un oxydant gazeux en modifiant la surface disponible du composé déposé ou en faisant varier le temps de contact. Cette technique permet de travailler dans une large gamme de pression et de température, et, est en général adaptée à des mesures de vitesses de réaction élevées. Dans ce type d'étude le recouvrement de la phase condensée peut être multicouche, ce qui rend complexe la détermination de la surface réellement disponible à l'oxydant gazeux. De même des problèmes de vieillissement de surface peuvent survenir en raison du non renouvellement de la surface exposée.

1.2.4.3 Le réacteur à écoulement d'aérosol

Ce dispositif permet une mise en contact entre un oxydant et un aérosol pendant des temps de contact variables selon la position de l'injecteur mobile ou le débit utilisé. Le réacteur à écoulement présente l'avantage de renouveler rapidement les phases gazeuse et particulaire, permettant l'accès aux premières étapes du mécanisme réactionnel. Il permet par ailleurs l'exposition de toute la surface particulaire, limitant ainsi les artefacts liés à un effet de couche.

1.2.4.4 La chambre de simulation atmosphérique

La chambre de simulation correspond à un grand volume réactionnel (plusieurs m³) dont les parois internes sont inertes (acier poli, téflon, plexiglass...). Elle permet de reproduire le vieillissement d'aérosols en présence d'un ou plusieurs oxydants. L'évolution de la composition chimique du mélange est alors suivie en régime statique pendant des temps relativement longs (au moins plusieurs minutes).

1.3 Vieillissement atmosphérique des particules de suie

Lors de leur transport dans l'atmosphère les particules de suie peuvent interagir avec des oxydants gazeux et subir des réactions de photolyse. Ces processus correspondent à un vieillissement de la particule qui peut engendrer de nombreuses modifications physicochimiques.

1.3.1 Interactions entre oxydants gazeux et particules carbonées

1.3.1.1 Interaction avec OH

Il existe peu d'études concernant les interactions entre OH et des particules carbonées.

Bertram *et al.* (2001) ont exposé des suies de méthane dans un réacteur à écoulement à des radicaux OH (10^8 molécule.cm⁻³). Ils ont observé une très forte réactivité et ont déterminé un coefficient de capture compris entre 0,5 et 1 (calculé avec la surface géométrique).

Bedjanian *et al.* (2010) ont étudié l'interaction entre des suies de kérosène et OH (8×10^{11} molécule.cm⁻³) dans un réacteur à écoulement. Ils ont ainsi déterminé un coefficient de capture de $0,19 \pm 0,03$.

Liu *et al.* (2012) ont exposé des surfaces carbonées à OH dans un réacteur à écoulement (10^8 - 10^9 molécule.cm⁻³) et ont étudié l'influence de la température sur le coefficient de capture. Une faible dépendance de ce paramètre a été observée. Ils déterminent ainsi un coefficient de capture de OH sur des suies de méthane qui décroît de 0,9 à 0,7 pour des températures allant de 298 à 218 K. Les auteurs estiment que les pertes hétérogènes de OH peuvent représenter un puits notable pour ce radical dans la haute troposphère.

1.3.1.2 Interaction avec les NO_x

Les interactions entre le dioxyde d'azote et les particules de suie sont d'intérêt puisque ces composés sont émis ensemble durant des phénomènes de combustion. C'est pourquoi elles font l'objet de nombreuses études. Certaines montrent notamment la production de NO et/ou de HONO (rendements compris entre 10 et 100 %) suite à la réaction entre NO₂ et des particules carbonées (Kleffmann *et al.*, 1999 ; Saathoff *et al.*, 2001 ; Arens *et al.*, 2001 ; Lelièvre *et al.*, 2004a). D'autres études révèlent cependant une adsorption de NO₂ sans réaction chimique (Prince *et al.*, 2002).

Aubin et Abbatt (2007) ont étudié les interactions entre le dioxyde d'azote et des particules de suie (hexane, décane, benzène) dans des conditions sèches. Ils se sont intéressés particulièrement au rendement de formation de HONO défini comme le nombre de molécules de HONO formées par molécule de NO₂ perdue. Ils ont déterminé un rendement de 96 ± 18 %, indépendant du type de suie, de la pression partielle en NO₂ et de l'état d'oxydation de la surface. Les auteurs en déduisent un mécanisme d'oxydation irréversible avec abstraction d'un atome d'hydrogène de la surface. Par ailleurs des analyses par XPS ne montrent pas de changement mesurable de la teneur en atome d'azote en surface lors de l'oxydation.

Dans certaines études le rôle du taux d'humidité apparaît déterminant dans la formation de HONO. Ainsi une augmentation de la production de HONO avec l'augmentation du taux d'humidité est observée (Longfellow *et al.*, 1999 ; Kleffmann *et al.*, 1999). Kleffmann *et al.* (1999) proposent un mécanisme de réaction entre le dioxyde d'azote et des suies, présenté figure 7.

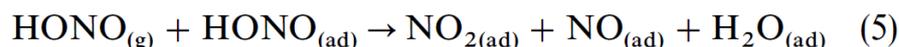
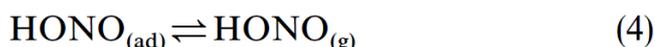
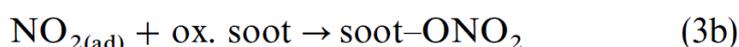
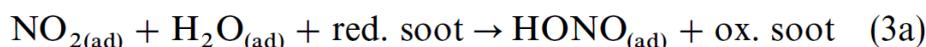
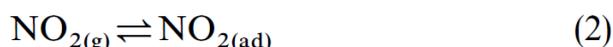


Figure 7 : Mécanisme de réaction entre NO₂ et des particules de suie proposé par Kleffmann *et al.* (1999) (red. soot correspond à un site en surface ; ox. soot correspond à un site oxydé).

Dans un premier temps NO₂ en phase gazeuse s'adsorbe à la surface (2). Le dioxyde d'azote adsorbé peut ensuite réagir avec H₂O pour former HONO. D'autres réactions minoritaires avec des sites de surface mènent à la formation de groupes fonctionnels nitrés et de nitrates. Une molécule de HONO adsorbée peut ensuite se désorber et réagir avec une molécule adsorbée pour former du NO qui peut à son tour se désorber de la surface.

Arens *et al.* (2001) ont exposé des particules diesel au dioxyde d'azote sur des filtres en fibre de verre. Ils n'ont pas observé de dépendance de l'humidité relative sur la formation de

HONO et n'ont pas détecté de formation de NO. Au vu de leurs expériences les auteurs proposent un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. NO₂ sous forme gazeuse s'adsorbe de façon réversible à la surface. Les molécules de NO₂ physisorbées peuvent réagir avec des groupes fonctionnels en présence d'eau pour former HONO. Des réactions avec d'autres fonctionnalités peuvent mener à une chimisorption formant ainsi des composés organiques stables (nitrite, nitrate...).

Des études mettent en évidence une désactivation de surface des suies dépendante de la concentration en NO₂, du temps d'exposition et donc du recouvrement de la surface par NO₂ (Kleffmann *et al.*, 1999 ; Lelièvre *et al.*, 2004a ; Arens *et al.*, 2001 ; Aubin et Abbatt, 2007). Une décroissance du coefficient de capture est ainsi observée en fonction du taux de recouvrement de surface.

Une synthèse non exhaustive de coefficients de capture déterminés dans la littérature est présentée tableau 3. Les coefficients de capture obtenus présentent une grande variabilité : $10^{-1} > \gamma_0 > 5 \times 10^{-6}$ et $5 \times 10^{-4} > \gamma_{\infty} > 0$ (voir explications 1.3.1.6).

Notons que Mak *et al.* (2007) ont étudié les interactions entre des suies de méthane et d'hexane avec le radical NO₃. Ils observent une réaction rapide et déterminent un coefficient de capture > 1 . Ils mettent également en évidence la formation de groupements fonctionnels nitrés et oxygénés à la surface de la suie. Les auteurs en déduisent que, dans des conditions atmosphériques, 90 % de la surface de particules de suie fraîches est oxydée par NO₃ en approximativement 5 min. Cette étude suggère l'importance du radical NO₃ dans l'oxydation de surfaces carbonées dans des conditions atmosphériques nocturnes.

Auteurs	Dispositif	type de suies	[NO ₂] x10 ¹² molécules.cm ⁻³	Surface utilisée	γ ₀	γ _∞
Rogaski <i>et al.</i> , (1997)	Cellule de Knudsen	Degussa FW2		Géométrique	(0,11±0,04)	
Longfellow <i>et al.</i> , (1999)	Réacteur à paroi recouverte	Suie de méthane	0,2-2	Géométrique	1,2 x 10 ⁻³	(5±2) x 10 ⁻⁴
Longfellow <i>et al.</i> , (1999)	Réacteur à paroi recouverte	Suie de kérosène	0,2-2	Géométrique	(2,4±1,5) x 10 ⁻⁴	(7,6±4,8) x 10 ⁻⁵
Kleffmann <i>et al.</i> , (1999)	Filtre téflon	Degussa FW2	24-950	BET		10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁸
Saathoff <i>et al.</i> , (2001)	Chambre à aérosol	Aérosol de graphite	2,4	BET		< 10 ⁻⁸
Arens <i>et al.</i> , (2001)	Filtre fibre de verre	Particules diesel	0,05-1	Diamètre de mobilité	5x10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	
Prince <i>et al.</i> , (2002)	Chambre à aérosol	Suie d'hexane	160-800	BET		(2,4±0,6) x 10 ⁻⁸
Prince <i>et al.</i> , (2002)	Chambre à aérosol	Degussa FW2	160-800	BET		(1,5±0,5) x 10 ⁻⁸
Lelièvre <i>et al.</i> , (2004a)	Réacteur à paroi recouverte	Suie de kérosène	0,9-11	BET	(4,0±1,6) x 10 ⁻⁵	0
Lelièvre <i>et al.</i> , (2004a)	Réacteur à paroi recouverte	Suie de toluène	0,9-11	BET	(5,0±2,0) x 10 ⁻⁵	0
Lelièvre <i>et al.</i> , (2004a)	Réacteur à paroi recouverte	Suie d'hexane	0,9-11	BET	(2,9±1,2) x 10 ⁻⁵	0
Aubin et Abbatt, (2007)	Réacteur à paroi recouverte	Suie d'hexane, de décane, de benzène	0,25-3,3	BET	(3,9±1,9) x 10 ⁻⁵	

Tableau 3 : Comparaison des coefficients de capture du dioxyde d'azote sur des particules carbonées obtenus dans la littérature.

1.3.1.3 Interaction avec l'ozone

Dans la littérature de nombreuses études se sont intéressées aux interactions entre des particules carbonées et l'ozone. Nous allons détailler les principales.

Stephens *et al.* (1986) ont exposé du charbon de bois commercial ($S_{BET} = 37 \text{ m}^2/\text{g}$) à l'ozone dans une cellule de Knudsen couplée à un spectromètre de masse. Lors de la mise en contact entre l'ozone et les particules, la concentration en ozone décroît instantanément, puis augmente lentement jusqu'à l'apparition d'un plateau correspondant à l'adsorption d'une monocouche d'ozone. Les auteurs ont observé la formation d'oxygène moléculaire pour chaque molécule d'ozone perdue, ainsi que la formation de CO et de CO₂. La réaction est

décrite comme un équilibre adsorption-désorption de type Langmuir, suivi par une réaction de surface. Lorsqu'une molécule d'ozone entre en collision avec la surface, elle peut s'adsorber de façon réversible. Une perte irréversible d'ozone est provoquée par une oxydation de surface qui mène alors à la formation d'un groupement fonctionnel oxygéné ainsi qu'à la libération d'une molécule de dioxygène. Puis une réaction lente avec la surface partiellement oxydée mène à la formation de CO/CO₂.

Smith et Chughtai (1996) ont étudié les interactions entre O₃ et des suies de n-hexane pour des concentrations en ozone comprises entre 2,6 et 41,2 ppm. En mesurant la perte en ozone en fonction du temps, ils ont identifié trois régimes cinétiques. Dans les premiers instants de la réaction la capture de l'ozone est rapide, sa concentration décroît rapidement. Les auteurs attribuent cela à une décomposition catalytique de l'ozone en oxygène moléculaire ($2O_3 \rightarrow 3O_2$). Le second régime met en évidence la formation de groupements carboxyliques, d'eau et de dioxyde de carbone en phase gazeuse, menant à une augmentation en masse des particules de suie. Cette oxydation de surface engendre une décroissance du taux de disparition de l'ozone. Le troisième régime correspond à une longue période d'oxydation durant laquelle le processus de disparition de l'ozone est de second ordre.

Fenidel *et al.* (1995) ont étudié les interactions entre un aérosol de particules carbonées et l'ozone dans un réacteur à écoulement. L'aérosol ($10 < D_m < 100$ nm ; $S_{BET} = 395$ m²/g) est généré par une décharge électrique (Palas GfG 1000) et consiste en agrégats de particules de 5 nm. Des expositions à différentes concentrations ont été réalisées ($160 < [O_3]_0 < 915$ ppb) ; les coefficients de capture résultants présentent une dépendance à la concentration initiale en ozone ($2,2 \times 10^{-4} < \gamma < 3,3 \times 10^{-3}$). Suite à l'exposition à l'ozone les auteurs ont observé une augmentation en taille de l'aérosol d'environ 0,3 nm, interprétée par l'adsorption d'oxygène atomique (ou de molécule d'ozone) à la surface des particules. Les particules ozonolysées mises en contact avec de l'air sans ozone présentent une réduction en taille d'environ 0,1 nm. Les auteurs en déduisent une transformation des atomes de carbone en CO ou CO₂.

Kamm *et al.* (1999) ont également exposé des particules générées par décharge électrique (Palas GfG 1000) à l'ozone dans une chambre à aérosol. Les auteurs distinguent trois régimes dans la réaction entre l'ozone et la surface carbonée. Le mécanisme proposé est présenté figure 8.

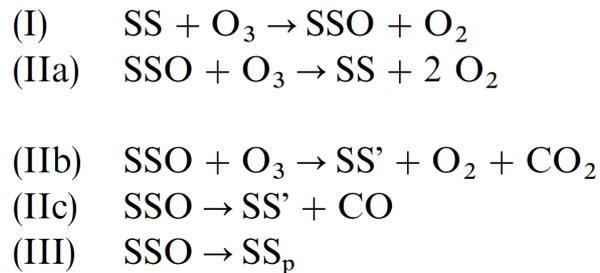


Figure 8 : Mécanisme proposé par Kamm *et al.* (1999) pour décrire la réaction entre l'ozone et un aérosol carboné. Avec SS : site de surface ; SSO : site de surface occupé par un atome d'oxygène ; SS' : site de deuxième couche ; SS_p : site passivé (non réactif).

Le régime (I) correspond à une réaction rapide de recouvrement d'une monocouche d'ozone sur des sites de surfaces (SS). Kamm *et al.* (1999) se basent alors sur l'observation de Stephens *et al.* (1986) selon laquelle une molécule d'oxygène est émise pour chaque molécule d'ozone perdue. Ils suggèrent de modéliser la surface graphitique des suies comme un très grand HAP avec $1,9 \times 10^{15}$ cycles à six membres par cm^2 . Ils concluent ainsi à une adsorption d'un atome d'oxygène tous les 3 cycles, comme en témoigne la figure 9.

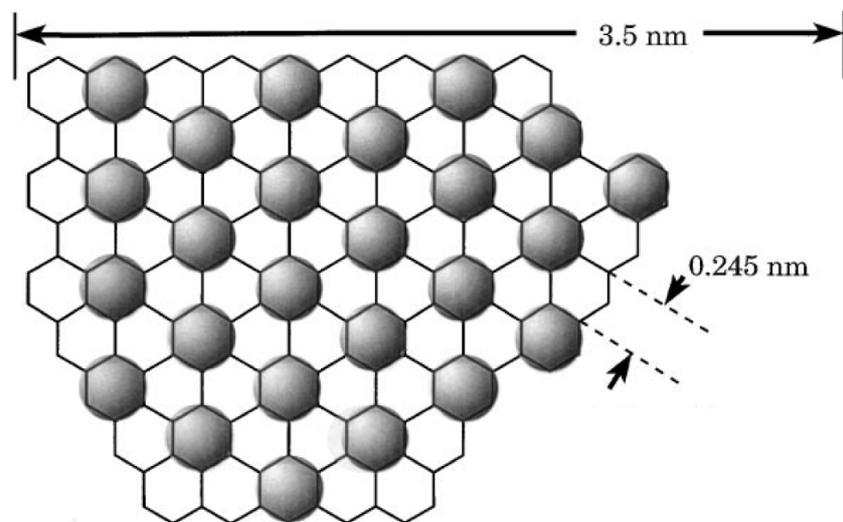


Figure 9 : Représentation schématique de la surface graphitique des suies sur laquelle est adsorbée une monocouche d'atome d'oxygène (Kamm *et al.*, 1999).

Le régime (II) est caractérisé par une destruction catalytique lente de l'ozone menant à la formation de CO et CO₂. Ces espèces se formeraient sur les arêtes des couches graphitiques plus qu'en surface régulière. Le régime (III) révèle quant à lui une passivation de surface par l'ozone.

Disselkamp *et al.* (2000) ont étudié les interactions entre des suies commerciales (Degussa FW2) et l'ozone dans une chambre à aérosol couplée à un spectromètre infrarouge. Ils ont

mis en évidence la formation de CO₂ dès la mise en contact des particules carbonées avec l'ozone. La production instantanée de CO₂ dans cette étude est, selon les auteurs, incompatible avec une destruction catalytique rapide de l'ozone, ce qui va à l'encontre de l'étude de Smith et Chughtai (1996). Les auteurs n'ont cependant pas observé la formation de CO.

Pöschl *et al.* (2001) soutiennent quant à eux le mécanisme proposé par Stephens *et al.* (1986) et attribuent la destruction catalytique rapide de l'ozone observée par Smith et Chughtai (1996) à une adsorption réversible de type Langmuir suivie par des processus d'oxydation. Shiraiwa *et al.* (2011) ont modélisé les résultats expérimentaux obtenus par Pöschl *et al.* Un simple mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood met en jeu des temps de résidence de l'ozone dans la particule de l'ordre de 16 s, bien plus grand que les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui prévoit des temps de l'ordre de quelques nanosecondes. Les auteurs mettent ainsi en évidence un mécanisme Langmuir-Hinshelwood à plusieurs étapes impliquant la formation d'intermédiaires réactifs de l'oxygène (ROI : reactive oxygen intermediate) ayant des temps de vie de l'ordre de 100 s. Une fois formés, les ROI peuvent réagir avec les molécules présentes en surface.

Lelièvre *et al.* (2004b) ont étudié la réaction hétérogène entre l'ozone et des suies de toluène et kérosène dans un réacteur à écoulement. Ils observent une consommation initiale rapide d'ozone, suivie par une désactivation rapide de surface. Dans cette étude la perte d'ozone est décrite comme étant un processus irréversible avec une vitesse de réaction dépendante du nombre de sites actifs à la surface.

Les auteurs observent une diminution du coefficient de capture avec le temps, due à une désactivation de surface. Il propose la formule empirique suivante pour le calcul de γ en fonction du temps :

$$\gamma = \frac{\gamma_0}{1 + \gamma_0 k [O_3]_0 t} \quad \text{Équation 27}$$

avec γ_0 : coefficient de capture initial

k : constante de second ordre relative à la désactivation de surface (cm³.molécule⁻¹.s⁻¹)

$[O_3]_0$: la concentration initiale en ozone (molécule.cm⁻³)

t : temps de contact entre l'ozone et les suies (s)

Cette équation implique une décomposition catalytique lente de l'ozone après la phase de désactivation rapide de surface.

De même, McCabe (2009) lors de la mise en contact de suie de n-hexane avec O₃, observe une diminution rapide de la concentration en ozone, puis une désactivation progressive de surface jusqu'à atteindre un palier. Ce palier qui atteint environ 90% de la concentration initiale en ozone pourrait s'expliquer par une faible décomposition catalytique de l'ozone. Par ailleurs, l'auteur réfute les conclusions de Smith et Chughtai (1996) et Kamm *et al.* (1999) selon lesquelles une décomposition catalytique de l'ozone se produirait en début de réaction. Selon lui la désactivation de surface est trop rapide pour pouvoir être un processus catalytique. Mc Cabe met en évidence une décroissance du coefficient de capture de l'ozone par les suies en fonction de la concentration en ozone. Cette observation est selon lui en accord avec un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. En effet, l'augmentation de la concentration mène à une augmentation des collisions entre l'ozone et la surface. Ceci a pour effet de diminuer le nombre de collisions réactives. Une fois la surface saturée plus aucune collision n'est réactive, d'où la diminution du coefficient de capture.

Le tableau 4 compare les coefficients de capture calculés dans différentes études.

Auteurs	Dispositif	type de suie	S _{BET} (m ² /g)	[O ₃] x 10 ¹² molécules.cm ⁻³	Surface utilisée	γ ₀	γ _∞
Stephens <i>et al.</i> , (1986)	Cellule de Knudsen	Charbon de bois	37		BET	(2,0-40) x 10 ⁻⁴	(2,7-11) x 10 ⁻⁵
Fenidel <i>et al.</i> , (1995)	Chambre à écoulement	Aérosol de graphite	395	3,9-22,3	BET	(2,2-33) x 10 ⁻⁴	
Rogaski <i>et al.</i> , (1997)	Cellule de Knudsen	Degussa FW2			géométrique	1 x 10 ⁻³	
Kamm <i>et al.</i> , (1999)	Chambre à aérosol	Aérosol de graphite	395	2,4-26	BET		(1±0,6) x 10 ⁻⁷
Disselkamp <i>et al.</i> , (2000)	Chambre à aérosol	Degussa FW2	460	850	BET	10 ⁻³	10 ⁻⁸
Longfellow <i>et al.</i> , (2000)	Réacteur à paroi recouverte	Suie de méthane	25	0.03	géométrique	7 x 10 ⁻²	(1,6 ± 0,2) x 10 ⁻⁴
Lelièvre <i>et al.</i> , (2004b)	Réacteur à paroi recouverte	Suie de kérosène	120	0,4-15,7	BET	(1,8 ± 0,7) x 10 ⁻⁴	0
Lelièvre <i>et al.</i> , (2004b)	Réacteur à paroi recouverte	Suie de toluène	175	0,6-13,2	BET	(3,8 ± 1,4) x 10 ⁻⁴	0
McCabe, (2009)	Réacteur à paroi recouverte	Suie d'hexane	17.1	0,07-4	BET	(8-100) x 10 ⁻⁵	0

Tableau 4 : Comparaison du coefficient de capture de l'ozone sur des particules carbonées obtenu dans la littérature.

On remarque une variation des coefficients de capture relativement importante : $8 \times 10^{-5} < \gamma_0 < 7 \times 10^{-2}$ et $0 < \gamma_\infty < 1 \times 10^{-4}$ (voir explications 1.3.1.6).

1.3.1.4 Interaction avec l'atome d'oxygène

La concentration en oxygène atomique dans la basse atmosphère est très faible ($< 10^6$ atome.cm⁻³) (Cadle, 1964). L'étude des interactions hétérogènes avec ces atomes présente donc peu d'intérêt atmosphérique. Cependant les mécanismes de réaction de O avec des particules carbonées peuvent apporter des précisions quant aux mécanismes de réaction avec l'ozone. En effet, comme nous l'avons détaillé précédemment, l'adsorption de l'ozone sur des surfaces carbonées pourrait mettre en jeu des processus de dissociation impliquant l'oxygène atomique. C'est pourquoi nous avons choisi de nous y intéresser.

Les études expérimentales d'exposition d'atome d'oxygène à des surfaces carbonées sont très rares et relativement anciennes. Marsh *et al.* (1965) ont notamment exposé des surfaces carbonées amorphes à 25-30 % d'oxygène. Ils ont mis en évidence la diminution de la vitesse de réaction avec l'augmentation du temps d'exposition et la diminution de la température. Cette baisse de réactivité serait provoquée par l'oxydation de la surface. Ces auteurs ont également observé la formation de CO et CO₂.

En se basant sur des calculs d'énergies d'activation, Sun *et al.* (2011) ont étudié les mécanismes de formation de CO et CO₂ suite à l'exposition d'oxygène atomique sur des surfaces graphitiques. Les groupements de type époxyde (forme la plus stable d'adsorption de l'oxygène sur des surfaces graphitiques) nécessitent des énergies d'activation bien trop importantes pour se décomposer en oxydes de carbone. Les groupements lactone seraient alors impliqués dans la formation de CO et CO₂ à partir d'atomes d'oxygène.

1.3.1.5 Réactions compétitives et influence du rayonnement solaire

Des études ont montré que l'exposition préalable de particules de suie à l'ozone diminue la réactivité de ces dernières envers le dioxyde d'azote. Ceci suggère une adsorption compétitive entre ces deux espèces contrôlée par le nombre de sites actifs à la surface de la particule. En effet l'oxydation de la suie par l'ozone conduit à l'augmentation du taux d'oxygène à la surface, ce qui diminue la réactivité de la couche externe envers NO₂. Ces observations tendent donc à minimiser l'impact du dioxyde d'azote dans des conditions atmosphériques ; puisque d'une part les concentrations atmosphériques en ozone sont plus

importantes que celles de NO_2 , et d'autre part la réaction de l'ozone avec les suies est plus rapide qu'avec le dioxyde d'azote (Lelièvre *et al.*, 2004a ; Aubin et Abbatt, 2007).

Pöschl *et al.* (2001) ont montré une diminution du nombre de molécules d'ozone adsorbées sur des particules carbonées recouvertes de benzo[a]pyrène, en présence de 25 % de taux d'humidité. Ils attribuent cette diminution de réactivité à une adsorption compétitive entre l'ozone et H_2O .

Chughtai *et al.* (2003) ont montré au contraire, pour la réaction entre l'ozone et des particules de suie de combustion d'hexane, une vitesse de disparition de l'ozone qui augmente avec l'augmentation de l'humidité relative (RH=2-40%).

Smith et Chughtai, (1997) ont étudié l'effet du rayonnement simulé sur la réaction entre suie et ozone. La vitesse de diminution de l'ozone n'est pas influencée par le rayonnement simulé. Le principal effet observé est le changement de distribution de produits de réaction vers $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{CO}_{(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ au détriment de la formation de groupements carboxyliques à la surface de la suie.

1.3.1.6 Variabilité du coefficient de capture

La grande variabilité observée entre les coefficients de capture déterminés pour un oxydant donné peut s'expliquer par différents facteurs.

Les particules utilisées peuvent présenter de grandes différences de surface spécifique, de structure, de morphologie, de composition chimique. Le nombre de sites actifs à la surface peut donc varier considérablement.

Par ailleurs, la quantité de particules exposée peut influencer la disponibilité de l'ozone à l'ensemble de la surface particulaire. Lelièvre *et al.* (2004b) ont notamment étudié l'influence de la masse de l'échantillon de suies sur la perte d'ozone. La vitesse de disparition de l'ozone évolue linéairement, puis devient constante à partir d'une certaine masse de suies, révélateur d'une limite d'accessibilité de la surface à l'ozone. De même les méthodes d'exposition divergent selon les études. Les particules peuvent être exposées sous forme de poudre, de dépôt mince (sur un filtre ou sur des parois d'un réacteur à écoulement) ou sous forme d'aérosol. Ce qui peut engendrer des différences d'accessibilité à l'oxydant.

Comme on l'a vu précédemment, la concentration initiale et le temps d'exposition à l'espèce oxydante sont des paramètres déterminants dans la valeur du coefficient de capture.

Un autre facteur critique est la méthode de calcul du coefficient de capture. Selon les différentes études, la surface considérée dans le calcul de γ peut diverger. On remarque ainsi que les valeurs des coefficients de capture déterminés par l'utilisation de la surface géométrique sont plus élevées que celles calculées par la surface BET. En effet la surface géométrique ne prend pas en compte la microstructure des particules, elle représente ainsi la surface minimale accessible à l'oxydant gazeux. Le calcul de γ par l'utilisation de cette surface va donc atteindre une limite supérieure (γ étant inversement proportionnel à la surface). La surface BET, quant à elle, est déterminée par adsorption physique d'une monocouche de N_2 . Elle correspond donc à la surface réelle disponible aux molécules d'azote. Or il est probable que la surface réellement disponible pour de plus grosses molécules telles que O_3 ou NO_2 soit moins importante. La surface BET correspond alors à la surface maximale disponible pour l'ozone, soit une limite inférieure de valeur de coefficient de capture.

Le coefficient de capture semble donc être une donnée spécifique de réactivité inhérente aux conditions expérimentales. Il convient d'être attentif lors de la comparaison des γ issus de la littérature.

1.3.2 Réactivité des HAP particulaires

Dans la partie à venir, nous nous intéresserons uniquement au devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés en surface des particules de suie.

1.3.2.1 Réaction de photolyse

La transformation photochimique est généralement considérée comme la voie la plus importante de dégradation des HAP particulaires dans l'atmosphère (Baek *et al.*, 1991).

Korfmacher *et al.* (1980) ont étudié la résistance de certains HAP à la décomposition photochimique. Ils ont montré l'influence de la nature du substrat sur la photosensitivité du HAP adsorbé. En effet le BaP et l'ANT sont hautement résistants lorsqu'ils sont adsorbés sur des cendres volantes de charbon, mais se dégradent rapidement lorsqu'ils sont adsorbés sur de l'alumine activé.

Behymer et Hites, (1985) ont mis en évidence l'influence de la couleur du substrat, et de son contenu en carbone sur la réactivité des HAP à la photochimie. Ils ont montré ainsi que des HAP associés à des particules claires (silice, alumine, cendres claires...) sont dégradés beaucoup plus rapidement que sur des particules foncées (cendres volantes contenant un taux de carbone > 5 %, black carbon...). Dans le cas de particules claires, la réactivité photochimique dépend de la structure du HAP adsorbé ; alors que dans le cas de HAP associés à des particules carbonées, les processus photolytiques dépendent des natures physique et chimique du substrat. Ainsi les HAP sont stabilisés lorsqu'ils sont associés à des substrats noirs ou gris, qui absorbent alors la plupart des radiations solaires.

Le tableau 5 présente les temps de demi-vie liés à la dégradation par photolyse de 16 HAP adsorbés sur différents substrats.

HAP	Gel de silice	alumine	Cendres volantes	Black Carbon
acénaphthylène	0,7	2,2	44	170
acénaphthène	2,0	2,2	44	
fluorène	110	62	37	> 1000
dibenzothiophène	18	45	49	> 1000
phénanthrène	150	45	49	> 1000
anthracène	2,9	0,5	48	310
4H-cyclopenta[def]-phénanthrène	28	6,5	42	> 1000
fluoranthène	74	23	44	> 1000
pyrène	21	31	46	> 1000
benzo[a]anthracène	4,0	2,0	38	650
chrysène	100	78	38	690
benzo[e]pyrène	70	110	35	> 1000
benzo[a]pyrène	4,7	1,4	31	570
perylène	3,9	1,2	33	870
benzo[ghi]perylène	7	22	29	> 1000

Tableau 5 : Temps de demi-vie (h) pour la photolyse de HAP sur différents substrats, déterminés dans un photoréacteur rotatif ($\approx 25 \mu\text{g}$ de chaque HAP/ g de substrat) (Behymer et Hites, 1985).

Niu *et al.* (2007) ont étudié la photoréactivité de HAP adsorbés sur des cendres volantes sous lumière solaire simulée pendant 550 h. La dégradation des HAP suit alors une loi cinétique de premier ordre. Les auteurs ont également montré qu'un rayonnement UV (280-315 nm) accélère la réactivité des HAP adsorbés.

Les produits de ces réactions photochimiques sont nombreux ; les HAP oxygénés formés peuvent contenir des fonctions hydroxyles, cétones, quinones, aldéhydes ou acides carboxyliques (Miet, 2008). La figure 10 présente les principaux produits de photodégradation du benzo[a]pyrène.

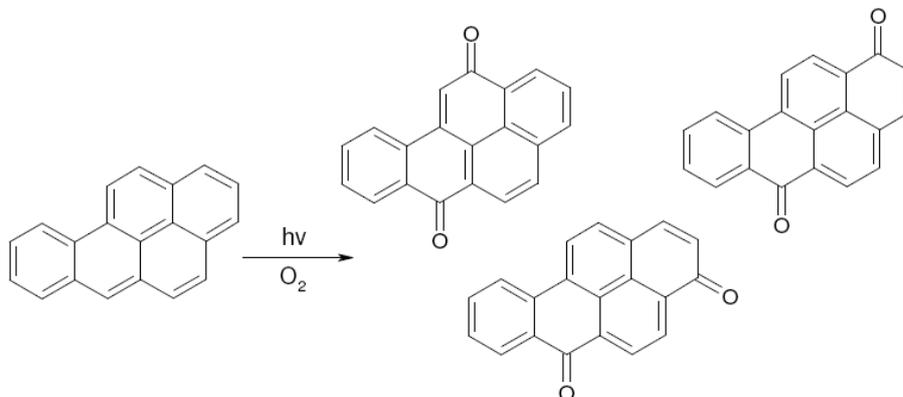


Figure 10 : Photolyse du BaP en présence d'oxygène (Calvert *et al.*, 2002).

Les réactions de photolyse du phénanthrène et de l'antracène adsorbés sur des cendres volantes conduisent respectivement à la formation de 9,10-phénanthrènequinone (Barbas *et al.*, 1996) et de 9,10-anthraquinone (Korfmacher *et al.*, 1980) majoritairement.

La figure 11 présente les produits de photolyse du phénanthrène adsorbé sur du gel de silice en présence d'oxygène.

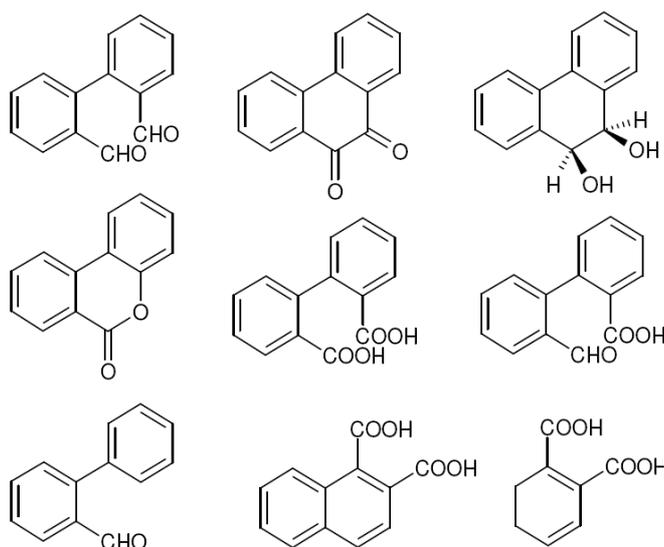


Figure 11 : Produits de photodégradation du phénanthrène adsorbé sur du gel de silice en présence d'oxygène (Barbas *et al* 1996).

Barbas *et al.* (1996) ont mis en évidence l'intervention de l'oxygène singulet dans le mécanisme de photodégradation du phénanthrène. Ils ont en effet remarqué que la dégradation du phénanthrène était stoppée lors de l'ajout d'une molécule-piège à O singulet à la surface de la particule (2,5-diméthylfurane). Bien que ce mécanisme soit le plus souvent identifié dans la littérature, d'autres voies de dégradation par photolyse sont également possibles (Miet, 2008).

1.3.2.2 Réactivité avec OH

Esteve *et al.* (2004, 2006) ont étudié la réactivité entre le radical OH et des HAP adsorbés sur diverses surfaces. La figure 12 présente la cinétique de dégradation par le radical OH du fluoranthène adsorbé à la surface de particules modèles de graphite d'une part, et à la surface de particules issues de la combustion d'un moteur diesel d'autre part.

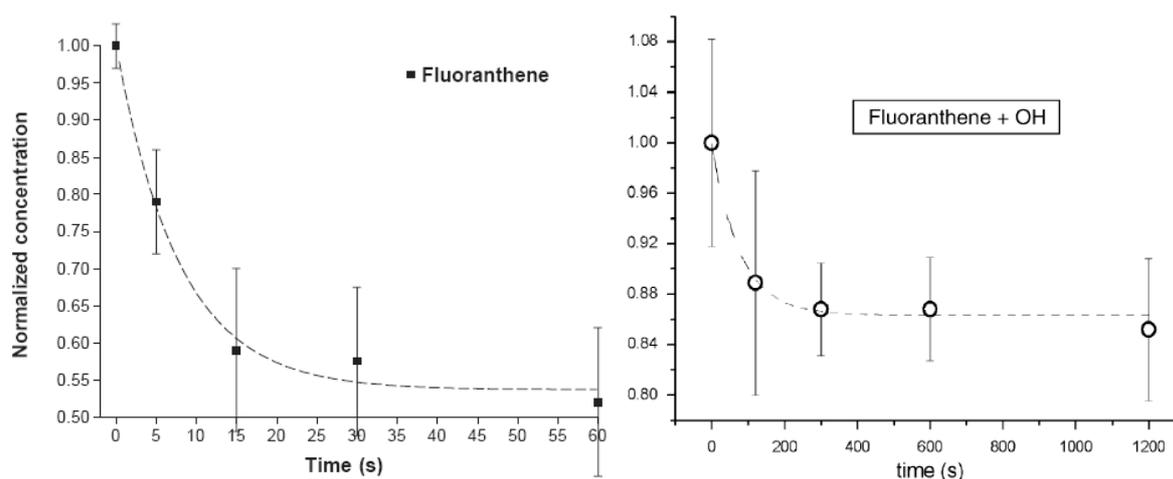


Figure 12 : Cinétique de dégradation du fluoranthène adsorbé sur des particules de graphite (750 µg de FLA/g de graphite) : courbe de gauche et sur des particules diesel (environ 50 µg/g de particules) ; courbe de droite, exposé à $[OH]_0 = 3,4 \pm 0,6 \times 10^{10}$ molécule.cm⁻³ (Esteve *et al.*, 2004, 2006).

On remarque pour les deux types de particules une diminution relativement rapide de la concentration en fluoranthène adsorbé, suivie par l'apparition d'un plateau révélateur d'un effet d'inhibition du substrat. Esteve a ainsi montré une réactivité importante des HAP avec le radical OH en phase hétérogène, avec toutefois des constantes de vitesse plus faibles comparées à la phase gazeuse, en particulier pour les particules issues de la combustion diesel. En effet dans le cas des particules diesel, le noyau carboné se forme en même temps que les HAP lors de la combustion. Une partie des HAP est incorporée dans le noyau et est donc difficilement oxydable. Cela révèle une grande stabilité des HAP-particulaires dans

l'atmosphère. Un effet inhibiteur lié aux surfaces carbonées a donc été mis en évidence dans cette étude.

Cazanau (2009) a étudié la dégradation du benzo[a]pyrène adsorbé sur des particules de silice ([BaP] = 476 ± 62 µg/g) avec le radical hydroxyle ([OH] = 9x10¹¹ molécule.cm⁻³). Il a mis en évidence une grande réactivité de ce HAP envers OH et a observé une réaction complète après 1,5 min. Les produits de réaction ont été détectés (3 composés hydroxylés), mais non identifiés.

Esteve *et al.* (2003) ont étudié les produits de réaction du phénanthrène adsorbé sur du pyrex en présence de OH et NO₂. Le mécanisme proposé est représenté figure 13.

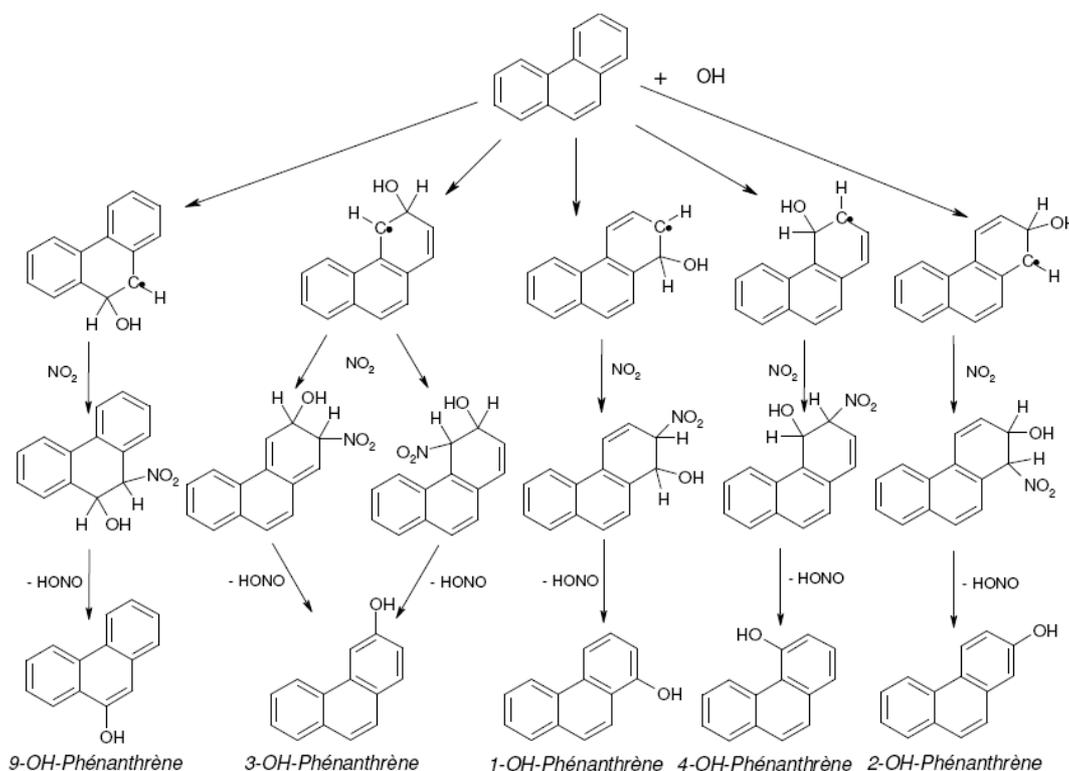


Figure 13 : Mécanisme de dégradation du phénanthrène adsorbé sur du pyrex en présence du radical OH et de dioxyde d'azote (Esteve *et al.*, 2003).

Ce mécanisme implique une réaction d'initiation avec le radical OH. L'adduit formé réagit avec le dioxyde d'azote pour former, par perte de HONO, plusieurs hydroxy-phénanthrène.

1.3.2.3 Réactivité avec l'ozone

Il y a une grande variabilité cinétique quant à la réactivité de HAP particulières avec l'ozone dans la littérature, qui peut être attribuée à l'utilisation de différents substrats, différentes

méthodes analytiques, différentes concentrations en ozone, de taux de recouvrement en HAP différents... (Kwamena *et al.*, 2004)

Alebic-Juretic *et al.* (1990) ont étudié la dégradation avec l'ozone de plusieurs HAP adsorbés sur du gel de silice non actif. Ils ont montré l'influence du recouvrement sur la réactivité avec O₃. Ils observent notamment une diminution de la réactivité de l'ozone lorsque le recouvrement en polyaromatiques est plus grand qu'une monocouche. Wu *et al.* (1984) expliquent la faible réactivité dans ce cas par le fait que les produits de réactions primaires, moins volatils que les HAP parents, restent adsorbés à la surface et empêchent l'ozone de réagir avec les HAP de la couche inférieure. Dans le cas où le recouvrement en HAP est inférieur à une monocouche, Alebic-Juretic *et al.* (1990) suggèrent une augmentation de la réactivité, due à l'augmentation du caractère électrophile de l'ozone lié aux sites de Lewis de la surface du gel de silice. Cette hypothèse implique une adsorption de l'ozone à la surface des particules. Les auteurs ont observé par ailleurs une vitesse de dégradation des HAP dépendante de la concentration initiale en ozone et également du type de HAP.

Pöschl *et al.* (2001) proposent un mécanisme Langmuir-Hinshelwood pour expliquer la réactivité entre l'ozone et un aérosol de particules de suie recouvert de BaP. Ainsi la réaction entre l'ozone et les HAP survient après une adsorption d'O₃ à la surface des particules. Le nombre de sites vers lesquels l'ozone peut se lier étant limité, une saturation de surface se produit à partir d'une certaine concentration. La vitesse de la dégradation du BaP devient alors indépendante de [O₃]. Les auteurs déterminent un coefficient de capture du benzo[a]pyrène variant de 2×10^{-5} à 2×10^{-6} pour des concentrations initiales en ozone allant de 45 à 1000 ppb. Ils observent par ailleurs un changement peu significatif de réactivité avec l'augmentation du recouvrement en benzo[a]pyrène. Néanmoins pour un recouvrement supérieur à une monocouche, la réactivité décroît fortement. En effet les molécules directement exposées à l'ozone se dégradent plus rapidement que celle recouvertes par d'autres molécules de BAP ou par des produits de réaction.

Kwamena *et al.* (2004, 2007) montrent que la réaction avec l'ozone dépend grandement de son affinité avec les différents substrats ; l'ozone ayant une plus grande affinité sur les surfaces non polaires (comme les particules de suie). L'ordre d'affinité de l'ozone pour différentes surfaces est le suivant : carbone élémentaire > silice fondue > gel de silice non activé > solide de carbone organique > sel inorganique. Plus l'affinité de l'ozone pour une surface augmente, moins l'ozone est disponible pour la réaction avec les HAP adsorbés.

Perraudin *et al.* (2007b) ont étudié la dégradation par l'ozone de plusieurs HAP adsorbés sur des particules de graphite et de silice. La figure 14 présente les cinétiques de dégradation du phénanthrène, de l'antracène et du benzo[a]pyrène pour ces deux types de particules. Le même type de cinétique est obtenu pour 12 autres HAP.

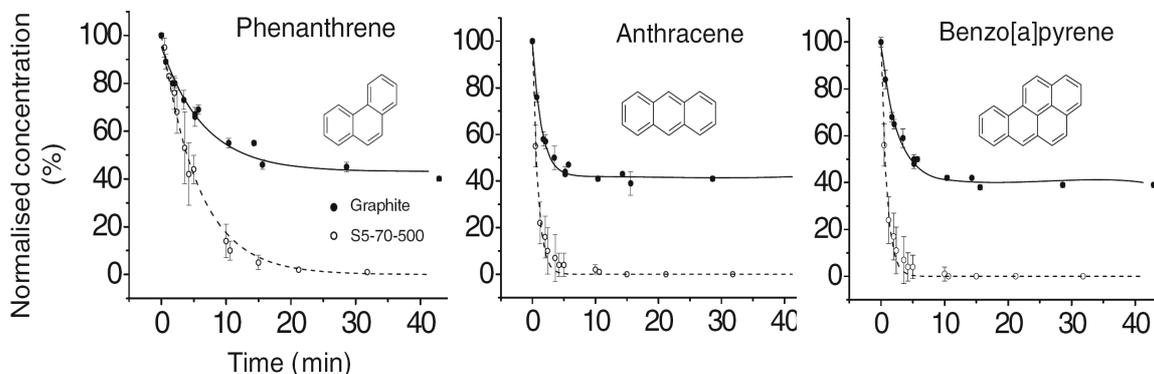


Figure 14 : Cinétique de dégradation par O_3 ($\sim 3 \times 10^{14}$ molécule. cm^{-3}) du phénanthrène, de l'antracène, du benzo[a]pyrène adsorbés sur des particules de graphite (traits pleins) et sur des particules de silice (traits pointillés) (Perraudin *et al.*, 2007b).

Ainsi dans le cas des particules de silice, on observe une diminution rapide de la concentration en HAP, jusqu'à une concentration nulle, ce qui implique une réaction totale entre l'ozone et le BaP lié à des particules de silice. Par contre, pour les particules de graphite, 60% du HAP adsorbé est dégradé rapidement jusqu'à l'apparition d'un plateau après quelques minutes d'exposition à O_3 . Les auteurs ont donc mis en évidence l'influence du substrat sur l'oxydation des HAP. La taille des pores et la surface spécifique de la particule support peuvent influencer la fraction de HAP disponible pour l'oxydation à O_3 . En l'occurrence, les particules de graphite stabiliseraient les HAP les plus réactifs vis-à-vis de l'ozone. Perraudin *et al.* observent d'autre part une dépendance des constantes cinétiques de premier ordre avec la concentration initiale en ozone ($0,4 - 3,3 \times 10^{14}$ molécule. cm^{-3}).

Bedjanian et Nguyen (2010) ont étudié les cinétiques de réaction entre l'ozone et des HAP présents en surface de suie de Kérosène. Ils observent de même une dégradation incomplète des HAP en surface, indiquant qu'une partie de ces molécules adsorbées n'est pas accessible à l'ozone (HAP piégés dans les pores des particules et/ou présents sous forme d'amoncements). Les auteurs déterminent des constantes de vitesses de premier ordre variant de $0,004$ à $0,008$ s^{-1} selon le HAP exposé et sont indépendantes de la concentration initiale en ozone ($0,5 - 92 \times 10^{12}$ molécule. cm^{-3}).

Cazanau (2009) a étudié l'influence de la concentration particulaire en BaP sur la réactivité avec l'ozone. La figure 15 présente la cinétique de dégradation du benzo[a]pyrène associé à des particules de silice exposées à l'ozone pour deux concentrations en BaP.

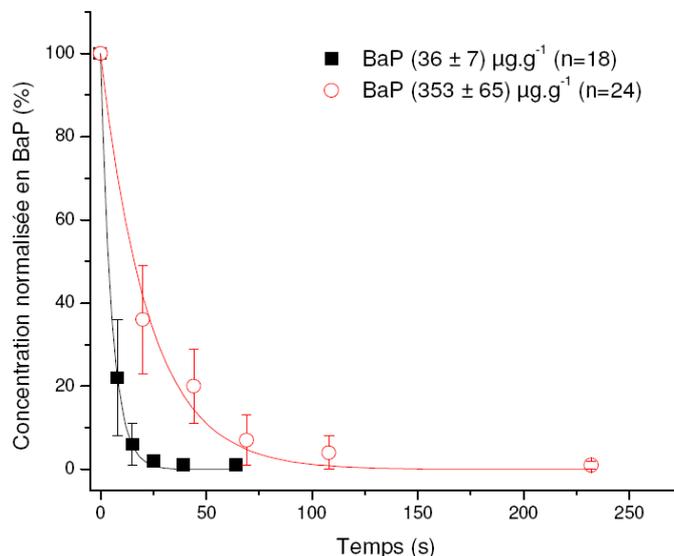


Figure 15 : Concentration normalisée du benzo[a]pyrène pour une concentration particulaire de 353 µg/g et de 36 µg/g de silice en fonction du temps d'exposition à l'ozone ($2,1 \times 10^{13}$ molécule.cm⁻³) (Cazanau, 2009).

L'auteur a mis en évidence l'influence de la concentration en BaP adsorbé sur des particules de silice sur la réactivité avec l'ozone. La vitesse de réaction du benzo[a]pyrène avec l'ozone est alors 4 fois plus rapide lorsque la concentration particulaire est égale à 36 µg/g comparé à 353 µg/g.

Kwamena *et al.* (2006) ont étudié la réaction entre l'antracène et O₃ et ont montré la formation d'antraquinone. Letzel *et al.* (1999) ont observé la formation de benzo[a]pyrène-diones, en exposant à l'ozone du BaP déposé sur un filtre de quartz.

Perraudin *et al.* (2007a) ont identifié et quantifié les produits d'ozonolyse de l'antracène et du phénanthrène adsorbés sur des particules de silice. Les produits primaires de ces réactions sont respectivement l'anthrone, l'antraquinone et 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde. Le mécanisme de réaction de l'antracène avec l'ozone proposé par ces auteurs est présenté figure 16. Ce mécanisme implique une addition de l'ozone sur les positions 9 et 10C de l'antracène. L'ozonide obtenu se réarrange en hydroperoxyde en présence de solvant protique (eau dans cette étude), pour finalement former l'antraquinone par déshydratation.

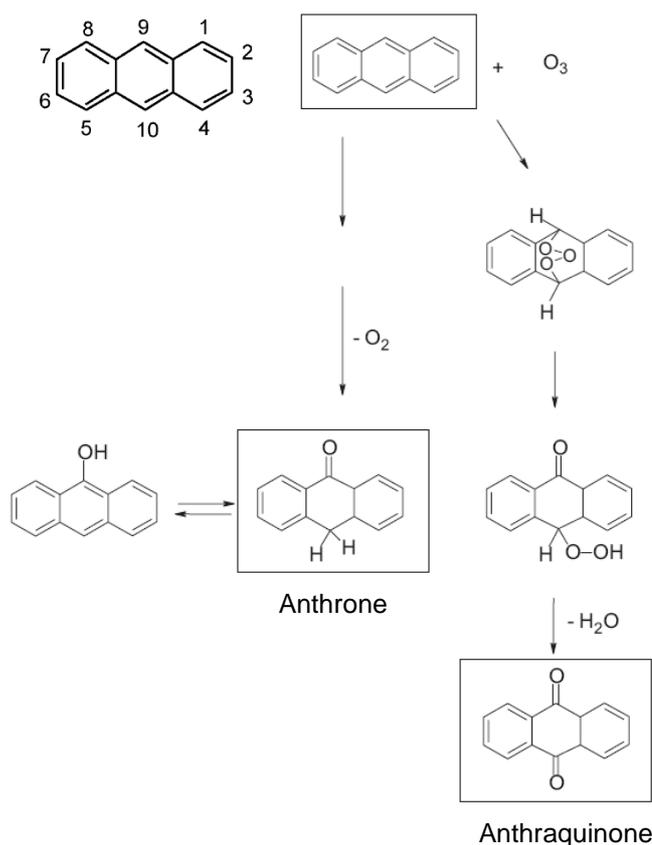


Figure 16 : Mécanisme proposé par Perraudin *et al.*, pour la réaction entre l'anthracène particulaire et l'ozone (Perraudin *et al.*, 2007a).

➤ Conclusion

Au vu des constantes cinétiques mesurées dans la littérature, la réaction avec l'ozone pourrait être une voie importante de dégradation des HAP particulaires dans l'atmosphère. Les produits de réaction observés sont principalement des diacides, des cétones, des quinones. La réactivité des HAP à l'ozone dépend fortement de la nature du substrat sur lequel ils sont adsorbés. Plus l'ozone a d'affinité avec la surface, moins l'oxydant est disponible pour la réaction avec les HAP adsorbés. Ainsi les surfaces carbonées ont un effet stabilisant sur les HAP particulaires vis-à-vis de l'ozone. Certaines études montrent que la vitesse de dégradation des HAP dépend linéairement de la concentration initiale en ozone ; ce qui suggère une réaction bimoléculaire directe entre les HAP adsorbés et l'ozone. D'autres observent des vitesses de réaction constantes à partir d'une certaine concentration en ozone, en accord avec un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. La vitesse de réaction dépend également de la concentration particulaire en HAP. Au delà d'un recouvrement équivalent à une monocouche de surface, la vitesse de dégradation décroît fortement, révélateur d'une accessibilité plus faible de l'ozone aux molécules polyaromatiques en surface.

1.3.2.4 Réactivité avec les NOx

Esteve *et al.* (2004) ont étudié les interactions entre NO et des HAP adsorbés sur des particules carbonées. Ils ont mis en évidence une réactivité très faible entre le monoxyde d'azote et des HAP particulaires (seulement 3% de perte de HAP après 900s d'exposition à $[\text{NO}]_0 = 8,0 \times 10^{13} \text{ molecule.cm}^{-3}$). La réaction HAP/NO est donc trop lente pour être d'intérêt atmosphérique.

Les mêmes auteurs ont réalisé des expériences similaires avec du dioxyde d'azote. La figure 17 présente les cinétiques de dégradation par NO_2 du BaP et du phénanthrène adsorbé sur des particules de graphite.

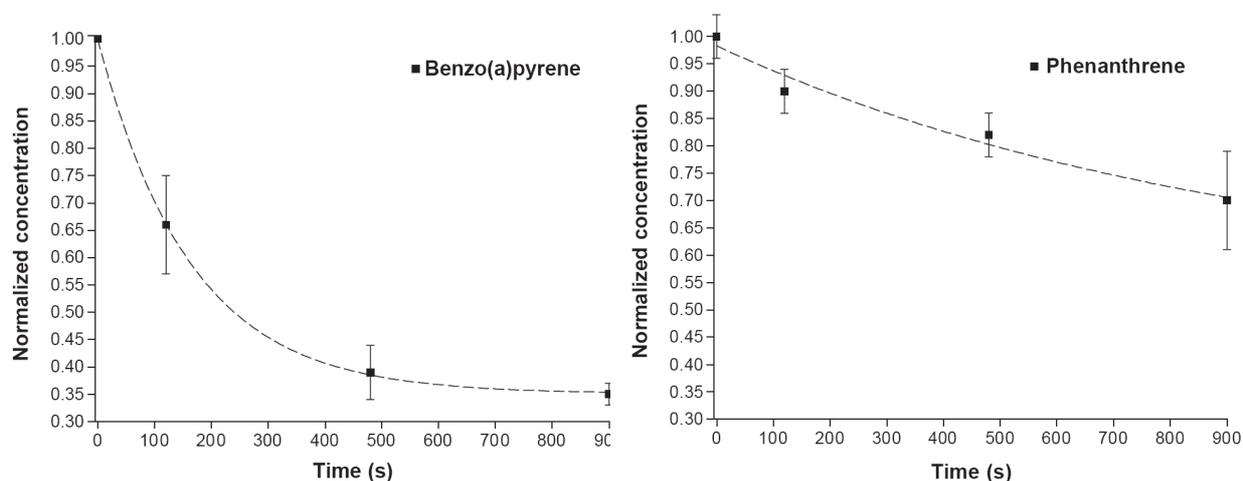


Figure 17 : Cinétique de dégradation du BaP et du phénanthrène adsorbés sur des particules de graphite (respectivement 800 $\mu\text{g/g}$ et 740 $\mu\text{g/g}$), exposées à $8,0 \times 10^{13} \text{ molecule.cm}^{-3}$ de NO_2 (Esteve *et al.*, 2004).

Des différences importantes de réactivité ont été observées selon l'espèce polycarbonée adsorbée à la surface des particules. On observe ainsi une dégradation de 65 % en BaP et de 45 % en phénanthrène (au-delà de 1800 s) jusqu'à l'apparition d'un plateau. La présence de ce plateau dépendrait alors de la nature du substrat et également de la nature du HAP particulaire (Esteve *et al.*, 2004).

(Perraudin *et al.*, 2005b) confirment le rôle critique du substrat dans la réaction hétérogène de NO_2 avec des HAP particulaires. Ils ont étudié la réaction entre le dioxyde d'azote et des HAP adsorbés sur des particules de silice. Une dégradation totale fut observée pour les HAP les plus réactifs comme le BaP, (Cf. figure 18).

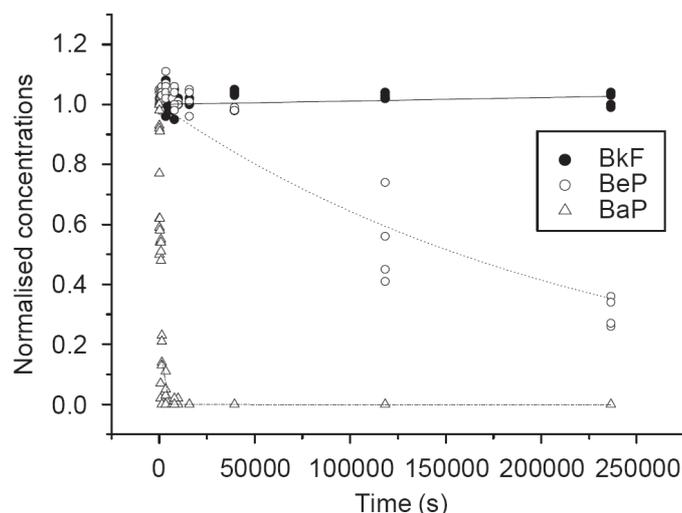


Figure 18 : Cinétique de dégradation du benzo[k]fluoranthène, du benzo[e]pyrène et du benzo[a]pyrène, adsorbés sur des particules de silice et exposés à $1,5 \times 10^{12}$ molécule.cm⁻³ de NO₂ (Perraudin et al., 2005b).

Ainsi la durée de vie du Benzo[a]pyrène adsorbé sur des particules de silice, dans une atmosphère riche en NO₂, est seulement de quelques minutes. Lorsque les HAP sont adsorbés sur des particules de silice, la vitesse d'oxydation dépend fortement de la nature du HAP. Dans le cas de surfaces carbonées cette dépendance est moins marquée (Perraudin et al., 2005b).

Dans l'atmosphère, l'impact du dioxyde d'azote sur la dégradation des HAP particuliers est souvent considéré comme négligeable (Esteve *et al.*, 2004), (Mirivel, 2009), (Nguyen *et al.*, 2009). Nguyen *et al.* (2009) estiment en effet une limite inférieure de 6h pour la durée de vie atmosphérique des HAP adsorbés sur des aérosols carbonés à l'égard de leur dégradation par NO₂, ce qui semble relativement lent comparé à la réaction avec l'ozone. Mirivel (2009) a montré qu'une exposition de 24 h à 50 ppb de NO₂ n'a aucun effet sur les pertes en HAP. Néanmoins dans des conditions particulières de fortes concentrations en dioxyde d'azote, associées par exemple à des phénomènes de combustion, cette réaction pourrait gagner en importance. D'autant plus que les HAP sont généralement émis en même temps que le NO₂ des sources de combustion.

Cazanau (2009) a mis en évidence la formation des 1-,3- et 6-nitrobenzo[a]pyrène suite à l'exposition au dioxyde d'azote du BaP associé à des particules de silice. De même Carrara *et al.* (2010) ont observé la formation de 6-nitrobenzo[a]pyrène après exposition au NO₂ de BaP adsorbé sur des particules de suie. Le mécanisme proposé par Cazanau est présenté figure 19.

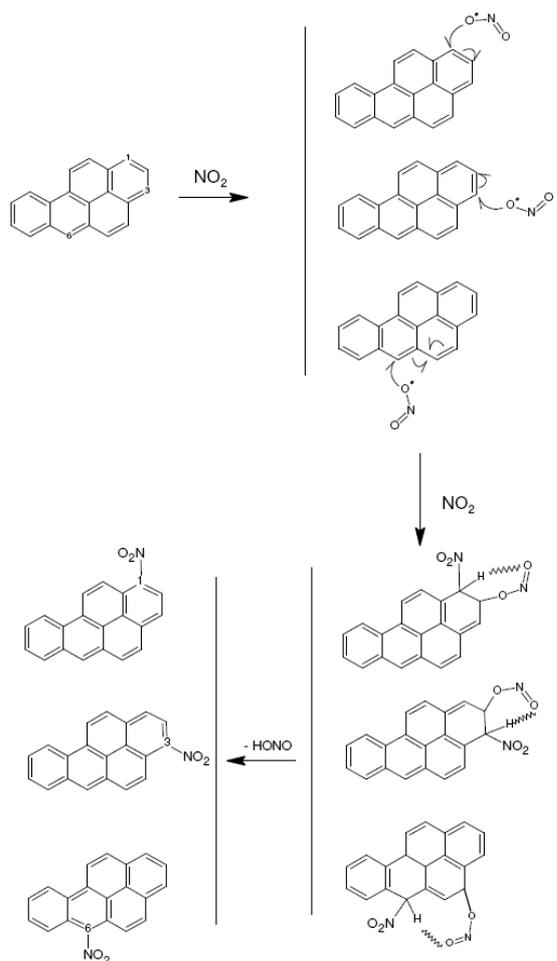


Figure 19 : Mécanisme proposé par Cazanau (2009) pour la nitration du benzo[a]pyrène.

Ce mécanisme est basé sur l'addition électrophile de deux molécules de NO₂ et la formation de HONO.

Gross et Bertram, (2008) ont déterminé les coefficients de capture des cinétiques de réactions entre plusieurs HAP déposés sur les parois d'un réacteur à écoulement et diverses espèces oxydantes. Ils ont observé des réactivités relativement lentes lorsque des HAP sont exposés à N₂O₅ ou HNO₃ (10 ppb) ; dans ces cas pour le pyrène $\gamma \leq 6,6 \times 10^{-5}$. Les auteurs ont mis en évidence des réactions très rapides entre des HAP et le radical NO₃ (50 ppt) ; par exemple : $\gamma = 0,79 (+0,21/-0,67)$ pour le pyrène. Le radical NO₃ pourrait ainsi être un puits important pour les HAP dans des conditions atmosphériques nocturnes (Gross et Bertram estime un temps de vie atmosphérique du pyrène inférieur à 28 s). Le mécanisme de réaction de surface entre le pyrène et NO₃ suggéré par les auteurs est présenté figure 20.

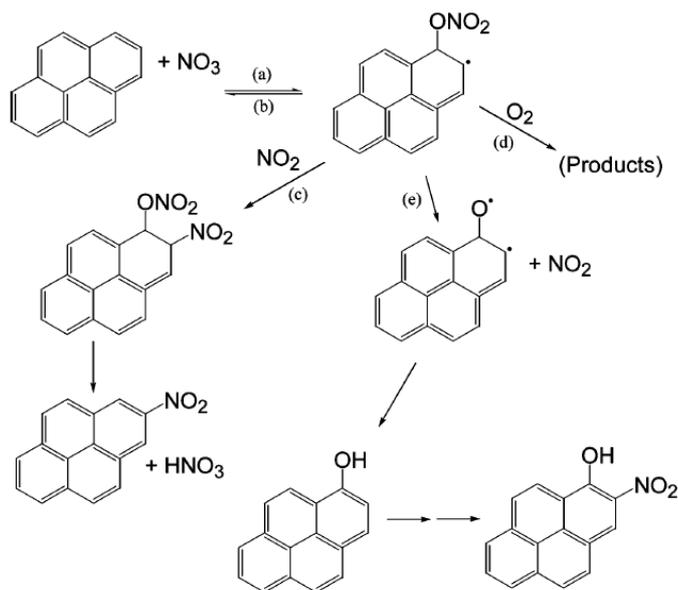


Figure 20 : Mécanisme de réaction de surface entre le pyrène et le radical NO_3 proposé par Gross et Bertram (2008).

Le mécanisme, inspiré de mécanismes réactionnels en phase gazeuse, est basé sur une addition réversible de NO_3 sur le pyrène (a), (b). L'adduit alors formé peut réagir par des réactions bimoléculaires compétitives avec NO_2 (c) et O_2 (d), et subir des réactions unimoléculaires (e). La production de HNO_3 et de NO_2 a par ailleurs été observée par les auteurs, ce qui est en accord avec les voies (c) et (e). La production de nitro-pyrènes et d'hydroxy-(nitro)-pyrènes est ainsi envisagée.

➤ Conclusion

La réactivité des Hydrocarbures aromatiques polycycliques avec le dioxyde d'azote semble négligeable dans des conditions atmosphériques normales diurnes. Elle peut cependant gagner en importance lors de phénomènes de combustion au cours desquels des HAP sont formés en même temps que le NO_2 présent dans de fortes concentrations. Les produits alors formés sont principalement des nitro-HAP. Des études révèlent le rôle majeur du substrat sur la réactivité avec le dioxyde d'azote. Les HAP associés à des surfaces carbonées présentent une dégradation incomplète suite à une exposition au dioxyde d'azote. La vitesse d'oxydation dépend alors de l'espèce polycarbonée adsorbée. L'influence du type de HAP en surface semble accentuée lorsque ces molécules sont associées à des particules de silice. Dans des conditions atmosphériques nocturnes le radical NO_3 pourrait constituer un puits important pour les HAP particulaires. Les produits formés pourraient être des nitro-HAP et des hydroxy-(nitro)-HAP.

1.3.2.5 Réactions compétitives

Dans des conditions atmosphériques diurnes, la photolyse des HAP est en compétition avec l'oxydation par O₃ sur des particules minérales. Le tableau 6 présente les temps de demi-vie atmosphérique de plusieurs HAP adsorbés sur des particules minérales soumises à un rayonnement solaire simulé et/ou une exposition à l'ozone.

HAP	Rayonnement solaire simulé	Rayonnement solaire et ozone (0,2 ppm)	Obscurité et ozone (0,2 ppm)
Anthracène	0,20	0,15	1,23
Benzo[a]anthracène	4,20	1,35	2,88
Dibenzo[ah]anthracène	9,60	4,80	2,71
Dibenzo[ac]anthracène	9,20	4,60	3,82
Pyrène	4,20	2,75	15,72
Benzo[a]pyrène	5,30	0,58	0,62
Benzo[e]pyrène	21,10	5,38	7,60
Benzo[b]fluoranthène	8,70	4,20	52,70
Benzo[k]fluoranthène	14,10	3,90	34,90

Tableau 6 : temps de demi-vie (h) de certains HAP dans des conditions atmosphériques simulées (Ravindra *et al.*, 2008).

On remarque que les HAP se dégradent très rapidement lorsqu'ils sont exposés à l'ozone et également soumis à un rayonnement solaire simulé (Ravindra *et al.*, 2008).

Schauer *et al.* (2003) ont observé que l'exposition de NO₂ seul n'avait pas d'effet significatif sur la dégradation du BaP adsorbé sur des particules de suie, mais que la dégradation s'accélérait lors d'une exposition à l'ozone, comparé à O₃ seul. Les résultats de cette étude sont présentés figure 21.

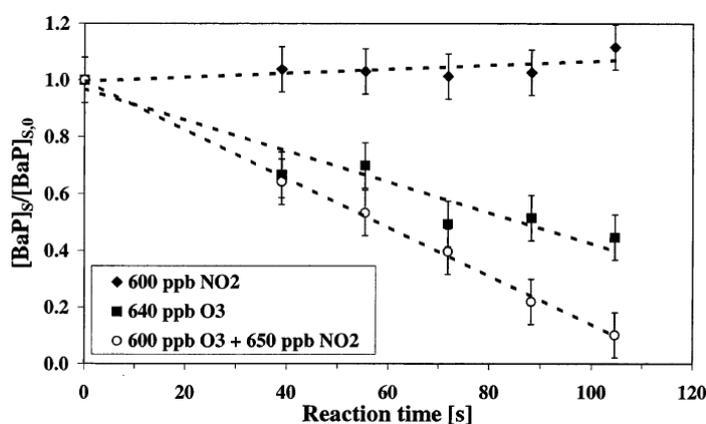


Figure 21 : Dégradation du BaP, adsorbé sur des particules de suie, exposé à NO₂ et/ou O₃ (Schauer *et al.*, 2003).

Kamens *et al.* (1988) ont étudié l'effet de la température et du taux d'humidité sur la dégradation photolytique de HAP adsorbés sur des particules de suie. Ils ont observé une augmentation de la réactivité des HAP, avec l'augmentation de la température et/ou l'augmentation du taux d'humidité.

Plusieurs études montrent l'influence du taux d'humidité sur les réactions d'oxydation des HAP par l'ozone. Kwamena *et al.* (2004) ont observé une augmentation de la réactivité entre l'ozone et le BaP adsorbé sur un aérosol d'acide azélaïque pour une humidité relative (RH) élevée (72%) comparée à des conditions sèches (RH < 1%). Ainsi pour une concentration en ozone de 100 ppb le temps de vie du BaP est de 84 min sous des conditions sèches et de 28 min à 72% d'humidité relative. L'accroissement de la réactivité à haute RH serait dû à l'augmentation de l'affinité de l'ozone pour la surface de l'acide azélaïque humide. Pöschl *et al.* (2001) observent, quant à eux, une diminution de la réactivité entre le BaP adsorbé sur des particules de suie et l'ozone (diminution de la vitesse de disparition de l'ozone et diminution de la vitesse de dégradation du BaP), lorsque le taux d'humidité est inférieur à 25% par rapport à des conditions sèches (< 1%). Les auteurs suggèrent une adsorption rapide, réversible et compétitive entre O₃ et H₂O à la surface de la particule, suivie par une lente réaction de surface entre l'ozone adsorbé et le BaP.

1.3.2.6 Temps de vie atmosphérique

Le tableau 7 présente le temps de vie atmosphérique de HAP dans des conditions diurnes d'air propre ou pollué.

Dans des conditions d'air propre, le processus de dégradation des HAP particuliers le plus important est la réaction avec l'ozone, quel que soit la nature du substrat. Dans des conditions d'air pollué, les réactions en phase gazeuse initiées par OH, les oxydations hétérogènes par O₃ et par NO₂ sont trois processus compétitifs dépendant de la structure des HAP, de la concentration en gaz oxydant et de la nature des particules.

	Clean air conditions			Polluted air conditions		
	[O ₃] = 25 ppb	[OH]= 0.01 ppt	[NO ₂] = 1 ppb	[O ₃]= 500 ppb	[OH]= 0.4 ppt	[NO ₂]= 500 ppb
Gaseous PAHs	40 days (Phe) ^a	4 days (Phe, An, Fluo) ^{a, c}		2.5 days (Phe) ^a	1.5 h (Phe, An, Fluo) ^{a, c}	
PAHs adsorbed on mineral particles	From 3 h (An, BaP, DalP) to 24 h (Fluo, Cor) ^b	From 12 h (BaP) to >1 year (fluoranthene) ^f		From 10 min (An, BaP, DalP) to 1 h (Fluo, Cor) ^b	From 3 min (BaP) ^f to >1 month (Fluo) ^g	
PAHs adsorbed on carbonaceous particles	From 4.5 h (An, BaP, DalP) to 24 h (Fluo, Cor) ^b	From 1 to 2 weeks on graphite ^e >1 month on diesel exhaust ^e	>1 year for graphite ^e >1 year for wood smoke ^g	From 15 min (An, BaP, DalP) to 24 h (Fluo, Cor) ^b	From 4 to 8 h on graphite ^e >1 week on diesel exhaust ^e	About 45 min for graphite ^e >1 year for wood smoke ^g

Tableau 7 : Temps de vie atmosphérique de HAP évalués dans plusieurs études (Perraudin *et al.*, 2007b).

1.3.3 Réactivité des HAP polaires particulières

1.3.3.1 HAP nitrés

Ces espèces peuvent être produites par nitration électrophile directe des HAP parents au cours de combustions incomplètes, particulièrement dans les échappements diesel dans lesquels le 1-nitropyrene est le HAP nitré le plus abondant. D'autres nitro-HAP ne sont pas observés directement après combustion (ou sont en dessous du seuil de détection), mais sont omniprésents sur les particules atmosphériques, tels le 2-nitrofluoranthene et le 2-nitropyrene. Ces HAP nitrés sont alors formés par des réactions de HAP gazeux en présence de NO_x, initiées par OH le jour et par NO₃ la nuit (Bamford et Baker, 2003).

Les concentrations en nitro-HAP (phases gazeuse et particulaire) dans l'atmosphère sont de l'ordre de 0,1 à 1000 pg.m⁻³ (Ringuet, 2012).

Diverses études se sont attachées à considérer la photodégradation de HAP nitrés associés à différents substrats. Kamens *et al.* (1994) montrent une grande photoréactivité de 6-nitrobenzo[a]pyrene et des 1- et 2-nitropyrenes adsorbés sur des particules diesel

fraîchement émises, lors d'une exposition à la lumière solaire. Il semble cependant que des HAP nitrés adsorbés sur des suies diesel âgées ne se photodégradent pas (Holder *et al.*, 1994).

De même que pour la réaction de photolyse des HAP, le mécanisme proposé dans le cas des nitro-HAP est l'intervention de l'oxygène singulet, par coupure de la liaison C-N. Le mécanisme de photolyse du 1-nitropyrene adsorbé sur des particules de suie diesel proposé par Fan *et al.*, est présenté figure 22.

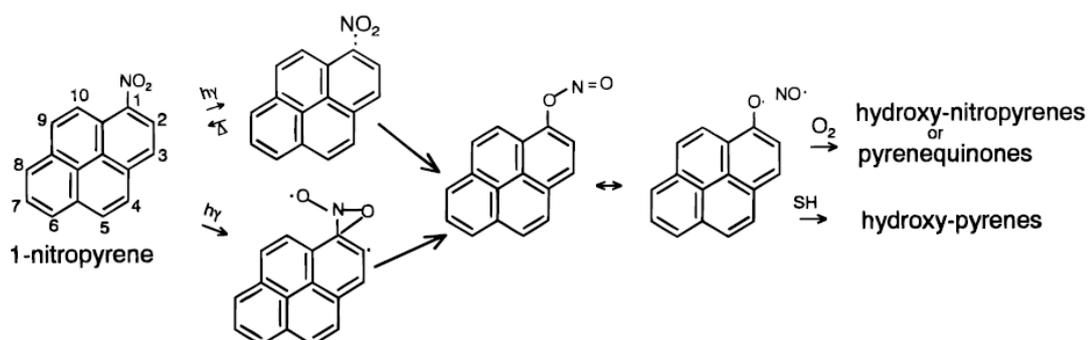


Figure 22 : Voie de photodégradation du 1-nitropyrene adsorbé sur des particules diesel (Fan *et al.*, 1996)

Les différents produits de réactions de photolyse des nitro-HAP sont donc des HAP hydroxy-nitrés, des quinones ainsi que des HAP hydroxylés (Fan *et al.*, 1996).

La réactivité hétérogène des HAP nitrés dans l'atmosphère a été peu étudiée. Fan *et al.* (1996) se sont intéressés à la réaction de certains nitro-HAP adsorbés sur des particules de suie avec de l'ozone ou un mélange de $\text{NO}_2\text{-NO}_3\text{-N}_2\text{O}_5$. Ils ont ainsi mis en évidence une dégradation du 1-, 2- nitropyrene et du 2-, 3-, 8- nitrofluoranthène, avec une vitesse de réaction plus importante avec l'ozone qu'avec $\text{NO}_2\text{-NO}_3\text{-N}_2\text{O}_5$. Ces mécanismes, de moindre importance que la photodégradation des HAP nitrés le jour, pourraient jouer un rôle durant la nuit.

Miet *et al.* (2009) ont observé la dégradation du 1- nitropyrene adsorbé sur des particules de silice exposées à NO_2 . Le mécanisme proposé par les auteurs est présenté figure 23. Ainsi l'exposition du 1- nitropyrene à NO_2 conduit à la formation de dinitropyrenes, par élimination de HONO.

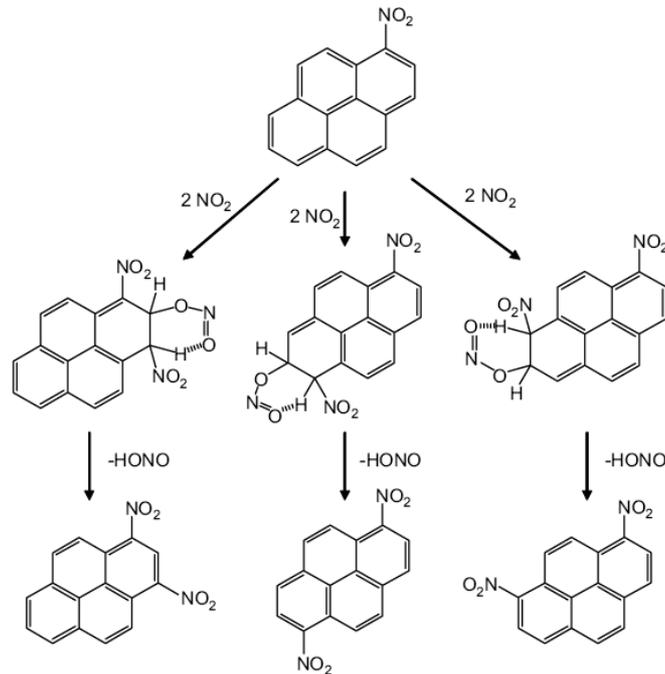


Figure 23 : Mécanisme proposé pour la nitration du 1-nitropyrène adsorbé sur des particules de silice (Miet *et al.*, 2009).

Ces mêmes auteurs ont également étudié la réaction entre l'ozone et le 1-nitropyrène adsorbé sur des particules de silice, ainsi que sur des particules de graphite. Les cinétiques de dégradation sont présentées figure 24.

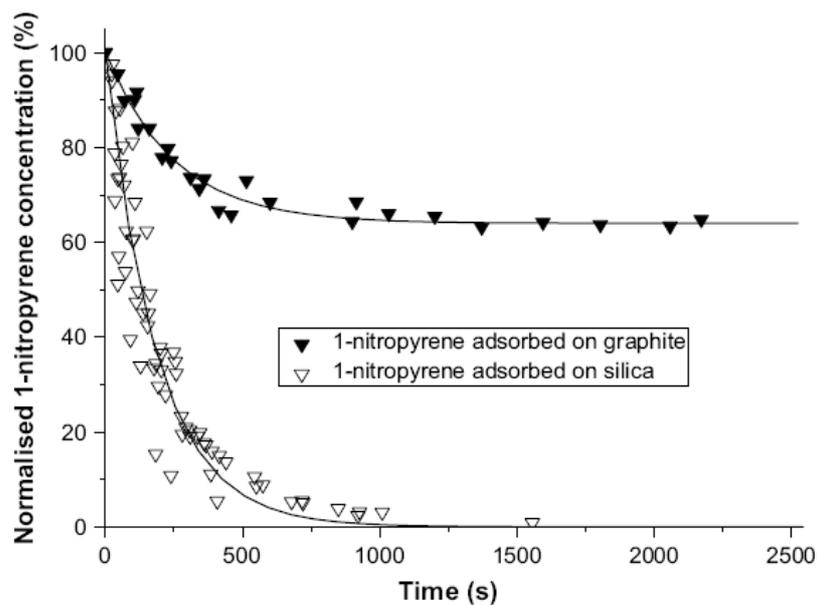


Figure 24 : Concentration normalisée du 1-nitropyrène adsorbé sur des particules de silice et de graphite en fonction du temps d'exposition à l'ozone ($2,1 \times 10^{14}$ molécule. cm^{-3}) (Miet *et al.*, 2009).

Ils mettent ainsi en évidence l'influence du substrat sur la dégradation du 1-nitropyrene (1NP) exposé à l'ozone. La présence d'un plateau pour le 1NP adsorbé sur du graphite est de grand intérêt concernant l'impact sanitaire de ce composé. En effet, cela indique qu'une grande partie de 1NP peut être transportée sur de longues distances sans subir d'oxydation. Notons que les produits formés n'ont pas été détectés (Miet *et al.*, 2009).

Cazanau (2009) a exposé du BaP adsorbé sur des particules de silice au dioxyde d'azote, il a observé la formation de nitrobenzo[a]pyrènes. Parallèlement à la diminution de la concentration de ces espèces, il a ensuite observé la formation de dinitrobenzo[a]pyrènes.

1.3.3.2 HAP oxygénés

Les HAP oxygénés peuvent se former suite à des processus de combustion incomplète, ou par diverses réactions chimiques (initiées par OH et O₃) et photolytiques (Miet, 2008).

Ringuet (2012) a mesuré des concentrations atmosphériques en O-HAP qui varient de quelques pg.m⁻³ à quelques centaines de pg.m⁻³, selon l'espèce et les conditions de prélèvement (site trafic ou périurbain, jour ou nuit) ; l'espèce la plus abondante parmi celles mesurées étant le 9,10-Anthraquinone.

Kamens *et al.* (1989) ont étudié le comportement de HAP oxygénés adsorbés sur des particules de suie dans une chambre de simulation extérieure. Plusieurs HAP oxygénés ont ainsi été exposés pendant 3-4 h à la lumière solaire. Les auteurs ont montré une photostabilité des espèces oxygénées adsorbées sur des particules de suie (9,10-anthraquinone, cyclopenta[def]phenanthrone...), à l'exception de l'anhydride naphthalique, dont la concentration a augmenté au cours du temps. Ceci suggère que ce dernier est un produit de photodégradation des HAP présents sur les particules de suie. Ces auteurs ont ensuite exposé les particules de suie à 0,2 ppm d'ozone dans les mêmes conditions en présence de lumière. Ils ont observé une dégradation des HAP oxygénés, avec des temps de vie pour les différentes espèces compris entre 80 et 200 min.

Plus récemment Miet *et al.* (2009) ont étudié la réaction hétérogène entre le 1-hydroxypyrene adsorbé sur des particules de silice et l'ozone. Ils ont ainsi observé une grande réactivité de cette espèce avec l'ozone, et ont déterminé un temps de vie de 8 min en atmosphère polluée ([O₃] = 50ppb). Ils n'ont cependant pas détecté de produit de réaction. Les auteurs se sont également intéressés aux réactions hétérogènes entre la 9,10-

anthraquinone et des oxydants atmosphériques. Cette molécule n'a pas montré de réactivité avec l'ozone ou le dioxyde d'azote, malgré des concentrations supérieures de deux ordres de grandeur aux concentrations atmosphériques moyennes. Par contre, ils ont mis en évidence une réactivité importante avec le radical OH. La figure 25 présente la cinétique de dégradation de l'anthraquinone suite à une exposition à OH.

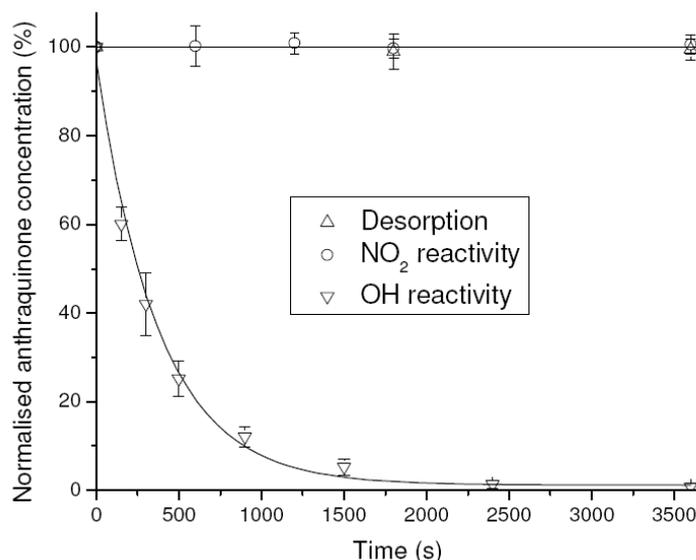


Figure 25 : Concentration normalisé en 9,10-anthraquinone adsorbé sur des particules de silices en fonction du temps d'exposition à NO₂ ([NO₂] = 2,7 x 10¹⁴ molécules.cm⁻³) et à OH (Miet *et al.*, 2009).

Cette réaction peut être de grande importance en tant que puits pour l'anthraquinone dans l'atmosphère. L'unique produit de réaction observé par chromatographie en phase gazeuse est le 1-hydroxy-9,10-anthraquinone (Miet *et al.*, 2009).

1.3.4 Hygroscopicité des particules de suie

Weingartner *et al.* (1997) ont étudié les propriétés hygroscopiques de particules de carbone et de particules de suie de diesel fraîchement émises, dans des conditions de sous saturation (humidité relative HR <100%). Les particules de carbone n'ont pas présenté de grossissement par condensation à HR = 95%, alors que le diamètre des particules diesel a augmenté de 2,5%. Ainsi les particules diesel fraîchement émises sont peu susceptibles d'agir en tant que noyau de condensation pour les nuages (CCN). Par contre cette étude a montré qu'une exposition à l'ozone ou à un rayonnement UV augmente l'hygroscopicité de ces particules. Les auteurs suggèrent ainsi que le vieillissement atmosphérique des particules de suie mène à l'augmentation de leur hygroscopicité et donc à une nucléation plus efficace. Les particules de suie jouent donc un rôle sur le forçage radiatif de l'atmosphère. En effet, l'absorption des radiations solaires par les particules de suie

augmente si celles-ci sont incorporées dans des gouttelettes de nuages, ce qui diminue l'albedo des nuages. Au contraire si ces particules agissent comme un CCN, la taille des gouttelettes diminue, ce qui a pour effet d'augmenter l'albedo.

Par ailleurs, lors de leur vieillissement dans l'atmosphère les particules de suie peuvent devenir hygroscopiques par condensation d'espèces hydrophiles en surface comme par exemple les sulfates ou les nitrates (Tritscher *et al.*, 2011). Ainsi l'hygroscopicité des suies diesel augmente si on ajoute un composé soufré dans le carburant (Lammel et Novakov, 1995).

Par ailleurs Chughtai *et al.* (1999) concluent que le vieillissement, l'oxydation de surface, la chimisorption ainsi que la physisorption de molécules de O₂ à la surface des suies, augmentent considérablement l'hygroscopicité de ces particules. Ils ont notamment observé une augmentation du taux d'hydratation des particules diesel ainsi que des suies émises par le trafic aérien, après exposition à l'ozone. L'augmentation de l'hygroscopicité est alors expliquée par la formation d'espèces carbonylées à la surface des suies.

1.4 Interaction particules / poumons

Les poumons humains contiennent environ 2300 km de voies respiratoires et 500 millions d'alvéoles. La surface totale d'échange chez l'homme adulte est comprise entre 75 et 140 m² (Yang *et al.*, 2008). En 1 min environ 20 litres d'air entrent en contact avec cette surface d'échange. Ainsi les poumons sont les premiers organes exposés aux particules présentes dans l'air (Hervé-Bazin, 2007).

De nombreuses études épidémiologiques mettent en évidence une corrélation positive entre l'augmentation de la concentration atmosphérique en particules et la mortalité ainsi que la morbidité respiratoire. Ainsi une augmentation de 10 µg/m³ de PM_{2,5} en 2 jours entraîne une augmentation de 1,5 % de mortalité journalière (Schwartz *et al.*, 2002). Plus de 348000 décès par an en Europe seraient alors imputables aux particules fines respirées (Watkiss *et al.*, 2005).

1.4.1 Pathologies respiratoires

La pathologie pulmonaire la plus répandue en France est la broncho-pneumopathie chronique obstructive (BPCO). Cette maladie est caractérisée par une obstruction lente et progressive des voies aériennes. De ce fait l'air circule moins efficacement et en plus petite quantité dans les poumons, ce qui provoque l'essoufflement. La BPCO atteint plus de 3,5 millions de personnes en France et tue 16000 malades par an. La région Nord-Pas-de-Calais est particulièrement touchée avec des taux de morbidité hospitalière supérieurs à la moyenne nationale. Selon l'OMS cette pathologie est la cinquième cause de mortalité dans le monde. Elle touche près de 44 millions de personnes et est en augmentation constante depuis 20 ans. La principale cause de cette pathologie est le tabagisme (de 80 à 90% des cas), la pollution atmosphérique particulaire provoquerait cependant des exacerbations de cette maladie (Goulaouic, 2009), (ARS, 2012).

L'asthme est une maladie chronique inflammatoire des voies aériennes inférieures, qui touche également plus de 3,5 millions personnes en France et est responsable de près de 1500 décès par an. Cette pathologie se manifeste par des symptômes tels qu'une difficulté à respirer, une toux et des sifflements. En France, comme dans l'ensemble des pays industrialisés, la prévalence de l'asthme a augmenté au cours des 40 dernières années. L'asthme toucherait ainsi plus de 300 millions de personnes dans le monde et serait responsable de plus de 220000 décès chaque année. La pollution atmosphérique,

notamment particulière, serait impliquée dans l'aggravation de cette pathologie (Pénard-Morand *et al.*, 2005), (Afrite *et al.*, 2011)

1.4.2 Appareil respiratoire

L'appareil respiratoire a pour fonction d'apporter l'oxygène dont l'organisme a besoin, durant l'inspiration et également d'expulser le dioxyde de carbone durant l'expiration.

Il est composé de deux zones fonctionnelles. Une zone conductrice qui permet la circulation de l'air jusqu'à la zone respiratoire, siège des échanges gazeux. La zone conductrice s'étend des cavités respiratoires supérieures (nasale et buccale) jusqu'aux bronches secondaires. La zone respiratoire s'étend des bronches secondaires jusqu'aux alvéoles. L'appareil respiratoire est décrit figure 26.

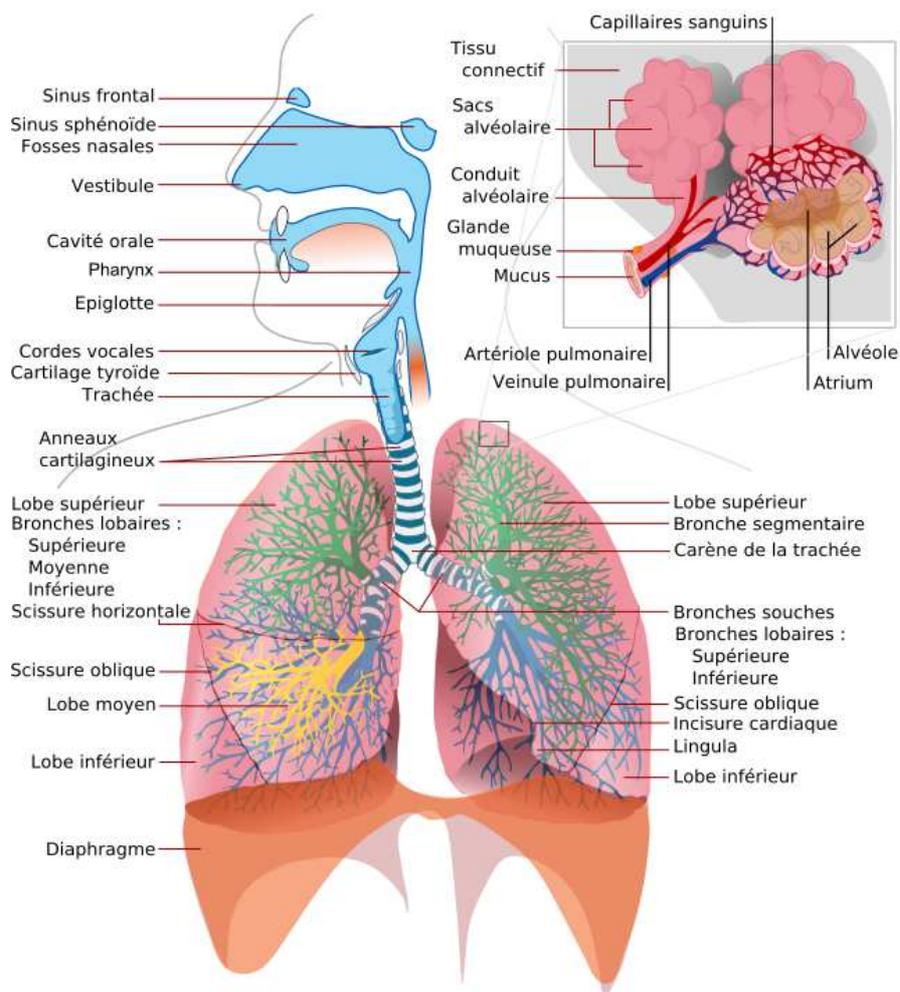


Figure 26 : Schéma de l'appareil respiratoire (Wikipédia).

Les cavités aériennes supérieures se réunissent au niveau de la trachée qui se subdivise ensuite en deux branches appelées bronches primaires. Ces dernières se séparent ensuite en 3 branches pour le poumon droit et 2 branches pour le poumon gauche (Celui-ci étant moins développé en raison d'un renforcement au niveau du cœur). Ces branches se divisent ensuite en bronches secondaires (23 en moyenne chez l'homme). 16 d'entre elles permettent la conduction de l'air ; les 7 dernières conduisent quant à elles aux alvéoles pulmonaires (Goulaouic, 2009).

1.4.3 Déposition des particules

La probabilité d'inhalation des particules présentes dans l'air est principalement fonction de leur taille aérodynamique. Il s'avère que toutes les particules ultrafines ($< 1\mu\text{m}$) présentes dans un volume d'air inspiré, sont inhalées.

La probabilité de déposition des particules après inhalation est influencée par la taille, la densité, les propriétés de surface, la forme des particules, mais aussi par l'anatomie des voies respiratoires inférieures et supérieures, la structure alvéolaire. Les paramètres de ventilation tel que le motif de souffle, la vitesse de l'air et le temps de séjour dans les voies respiratoires, ont également un rôle. Les facteurs les plus importants sont la taille et la morphologie des particules (Yang *et al.*, 2008).

Les particules peuvent se déposer dans les voies respiratoires via plusieurs mécanismes qui sont schématisés figure 27.

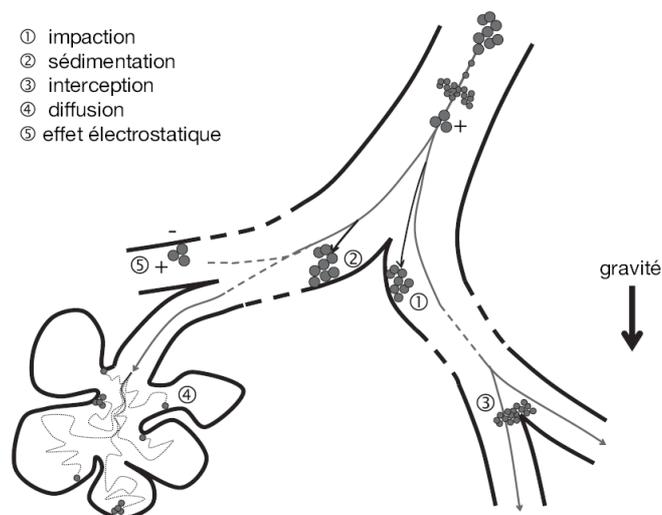


Figure 27 : Mécanisme de dépôt des particules dans les voies respiratoires (Hervé-Bazin 2007).

- *Impaction* : ce mécanisme de dépôt concerne les particules $> 0,5 \mu\text{m}$. Ces dernières, en raison de leur inertie, vont s'impacter sur les parois lors de bifurcations dans l'appareil respiratoire. Ce phénomène s'accroît avec la taille, la densité des particules et aussi avec la vitesse de l'air.
- *Sédimentation* : ce phénomène est lié à l'action de la gravité sur les plus grosses particules, qui de par leur masse vont se déposer sur les parois.
- *Interception* : déposition de particules par contact avec les parois pulmonaires sans qu'elles ne soient déviées de leur trajectoire. Ce phénomène lié à la morphologie des particules peut être significatif pour les particules fibreuses ou les agglomérats de particules.
- *Diffusion* (ou mouvement brownien) : caractérisé par un mouvement aléatoire des particules, résultant de collisions entre ces dernières et les molécules de l'air. Ce mécanisme s'applique lorsque la vitesse de l'air est quasi nulle, au niveau bronchiolaire et alvéolaire. Les particules inférieures à 500 nm sont concernées.
- *Effet électrostatique* : attraction des particules fortement chargées vers la surface pulmonaire inversement chargée. Les nanoparticules chargées ont ainsi plus d'efficacité de déposition comparées aux particules neutres (Hervé-Bazin, 2007), (Yang *et al.*, 2008).

La figure 28 présente la fraction de particules déposées dans différentes zones pulmonaires en fonction de leur taille.

On remarque ainsi que plus de 60% des particules inhalées supérieures à $5 \mu\text{m}$ de diamètre se déposent au niveau des voies aériennes supérieures. Les particules de $1 \mu\text{m}$ se déposent préférentiellement au niveau nasopharyngé (30%) et alvéolaire (15%). Les particules de 100 nm sont majoritairement retrouvées au niveau alvéolaire (20%), 10% dans la zone nasopharyngée et 5% dans la zone trachéobronchique. Plus de 50% des particules de 20 nm se déposent dans la zone alvéolaire, 15% dans la zone médiale et 10% dans la zone supérieure. Les particules de 5 nm se répartissent de la même façon dans les 3 zones pulmonaires. Près de 90% des particules de 1 nm restent dans les voies supérieures (10% au niveau trachéobronchique).

L'hygroscopicité de particules peut influencer fortement la probabilité et le lieu de dépôt dans les poumons. En effet une fois inhalées les particules sont soumises à des conditions

d'humidité et de température élevées (RH ~ 99,5%, T~ 37°C), les particules hydrophiles peuvent ainsi accumuler des molécules d'eau à leur surface et grossir très rapidement. L'hygroscopicité des particules conduit donc à un décalage des probabilités de dépôt vers les petites tailles (Hervé-Bazin, 2007).

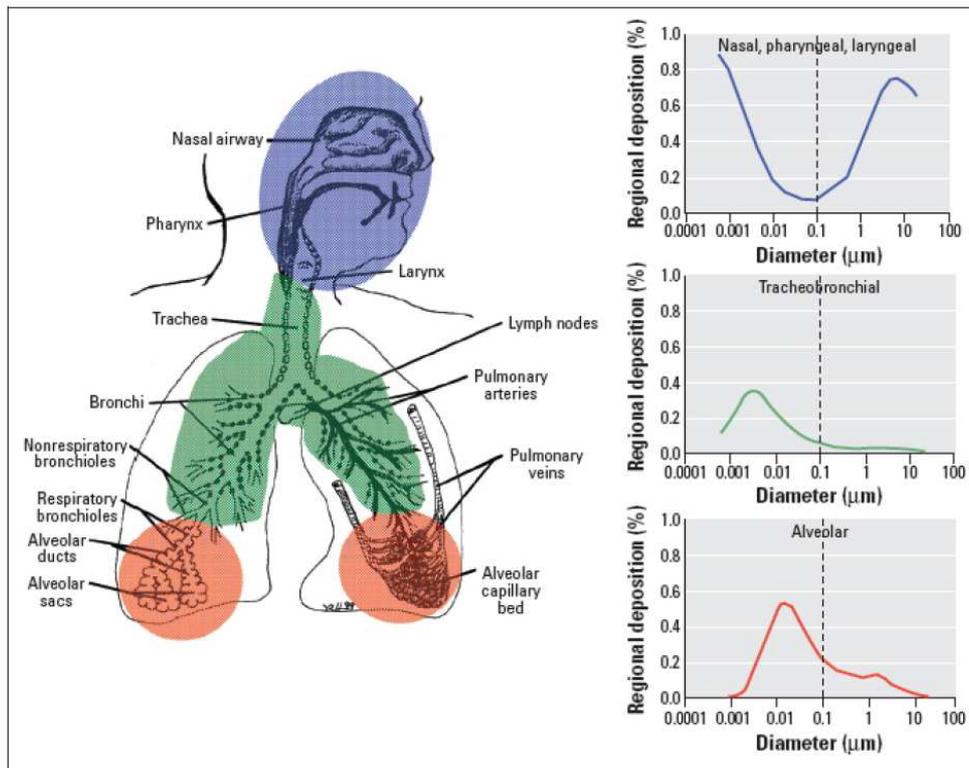


Figure 28 : Pourcentage de déposition de particules dans l'appareil respiratoire en fonction de leur taille au niveau des zones nasopharyngée, trachéobronchique et alvéolaire (Oberdorster et al., 2005).

1.4.4 Structure pulmonaire et clairance des particules

1.4.4.1 Cellules épithéliales

L'appareil respiratoire, des voies supérieures jusqu'aux premières bronchioles, est recouvert d'un épithélium pseudostratifié qui constitue une barrière à l'adsorption des particules dans le sang. Cet épithélium est composé de différents types de cellules. Les cellules caliciformes sécrètent le mucus respiratoire (remplacées par les cellules de Clara dans les bronchioles). Ce dernier est composé d'électrolytes, de protéines, de glycoprotéines, de débris de cellules ; son épaisseur est d'environ 5 µm. Les cellules ciliées, les plus abondantes, sont munies de cils qui entraînent le mucus jusqu'à la zone nasopharyngée. Ainsi les particules qui se déposent dans la région trachéobronchique sont majoritairement entraînées par le mucus et par le battement des cils vers le larynx pour assurer leur expectoration ou leur

déglutition. Une partie de ces particules est susceptible de diffuser à travers le mucus et pénétrer dans l'épithélium des voies aériennes supérieures (Yang *et al.*, 2008), (Goulaouic, 2009).

Ainsi l'élimination des particules par l'ascenseur mucociliaire est pratiquement complète au bout de 24 h (OMS, 1996).

L'épithélium des alvéoles pulmonaires présente une unique couche cellulaire plus fine que l'épithélium des voies aériennes supérieures. Il existe deux types de cellules épithéliales alvéolaires : les pneumocytes de type I qui recouvrent 90% de la surface des alvéoles (40% en nombre), les pneumocytes de type II qui recouvrent 10% de la surface alvéolaire (60% en nombre). Ces pneumocytes sécrètent le surfactant qui recouvre la paroi de l'alvéole (Yang *et al.*, 2008), (Goulaouic, 2009).

A la surface de l'épithélium alvéolaire, des cellules libres, éléments innés de la défense non spécifique des poumons, peuvent phagocyter les particules. Ces cellules, appelées macrophages, sont capables de se lier à la surface des particules puis de les ingérer. Une fois chargés en déchets, les macrophages peuvent être évacués par transport mucociliaire, ou alors rejoindre le réseau lymphatique via l'interstitium. Les macrophages alvéolaires ne sont pas capables de reconnaître les particules inférieures à 70 nm comme étant un corps étranger. Ce qui augmente l'accès de ces particules vers les capillaires sanguins. En cas de surcharge en particules et/ou défaillance du mécanisme de clairance, les pneumocytes peuvent également phagocyter les particules (Yang *et al.*, 2008), (Goulaouic, 2009).

1.4.4.2 Surfactant pulmonaire

Le surfactant a deux rôles essentiels : il diminue la tension de surface à l'interface air poumon. Il facilite ainsi les échanges gazeux et empêche l'effondrement alvéolaire en fin d'expiration. Par ailleurs le surfactant est un composant inné du système immunitaire des poumons (Chroneos *et al.*, 2010), (Gehr, 2009).

La composition du surfactant dépend de plusieurs processus physiologiques, tels la sécrétion, la recapture et le recyclage par les cellules épithéliales de type II, ainsi que la dégradation par ces mêmes cellules ou par les macrophages. Le surfactant, de 10 à 20 nm d'épaisseur, est composé, en moyenne massique, de 90% de phospholipides et de 10% de protéines spécifiques. Un fonctionnement optimal du surfactant requiert la présence des protéines SP-A, SP-B, SP-C, SP-D. L'interaction de ces dernières avec les phospholipides

du surfactant est nécessaire pour l'organisation ultra-structurale, la stabilité, le métabolisme et la diminution de la tension de surface. SP-A est la protéine la plus abondante, elle constitue 50 à 70% des protéines du surfactant. SP-B (10% des protéines) est la plus critique, son absence ou son dysfonctionnement provoque des insuffisances respiratoires et la mort peu après la naissance. SP-A et SP-D, protéines hydrophiles, se lient aux agents pathogènes, infligent des dommages aux membranes microbiennes, régulent la phagocytose microbienne et l'activation ou la désactivation des réponses inflammatoires par les macrophages alvéolaires. SP-B et SP-C, protéines hydrophobes, sont associées aux lipides du surfactant et facilitent la formation et la stabilité de films interfaciaux et d'une monocouche de surface active à l'interface air-eau. Ainsi toutes les protéines et un ou plusieurs phospholipides du surfactant régulent l'homéostasie immunitaire (capacité de l'organisme à conserver son équilibre), l'inflammation, et la défense innée du poumon (Chroneos *et al.*, 2010).

Le surfactant est la première surface de contact avec les particules dans les alvéoles. Ce dernier a un rôle essentiel dans la clairance pulmonaire. En effet, les changements de tension de surface durant la respiration améliorent la clairance des particules. Le surfactant améliore également la clairance en accélérant la fréquence de battement des cils et en conditionnant la viscosité du mucus (inversement lié à la vitesse de clairance du mucus) (Gehr, 2009).

Des niveaux anormaux de surfactant et une composition anormale chez les humains ont été associés à des dysfonctionnements et des inflammations pulmonaires (Chroneos *et al.*, 2010).

1.4.5 Réaction inflammatoire

1.4.5.1 Mécanisme

Comme on l'a vu précédemment, les particules déposées dans les poumons sont majoritairement éliminées par clairance mucociliaire. Cependant en cas de dysfonctionnement des mécanismes de clairance et/ou en cas de concentration élevée en particules, celles-ci vont pouvoir s'accumuler localement dans les poumons. En réponse à cette accumulation une réaction inflammatoire se produit. Cette réponse inflammatoire a pour principal effet d'amener les phagocytes (cellules capables de phagocytose tel les neutrophiles, les monocytes et les macrophages) sur le lieu de l'inflammation. Cette réponse a lieu en trois étapes. Tout d'abord la *congestion active*, caractérisée notamment par la

sécrétion d'amine vasoactives (histamine, sérotonine sécrétées par les mastocytes et les basophiles) qui a pour effet de provoquer l'augmentation rapide du débit sanguin. Puis la formation d'un œdème inflammatoire, caractérisé par un gonflement localisé. L'œdème permet la dilution et la limitation du foyer inflammatoire ; il permet également un ralentissement du flux circulatoire, facilitant ainsi le passage des phagocytes jusqu'au foyer de l'inflammation. Il se produit enfin un phénomène de diapédèse qui se caractérise par l'expression de molécules permettant l'adhésion des phagocytes mobilisés, sous l'action de médiateurs chimiques (cytokines pro-inflammatoires). Les phagocytes chargés en particules sont ensuite éliminés par clairance pulmonaire (Goulaouic, 2009).

1.4.5.2 Médiateurs chimiques impliqués

La réaction inflammatoire est ainsi orchestrée par l'interaction de nombreux médiateurs chimiques. Parmi ces médiateurs, on distingue les médiateurs pro-inflammatoires indispensables à la mise en place et à l'entretien de l'inflammation, et les médiateurs anti-inflammatoires qui limitent l'action des médiateurs pro-inflammatoires.

Les cytokines sont des protéines, de faibles masses moléculaires (8 à 50 kDa), membranaires ou sécrétées suite à une stimulation, qui permettent la communication intercellulaire. Ces médiateurs jouent un rôle important à chacune des étapes de la réponse inflammatoire (initiation, amplification, entretien ou résolution, réparation). Elles agissent localement à faible concentration, sur les cellules qui les ont synthétisées (action autocrine) ou sur des cellules voisines (action paracrine), par l'intermédiaire d'une fixation à des récepteurs membranaires spécifiques (Goulaouic, 2009), (Rousselet *et al.*, 2005).

Les principales cytokines intervenant dans la réaction inflammatoire sont :

- Les cytokines synthétisées principalement par les lymphocytes activés, tels l'interféron gamma (IFN- γ) qui active les macrophages et inhibe la réplication des virus ; ou les interleukines 2 et 4 (IL-2, IL-4) stimulant la prolifération, l'activation et la différenciation lymphocytaire (Goulaouic, 2009), (Rousselet *et al.*, 2005).
- Les cytokines synthétisées principalement par les macrophages activés, tel l'interleukine 6 (IL-6) qui stimule la synthèse hépatique de protéines de la phase aiguë de l'inflammation et stimule également la prolifération et la différenciation des lymphocytes B. IL-8 est un puissant agent chimiotactique des neutrophiles qui stimule leur dégranulation. IL-1 et TNF- α (facteur de nécrose tumorale) sont impliqués dans l'inflammation

systémique et dans la réaction inflammatoire de phase aiguë. Ces médiateurs induisent les effets systémiques de phase aiguë, telle la fièvre qui inhibe la libération sanguine de neutrophiles à partir de la moelle osseuse, la synthèse hépatique des protéines de phase aiguë... IL-1 et TNF- α stimulent également l'adhérence des leucocytes à l'endothélium, ainsi que la synthèse endothéliale de IL-1, IL-8, IL-6 (Goulaouic, 2009), (Rousselet *et al.*, 2005).

- Les chimiokines, famille de petites protéines, sécrétées par diverses cellules (macrophages activés, endothélium...). Elles ont un pouvoir chimiotactique et ont pour rôle d'activer les cellules immunitaires, ainsi que de les recruter au site de l'inflammation (Goulaouic, 2009), (Rousselet *et al.*, 2005).

1.4.5.3 Effet des particules

De nombreuses études épidémiologiques mettent en évidence l'effet inflammatoire des particules sur les poumons. Des volontaires ont été exposés pendant 2h à des particules d'échappement diesel ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$), une réponse inflammatoire des voies aériennes a été observée (Hervé-Bazin, 2007). De même, 15 individus sains ont été exposés pendant 1 h à des particules diesels ($300 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pendant un exercice modéré. Une réponse systémique inflammatoire a été mise en évidence par l'augmentation significative en neutrophiles, mastocytes, lymphocytes T (Salvi *et al.*, 1999).

Des études *in vitro* ont révélé un effet pro-inflammatoire des $\text{PM}_{2,5}$ sur les cellules épithéliales en culture ainsi que sur des macrophages. En effet lors d'exposition pendant 24h à des $\text{PM}_{2,5}$ (à des concentrations variant de 18,84 à $75,36 \mu\text{g}/\text{mL}$), des cellules humaines L132 ont sécrété des quantités de TNF- α supérieures aux cellules témoins (Garçon *et al.*, 2006). De même des expositions de $\text{PM}_{2,5}$ (5 et $50 \mu\text{g}/\text{mL}$) sur des cellules primaires de macrophages alvéolaires humains, ont révélé une augmentation significative des sécrétions des cytokines pro-inflammatoire IL-8, IL-6 et TNF- α (van Eeden *et al.*, 2001).

Les effets biologiques observés suite à une exposition particulaire sont dictés par les caractéristiques physiques et chimiques de la particule. Ainsi le facteur physique le plus critique, outre la taille des particules, est la surface spécifique de ces dernières. En effet plus la surface est élevée, plus il y aura de sites de réactions avec le milieu environnant. Des études montrent ainsi une augmentation des effets inflammatoires des particules avec l'augmentation de la surface spécifique ou la diminution du diamètre (Lison *et al.*, 1997 ; Buzea *et al.*, 2007).

1.4.5.4 Effet des HAP

Plusieurs études démontrent le rôle des espèces chimiques, notamment des hydrocarbures aromatiques polycycliques, associés à la surface des particules, sur les effets inflammatoires.

Une étude de Fahy *et al.* (2000) montre une augmentation de la production d'IL-8, suite à la stimulation de cellules mononuclées du sang périphérique par des HAP associés à des particules d'échappement diesel. De même de Bonvallot *et al.* (2001) observent une réponse inflammatoire accrue des particules d'échappement diesel en contact avec des cellules épithéliales du tractus respiratoire, lorsque ces particules sont recouvertes de HAP par rapport à des particules diesels propres.

Goulaouic (2009) observent néanmoins une réponse inflammatoire diminuée lorsque des HAP sont adsorbés en surface de black carbon comparée à des HAP seuls. En effet les HAP adsorbés à la surface de particules ne sont pas directement toxiques : une désorption est nécessaire. Leur biodisponibilité dépend alors du niveau de solubilisation de ces derniers dans le milieu biologique.

Koike *et al.* (2014) suggèrent une cytotoxicité des HAP relative à leur structure (nombre de cycles benzéniques et de groupes fonctionnels). Ainsi le naphthalène et le phénanthrène n'ont pas présenté de cytotoxicité par rapport à des cellules épithéliales bronchiques (BEAS-2B). Par contre, leurs dérivés oxygénés (naphtoquinone, phénanthrènequinone) et le pyrène ont engendré une augmentation de la production d'IL-6, cytokine pro-inflammatoire.

Les HAP sont par ailleurs impliqués dans l'exacerbation des réactions inflammatoires allergiques. Des études montrent notamment que la stimulation de cellules mononuclées du sang périphérique par des HAP présents à la surface de particules d'échappement diesel favorisent le recrutement de cellules Th2 associées à des réactions allergiques (Fahy *et al.*, 2002) (Sénéchal *et al.*, 2003). Le benzo[a]pyrène a été notamment montré comme ayant un effet adjuvant sur la réponse immune en réponse à un stimulus allergénique, *in vitro* et *in vivo*. Ainsi dans un modèle d'asthme allergique, le BAP augmente la production de cytokines Th2, témoins de l'inflammation pulmonaire allergique (Kadkhoda *et al.*, 2005). L'antracène, quant à lui, induit un effet adjuvant sur la réponse humorale spécifique d'allergène, augmentant en particulier la synthèse d'IgE spécifiques de l'allergène, et ceci dans des modèles *in vivo* de sensibilisation allergique (Heo *et al.*, 2001). Le phénanthrènequinone a également été impliqué dans la réaction inflammatoire allergique, avec un effet favorisant

l'infiltrat de cellules inflammatoires au niveau pulmonaire et la réponse humorale allergène spécifique (Hiyoshi *et al.*, 2005).

1.4.6 Stress oxydant

La toxicité des particules serait liée à leur capacité à provoquer un stress oxydant. Ce dernier est décrit comme un déséquilibre dans la balance des pro- et antioxydants (balance redox) qui peut conduire à des altérations cellulaires. Un stress oxydant est engendré par la génération d'espèces réactives oxygénées (ROS : Reactive Oxygen Species) qui peuvent être radicalaires ($O_2^{\cdot-}$, OH^{\cdot} , NO^{\cdot} , RO^{\cdot} ...) ou non radicalaires (H_2O_2 , 1O_2 , $ONOOH$, $ONOO$). Ces molécules sont formées par métabolisation de l'oxygène au niveau des mitochondries. L'activation de cellules immunitaires peut être une source importante de ROS. En effet l'activation de macrophages entraîne une augmentation de la consommation en oxygène. L'oxygène est alors transformé en radicaux libres qui vont s'attaquer aux corps étrangers mais aussi aux tissus sains. Ainsi les mécanismes du stress oxydant issu de la génération de ROS pourraient expliquer la corrélation entre particules et infections respiratoires. Plusieurs études mettent en évidence la production de ROS suite à une exposition particulaire de cellules pulmonaires. Les particules ultrafines induisent notamment un stress oxydant beaucoup plus important que les $PM_{2,5}$ et les PM_{10} . Cet effet de la taille, et donc de la surface spécifique qui augmente avec la diminution de la taille, est directement corrélé à la concentration en HAP en surface. Les particules agissent alors comme transporteurs de composés chimiques, qui seuls n'atteindraient pas les parties profondes du poumon. Plusieurs études impliquent les HAP dans la génération de ROS. (Goulaouic, 2009), (Hervé-Bazin, 2007). Ces derniers subissent une métabolisation oxydante au niveau des poumons via l'action du cytochrome P450 1A1, de l'époxy hydrolase et de la dihydrodiol déhydrogénase. Il en résulte la formation de phénols, diols, quinones susceptible de s'adduire à l'ADN. Ces adduits peuvent conduire à des mutations pouvant entraîner l'apparition de cellules cancéreuses (Li *et al.*, 2003).

Il existe plusieurs mécanismes de défense antioxydante. Le surfactant contient, notamment, une quantité importante de molécules antioxydantes. La protéine SP-A du surfactant a un rôle protecteur envers le stress oxydant. Cependant les ROS peuvent altérer la structure des lipides et des protéines du surfactant, ce qui a pour effet de réduire les propriétés anti-inflammatoires et la capacité de diminution de tension de surface du surfactant (Chroneos *et al.*, 2010).

➤ **Conclusion**

Les poumons sont les premiers organes exposés aux particules présentes dans l'air. La taille des particules détermine l'inhalation et la déposition de ces dernières dans l'appareil respiratoire. Les particules les plus fines peuvent alors pénétrer profondément dans les poumons permettant ainsi le transport de composés chimiques adsorbés à leur surface. L'élimination des particules s'effectue normalement par clairance mucociliaire. En cas de dysfonctionnement des mécanismes de clairance et/ou en cas de concentration élevée en particules, une réaction inflammatoire se produit. Les HAP présents en surface des particules peuvent, selon leurs biodisponibilités, exacerber ces réponses inflammatoires. Par ailleurs les particules déposées dans les voies pulmonaires peuvent engendrer un stress oxydant. Les HAP sont notamment impliqués dans la génération d'espèces réactives de l'oxygène. Le surfactant pulmonaire constitue la première surface de contact avec les particules dans les alvéoles. Il permet l'amélioration de la clairance mucociliaire et joue un rôle important dans la défense antioxydante.

1.5 Objectifs de la thèse

Nous avons pu voir dans cette étude bibliographique l'extrême complexité chimique et morphologique des particules de suie. Ces dernières consistent en effet en un agrégat fractal de nanoparticules carbonées, sur lesquelles sont adsorbés des centaines de composés chimiques. Parmi ces composés, les molécules d'intérêt dans notre étude sont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques qui présentent une toxicité pulmonaire avérée. Ces molécules très réactives peuvent former, au contact d'oxydant gazeux, des produits de réaction dont les effets sur les poumons sont peu étudiés.

Le projet « Interactions Particules Poumons : IP3 » à l'origine de cette thèse constitue une collaboration entre l'équipe « chimie hétérogène » du laboratoire PC2A et l'équipe d'immunité pulmonaire de l'institut Pasteur de Lille. Les objectifs de cette thèse sont donc articulés autour de deux axes majeurs. Il s'agit d'une part de caractériser les modifications subies par des particules de suie après un vieillissement dans l'atmosphère ; et d'autre part, d'étudier les effets de ce vieillissement sur les poumons.

Ce projet repose sur la génération et la caractérisation de particules de suie modèles, constituées de particules carbonées commerciales sur lesquelles des HAP vont être déposés. L'objectif étant d'utiliser un support particulaire modèle afin d'étudier les effets individuels des HAP et éviter tout effet de synergie. Il s'agit ensuite de simuler le vieillissement atmosphérique de ces particules par des expositions à un oxydant gazeux. L'ozone a été choisi dans cette étude ; la génération, l'analyse et l'exposition à cette molécule oxydante étant maîtrisées au PC2A.

Dans un premier temps nous avons souhaité étudier la réactivité de l'ozone avec des particules carbonées seules. Nous disposons au PC2A d'un réacteur à écoulement d'aérosol qui va nous permettre d'effectuer des cinétiques de capture entre cet oxydant et la phase particulaire. L'objectif étant d'évaluer la cinétique de capture de l'ozone et la quantité de molécules d'ozone ayant réagi avec les particules carbonées seules. Pour mener à bien ces expériences une caractérisation précise de la surface des particules est à mettre en place. Les paramètres déterminants de cette réactivité hétérogène sont également à définir. Nous souhaitons par ailleurs améliorer les connaissances quant au mécanisme de réaction entre l'ozone et des particules carbonées. Malgré de nombreuses études sur ce sujet, ce mécanisme reste ambigu. En effet, certaines études décrivent une réaction bimoléculaire directe impliquant la décomposition catalytique de l'ozone en surface. D'autres considèrent

un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood selon lequel l'ozone s'adsorbe en surface de façon réversible avant de réagir avec un site surfacique.

Il s'agit dans un second temps de mettre en œuvre le recouvrement, l'extraction et l'analyse de HAP en surface de particules carbonées. Les particules recouvertes seront exposées, dans un réacteur adapté, pour étudier la réactivité hétérogène entre des HAP particuliers et l'ozone. Nous disposons notamment d'un GCMS qui va nous permettre d'étudier la dégradation des HAP et de doser les produits de réaction. Nous essayerons d'améliorer les connaissances actuelles sur les mécanismes de réactions entre l'ozone et des HAP associés à des particules carbonées, ainsi que sur les produits de réaction qui sont encore peu connus.

Les effets inflammatoires des HAP seuls et particuliers sont relativement bien documentés dans la littérature. Il existe néanmoins peu d'études concernant les effets inflammatoires engendrés par leurs produits de réactions. Nous avons sélectionné dans cette étude des HAP représentatifs : le benzo[a]pyrène, l'anthracène et le phénanthrènequinone, tous trois impliqués en pathologies respiratoires. Des échantillons caractérisés au préalable au PC2A seront alors transmis à l'institut Pasteur. Des HAP seuls ou en phase particulaire, ayant subi ou non un vieillissement à l'ozone, seront déposés sur des cellules pulmonaires. L'évaluation des capacités inflammatoires des échantillons sera effectuée par le dosage de médiateurs pro-inflammatoires. Le rôle du surfactant pulmonaire sera également étudié.

2. Réactivité hétérogène entre un aérosol de particules carbonées et l'ozone

Il s'agit dans ce chapitre d'étudier la réactivité hétérogène entre l'ozone et des particules carbonées. Les cinétiques de capture seront mises en place dans un réacteur à écoulement. Ce dispositif permet l'accès aux premières étapes du mécanisme réactionnel en renouvelant rapidement la phase gazeuse et la phase condensée. Son utilisation, présentée dans ce chapitre, nécessite néanmoins un contrôle précis de l'écoulement des différents flux qui sera présenté dans ce chapitre. Un soin particulier sera par ailleurs apporté à la caractérisation de la surface particulaire accessible à l'ozone. Nous présenterons dans cette étude l'influence de divers paramètres sur la capture de l'ozone, tels que le temps de contact, la concentration initiale en ozone, le taux d'humidité, l'exposition à un rayonnement UV, ainsi que le diamètre des particules. Nous nous intéresserons notamment au mécanisme de réaction entre l'ozone et les particules carbonées, en étudiant le rôle de l'oxygène atomique.

2.1 Dispositif et techniques

Le schéma de principe de l'expérience est présenté figure 29.

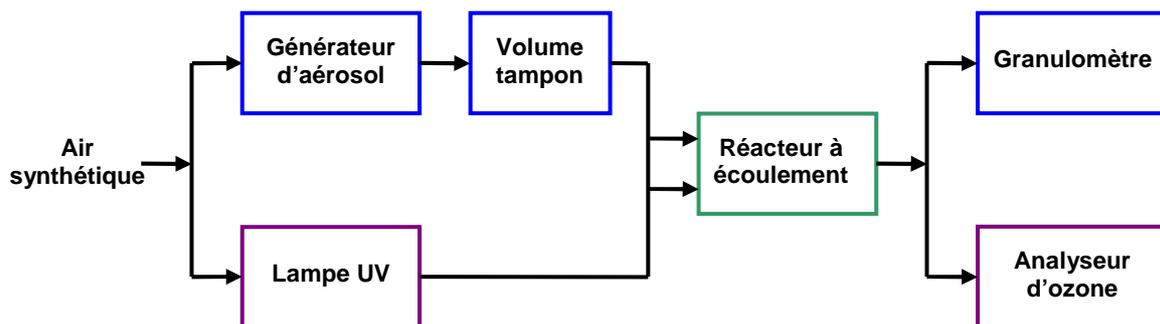


Figure 29 : Schéma de principe du montage expérimental.

Ce montage est divisé en deux voies, la voie « aérosol » (bleu) et la voie « ozone » (violet). L'aérosol et l'ozone sont mis en contact dans un réacteur à écoulement. En sortie de réacteur les concentrations en ozone et en particules sont mesurées. Nous allons détailler par la suite les différentes parties du montage.

2.1.1 Génération et suivi de l'ozone

La génération de l'ozone s'effectue par photolyse du dioxygène sous l'action d'une lampe à mercure émettant un rayonnement UV centré sur la longueur d'onde de 185 nm (UVP SOG-2). Un flux d'air synthétique est imposé au travers d'un tube en quartz disposé parallèlement à cette lampe UV. Il est possible de faire varier la quantité d'ozone générée en modifiant le

temps d'exposition de l'air aux UV. Il s'agit ainsi soit de modifier le débit d'air industriel imposé ou soit de modifier la distance d'exposition aux UV (en cachant une partie de la lampe).

Nous disposons d'un analyseur d'ozone (modèle Megatec 49i, Thermo) qui mesure la concentration en O₃ toutes les 10 s (limite de détection de 1 ppb). La figure 30 présente son schéma de fonctionnement.

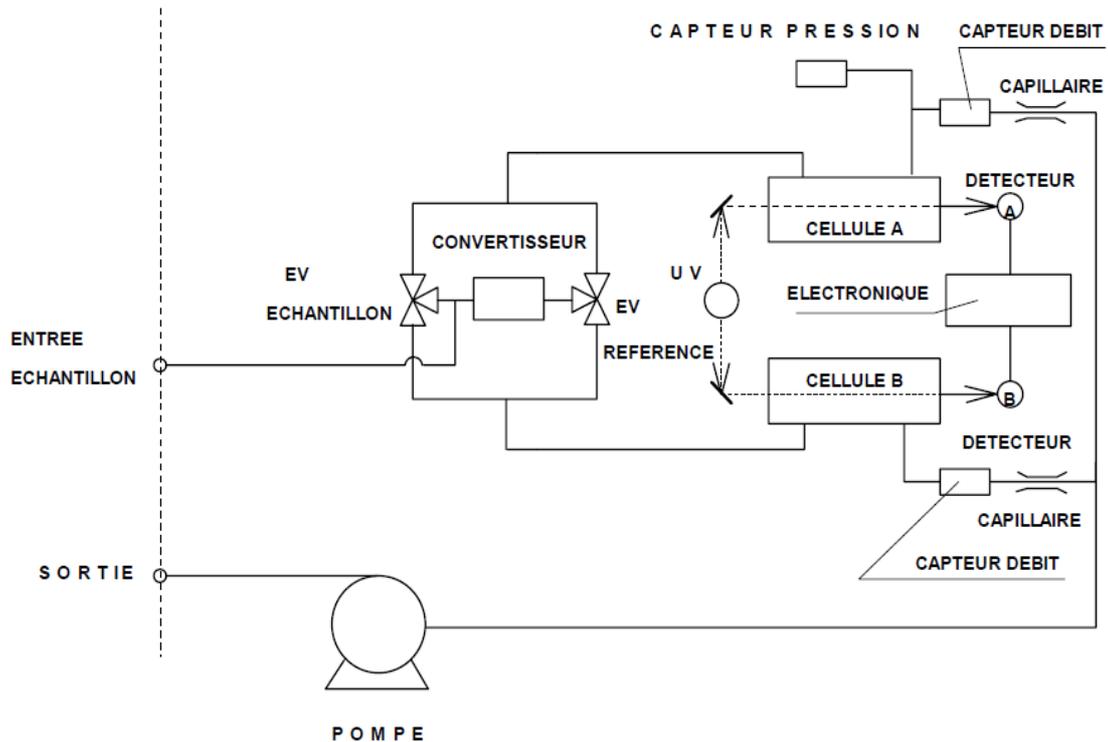


Figure 30 : Schéma de principe de l'analyseur d'ozone Megatec 49i (d'après le manuel d'utilisation).

Le fonctionnement de l'analyseur est basé sur l'absorption des radiations UV de longueur d'onde 254 nm par l'ozone. L'absorbance A de la lumière UV est proportionnelle à la concentration de l'ozone selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = k.L.[O_3] \quad \text{Équation 28}$$

avec k : section efficace d'absorption moléculaire (308 cm⁻¹ à 0 °C et 1 atm)

L : longueur de la cellule (38 cm)

[O₃] : concentration en ozone en ppb

I : intensité de la radiation UV en présence de l'échantillon d'ozone à analyser

I_0 : intensité de la radiation UV en absence d'ozone (référence)

Les intensités I et I_0 sont mesurées dans deux cellules A et B, qui jouent alternativement le rôle de cellule échantillon et cellule de référence (grâce à un dispositif d'électrovannes) avec une périodicité de 10 s.

L'analyseur nécessite un débit de fonctionnement de 1,5 L/min. Un filtre à particules est placé en son entrée.

2.1.2 Génération et suivi de l'aérosol

2.1.2.1 Le générateur d'aérosol

Le générateur d'aérosol est présenté figure 31.

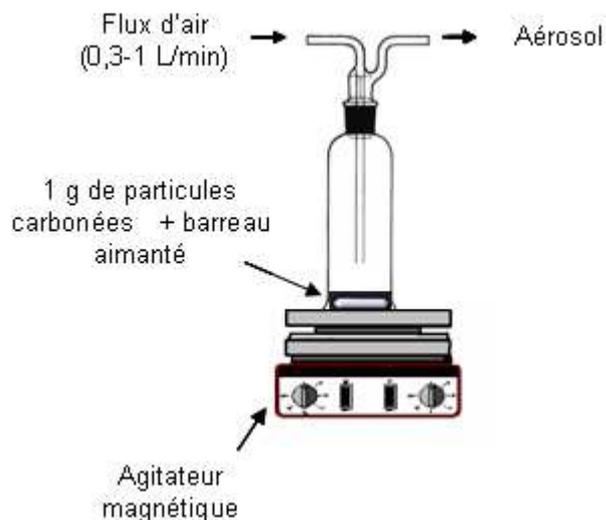


Figure 31 : Schéma du générateur d'aérosol.

Le principe du générateur d'aérosol de suies est le suivant. Un réacteur en verre de 300 cm³ contenant 1 g de particules carbonées et un barreau aimanté est disposé sur un agitateur magnétique. L'agitation magnétique va alors soulever des particules qui vont être transportées par le flux d'air imposé à travers le réacteur. En sortie un aérosol de suies est ainsi généré.

Afin d'obtenir une concentration stable en particules, l'aérosol transite dans un volume tampon qui permet son homogénéisation. Cette cellule de mélange est un ballon en verre de

1000 cm³ disposant d'une buse d'entrée de 1,2 cm de diamètre qui permet de garder une vitesse d'entrée relativement faible. La concentration en particules est déterminée à l'aide d'un compteur de particules dont nous verrons le principe subséquemment. La concentration en particule dépend de la vitesse de rotation du barreau aimanté, du débit d'entrée et de la masse de particules dans le générateur. La figure 32 présente l'évolution de la concentration en particules en fonction de la vitesse d'agitation pour un débit d'entrée de 1 L/min et une quantité de particule d'environ 1 g.

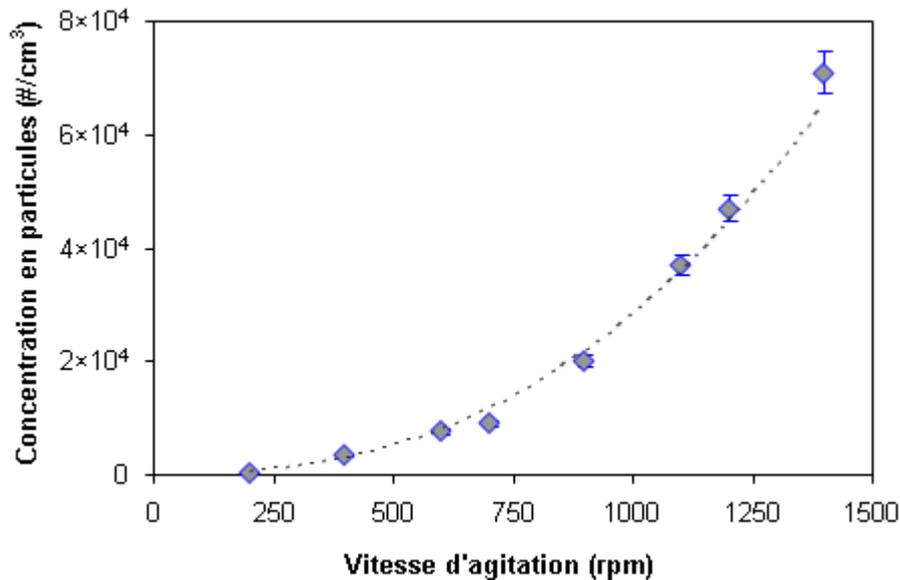


Figure 32 : Evolution de la concentration en particules en fonction de la vitesse d'agitation, en rotation par minute (rpm), pour un débit d'entrée en air de 1 L/min.

Les barres d'erreur sont déterminées en fonction de la variation du signal obtenue par le compteur de particule (~ 5%). Notons que la concentration en particules se stabilise rapidement après un changement de vitesse de rotation.

2.1.2.2 Compteurs et granulomètres

Un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) se divise en deux composantes : un classificateur électrostatique; et un compteur de particules par condensation (CPC). Nous disposons dans cette étude d'un SMPS TSI (DMA 3080, CPC 3775) qui permet d'obtenir la distribution granulométrique des particules comprises entre 14 et 661 nm.

➤ *Classificateur électrostatique*

Le classificateur électrostatique permet de sélectionner les particules selon leur taille. Ce dernier est schématisé figure 16 a).

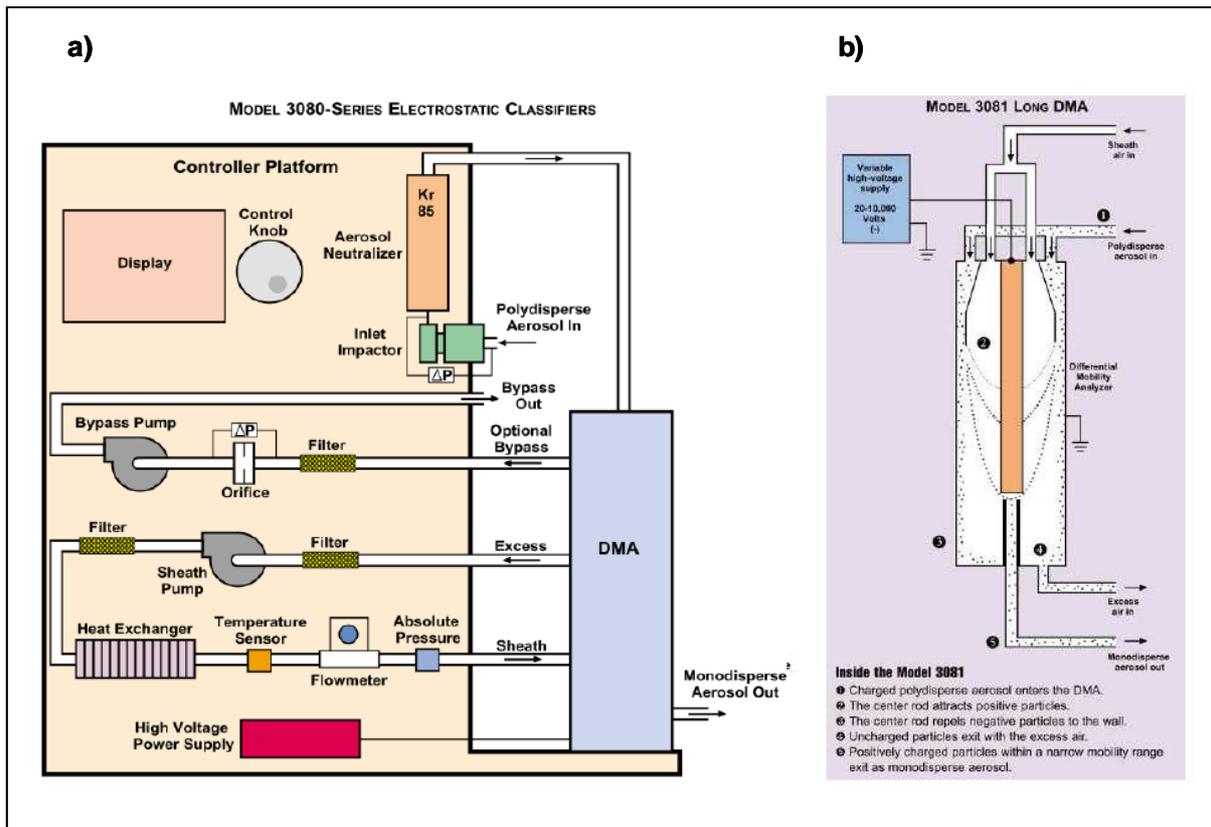


Figure 33 : a) Schéma de principe du classificateur électrostatique ; b) Schéma de principe du Differential Mobility Analyzer (DMA). Source : TSI 3080 et TSI 3081L.

A l'entrée du classificateur un impacteur permet d'éliminer les particules qui sont hors gamme de détection de l'appareil. Trois impacteurs sont disponibles, de diamètres d'orifice d'entrée W de 0,071 cm, 0,0508 cm et 0,0457 cm. Le diamètre de coupure correspond au diamètre aérodynamique à partir duquel 50 % des particules sont arrêtées, il est déterminé selon l'équation 29 :

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9\pi Stk \mu W^3}{4\rho CQ}} \quad \text{Équation 29}$$

avec

- Stk : nombre de Stokes = 0,23
- μ : viscosité du gaz ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
- ρ : densité des particules ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
- C : coefficient de correction de Cunningham
- Q : débit d'entrée ($\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$)

Le tableau 8 présente les débits d'utilisation optimaux des différents impacteurs, ainsi que les diamètres de coupure correspondant, en considérant $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$.

W (cm)	Débit d'entrée de l'aérosol (L/min)	D ₅₀ (nm)
0,071	0,6 - 2,1	979 - 491
0,0508	0,3 – 1,0	812 - 413
0,0457	0,2 - 0,8	850 - 320

Tableau 8 : Débits d'utilisation caractéristiques et diamètres de coupure correspondant aux différents impacteurs utilisés en amont du SMPS.

Ainsi plus l'orifice d'entrée est étroit plus le diamètre de coupure des particules sera petit. De même une augmentation du débit d'entrée conduit à une diminution du diamètre de coupure.

Dans un premier temps les particules sont neutralisées à travers une source radioactive de Krypton ⁸⁵Kr. Cette neutralisation assure une répartition bipolaire des charges de type distribution de Boltzmann.

Le flux d'aérosol est ensuite acheminé dans le DMA (Differential Mobility Analyzer) au sein d'un flux de garde (sheath flow) filtré dont le débit d'utilisation conseillé est dix fois supérieur au flux d'aérosol. Un schéma du DMA est présenté figure 16 b). Celui-ci est un cylindre dans lequel est appliquée une tension entre les parois de la colonne et l'électrode centrale, créant ainsi un champ électrostatique. Il permet de classer les particules selon leur mobilité électrique Z_p ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Z_p représente la capacité d'une particule chargée à traverser un champ électrique. La mobilité électrique correspond alors au rapport entre la vitesse de la particule et l'amplitude du champ électrique $Z_p = \frac{v_p}{E} = \frac{n_p e C}{3\pi\mu D_m}$ (voir partie 1.1.6.2). Ainsi la

trajectoire des particules sera déviée en fonction de l'intensité du champ et de leur mobilité électrique. Selon la tension appliquée aux bornes des électrodes, seules les particules d'une certaine tranche granulométrique seront extraites. Les autres seront emportées dans le flux de garde puis filtrées. En utilisant le classificateur, on peut effectuer un balayage de cette tension entre 0 et 10 kV et sélectionner des particules de 14 à 661 nm de diamètre.

L'appareil dispose alors de 64 canaux par décade, ces 64 tranches granulométriques sont réparties de façon logarithmique.

Afin de comptabiliser les particules, le classificateur est couplé à un compteur de particules à condensation.

➤ *Compteur de particules à condensation*

Un schéma de cette appareil est présenté figure 34.

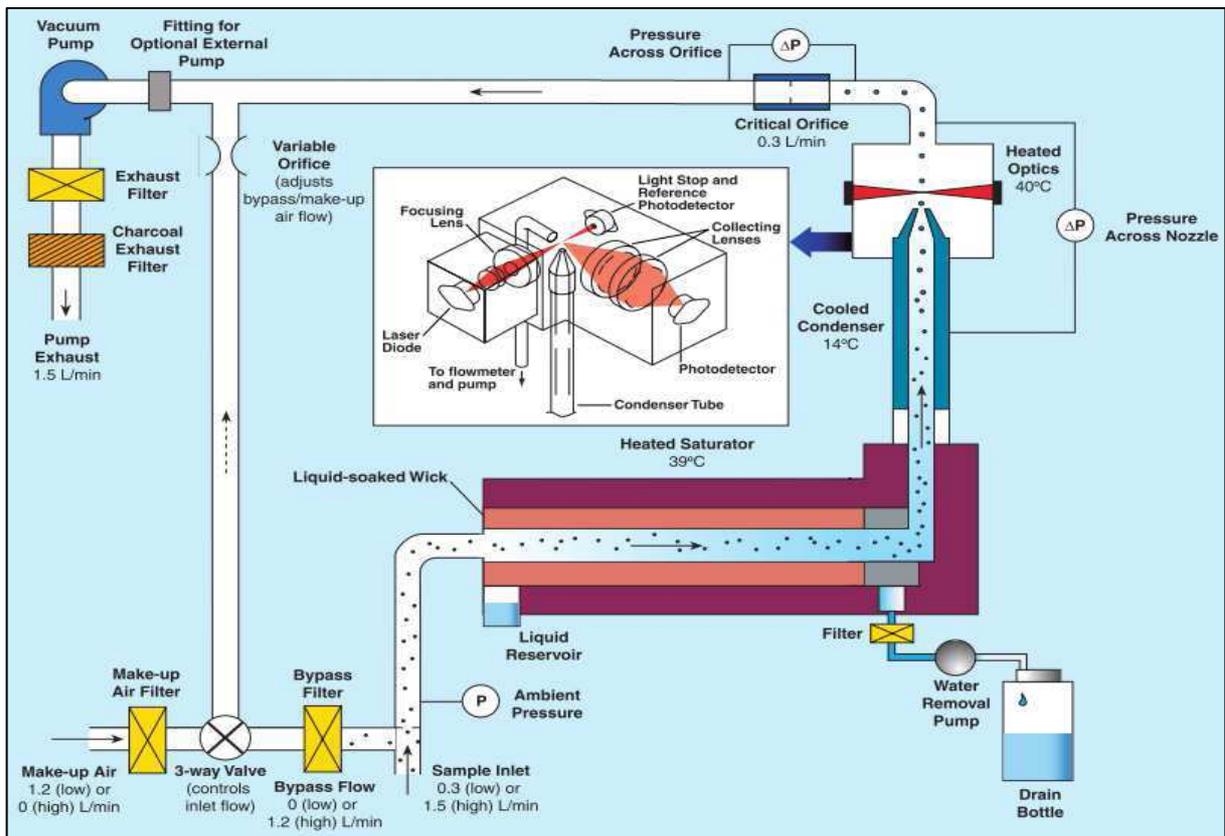


Figure 34 : Schéma de principe du compteur de particules à condensation. Source : TSI 3775.

Le flux d'aérosol entrant est mélangé à du butanol gazeux dans une chambre de saturation portée à 39 °C. Ce flux est ensuite refroidi à 14 °C pour permettre la condensation du butanol sur les particules. Ceci a pour but d'augmenter la taille des particules afin de les rendre optiquement détectables. Les particules traversent alors le trajet optique d'une diode laser. Un photodétecteur mesure les impulsions de la lumière diffusée par les particules et permet ainsi d'accéder à leur nombre.

Le CPC TSI 3775 utilisé détecte des particules de tailles comprises entre 4 nm et 3 μm , dans des concentrations inférieures à 10^7 particules/ cm^3 . Cet appareil utilise deux débits de fonctionnement : 0,3 ou 1,5 L/min qui vont influencer la gamme de taille de particules triée par le classificateur (cf tableau 8).

La mesure de la distribution granulométrique d'un aérosol avec un SMPS prend entre 1 et 3 min. Selon la précision souhaitée. Dans notre étude nous utiliserons fréquemment le CPC seul pour avoir accès à la concentration en particules toutes les secondes.

➤ L'Aerodynamic Particle Sizer (APS)

L'APS est basé sur une technique de mesure de temps de vol des particules et permet de déterminer la distribution granulométrique de particules comprises entre 0,523 et 20 μm avec une résolution de 32 canaux par décade (52 au total). Le schéma de fonctionnement de l'APS est présenté figure 35. Les particules sont accélérées à travers l'orifice d'entrée, à l'aide d'un système de pompes internes. Une des pompes est placée en sortie de l'APS (Total-Flow Pump) et prélève un flux total de 5 L/min. Une autre (Sheath-Flow Pump), disposée en entrée, aspire 4 L/min, ce qui permet de générer un flux d'aérosol de 1L/min à travers un orifice de prélèvement.

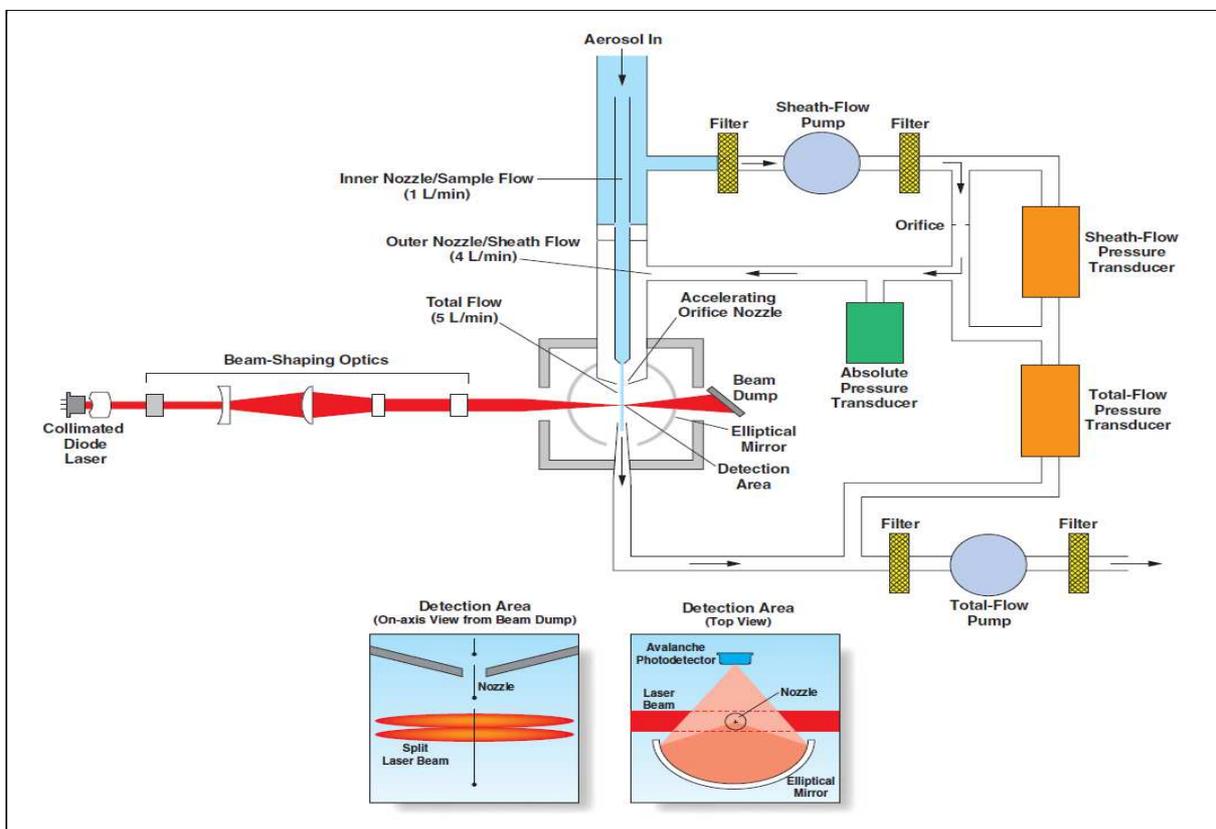


Figure 35 : Schéma de fonctionnement de l'APS. Source TSI 3321

Une fois accélérées à travers l'orifice de prélèvement, les particules entrent dans la zone de détection. Le principe consiste à séparer un faisceau laser en 2 faisceaux spatialement distants (entre 90 et 100 μm). La séparation est assurée par la traversée d'un cube polarisateur (prismes de Wollaston).

Chaque particule traverse donc successivement 2 faisceaux laser. La lumière diffusée est collectée par un miroir ellipsoïdal qui focalise la lumière sur une photodiode à avalanche. La quantité de lumière diffusée est alors mesurée par la photodiode qui convertit les impulsions lumineuses en impulsions électriques. Le signal électrique enregistré sera donc une succession de paires d'impulsions, comme on peut le voir figure 36.

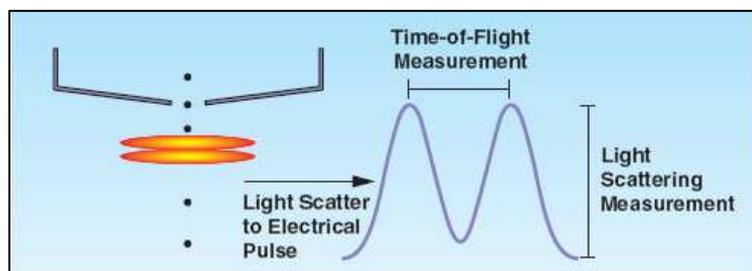


Figure 36 : Conversion de la diffusion de la lumière en impulsion électrique. Source TSI 3321

La taille aérodynamique d'une particule est déterminée par sa vitesse (les particules les plus grosses étant moins accélérées en raison de leur inertie). Ainsi la mesure de la durée entre deux impulsions successives (Δt compris entre 400 et 800 ns) permet de remonter à la vitesse puis à la taille de la particule (en supposant les particules sphériques de densité constante de 1 g/cm^3). Un traitement du signal permet de repérer les signaux issus d'une même particule et de ne pas les confondre avec ceux issus d'autres particules en coïncidence.

2.1.3 Le réacteur à écoulement

Ce réacteur a été conçu au cours de la thèse de Maxence Mendez (2012) et est décrit figure 37. Il permet de mettre en contact des aérosols avec des oxydants gazeux pour des temps de contact variables. L'avantage principal du réacteur à écoulement est de permettre une exposition de toute la surface particulaire limitant ainsi les artéfacts liés à l'exposition sous forme de poudre ou d'un dépôt de particules.

Le réacteur, maintenu en position verticale, est composé de deux cylindres en quartz concentriques entre lesquels la circulation d'un fluide calorifugé permet de réguler la

température au sein du milieu réactionnel. Ces tubes sont maintenus entre deux flasques étanches. Le cylindre intérieur, dans lequel sont mis en contact l'oxydant et les particules mesure 1 mètre de long et 10 cm de diamètre interne. Autour du réacteur sont disposées huit lampes UV qui donnent la possibilité d'étudier la photochimie des espèces présentes dans le réacteur.

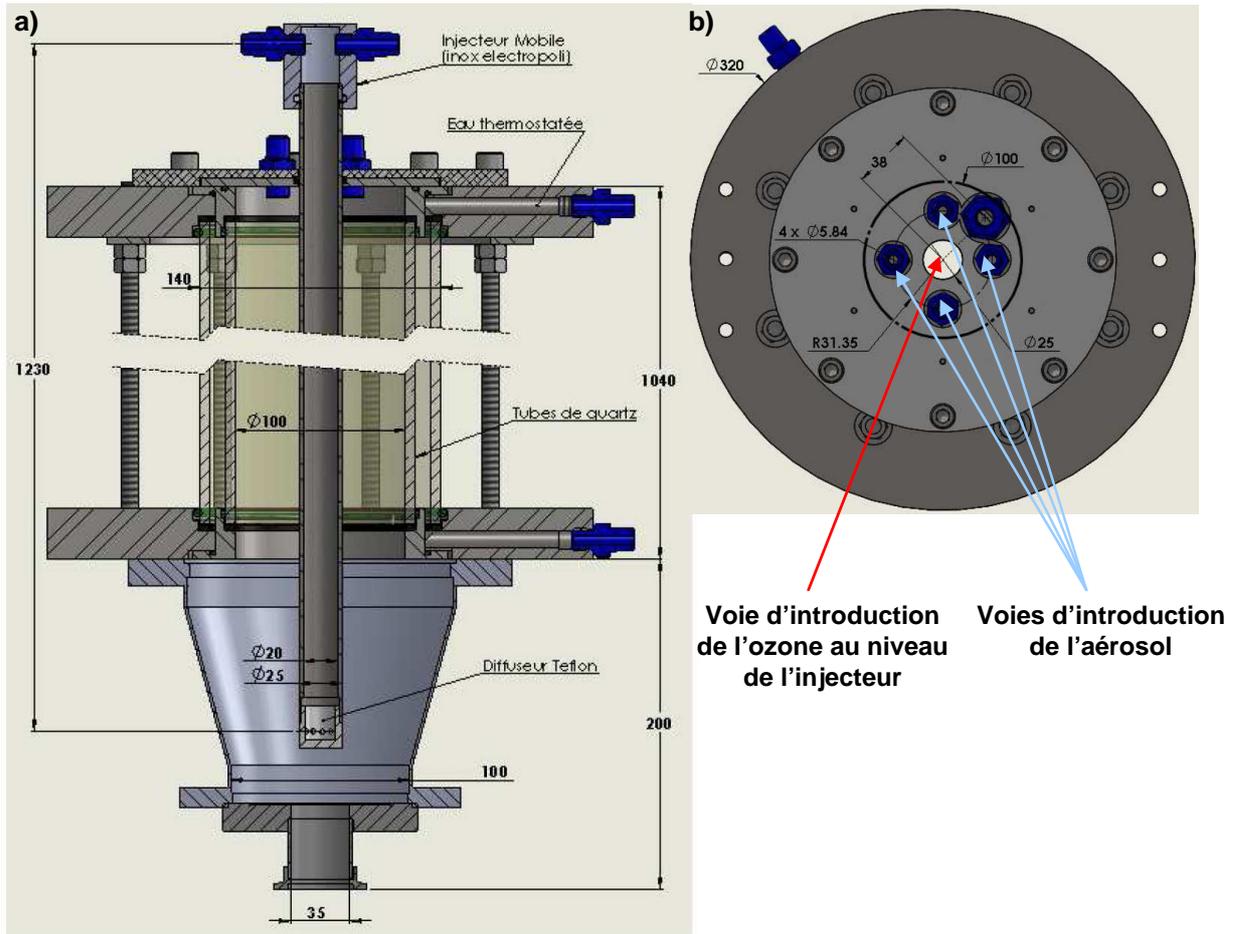


Figure 37 : a) Vue de coupe du réacteur à écoulement b) Vue de dessus montrant la tête d'injection (Mendez, 2012).

Le réacteur comporte plusieurs voies d'entrée. Quatre ouvertures de 0,584 cm de diamètre réparties sur un cercle de 31,35 cm de diamètre sont disponibles sur la plaque supérieure du réacteur. Le réacteur dispose également d'un injecteur mobile en inox de 1 m de longueur et de 2 cm de diamètre interne. La diffusion de l'ozone dans l'air est bien plus importante que celle des particules. Afin de permettre un mélange homogène de ces espèces dans le réacteur, nous avons choisi une introduction de l'ozone par l'injecteur central et une introduction de l'aérosol au niveau des 4 entrées périphériques, en divisant le flux d'aérosol issu du volume tampon à l'aide de diviseurs en forme de Y.

L'injecteur mobile peut se déplacer sur toute la longueur du réacteur. Il permet de faire varier la distance de contact et donc le temps de contact entre l'oxydant et la phase particulaire.

2.2 Mise en œuvre expérimentale

2.2.1 Caractérisation de l'écoulement au sein du réacteur

Il est important de connaître les caractéristiques de l'écoulement afin d'en déduire les temps de contact et de s'assurer du bon mélange entre les particules et l'espèce oxydante. L'influence de la position de l'injecteur sur l'écoulement au sein du réacteur sera notamment étudiée.

2.2.1.1 Profils d'écoulement caractéristiques

Le nombre de Reynolds est un paramètre adimensionnel, caractéristique de l'écoulement. Il s'exprime comme le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. On a ainsi :

$$Re = \frac{uL}{\nu} \quad \text{Équation 30}$$

avec u : vitesse de l'écoulement du fluide ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 L : longueur de l'écoulement (m)
 ν : viscosité cinématique du fluide ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

L'écoulement piston, considéré comme idéal, est caractérisé par un écoulement uniforme des fluides dans tout le réacteur. Dans la réalité on distingue classiquement deux types d'écoulement : l'écoulement laminaire, caractérisé par $Re < 2000$ et l'écoulement turbulent obtenu pour $Re \geq 4000$. Les profils de vitesse de ces écoulements sont présentés figure 38.

L'écoulement piston présente une vitesse d'écoulement u homogène égale au débit du gaz divisé par la section du cylindre. Le régime laminaire présente un profil de vitesse parabolique. Dans ce cas la vitesse maximale de l'écoulement u_{max} est égale à deux fois la vitesse de l'écoulement piston u . Le régime turbulent présente un profil de vitesse relativement constant selon l'axe du cylindre, avec de faibles fluctuations dues à la turbulence de l'écoulement. Ce régime se rapproche le plus de l'écoulement modèle de type piston.

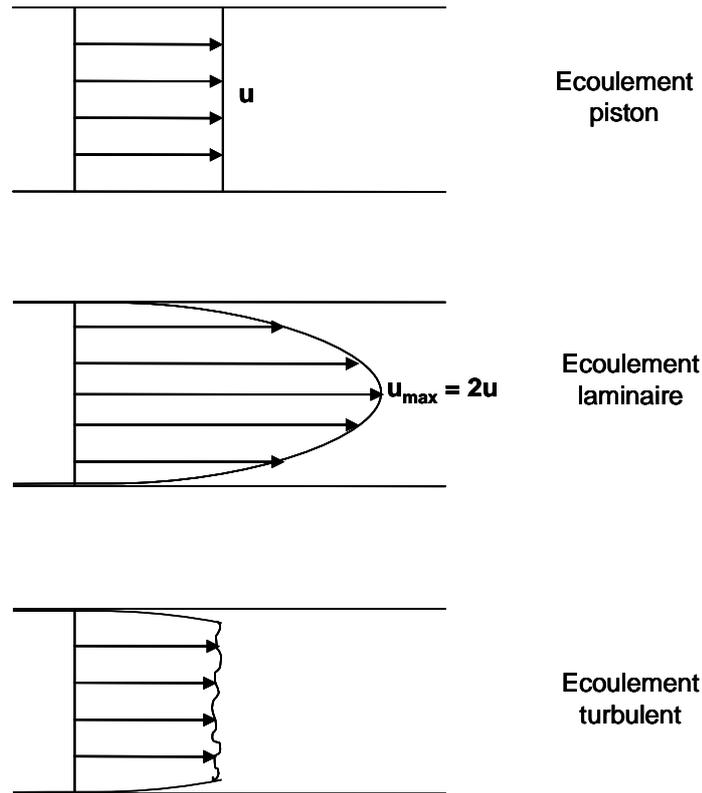


Figure 38 : Profils de vitesse pour plusieurs régimes d'écoulement dans un réacteur cylindrique, adapté de (Trambouze et al., 1984).

Dans cette étude le débit total dans le réacteur a été fixé entre 2 et 6 L/min. On obtient ainsi des nombres de Reynolds compris entre 27,4 et 82,2. L'écoulement est alors supposé laminaire. Cependant l'entrée des gaz se faisant au travers d'orifices de plus faibles diamètres, un régime turbulent peut s'y installer. Dans le cadre d'un écoulement laminaire, il existe une longueur d'entrée avant l'établissement d'un profil de vitesse invariant. Elle est définie par :

$$L_e = 0,06.r.Re \quad \text{Équation 31}$$

avec L_e : longueur d'entrée (cm)
 r : rayon interne du réacteur = 5 cm

Pour des débits totaux d'écoulement de 2 à 6 L/min, les longueurs d'entrée sont comprises entre 8 et 25 cm. Ces phénomènes peuvent induire des limites dans l'utilisation du réacteur notamment lorsque l'injecteur est situé en position basse maximale (c'est à dire pour des temps de séjour minimaux).

2.2.1.2 Temps de séjour

Dans cette partie nous souhaitons caractériser l'écoulement au sein du réacteur en déterminant expérimentalement les temps de séjour des particules et de l'ozone et en les comparant avec les valeurs théoriques. La correspondance entre les temps de séjour mesurés et théoriques assurent une répartition et un écoulement homogènes des fluides dans tout le volume réactionnel. Cette condition est essentielle pour l'étude de la réactivité hétérogène entre l'ozone et l'aérosol de particules carbonées. L'objectif est donc de déterminer des conditions d'utilisation permettant d'obtenir un mélange homogène de l'oxydant et de la phase condensée pour une large gamme de temps de mise en contact.

Le temps de séjour théorique dans un tube (réacteur cylindrique ou tuyau) est calculé en supposant un écoulement idéal piston.

$$t_{\text{séjour}} = \frac{V}{Q_{\text{tot}}} \quad \text{Équation 32}$$

avec V : volume du tube parcouru
 Q_{tot} : débit total imposé au sein du tube

Une technique usuellement employée pour mesurer les temps de séjour est d'injecter à l'entrée du système une courte impulsion d'ozone (ou de particules) et de mesurer la réponse en sortie. La figure 39 présente les réponses attendues à une impulsion de concentration pour chaque régime d'écoulement évoqué précédemment.

Dans le cas d'un écoulement piston l'impulsion de concentration n'est pas déformée lors de la mesure. Dans le cas d'un régime turbulent la réponse obtenue est une courbe de type gaussienne plus ou moins étalée ; le maximum correspondant au temps de séjour. En régime laminaire le profil de vitesse de l'écoulement est parabolique. Ainsi la réponse à l'impulsion débute et atteint son maximum à $0,5 t_s$ correspondant à la vitesse maximale d'écoulement u_{max} , puis décroît de façon exponentielle. Le temps de séjour équivaut alors au temps pour lequel la moitié de l'aire totale du signal est atteinte.

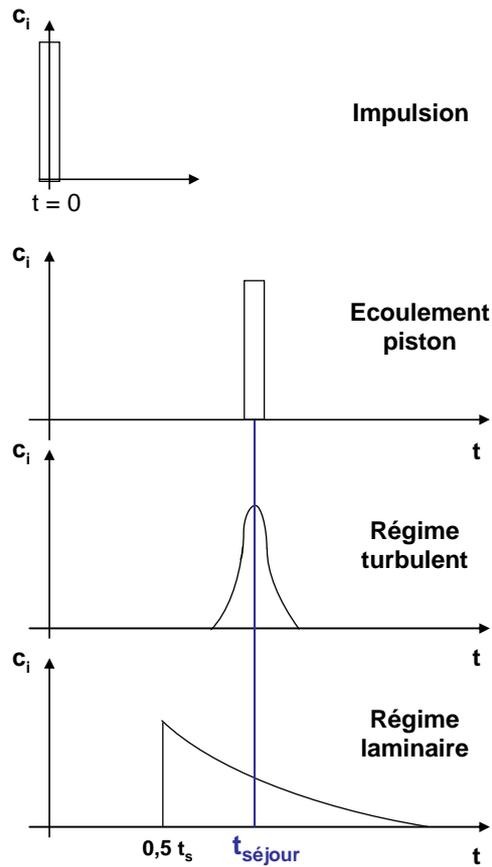


Figure 39 : Courbe de répartition théorique des temps de séjour pour divers types d'écoulement dans un réacteur tubulaire, adapté de (Trambouze et al., 1984).

La figure 40 présente un schéma du dispositif expérimental utilisé dans cette étude.

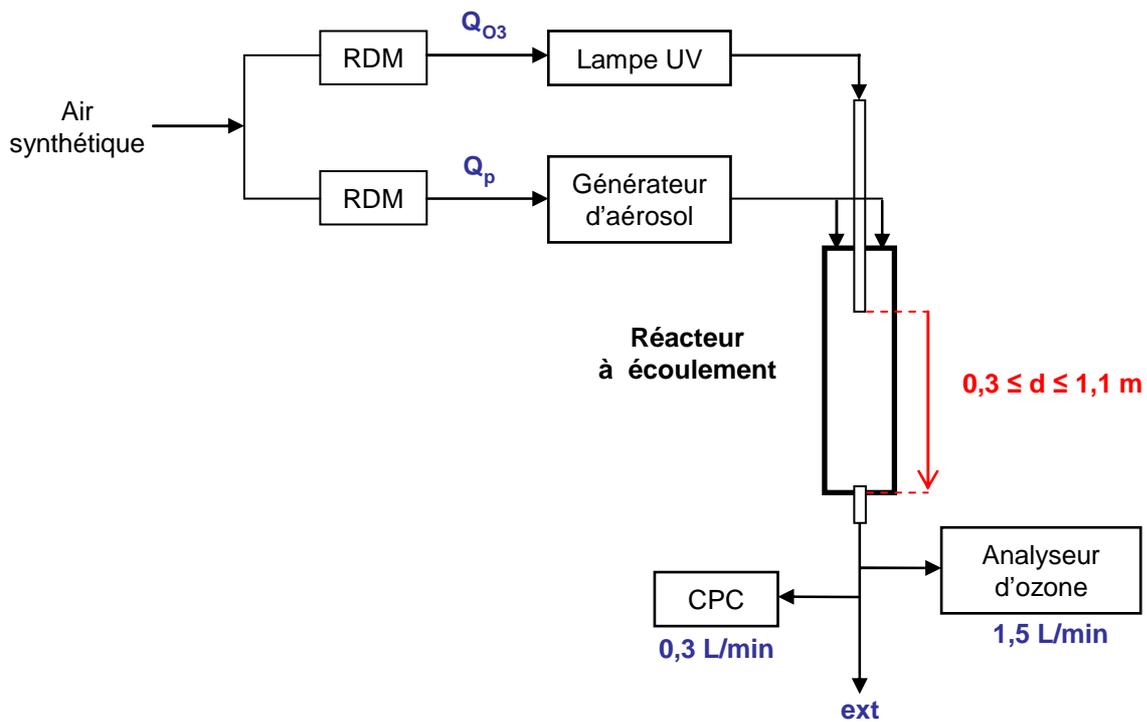


Figure 40 : Schéma du dispositif expérimental

Les flux d'air synthétique sont contrôlés au moyen de régulateurs de débit massique (RDM). Q_{O_3} correspond au débit imposé à travers le générateur d'ozone ; Q_p correspond au débit imposé à travers les 4 orifices d'introduction de l'aérosol ; d correspond à la distance entre la sortie de l'injecteur et la fin du réacteur à écoulement ($0,3 \leq d \leq 1,1$ m).

Les temps de séjour de l'ozone et des particules sont modifiés en faisant varier les débits d'entrée (Q_{O_3} et Q_p), ainsi que la position de l'injecteur mobile.

➤ *Mesure des temps de séjour de l'ozone*

Dans cette étude, l'injection d'une impulsion en ozone en entrée du réacteur (en ouvrant la lampe UV durant plusieurs secondes) ne permet pas d'obtenir une réponse stable et répétable. Cette instabilité pourrait être provoquée par une passivation lente du réacteur qui perturbe le flux d'ozone initialement imposé.

Le temps de séjour de l'ozone est alors déterminé en se plaçant à une concentration initiale stable en ozone dans le réacteur, puis en cachant la lampe durant 10 s. La réponse est mesurée en sortie par l'analyseur d'ozone. La figure 41 présente un exemple de signal obtenu pour un débit d'air synthétique simulant l'aérosol Q_p de 2 L/min, un débit d'introduction de l'ozone Q_{O_3} de 1L/min, ainsi qu'une distance d de 1,1 m (injecteur en position haute, temps de séjour maximum). $t = 0$ correspond au temps de déclenchement de l'impulsion négative.

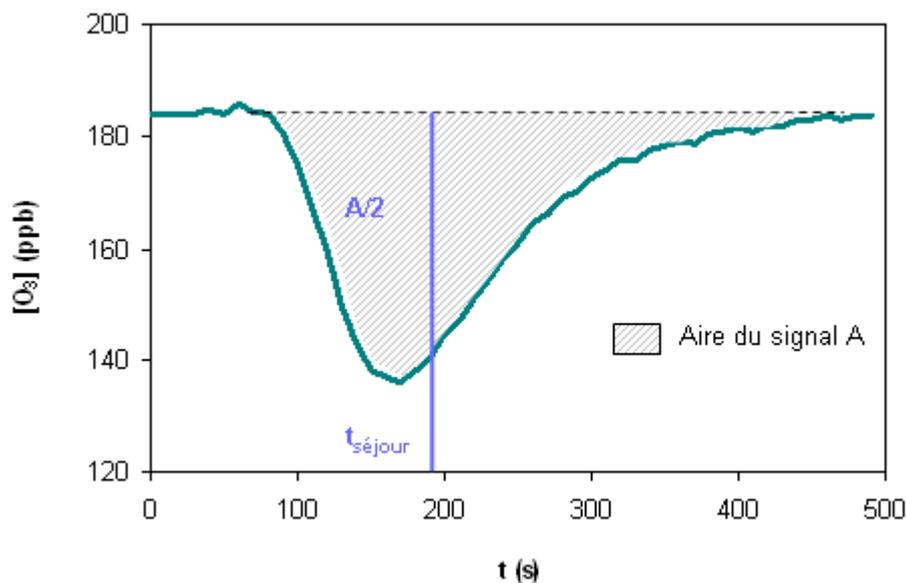


Figure 41 : Réponse à une impulsion négative en ozone de 10 s ; $Q_p = 2$ L/min, $Q_{O_3} = 1$ L/min, $d = 1,1$ m.

L'ozone présente un profil compris entre le régime turbulent et le régime laminaire. Le temps de séjour mesuré correspond au temps pour lequel la moitié de l'aire du signal est atteinte ($A/2$). Dans cet exemple on obtient un temps de séjour de 192 s. Les temps de séjour de l'ozone ainsi mesurés sont répétables à ± 5 s sur 3 mesures.

La figure 42 présente l'évolution du temps de séjour de l'ozone, pour un débit d'entrée d'air synthétique simulant l'aérosol Q_p fixé à 1 L/min et une distance de l'injecteur à la fin du réacteur de 1,1 m. Les temps de séjour théoriques de l'ozone sont calculés selon l'équation 32, ils correspondent aux temps mis par l'ozone pour aller de la lampe UV à l'analyseur.

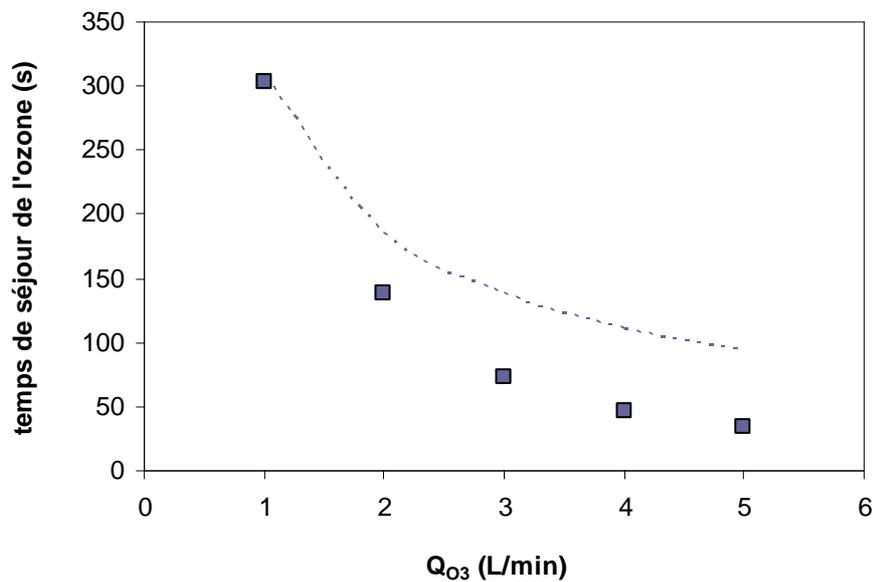


Figure 42 : Temps de séjour mesurés (points) et théoriques (pointillés) de l'ozone en fonction du débit d'entrée de l'ozone, $Q_p = 1$ L/min, $d = 1,1$ m.

Les temps de séjour mesurés semblent s'écarter des valeurs théoriques avec l'augmentation du débit d'entrée en ozone. Il semble ainsi que la voie d'introduction de l'ozone au niveau de l'injecteur ne permet pas le bon mélange des flux dans tout le volume du réacteur pour des débits élevés. En effet plus le débit en ozone est élevé, plus sa vitesse d'entrée dans le réacteur augmente, ce qui a pour effet de diminuer le volume du réacteur occupé par le flux total. Ainsi des débits d'entrée de l'ozone inférieurs à 2 L/min seront utilisés dans la suite de l'étude.

La figure 43 présente l'évolution du temps de séjour de l'ozone en fonction du débit d'entrée simulé de l'aérosol, pour un débit d'introduction de l'ozone fixé à $Q_{O3} = 1$ L/min et une distance de l'injecteur à la fin du réacteur de 1,1 m.

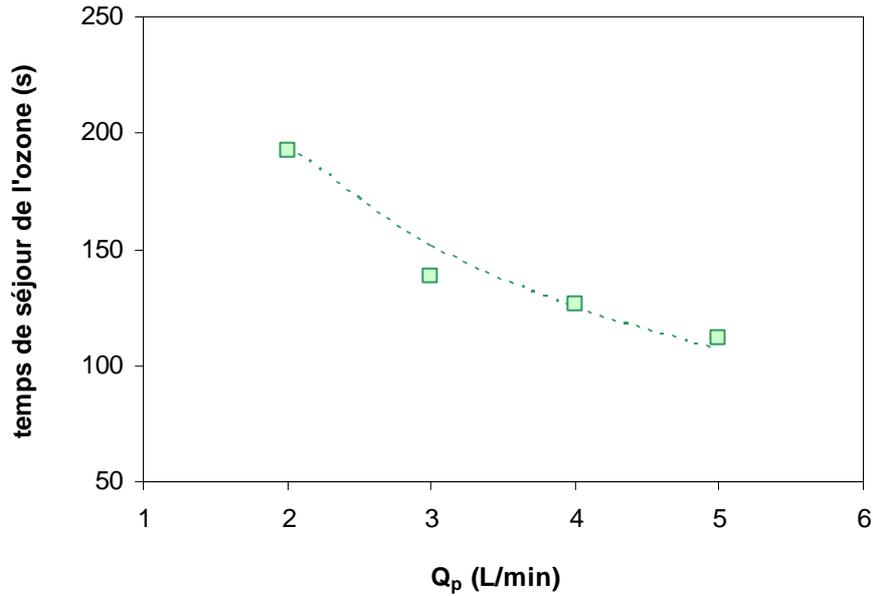


Figure 43 : Temps de séjour mesurés (points) et théoriques (pointillés) de l'ozone en fonction du débit d'entrée des particules, $Q_{O_3} = 1$ L/min, $d = 1,1$ m.

Dans ce cas, la mesure expérimentale est en bon accord avec la théorie. Ainsi les 4 voies d'introduction de l'aérosol permettent un bon mélange des flux dans le réacteur, pour les conditions suivantes : $Q_{O_3} = 1$ L/min et $2 \leq Q_p \leq 5$ L/min.

L'influence de la position de l'injecteur mobile sur les temps de séjour est présentée figure 44. Le débit en ozone est fixé à 1 L/min ; ces temps ont été mesurés pour des débits d'entrée simulés de l'aérosol de 2 et de 4 L/min.

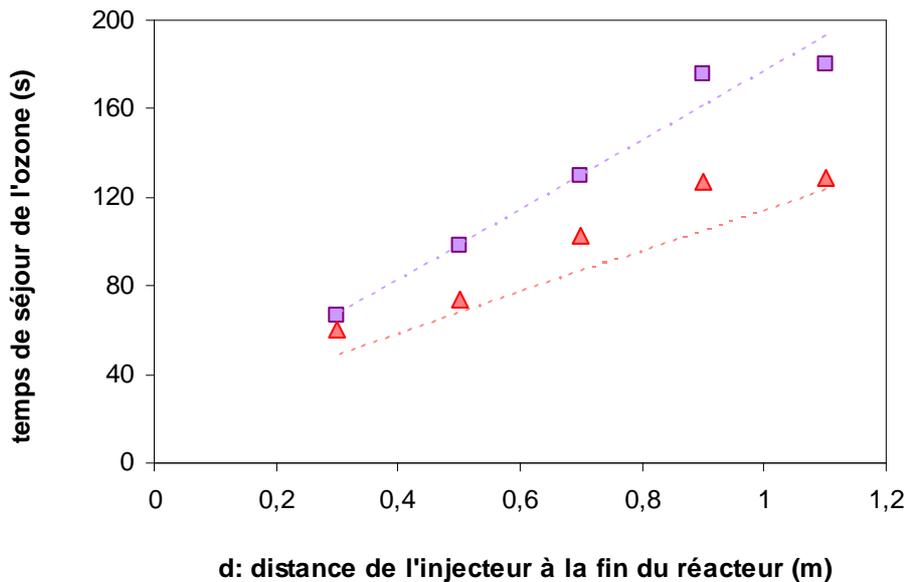


Figure 44 : Temps de séjour mesurés (points) et théoriques (pointillés) de l'ozone pour $Q_{O_3} = 1$ L/min en fonction de la distance de l'injecteur à la fin du réacteur ; $Q_p = 2$ L/min (violet), $Q_p = 4$ L/min (rouge).

On remarque une correspondance acceptable entre la mesure et la théorie, révélatrice d'un mélange homogène des flux au sein du réacteur.

➤ *Mesure des temps de séjour des particules*

Afin de déterminer le temps de séjour des particules dans le réacteur, on génère un pulse en déclenchant l'agitation pendant 10 s à 1400 rpm (dispositif décrit partie 2.1.2.1). La concentration en particule est détectée en sortie du réacteur à l'aide du CPC. Un exemple de réponse à une impulsion de particules est présenté figure 45. $t = 0$ correspond au temps de la mise en route de l'agitation.

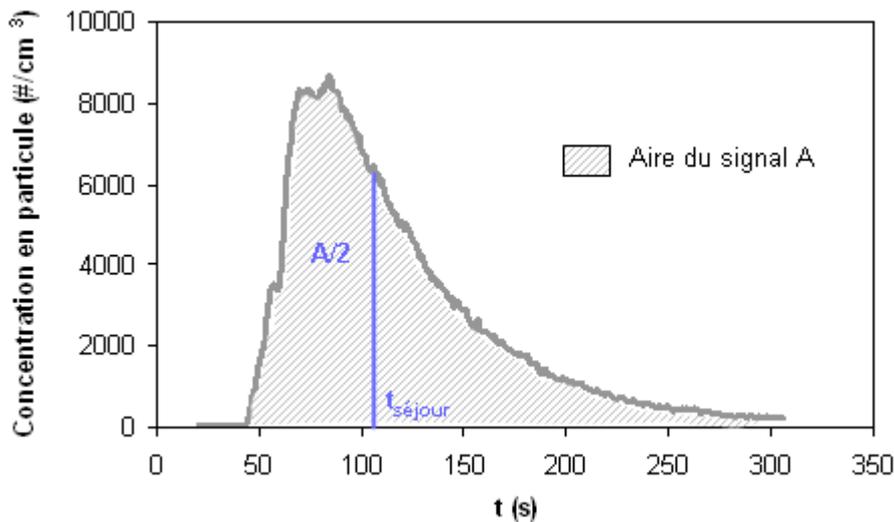


Figure 45 : Réponse à une impulsion de particules pendant 10 s à 1400 rpm; $Q_p = 5L/min$, $Q_{O_3} = 1L/min$, $d = 1,1$ m.

De même que pour l'ozone, le signal obtenu présente un profil compris entre le régime turbulent et le régime laminaire. Le temps de séjour correspond au temps pour lequel la moitié de l'aire du signal est atteinte ($A/2$) ; on obtient ici un temps de séjour de 103 s. Les temps de séjour ainsi mesurés sont répétables à ± 1 s sur 3 mesures.

La figure 46 présente l'évolution des temps de séjour de l'aérosol en fonction de son débit d'entrée Q_p ; le débit d'air synthétique simulant l'introduction de l'ozone est fixé à 1 L/min ; la distance d est de 1,1 m. Les temps de séjour théoriques des particules sont calculés selon l'équation 32, ils correspondent aux temps mis par l'aérosol pour aller du générateur jusqu'au CPC.

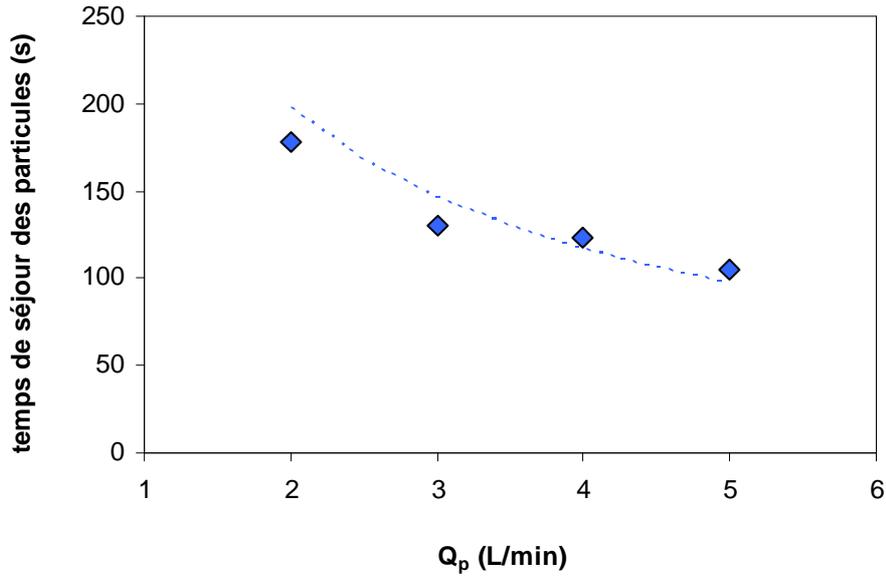


Figure 46 : Temps de séjour mesurés (points) et théoriques (pointillés) en fonction du débit d'entrée des particules dans le réacteur ; $Q_{O_3} = 1$ L/min, $d = 1,1$ m.

La figure 47 présente les temps de séjour mesurés et théoriques des particules en fonction de la distance de l'injecteur à la fin du réacteur (d), pour un débit total constant ($Q_p = 2$ L/min, $Q_{O_3} = 2$ L/min).

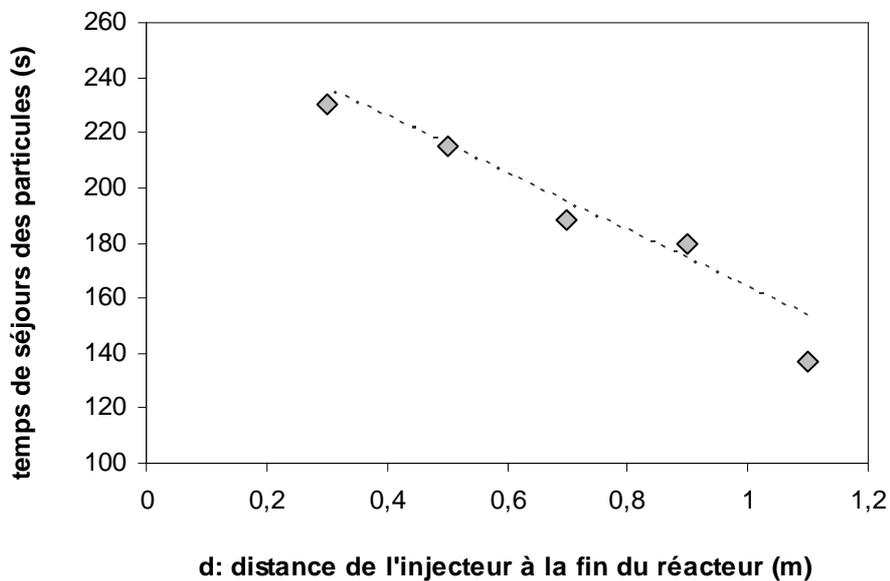


Figure 47 : Temps de séjour mesurés (points) et théoriques (pointillés) en fonction de la distance de l'injecteur à la fin du réacteur. $Q_p = 2$ L/min, $Q_{O_3} = 2$ L/min.

Ainsi les mesures des temps de séjour des particules correspondent relativement bien aux calculs théoriques.

➤ *Conclusion*

Les nombres de Reynolds calculés suggèrent un écoulement laminaire au sein du réacteur. Les profils de distribution des temps de séjour déterminés figures 41 et 45, révèlent cependant un régime de transition compris entre l'écoulement laminaire et l'écoulement turbulent.

Pour un débit d'entrée de l'ozone inférieur à 2 L/min, nous avons obtenu de bonnes similitudes entre les temps de séjour mesurés et théoriques garantissant ainsi une répartition homogène des différents flux dans le volume du réacteur.

Pour mener à bien les cinétiques de capture, nous avons évalué les temps de contact réels entre l'ozone et les particules. Ces données sont déduites des temps de séjour mesurés en soustrayant le temps de parcours dans le dispositif avant l'introduction des différents flux dans le réacteur. Selon les conditions expérimentales (débits, position de l'injecteur), le temps de contact correspond au temps de séjours le plus faible entre l'ozone et l'aérosol depuis leurs entrées respectives dans le réacteur jusqu'aux différents analyseurs. Les temps de contact ainsi déterminés sont compris entre 24 s et 259 s pour des débits totaux de 6 à 2 L/min.

2.2.2 Caractérisations physiques de l'aérosol

Les particules utilisées dans cette étude sont des nanoparticules de carbone formées par techniques lasers (Carbon nanopowder 633100, Sigma Aldrich). Les données du fabricant assurent une pureté supérieure à 99 %, une masse volumique apparente comprise entre 0,25 et 0,55 g/cm³, un diamètre inférieur à 50 nm et une surface spécifique > 100 m²/g.

Une mesure de surface spécifique par adsorption de N₂ (FlowSorb III, Micromeritics) réalisée sur ces particules a révélé une surface BET de 322 m²/g.

La surface des particules réellement disponible pour la réaction avec l'ozone est une donnée essentielle dans les calculs de réactivité hétérogène, mais elle est difficilement déterminable avec précision. Il s'agit ici de caractériser au mieux l'aérosol généré dans le réacteur à écoulement. Pour ce faire nous allons réaliser des mesures granulométriques et des prélèvements sur filtre afin d'en déduire la masse moyenne d'une particule (\bar{m}_p). La surface

moyenne d'une particule \bar{S}_p correspond alors au produit entre la masse moyenne et la surface BET.

2.2.2.1 Distribution granulométrique

Nous avons réalisé des premières mesures à l'aide du SMPS placé en sortie du générateur de particules. Nous avons observé de larges distributions dépassant le diamètre limite de mesure (661 nm). Afin d'enregistrer la distribution granulométrique complète de l'aérosol généré, nous avons mis en place un montage expérimental, incluant le SMPS et l'APS, permettant de mesurer les tailles de particules comprises entre 14 nm et 20 μm . Ce montage est schématisé figure 48.

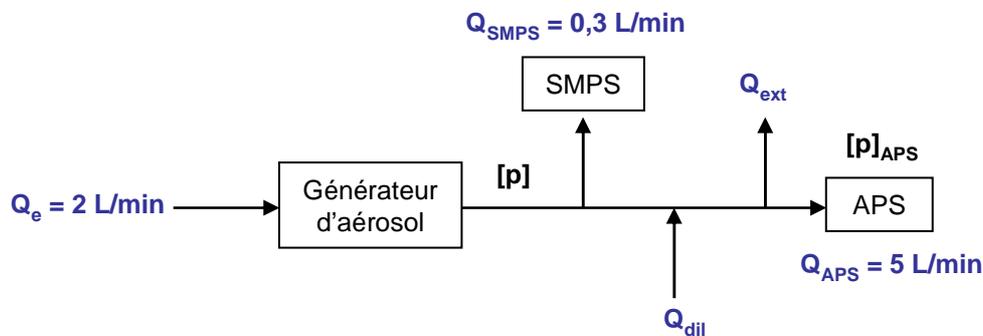


Figure 48 : Schéma du dispositif de mesure granulométrique

Le débit d'entrée du générateur d'aérosol est fixé à $Q_e = 2 \text{ L/min}$. En raison du débit de fonctionnement de 5 L/min de l'APS, une dilution en entrée de cet appareil est nécessaire. La figure 49 présente la concentration en particules mesurée par l'APS en fonction du débit de dilution Q_{dil} imposé en amont de l'appareil.

Nous observons une concentration en particules qui est proportionnelle au débit de dilution. Ainsi la concentration en particules mesurée par l'APS ($[p]_{APS}$) est telle que : $[p]_{APS} = [p].F$; avec $[p]$ la concentration en particules en sortie du générateur et F le facteur de dilution qui s'exprime selon : $F = \frac{Q_e - Q_{SMPS}}{Q_{dil} + Q_e - Q_{SMPS}}$. Dans cette étude nous avons fixé un débit de dilution

de 4 L/min .

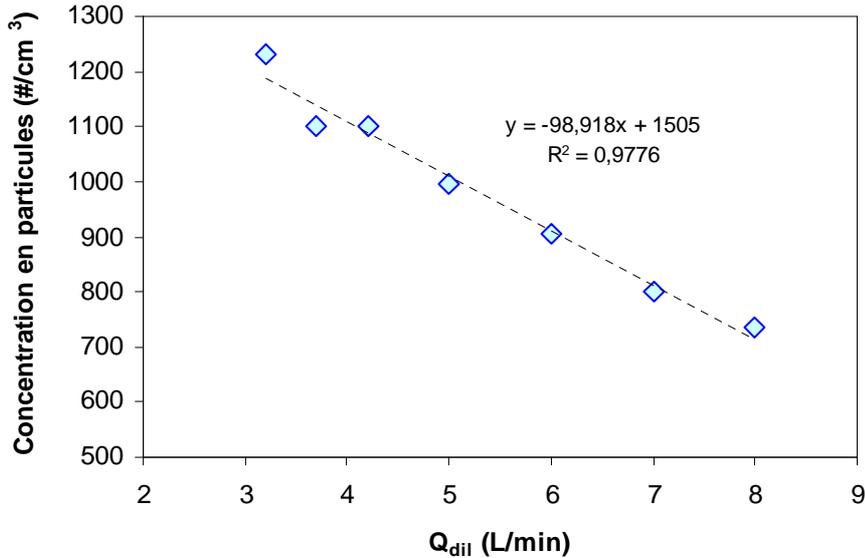


Figure 49 : Concentration en particules en fonction du débit de dilution imposé en amont de l'APS, pour une vitesse de rotation de 200 rpm dans le générateur d'aérosol.

Les distributions granulométriques des particules sont mesurées par le SMPS et l'APS pour un temps d'échantillonnage de 120 s et une vitesse d'agitation de 600 rpm dans le générateur de particules ; ces distributions sont présentées figure 50, en fonction du diamètre géométrique des particules. La transposition du diamètre de mobilité et du diamètre aérodynamique en diamètre géométrique est effectuée à partir des équations 5 et 6 (parties 1.1.6.2 et 1.1.6.3). Nous considérons pour cela des particules sphériques ($D_f = 3$), de densité moyenne $\bar{\rho} = 0,4 \text{ g.cm}^{-3}$. Les distributions mesurées par le SMPS sont présentées avec et sans impacteur (0,0457 cm) en entrée de l'appareil. La distribution déterminée sans impacteur est normalisée par rapport à celle déterminée avec impacteur pour une meilleure comparaison visuelle.

On peut remarquer une différence de distribution obtenue par le SMPS avec ou sans impacteur en entrée. L'impacteur utilisé à $Q_{\text{SMPS}} = 0,3 \text{ L/min}$ a un diamètre aérodynamique de coupure de 681 nm (calculé pour une particule sphérique de densité égale à 1 g.cm^{-3}) ; ce qui correspond à un diamètre géométrique d'environ 430 nm (pour $\bar{\rho} = 0,4 \text{ g.cm}^{-3}$). L'impacteur, en arrêtant les particules de plus grandes tailles, modifie la distribution observée. Nous retiendrons ici la distribution sans impacteur.

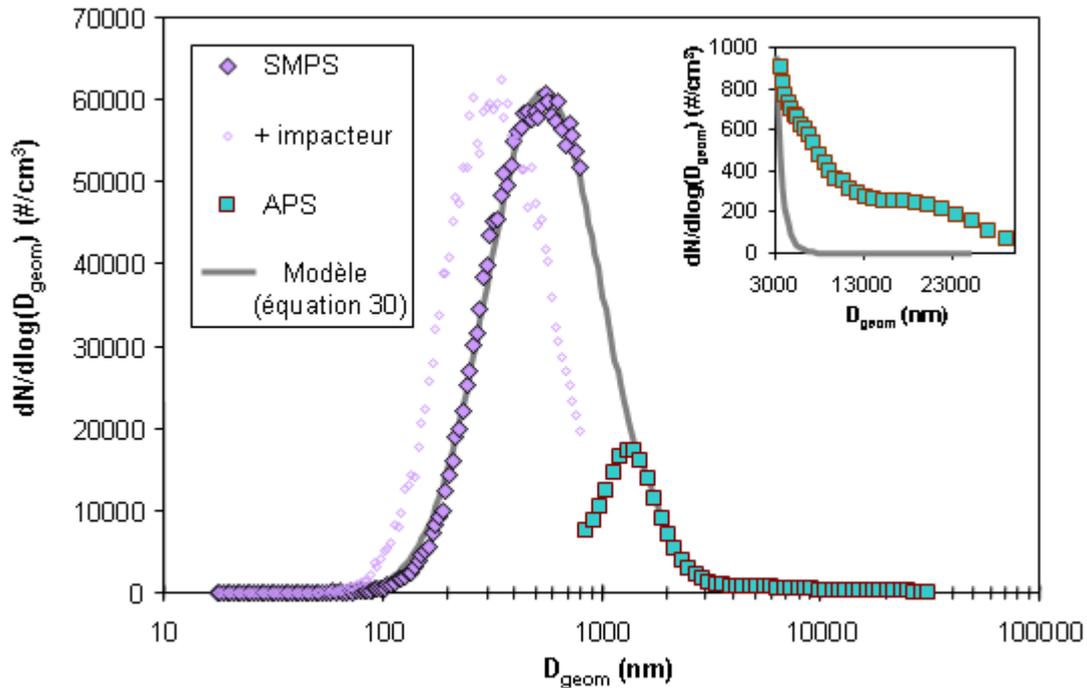


Figure 50 : Distribution granulométrique des nanoparticules de carbone mesurée par un SMPS, avec ou sans impacteur ; et mesurée par un APS ; temps d'échantillonnage de 120 s, r = 600 rpm. Un zoom est présenté pour des diamètres compris entre 3000 et 30000 nm.

L'efficacité de comptage de l'APS chute pour des diamètres aérodynamiques inférieurs à 900 nm ($D_{geom} < 1450$ nm), comme déjà remarqué par Armendariz et Leith (2002). Ainsi les premiers canaux ne seront pas considérés.

Les données SMPS (sans impacteur) et APS peuvent être modélisées en ajustant un modèle log normal donné par l'équation suivante :

$$y = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2 \frac{(\log(D_{geom}) - \log(\bar{D}_{geom}))^2}{w^2}\right) \quad \text{Équation 33}$$

avec $A = 40286,7 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$: concentration en particules

$w = \log(\sigma) = 0,526$ avec σ écart-type de la distribution

$\log(\bar{D}_{geom}) = 2,74$ avec \bar{D}_{geom} : mode de la distribution

La distribution des particules ainsi modélisée est centrée sur $\bar{D}_{geom} \approx 550$ nm. Or les données fabricant certifiant un diamètre de particule inférieur à 50 nm. Il semble donc que l'aérosol généré soit un agrégat de nanoparticules.

Un zoom sur la distribution granulométrique entre 3 et 30 μm montre la présence de grosses particules qui contribueront fortement au calcul de la masse moyenne d'une particule. La masse totale des particules sera donc calculée à partir de la distribution modélisée jusque 3 μm et en ajoutant la masse des plus grosses particules mesurées par l'APS. La masse moyenne d'une particule \bar{m}_p est alors déterminée en divisant la masse totale de la population de particules par le nombre total de particules. On obtient ici $\bar{m}_p = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{-12}$ g (moyenne sur 3 expériences). En multipliant cette donnée par la surface BET on détermine ainsi $\bar{S}_p \approx 7,1 \times 10^{-10}$ m².

Notons que des distributions réalisées en sortie de réacteur à écoulement ont présenté les mêmes profils que celles observées directement après génération de l'aérosol. Il n'y a donc pas d'évolution de la distribution de l'aérosol lors de son séjour dans le réacteur.

2.2.2.2 Prélèvements sur filtres

Afin de vérifier la masse moyenne d'une particule déterminée par la mesure granulométrique, des prélèvements sur filtre ont été réalisés. Les filtres utilisés dans cette étude sont des membranes Mitex en PTFE, de 5 μm de pores (LSWP04700). Ils présentent des taux de filtration proche de 100 % pour les nanoparticules de carbone. La balance (Sartorius TE214S) utilisée pour la pesée est précise à 0,1 mg près. Le montage est présenté figure 51.

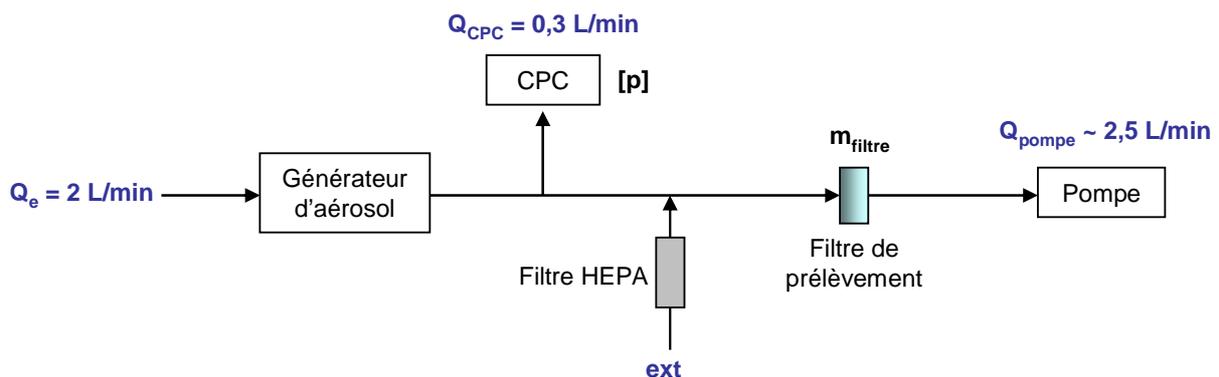


Figure 51 : Schéma du dispositif de prélèvement sur filtre.

Le compteur de particule permet de compter les particules de taille inférieure à 3 μm , ce qui correspond à 99,5 % des particules en nombre. Ainsi l'utilisation de l'APS n'est pas nécessaire dans cette étude.

La masse moyenne d'une particule \bar{m}_p est déterminée selon l'expression suivante :

$$m_{\text{filtre}} = [p] \cdot \bar{m}_p \cdot (Q_e - Q_{\text{cpc}}) \cdot t \quad \text{Équation 34}$$

avec m_{filtre} : la masse totale pesée sur le filtre (g)
 $[p]$: la concentration moyenne mesurée par le CPC (particules.cm⁻³)
 Q_e : le débit d'entrée du générateur d'aérosol (cm³.s⁻¹)
 Q_{cpc} : le débit de fonctionnement du CPC (cm³.s⁻¹)
 t : le temps de prélèvement (s)

Le débit de pompe n'intervient pas dans cette expression mais doit cependant être supérieur à $(Q_e - Q_{\text{cpc}})$. Ce dernier est perturbé durant le prélèvement en raison de la perte de charge engendrée par le filtre, il est ainsi régulé à environ 2,5 L/min au fur et à mesure de l'expérience.

Le tableau 9 présente les résultats obtenus sur 6 prélèvements effectués pendant des temps compris entre 10 et 20 min, à vitesse d'agitation $r = 1400$ rpm.

Expériences	t (s)	[p] (#/cm ³)	m _{filtre} (mg)	\bar{m}_p (g)
1	854	82265	4,5	$2,3 \times 10^{-12}$
2	1122	40806	4,0	$3,1 \times 10^{-12}$
3	924	23897	5,0	$8,0 \times 10^{-12}$
4	869	50256	5,6	$4,5 \times 10^{-12}$
5	975	57566	13,1	$8,2 \times 10^{-12}$
6	859	111946	12,4	$6,5 \times 10^{-12}$

Tableau 9 : Masse moyenne d'une particule déterminée par 6 prélèvements sur filtre.

Sur les 6 prélèvements on détermine $\bar{m}_p = (5 \pm 3) \times 10^{-12}$ g ($\bar{S}_p = S_{\text{BET}} \times \bar{m}_p \approx 1,6 \times 10^{-9}$ m²).

La masse moyenne d'une particule déterminée par la pesée est plus importante d'un facteur 2 que celle déterminée par la mesure granulométrique. Cette différence peut être due à l'hypothèse de sphéricité des particules et à une sous-estimation de la masse volumique dans le calcul de la masse moyenne. D'autre part, l'éventuelle formation de très grosses

particules peut influencer radicalement la pesée du filtre de prélèvement ; d'où l'observation d'une faible répétabilité lors de ces expériences.

Nous avons déterminé des valeurs de masse moyenne d'une particule par mesures granulométriques et par prélèvement sur filtre qui sont du même ordre de grandeur. En raison de la grande incertitude relative aux prélèvements sur filtre, nous avons choisi d'utiliser la masse moyenne d'une particule déterminée à partir de la distribution granulométrique. Par la suite nous approximerons ainsi la surface moyenne d'une particule à $\bar{S}_p = 7,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$. Cette valeur sera considérée comme un paramètre constant dans la suite de ce travail, car la distribution granulométrique de l'aérosol reste identique pour les conditions expérimentales que nous avons retenues dans cette étude. La détermination de la surface totale des particules pourra être déduite de la mesure de la concentration en particules par le CPC qui offre une meilleure résolution temporelle que le SPMS.

2.2.3 Exposition à l'ozone

L'exposition à l'ozone ne peut se faire en maintenant une concentration stable en particules dans le réacteur. Dans ce cas la concentration en ozone ne cesse de décroître. Ce phénomène pourrait être dû à une accumulation de particules carbonées dans le montage. En effet une déposition de particules est observée pour des temps importants de génération de l'aérosol.

L'exposition est alors réalisée de la façon suivante. Un flux d'ozone est introduit au sein du réacteur à écoulement jusqu'à obtenir une concentration initiale stable. Une impulsion de particules est ensuite générée en déclenchant l'agitation dans le générateur d'aérosol pendant quelques secondes. En sortie de réacteur les concentrations en particules et en ozone sont mesurées.

Le schéma du montage expérimental est présenté figure 52.

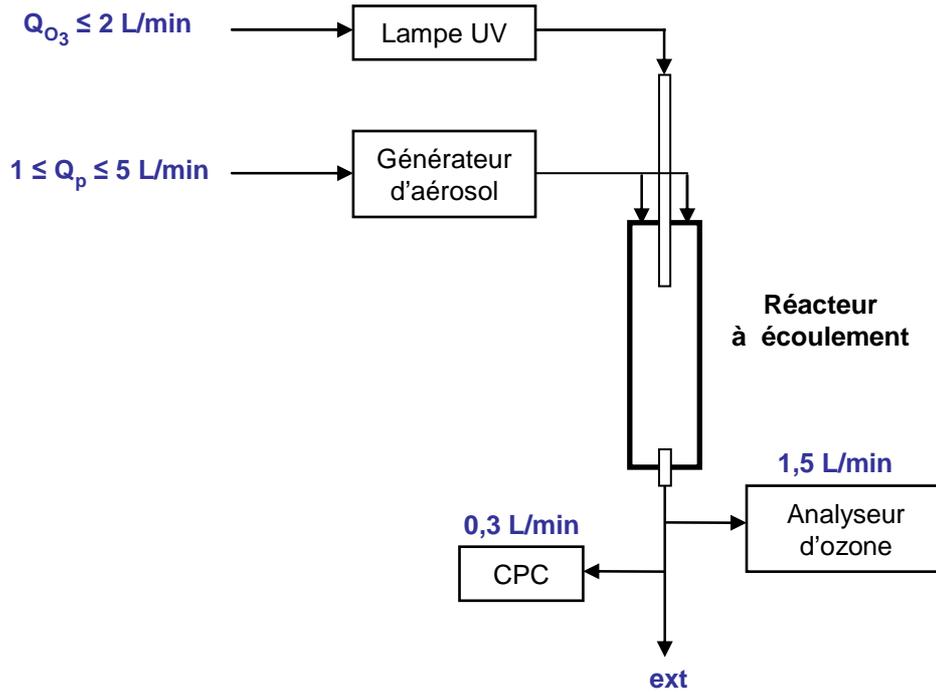


Figure 52 : Schéma du dispositif d'exposition des nanoparticules à l'ozone

La figure 53 présente un exemple d'exposition réalisée à une concentration initiale en ozone de 98 ppb, pour un temps de contact de 104 s ($Q_{O_3} = 1$ L/min ; $Q_p = 4$ L/min ; $d = 1,1$ m), suite à une impulsion de particules de 5 s et une vitesse de rotation de l'agitateur de 1400 rpm.

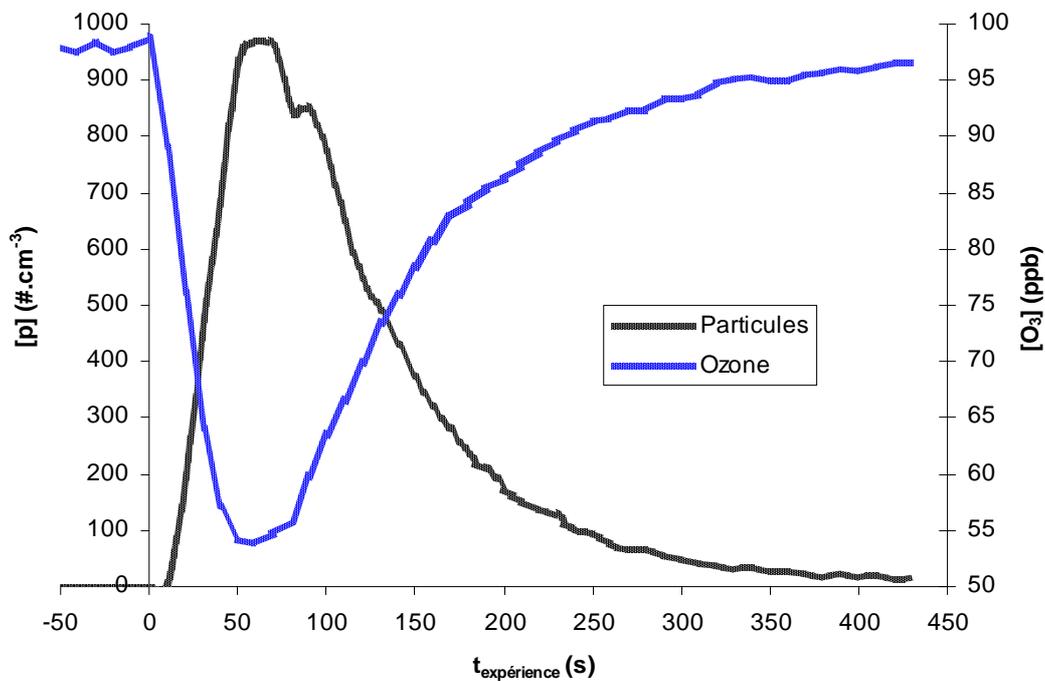


Figure 53 : Exposition d'un aérosol de particules carbonées (noir, axe de gauche) à l'ozone (bleu, axe de droite) pour $[O_3]_0 = 98$ ppb et $t_{\text{contact}} = 104$ s.

On remarque une anti corrélation entre la concentration en ozone et la concentration en particules. L'augmentation de la concentration en particules entraîne alors la diminution de la concentration en ozone dans le réacteur.

A partir de cette expérience nous allons pouvoir déterminer un coefficient de capture.

2.2.4 Détermination du coefficient de capture

Dans cette étude le coefficient de capture a été estimé par deux méthodes qui sont détaillées dans cette partie.

2.2.4.1 Méthode1 : par intégration des courbes de concentrations

Comme nous l'avons évoqué dans la partie 1.3.3.1 le coefficient de capture est défini comme le rapport entre le flux de molécules d'ozone incorporées à la surface (N_{inc}) sur le flux total de collision entre l'ozone et la surface des particules (Z).

A partir de l'évolution des concentrations en ozone et en particules lors d'une exposition, il est possible de déterminer la quantité d'ozone incorporée à la surface des particules. La quantité totale d'ozone disparue de la phase gazeuse durant tout le temps de l'expérience $[O_3]_{disp}$ (molécule.cm⁻³) est déduite de l'intégration de la courbe bleue (figure 53) selon :

$$[O_3]_{disp} = \sum_i ([O_3]_0 - [O_3]_i) \quad \text{Équation 35}$$

avec $[O_3]_i$: concentration en ozone pour un temps i ; le pas entre i et $(i+1)$ étant de 10 s (temps d'échantillonnage de l'analyseur d'ozone).

L'intégration de la concentration totale en particule (courbe noire figure 53) permet de déterminer la densité surfacique totale de particules $\left(\frac{S}{V}\right)_{tot}$ exprimée en cm².cm⁻³:

$$\left(\frac{S}{V}\right)_{tot} = \frac{\bar{S}_p \cdot \sum_j [p]_j}{10} \quad \text{Équation 36}$$

avec \bar{S}_p = surface moyenne d'une particule (cm²) déterminée partie 2.2.2.

$[p]_j$: concentration en particules pour un temps j ; le pas de temps entre j et $(j+1)$ étant de 1 s (temps d'échantillonnage du compteur de particules). Ainsi l'expression de $\left(\frac{S}{V}\right)_{\text{tot}}$ est divisée par 10 afin de tenir compte de la différence de résolution temporelle des instruments de mesures.

On en déduit N_{inc} d'après :

$$N_{\text{inc}} = \frac{[O_3]_{\text{inc}}}{t_{\text{contact}}} \quad \text{Équation 37}$$

avec $[O_3]_{\text{inc}}$: la quantité d'ozone disparu de la phase gazeuse normalisée par la surface totale des particules (molécule.cm⁻²), qui s'exprime selon l'équation 38.

$$[O_3]_{\text{inc}} = \frac{[O_3]_{\text{disp}}}{\left(\frac{S}{V}\right)_{\text{tot}}} \quad \text{Équation 38}$$

Le coefficient de capture correspond ensuite au rapport entre N_{inc} et le flux de collision Z (équation 14).

Pour l'exemple d'exposition précédent, on détermine $[O_3]_{\text{inc}} \approx 2 \times 10^{14}$ molécule.cm⁻², ainsi qu'un coefficient de capture d'environ 8×10^{-5} .

2.2.4.2 Méthode 2 : à partir de l'expression littérale

L'expression du coefficient de capture décrite dans la partie 1.3.3.1 est la suivante :

$$\gamma = \frac{N_{\text{inc}}}{Z} = \frac{4kV}{\omega S} \quad \text{Équation 18}$$

La constante k peut être déduite de la loi cinétique de premier ordre :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k[O_3] \quad \text{Équation 39}$$

Par intégration on obtient :

$$\ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} = kt \quad \text{Équation 40}$$

On peut alors injecter l'expression de k dans l'équation 18 :

$$\left(\frac{S}{V}\right)_t \times \frac{\gamma \times t_{\text{contact}} \times \omega}{4} = \ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} \quad \text{Équation 41}$$

avec : $\left(\frac{S}{V}\right)_t = \bar{S}_p [p]_t$

$[O_3]_t$ et $[p]_t$ correspondent aux concentrations respectives en ozone et en particules à un temps t de l'expérience.

γ peut donc être évalué à partir du tracé de la droite $\ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t}$ en fonction de $\left(\frac{S}{V}\right)_t$.

En pratique la densité surfacique de particules $\left(\frac{S}{V}\right)_t$ est déterminée à partir des points de la figure 53 avec un pas de temps de 10 s pour coïncider avec le pas de temps de l'analyseur d'ozone. Si l'on reprend l'exemple évoqué dans la partie 2.2.3, on obtient la courbe suivante :

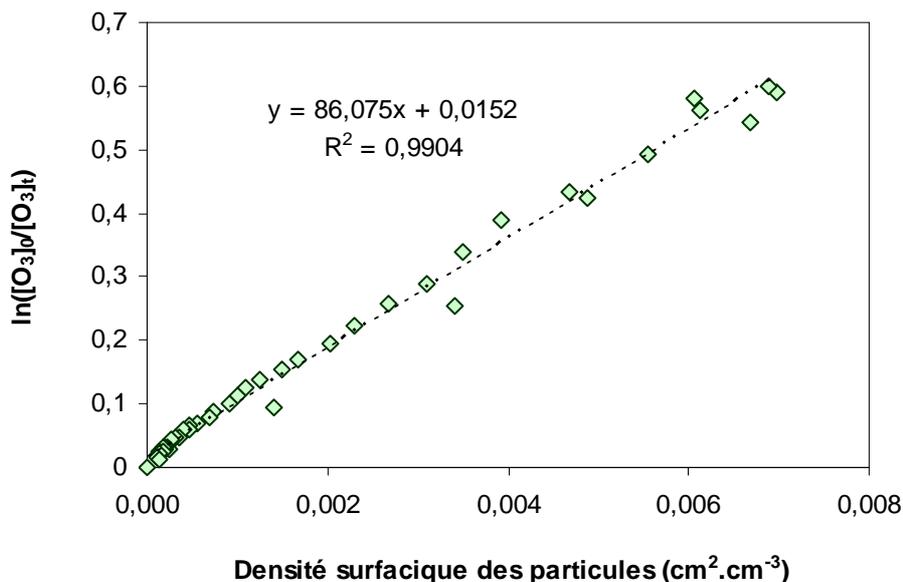


Figure 54 : Mesure expérimentale de la perte en ozone en fonction de la densité surfacique de l'aérosol ; $[O_3]_0 = 98$ ppb, $t_{\text{contact}} = 105$ s.

La pente de la droite permet d'estimer pour cet exemple un coefficient de capture d'environ 9×10^{-5} .

Ainsi les deux méthodes de calcul semblent aboutir à une valeur similaire du coefficient de capture. Nous comparerons par la suite ces deux approches sur un nombre plus significatif d'expériences.

2.3 Résultats

2.3.1 Influence du temps de contact

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'influence du temps de contact sur la réactivité entre l'ozone et les nanoparticules de carbone.

Des expositions ont été réalisées à différents temps de contact pour une concentration fixe en ozone de 100 ppb. Les temps de contact ont été modifiés en imposant des débits totaux de 2 à 6 L/min et/ou en faisant varier la position de l'injecteur mobile ($0,3 \leq d \leq 1,1$ m). La figure 55 présente l'évolution des coefficients de capture calculés selon les méthodes 1 et 2 en fonction du temps de contact entre l'ozone et les particules carbonées.

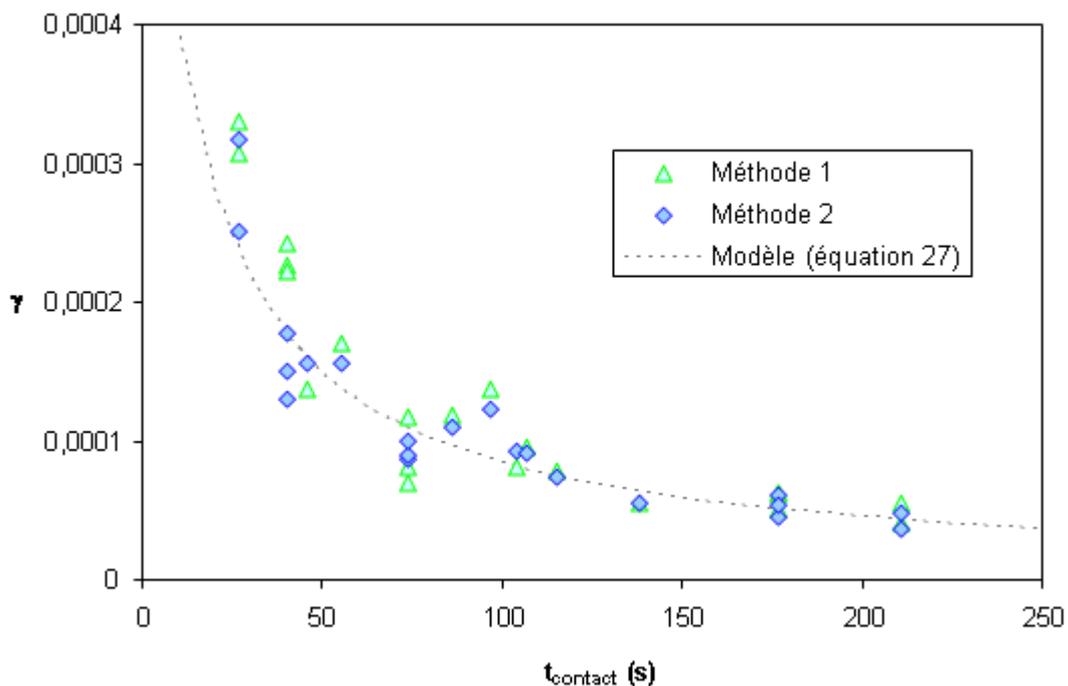


Figure 55 : Evolution du coefficient de capture de l'ozone sur les nanoparticules de carbone en fonction du temps de contact, $[O_3]_0 \approx 100$ ppb. Le modèle est ajusté à partir de l'équation 27.

On remarque une décroissance du coefficient de capture avec l'augmentation du temps de contact. Ce comportement déjà observé dans la littérature peut se modéliser par l'équation

$$27 : \gamma = \frac{\gamma_0}{1 + \gamma_0 k [\text{O}_3]_0 t_{\text{contact}}} \quad (\text{Lelièvre } et \text{ al., } 2004b).$$

Il est alors possible de déterminer le coefficient de capture initial ainsi que la constante cinétique de deuxième ordre, en traçant

$$\frac{1}{\gamma} = f(t_{\text{contact}}).$$

La figure 56 présente l'inverse du coefficient de capture en fonction du temps de contact entre l'ozone et l'aérosol.

Les différentes méthodes de calcul de γ présentent un profil similaire et une répétabilité inférieure à 20 % (3 séries de 3 expositions réalisées pour des temps de contact de 40, 74 et 177 s). La méthode 1, dite par intégration des courbes de concentrations, permet néanmoins un calcul plus rapide du coefficient de capture et sera donc appliquée par la suite.

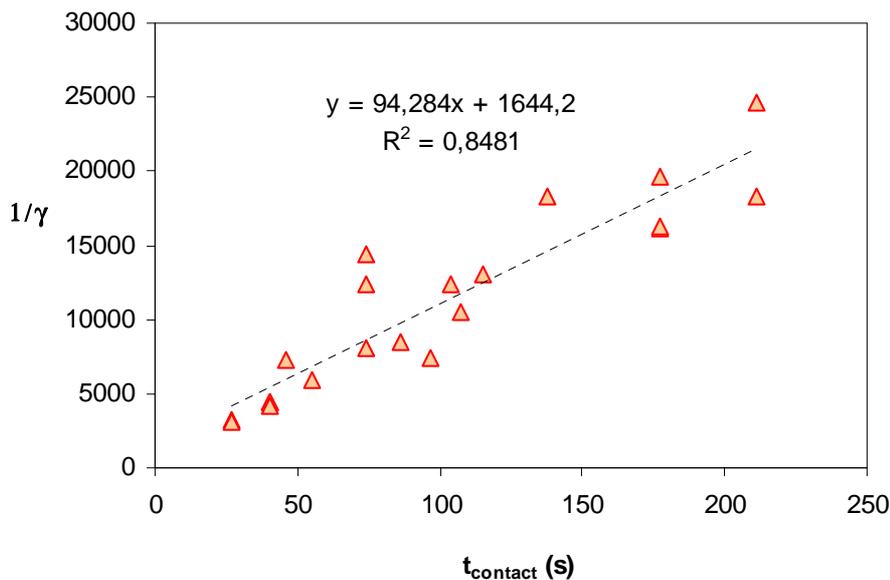


Figure 56 : $1/\gamma = f(t_{\text{contact}})$; $[\text{O}_3]_0 = 100$ ppb.

La régression linéaire nous donne : $k[\text{O}_3] = 94 \pm 8 \text{ s}^{-1}$ et $1/\gamma_0 = 1644 \pm 908$ (les incertitudes statistiques sont issues de la régression linéaire). On obtient alors $k = (3,8 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\gamma_0 = (6 \pm 4) \times 10^{-4}$. Ainsi à l'instant initial de la réaction, 6 collisions.cm⁻².s⁻¹ sur 10000 entraînent la disparition d'une molécule d'ozone.

Pour chaque expérience, nous avons déterminé la quantité en ozone incorporé en surface. La figure 57 présente $[\text{O}_3]_{\text{inc}}$ en fonction du temps de contact.

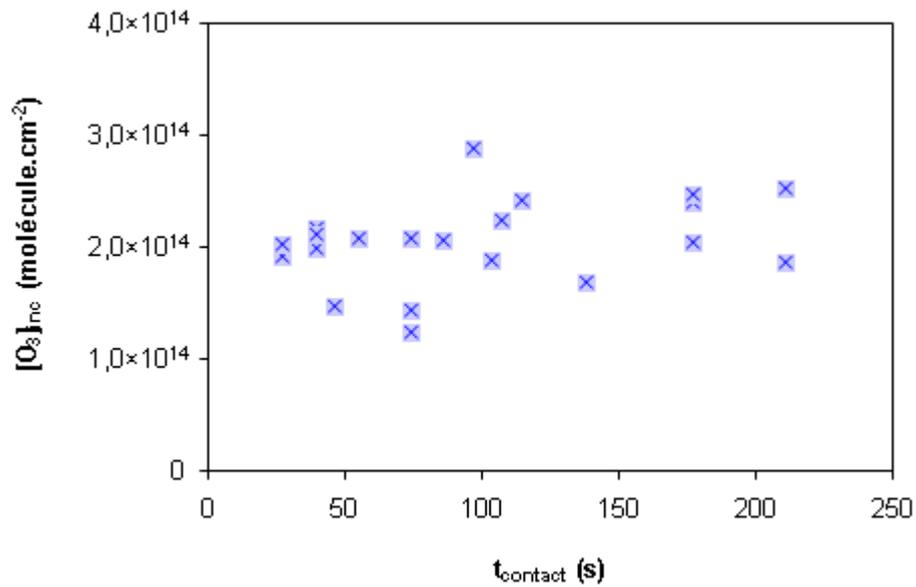


Figure 57 : Quantité d'ozone incorporé par cm² de particules carbonées en fonction du temps de contact ; [O₃]₀ = 100 ppb.

Malgré une légère tendance à l'augmentation, il semble que la quantité de molécules d'ozone incorporées en surface n'évolue pas de façon significative pour des temps de contact compris entre 27 et 211 s ($[O_3]_{inc} = (2,0 \pm 0,5) \times 10^{14}$ molécule.cm⁻²). La diminution du coefficient de capture observée en fonction du temps de contact (figure 55) est alors principalement dû à la faible évolution temporelle de la quantité en ozone incorporé en surface sur l'échelle de temps de nos expériences.

2.3.2 Influence de la concentration initiale en ozone

Dans le but d'étudier l'influence de [O₃]₀ sur la réactivité, des expériences ont été réalisées à différentes concentrations en ozone et à un temps de contact fixe de 129 s. Ce temps de contact est obtenu pour Q_p = 2 L/min ; Q_{O₃} = 1L/min et h = 1,1 m.

La figure 58 présente l'évolution du coefficient de capture de l'ozone sur les particules carbonées en fonction de la concentration initiale en ozone.

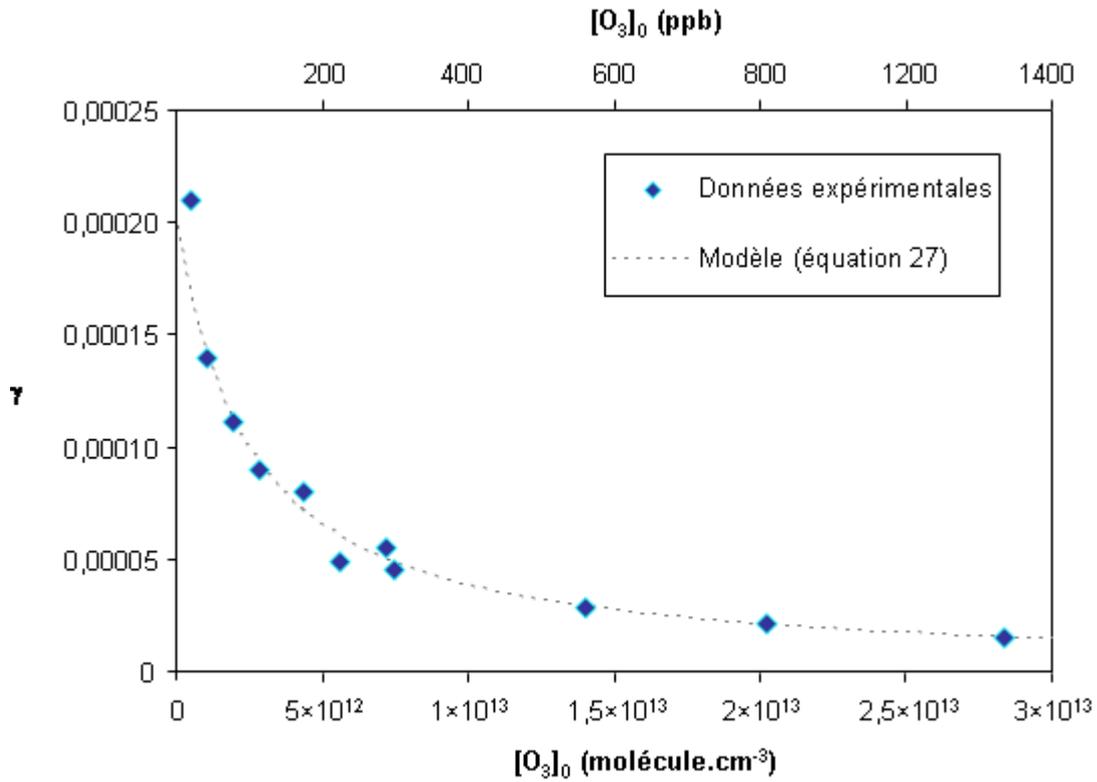


Figure 58 : Evolution du coefficient de capture de l'ozone par les particules carbonées en fonction de la concentration initiale en ozone ; $t_{\text{contact}} = 129$ s.

On observe une décroissance du coefficient de capture en fonction de la concentration initiale en ozone. Cette diminution est modélisée selon l'équation 27. γ_0 et k sont déterminés

à partir de la droite $\frac{1}{\gamma} = f([O_3]_0)$ présentée figure 59.

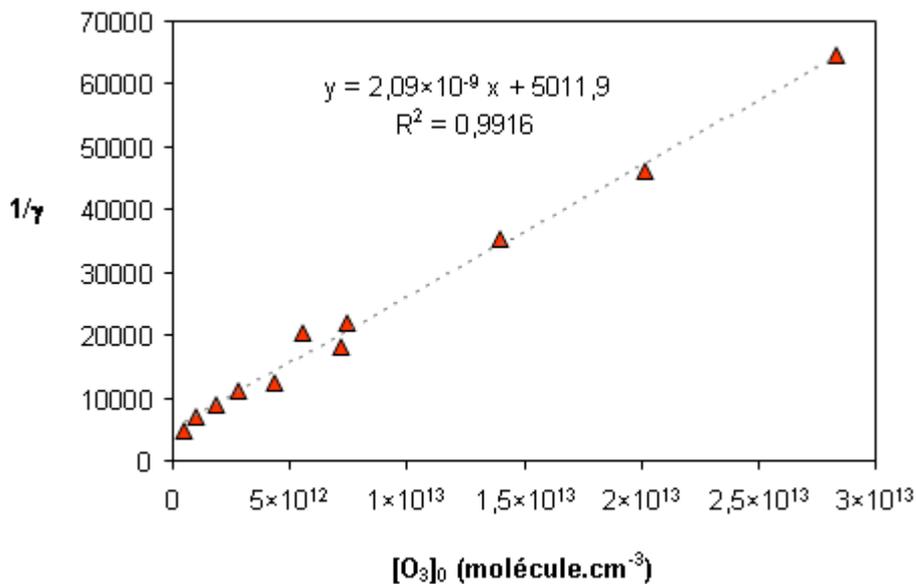


Figure 59 : $1/\gamma = f([O_3]_0)$; $t_{\text{contact}} = 129$ s.

La régression linéaire nous donne $kt = (2,09 \pm 0,6) \times 10^{-9} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}$ et $1/\gamma_0 = 5011,9 \pm 728,5$. On obtient alors $k = (1,62 \pm 0,05) \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $\gamma_0 = (2,0 \pm 0,3) \times 10^{-4}$.

Pour chaque expérience, la concentration d'ozone incorporé en surface a été déterminée ; son évolution en fonction de $[\text{O}_3]_0$ est présentée figure 60.

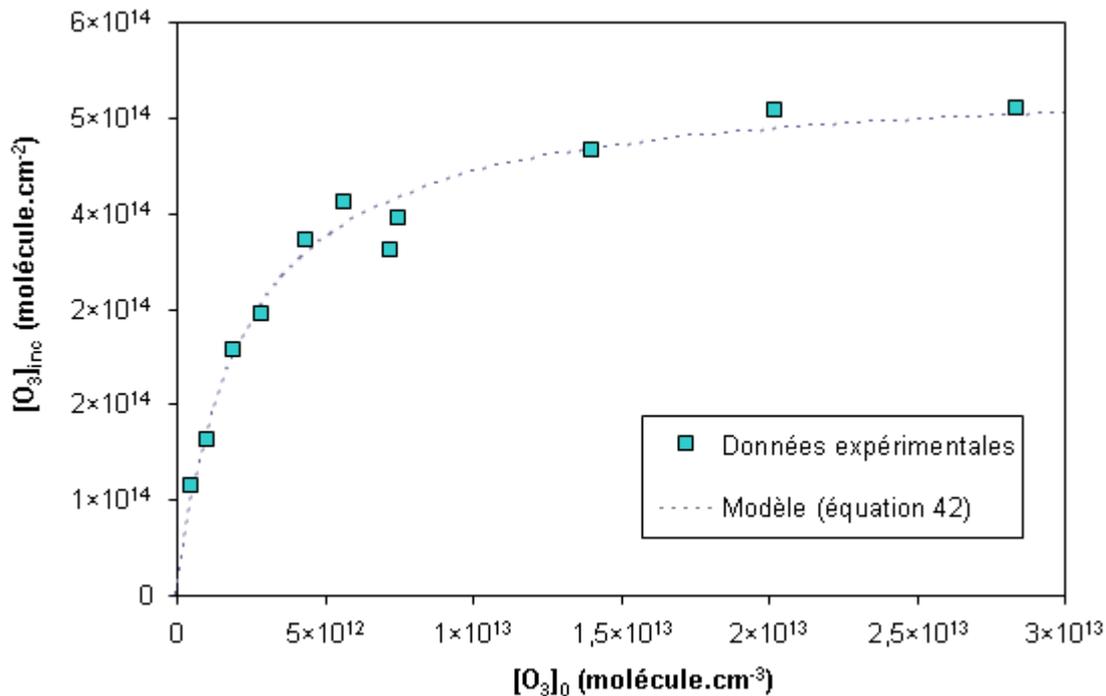


Figure 60 : Molécules d'ozone adsorbées par cm² en fonction de la concentration initiale en ozone.

On observe une augmentation du nombre de molécules d'ozone incorporées en fonction de la concentration initiale, suivi par l'apparition d'un palier. Ce palier peut être interprété par une saturation de surface par l'ozone qui ne peut s'adsorber que sur un nombre limité de sites. Cette saturation de surface est à l'origine de la diminution du coefficient de capture observée en fonction de la concentration initiale en ozone (figure 58). En effet l'augmentation de $[\text{O}_3]_0$ provoque une augmentation du flux de collisions avec la surface. Le nombre de collisions menant à une disparition d'une molécule d'ozone devient alors de plus en plus faible au fur et à mesure que la surface se sature ; d'où la diminution du coefficient de capture.

Ce comportement est représentatif d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood qui suppose une adsorption réversible de l'ozone en surface des particules, suivi par la réaction entre l'ozone et un site de surface (partie 1.2.1.2). Ce mécanisme peut se modéliser par l'équation 42.

$$[\text{O}_3]_{\text{ads}} = \frac{[\text{SS}]K[\text{O}_3]_0}{1 + K[\text{O}_3]_0} \quad \text{Équation 42}$$

A partir du modèle on détermine ainsi le nombre de site de surface ainsi que la constante d'équilibre d'adsorption : $[\text{SS}] = (5,4 \pm 0,2) \times 10^{14}$ molécule.cm⁻² et $K = (4,5 \pm 0,6) \times 10^{-13}$ (cm³). La concentration en sites actifs obtenue est proche de celles rapportées dans la littérature (tableau 10). De même la valeur de la constante d'équilibre d'adsorption déterminée dans cette étude est proche de celle reportée par Pöschl *et al.*, (2001).

Référence	[SS] (molécule.cm ⁻²)	K (cm ³)
Kamm <i>et al.</i> , (1999)	$6,5 \times 10^{14}$	
Pöschl <i>et al.</i> , (2001)	$5,7 \times 10^{14}$	$2,8 \times 10^{-13}$
Lelièvre <i>et al.</i> , (2004b)	$6 - 8 \times 10^{14}$	
McCabe, (2009)	$(4 \pm 2) \times 10^{14}$	
Bedjanian et Nguyen, (2010)	$(5,8 \pm 0,7) \times 10^{14}$	
Ce travail	$(5,4 \pm 0,2) \times 10^{14}$	$(4,5 \pm 0,6) \times 10^{-13}$

Tableau 10 : Comparaison bibliographique du nombre de site actif [SS] et de la constante d'équilibre d'adsorption K de l'ozone sur des particules carbonées.

2.3.3 Discussion

Nous avons déterminé une quantité en ozone incorporé en surface qui augmente avec la concentration initiale en ozone jusqu'à l'apparition d'un palier. Ce comportement est révélateur d'un mécanisme Langmuir-Hinshelwood qui suppose une adsorption réversible de l'ozone avant sa réaction irréversible avec des sites de surface. Ce modèle implique que la concentration en ozone adsorbée en surface dépende de la concentration initiale en ozone. Or nous observons, une quantité en ozone incorporé en surface des particules invariante en fonction du temps de contact, à une concentration initiale fixe de 100 ppb. Il semble ainsi que le processus d'adsorption réversible de l'ozone soit rapidement établi et majoritaire pour des temps de contact inférieurs à 211 s. Par conséquent pour la gamme de temps utilisée, la quantité d'ozone disparue de la phase gazeuse par unité de surface ($[\text{O}_3]_{\text{inc}}$) peut être approximée à la quantité d'ozone adsorbée en surface ($[\text{O}_3]_{\text{ads}}$).

Les coefficients de capture initiaux déterminés en faisant varier t_{contact} et $[O_3]_0$ sont du même ordre de grandeur et sont en accord avec la littérature (Cf tableau 4, partie 1.3.1.3). Nous retiendrons par la suite la valeur du coefficient de capture déterminé en faisant varier $[O_3]_0$: $\gamma_0 = (2,0 \pm 0,3) \times 10^{-4}$, qui présente une incertitude moins élevée que γ_0 déterminé en faisant varier le temps de contact.

2.3.4 Influence de la vapeur d'eau

Nous avons étudié l'influence de l'humidité relative sur la réactivité entre l'ozone et les particules carbonées. De la vapeur d'eau est injectée au sein du mélange réactionnel en faisant circuler un débit d'air à travers une cellule contenant de l'eau liquide en amont du réacteur. Le taux d'humidité relative (RH) est contrôlé par une sonde (Vaisala HMT 334) en sortie de réacteur. Il est possible de modifier le RH en changeant le débit imposé à la cellule. Notons que des pesées d'échantillons de particules ont été réalisées avant et après mise à l'étuve ($T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, pendant plusieurs heures). Aucune différence de masse n'a été observée, révélateur d'une absence d'eau en surface des particules.

Des expériences ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale en ozone pour un temps de contact de 129 s et une humidité relative de 25 %. Elles sont présentées figure 61 en comparaison avec une humidité < 1%.

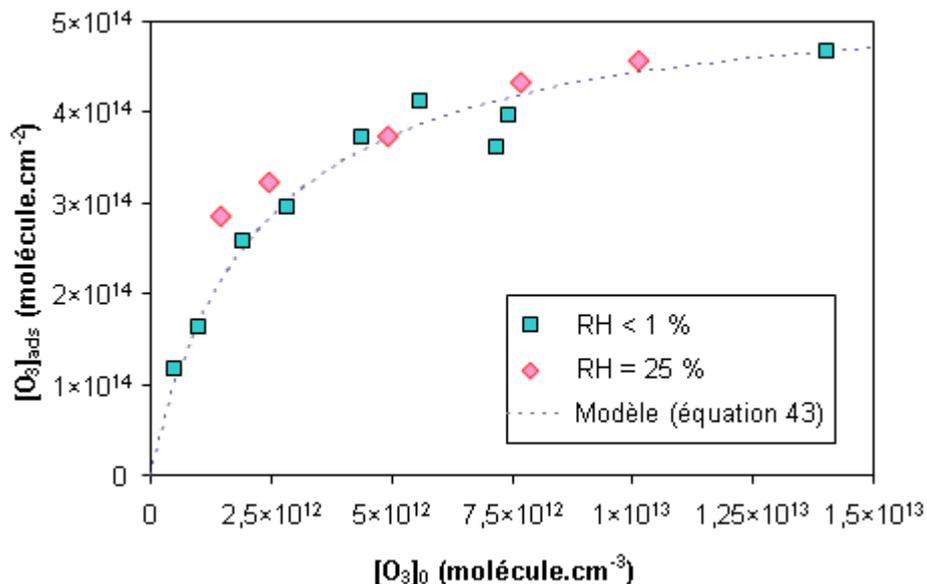


Figure 61 : Concentration en molécules d'ozone incorporées par cm² en fonction de la concentration initiale en ozone, pour RH < 1% et RH = 25% ; $t_{\text{contact}} = 129 \text{ s}$.

Nous n'observons pas de différences significatives au niveau de la quantité d'ozone incorporé en présence ou absence de vapeur d'eau. L'adsorption compétitive entre les molécules d'eau et l'ozone peut se modéliser par l'expression suivante :

$$[\text{O}_3]_{\text{ads}} = \frac{[\text{SS}]K_{\text{O}_3}[\text{O}_3]}{1 + K_{\text{O}_3}[\text{O}_3] + K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{Équation 43}$$

On détermine ainsi une constante d'équilibre d'adsorption de l'eau $K_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,3 \times 10^{-18} \text{ (cm}^3\text{)}$. En comparaison Pöshl *et al.* (2001) ont mesuré une constante de $2,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$, soit un facteur 10 avec la valeur de notre étude. Ainsi l'adsorption de molécules d'eau à la surface des nanoparticules de carbone est très faible voire inexistante, révélatrice de la nature hydrophobe des particules carbonées utilisées dans cette étude.

Afin de modifier l'hygroscopicité des particules, ces dernières ont été recouvertes de 5,3 mg de 9,10-phenanthrènequinone (pureté >95 % ; Sigma Aldrich) par g de particule, selon une technique qui sera évoquée dans le chapitre suivant (partie 3.1.2). Les groupes fonctionnels oxygénés en surface pourraient agir comme site d'adsorption de molécule d'eau en raison de la formation de liaisons hydrogènes. Une étude montre notamment une augmentation de la capture de molécule d'eau par des particules de suie recouvertes d'antraquinone (Popovicheva *et al.*, 2009).

Les expositions de particules recouvertes de phenanthrènequinone à l'ozone n'ont cependant pas révélé de différences significatives en présence ou en absence de vapeur d'eau pour une humidité relative de 25% (résultats non présentés).

2.3.5 Influence d'un rayonnement UV

Le réacteur à écoulement est équipé de 8 lampes UV (Sankyo Denki, black light blue, 40W, 352 nm) dont le spectre est présenté figure 62.

Lorsque l'on allume les lampes en présence d'ozone, sa concentration dans le réacteur chute d'environ 10 % puis se stabilise après plusieurs minutes. Cette diminution pourrait être due à la photolyse de l'ozone. L'ozone a une section efficace d'absorption qui est maximale à 253 nm (Delmas *et al.*, 2005). Cependant la photodissociation de l'ozone a été observée dans la littérature pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 375 nm (O'Keeffe *et al.*, 1998 ; Bauer *et al.*, 2000).

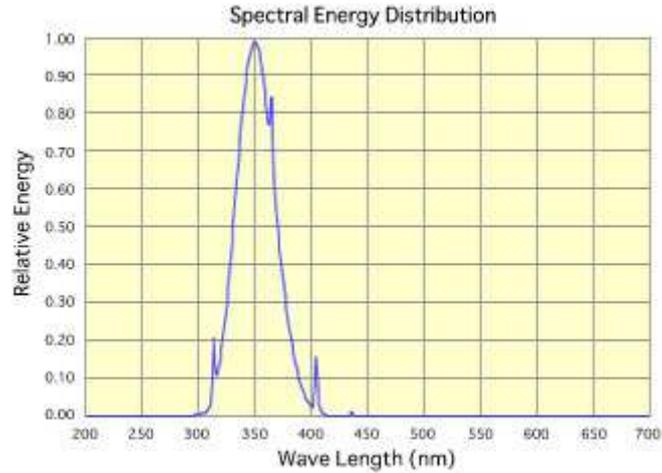


Figure 62 : Spectre des lampes UV.

Des expositions de particules carbonées à l'ozone ont été réalisées dans le réacteur à écoulement en présence de lumière (8 lampes allumées), à temps de contact fixe (129 s) en faisant varier la concentration initiale en ozone. Les résultats sont présentés figure 63.

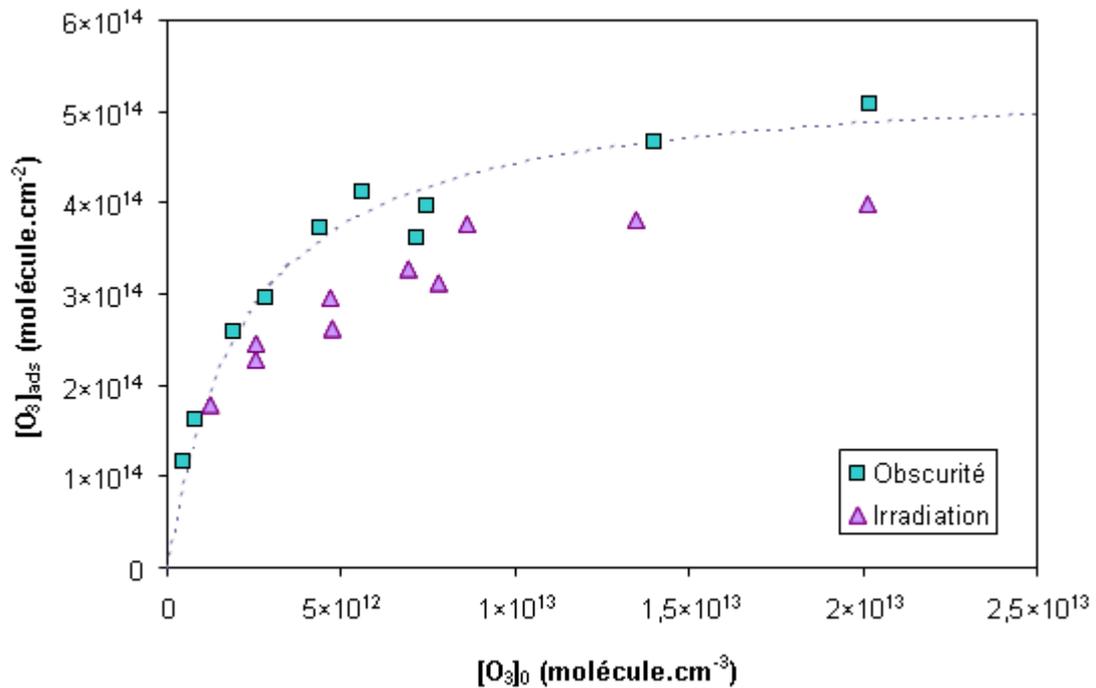


Figure 63 : Molécules d'ozone adsorbées par cm² en fonction de [O₃]₀, dans des conditions d'obscurité ainsi que sous irradiation à λ = 352 nm.

On observe une diminution de la quantité d'ozone adsorbé à la surface des particules carbonées en présence d'irradiation comparée à des conditions d'obscurité. Une explication proposée pourrait être l'adsorption compétitive entre l'atome d'oxygène et l'ozone issu de la

photodissociation de l'ozone. D'autres phénomènes expliquant la diminution de la réactivité entre l'ozone et les particules ne sont cependant pas à exclure.

2.3.6 Exposition de particules carbonées à l'oxygène atomique

Dans la littérature le rôle de l'oxygène atomique dans la réaction entre l'ozone et des particules carbonées reste incertain (Cf partie 1.3.1.3). L'adsorption de l'ozone sur des surfaces carbonées pourrait mettre en jeu des processus de dissociation impliquant l'oxygène atomique. Nous avons ainsi souhaité étudier la réaction entre l'atome d'oxygène et des particules carbonées afin d'évaluer le rôle de l'oxygène dans le mécanisme de réaction entre l'ozone et les particules.

Dans cette étude les atomes d'oxygène sont générés par photolyse de O_2 à 185 nm selon : $O_2 + h\nu(\lambda = 185\text{nm}) \rightarrow 2O(^3P)$ (R1); la formation de $O(^1D)$ à cette longueur d'onde étant négligeable (Finlayson-Pitts et Pitts, 1999). $O(^3P)$ formé se recombine rapidement avec le dioxygène de l'air pour former de l'ozone : $O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$ (R2).

Les particules sont alors exposées à l'oxygène atomique lors de leur passage dans un tube en quartz soumis au rayonnement d'une lampe UV (UVP SOG-2). Le dispositif expérimental est présenté figure 64.

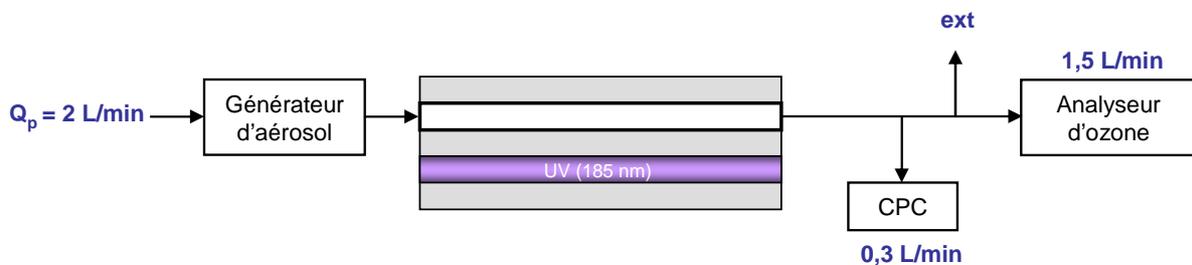


Figure 64 : Dispositif expérimental pour l'exposition de particule carbonée à l'oxygène atomique

Une concentration initiale en ozone est imposée en sortie de lampe UV. Un pulse de particules est alors engendré par agitation à $r = 1400 \text{ rpm}$ pendant 5 s; les concentrations en ozone et en particules sont contrôlées directement en sortie. La figure 65 présente la disparition observée de l'ozone en présence de particules, ainsi que l'adsorption théorique de l'ozone sur les particules en fonction de la concentration initiale. L'adsorption théorique de l'ozone est déduite du coefficient de capture calculé à partir de l'équation 27 pour un temps de contact calculé de 0,66 s (temps de passage dans la lampe).

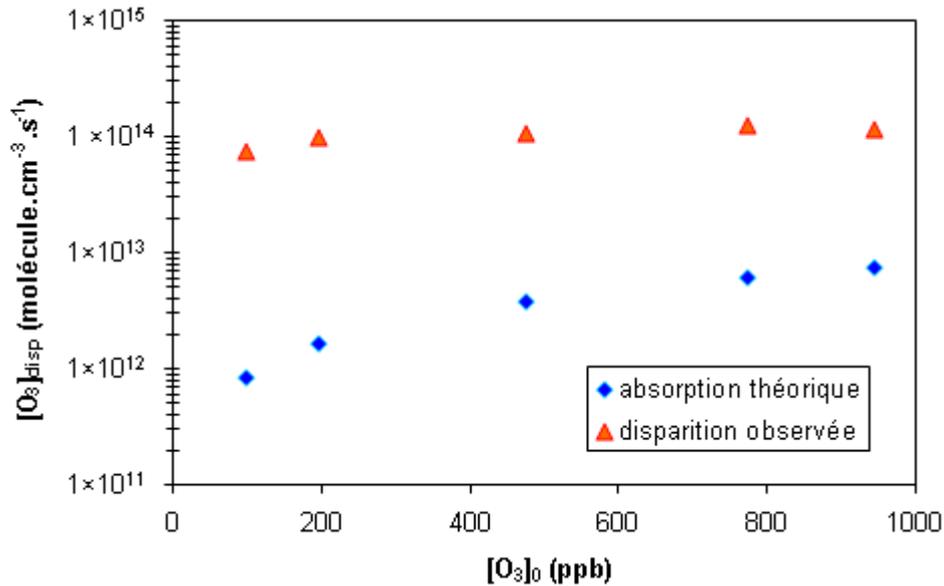


Figure 65 : Quantité d'ozone disparue (théorique et observée) en présence d'un aérosol de particules carbonées en fonction de la concentration initiale en ozone en sortie de lampe UV.

La disparition de l'ozone observée est bien plus importante que l'adsorption de l'ozone sur les particules évaluée à partir des coefficients de capture. En effet l'adsorption théorique de l'ozone sur les particules ne dépasse pas 6 % de la perte totale en ozone observée. Cette dernière pourrait alors être due à plusieurs phénomènes :

- L'adsorption d'atome d'oxygène en surface des particules : $SS + O \rightarrow \text{produits}$ (R3).

Dans ce cas (R3) limite alors la réaction (R2) menant à la production de l'ozone.

- L'absorption par les particules de photons émis par la lampe.

Dans ce cas la réaction (R1) est limitée.

Afin de déterminer l'importance de l'extinction du rayonnement par les particules de carbone, des expériences de spectrométrie UV (Spectromètre DH-2000-BAL, Ocean Optics) ont été réalisées.

Un aérosol à concentration constante en particules est envoyé dans la cellule du spectromètre qui mesure ainsi l'extinction de la lumière entre 200 et 1120 nm. La figure 66 présente la transmission de la lumière pour différentes concentrations massiques en particules.

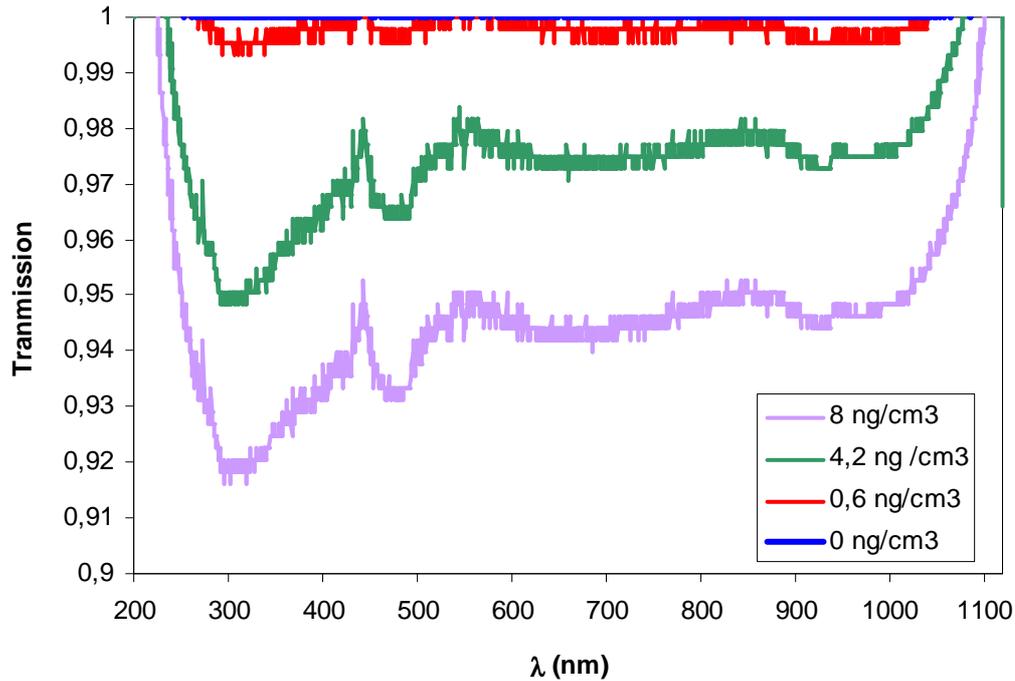


Figure 66 : Transmission de la lumière à différentes concentrations massiques en particules.

Il semble que la transmission atteint son minimum à environ 300 nm et augmente pour des longueurs d'onde inférieures. Dans la littérature, le maximum d'extinction pour des particules de suie et de noir de carbone est situé entre 220 et 260 nm selon le type de particules (Jäger *et al.*, 1999 ; Schnaiter *et al.*, 2003).

On peut ainsi supposer qu'à la longueur d'onde de notre lampe UV (185 nm) la transmission soit plus grande qu'à 300 nm. Nous considérons ainsi ce minimum comme une limite basse de transmission. Dans notre étude, la concentration maximale en particules est de $4,7 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-3}$, ce qui correspond à une transmission de 95 %. Ainsi, 5 % de la lumière au plus est absorbée par les particules carbonées. On peut donc en déduire que la grande majorité de la perte en ozone observée (cf figure 65) est due à l'adsorption d'atomes d'oxygène en surface des particules.

A partir des expériences réalisées, on peut déterminer la quantité d'oxygène atomique adsorbé en surface des particules. $[\text{O}]_{\text{ads}}$ est considérée égale à la quantité d'ozone disparue observée, à laquelle sont soustraites, la quantité d'ozone théorique adsorbée en surface des particules ainsi que la fraction de lumière adsorbée. La figure 67 représente $[\text{O}]_{\text{ads}}$ en fonction de la concentration initiale en oxygène. $[\text{O}]_0$ est supposée égale à $[\text{O}_3]_0$, en considérant que chaque atome d'oxygène formé par photolyse se recombine avec O_2 pour former une molécule d'ozone.

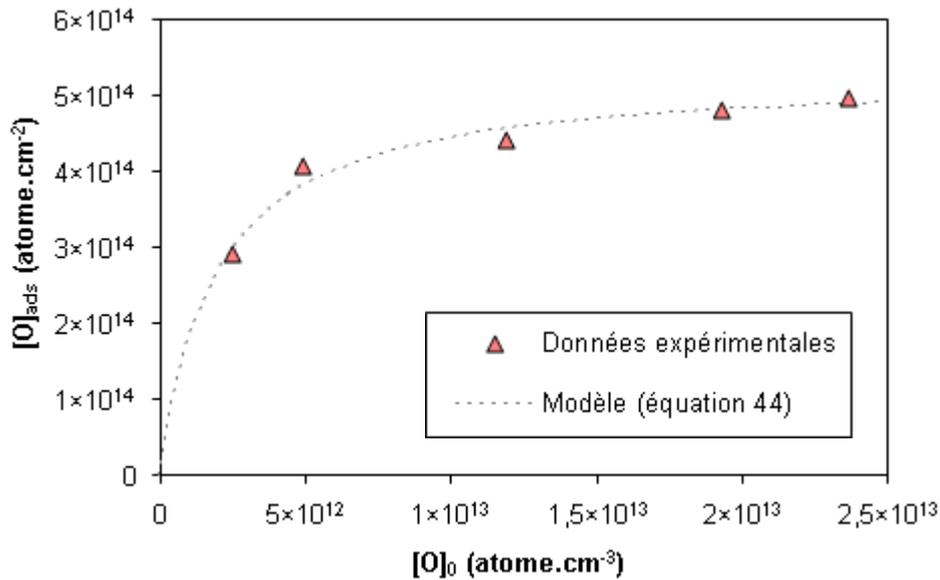


Figure 67 : Nombre d'atome d'oxygène adsorbé en surface des particules en fonction de la concentration initiale ($t_{\text{contact}} = 0,66 \text{ s}$)

L'adsorption de l'oxygène atomique en surface des particules est modélisée selon à une adsorption de type Langmuir dont l'expression est :

$$[\text{O}]_{\text{ads}} = \frac{[\text{SS}]K[\text{O}]_0}{1 + K[\text{O}]_0} \quad \text{Équation 44}$$

On détermine ainsi : $[\text{SS}] = (5,3 \pm 0,2) \times 10^{14} \text{ atome.cm}^{-2}$ et $K = (5,3 \pm 0,9) \times 10^{-13} \text{ cm}^3$.

Le nombre de sites actifs et la valeur de la constante d'équilibre d'adsorption de l'oxygène atomique sur les particules carbonées sont proches des valeurs déterminées avec l'ozone. Il semblerait donc que ces deux espèces oxydantes occupent les mêmes sites en surface des particules.

La figure 68 présente l'inverse de γ en fonction de la concentration initiale en oxygène.

A partir de la modélisation (équation 27), on obtient alors $k = (3,29 \pm 0,06) \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{atome}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $\gamma_0 = 0,028 \pm 0,005$. Ce coefficient de capture est environ 140 fois plus important que le coefficient de capture initial de l'ozone sur les nanoparticules de carbone.

Il s'agit à notre connaissance de la première détermination du coefficient de capture de l'oxygène atomique sur des surfaces carbonées.

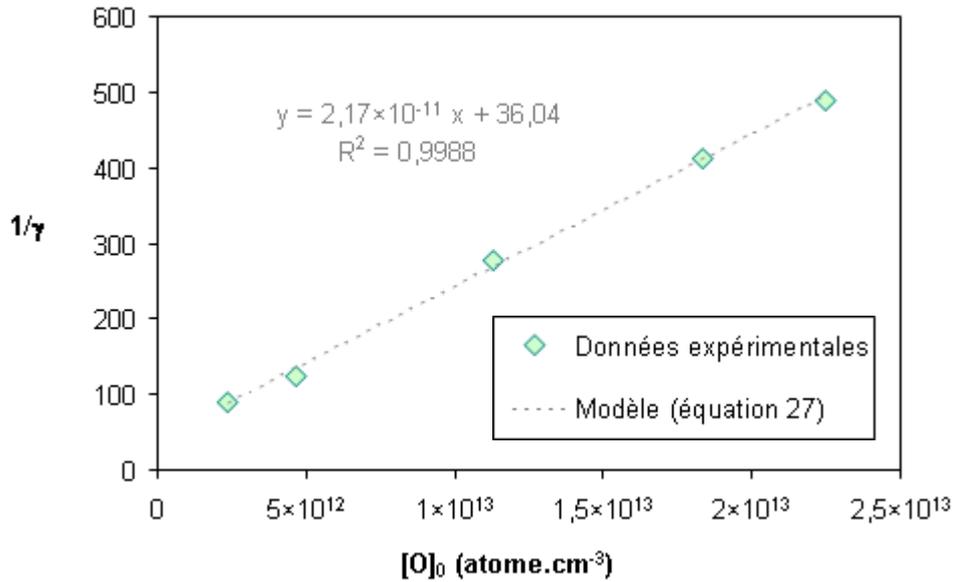


Figure 68 : $1/\gamma = f([O]_0)$; $t_{\text{contact}} = 0,66 \text{ s}$.

2.3.7 Mécanisme de réaction

La constante d'équilibre d'adsorption K_A d'une molécule A est égale au rapport entre la constante de vitesse d'adsorption k_{ads} et la constante de vitesse de désorption k_{des} . Ces données sont définies par :

$$k_{\text{ads}} = \frac{\gamma_0 \omega_A}{4} \quad \text{Équation 45}$$

$$k_{\text{des}} = \frac{[SS]}{\tau_A} \quad \text{Équation 46}$$

avec τ_A : temps de désorption de A (s) : correspond au temps de séjour moyen de A en surface en absence de réaction.

ω_A : vitesse moyenne d'agitation moléculaire de A (cm.s^{-1})

k_{des} dépend fortement de la température et peut s'exprimer selon la loi d'Arrhenius suivante :

$$k_{\text{des}} = A \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad \text{Équation 47}$$

avec A : facteur pré-exponentiel qui est d'environ 10^{-14} s^{-1} pour les espèces chimisorbées (Shiraiwa *et al.*, 2009).

ΔH_{ads} : enthalpie d'adsorption de A (J.mol^{-1})

A partir des équations 45 et 46 on en déduit l'expression de la constante d'équilibre d'adsorption de A :

$$K_A = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} = \frac{\gamma_0 \omega_A}{4[\text{SS}]} \tau_A \quad \text{Équation 48}$$

A partir données déterminées expérimentalement (K , $[\text{SS}]$, γ_0) nous pouvons calculer les temps de séjours de l'ozone et de l'oxygène en surface des particules, ainsi que leurs enthalpies d'adsorption respectives. Ces données sont présentées tableau 11 et comparées avec les valeurs déterminées par Pöschl *et al.* (2001). Les valeurs de coefficients de captures initiaux utilisés par Pöschl *et al.* (2001) sont issues de la littérature.

Notons que les enthalpies d'adsorption calculées avec un facteur pré-exponentiel compris entre 10^{-13} et 10^{-15} s^{-1} donnent une incertitude de $\pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La valeurs de $\Delta H_{\text{ads},\text{O}_3}$ calculée est en accord avec les enthalpies d'adsorption déterminées par Pöschl *et al.* (2001), sur des particules carbonées (-80 à -90 kJ.mol^{-1}). Ces valeurs d'enthalpies sont inférieures à -50 kJ.mol^{-1} (limite de physisorption) et permettent ainsi de conclure à une chimisorption de O_3 et de O en surface des particules.

		$K (\text{cm}^3)$	$[\text{SS}] (\text{cm}^{-2})$	γ_0	$\tau (\text{s})$	$A (\text{s}^{-1})$	$\Delta H_{\text{ads}} (\text{kJ.mol}^{-1})$
O_3	Cette étude	$4,5 \times 10^{-13}$	$5,4 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{-4}$	134	10^{-14}	-90
	Pöschl <i>et al.</i> , (2001),	$2,8 \times 10^{-13}$	$5,7 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{-3}$ à $3,3 \times 10^{-3}$	18 à 5	10^{-14}	-90 à -80
O	Cette étude	$5,3 \times 10^{-13}$	$5,3 \times 10^{14}$	$2,8 \times 10^{-2}$	0,6	10^{-14}	-77

Tableau 11 : Valeurs des temps de séjour et des enthalpies d'adsorption de l'ozone et de l'oxygène en surface des particules carbonées, calculées à partir de données expérimentales.

Le temps de séjour de l'ozone en surface des particules déterminé dans cette étude est bien supérieur à celui calculé par la théorie de densité fonctionnelle (quelques nanosecondes) (Shiraiwa *et al.* 2011). Pour expliquer cette différence, Shiraiwa *et al.* (2011) proposent un mécanisme Langmuir-Hinshelwood à plusieurs étapes, impliquant la formation d'intermédiaires de réaction oxygénés avec des temps de vie de l'ordre de 100 s. Le mécanisme met en jeu une physisorption réversible de l'ozone, suivi par une chimisorption dissociative de O₃. Il en résulte la formation d'une molécule d'oxygène ainsi que d'un intermédiaire oxygéné (ROI) qui peut être un atome d'oxygène chimisorbé, lié à une liaison π délocalisée d'une surface aromatique. Cet intermédiaire peut ensuite mener à la formation de produits stables en surface.

Les expériences réalisées avec l'atome d'oxygène révèlent une adsorption sur un nombre de sites surfaciques et une constante d'équilibre d'absorption du même ordre de grandeur que l'ozone. On note cependant un coefficient de capture de l'oxygène atomique sur les particules carbonées bien plus important que celui de l'ozone ; de même le temps de séjour de l'oxygène en surface ainsi que son enthalpie négative d'adsorption sont plus faibles que pour l'ozone. En supposant une chimisorption dissociative de l'ozone, impliquant la formation d'un atome d'oxygène en surface, la dissociation de l'ozone serait alors un processus limitant de réactivité. L'état de transition entre l'ozone moléculaire et l'ozone dissocié pourrait être un ozonide ou un diradical trioxyde (Maranzana *et al.*, 2005). La décomposition de l'ozone en O et O₂ semble confirmée dans la littérature par l'observation de molécules d'oxygènes libérées suite à la réaction hétérogène de l'ozone avec des particules de suie (Stephens *et al.*, 1986 ; Rogaski *et al.*, 1997). Par ailleurs Valdés *et al.* (2002) ont déterminé par analyse XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) une augmentation de la fraction d'atomes d'oxygène en surface de 14 à 24 % suite à l'exposition de charbon actif à l'ozone.

L'adsorption dissociative de l'ozone se doit d'être réversible pour respecter le comportement de type Langmuir observé. Nous proposons ainsi un mécanisme de réaction entre l'ozone et une surface carbonée en accord avec l'étude de Shiraiwa *et al.* (2011). Ce dernier est présenté figure 69.

Shiraiwa *et al.* (2011) considèrent la formation d'atomes d'oxygène dans la réaction entre l'ozone et des particules carbonées comme étant l'hypothèse la plus simple. Selon eux les intermédiaires oxygénés formés pourraient également être des espèces organiques moléculaires (RO, RO₂ ...).

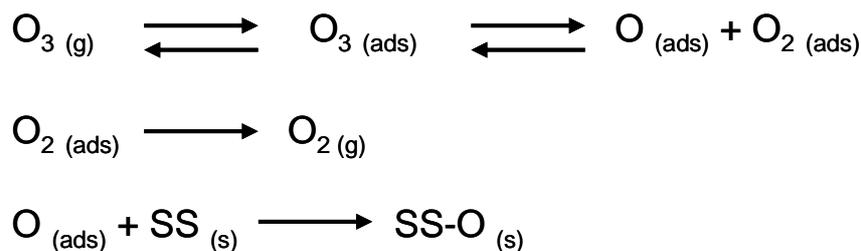


Figure 69 : Mécanisme de réaction proposé entre l'ozone et des particules carbonées

L'atome d'oxygène s'adsorbe majoritairement sous forme de groupements époxydes (la forme la plus stable d'adsorption de l'atome d'oxygène sur des surfaces graphitiques) (Sun *et al.*, 2011). Ces groupements ne semblent cependant pas impliqués dans la formation des oxydes de carbone, observés suite à l'exposition de surface carbonée à l'ozone (Stephens *et al.*, 1986 ; Disselkamp *et al.*, 2000) et à l'oxygène atomique (Marsh *et al.*, 1965). En effet de simples considérations thermodynamiques montrent une barrière de plus de 580 kJ.mol⁻¹ pour les décomposer en CO. La formation des oxydes de carbone proviendrait alors de groupements lactones associés à des groupements éthers qui présentent les énergies d'activation les plus faibles pour former CO et CO₂ (Sun *et al.*, 2011).

2.3.8 Influence de la taille des particules

Les propriétés physicochimiques des particules sont souvent dépendantes de leur taille, néanmoins peu d'études se sont intéressées à l'influence de ce paramètre sur la réactivité (Cf partie 2.3.8.5). Dans cette partie nous avons souhaité étudier l'influence de la taille des particules carbonées sur leur réactivité hétérogène avec l'ozone.

2.3.8.1 Mise en œuvre

Les particules utilisées dans cette étude proviennent d'un deuxième lot de nanoparticules de carbone portant les mêmes désignations et références commerciales : Carbon nanopowder 633100, Sigma Aldrich. Ces particules ont toutefois présenté une capture de l'ozone environ 4 fois plus faible que le précédent lot dans des conditions d'exposition similaires. Des mesures d'adsorption de N₂ ont également révélé une surface spécifique S_{BET} de 8 m²/g (contre 322 m²/g pour le précédent lot). Ces différences proviennent sans doute d'un changement de fournisseur de la société de distribution de ces particules. La comparaison entre ces deux lots de particules sera donc difficilement réalisable.

La figure 70 présente un schéma du dispositif expérimental mis en place afin d'étudier l'influence de la taille des particules carbonées sur leur réactivité avec l'ozone.

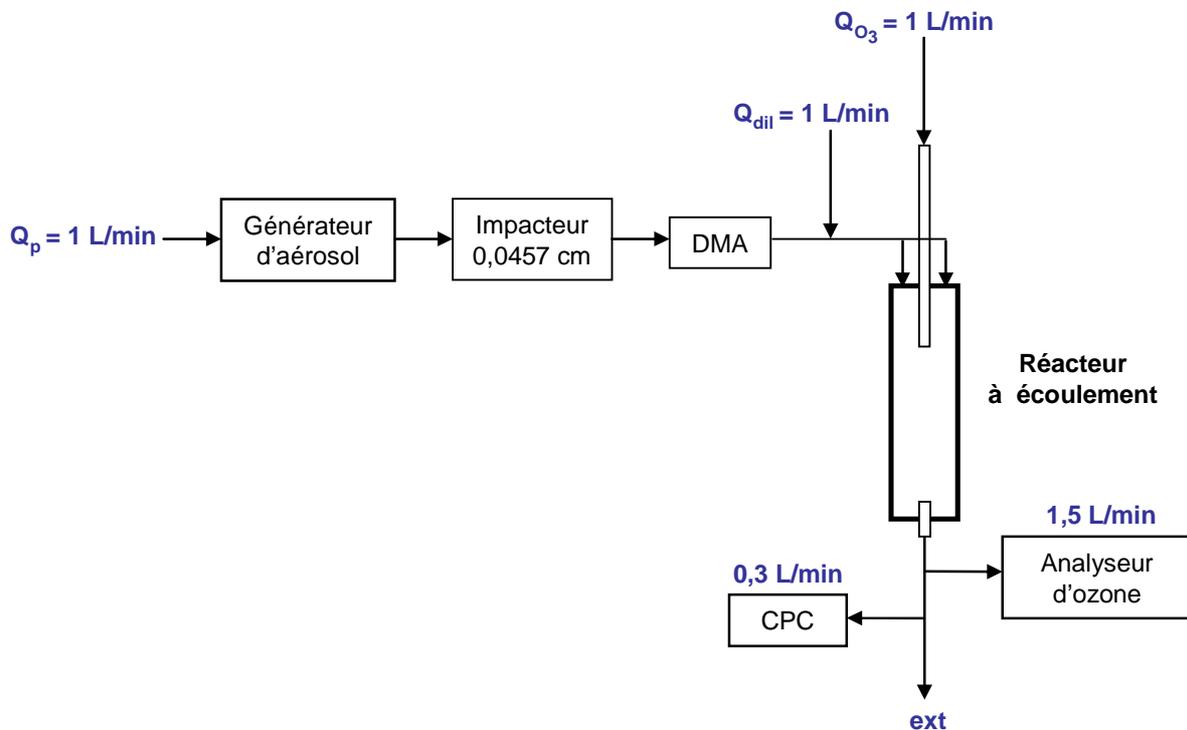


Figure 70 : Dispositif expérimental permettant d'étudier l'influence de la taille des particules carbonées sur leur réactivité avec l'ozone.

Un DMA en amont du réacteur à écoulement permet de sélectionner le diamètre de mobilité électrique des particules entre 10 et 300 nm. Une dilution de 1 L/min après le DMA permet d'obtenir un temps de contact constant de 129 s dans le réacteur à écoulement. Un débit de garde (sheath flow) de 10 L/min est imposé au sein du DMA ; le constructeur préconisant un sheath flow 10 fois supérieur au débit d'entrée de l'aérosol.

Il s'agit dans cette étude de générer une concentration en particules ($D_m < 300 \text{ nm}$) suffisamment élevée pour observer une décroissance de l'ozone. Pour ce faire nous avons placé, entre le générateur d'aérosol et le DMA, un impacteur ($0,0457 \text{ cm}$) qui présente un diamètre de coupure $< 200 \text{ nm}$ à 1 L/min. Cet impacteur permet de casser les plus grosses particules générant ainsi une plus forte concentration en petites particules. La distribution granulométrique obtenue en sortie d'impacteur est présentée figure 71. Cette dernière de type gaussienne est centrée sur un diamètre géométrique de 150 nm.

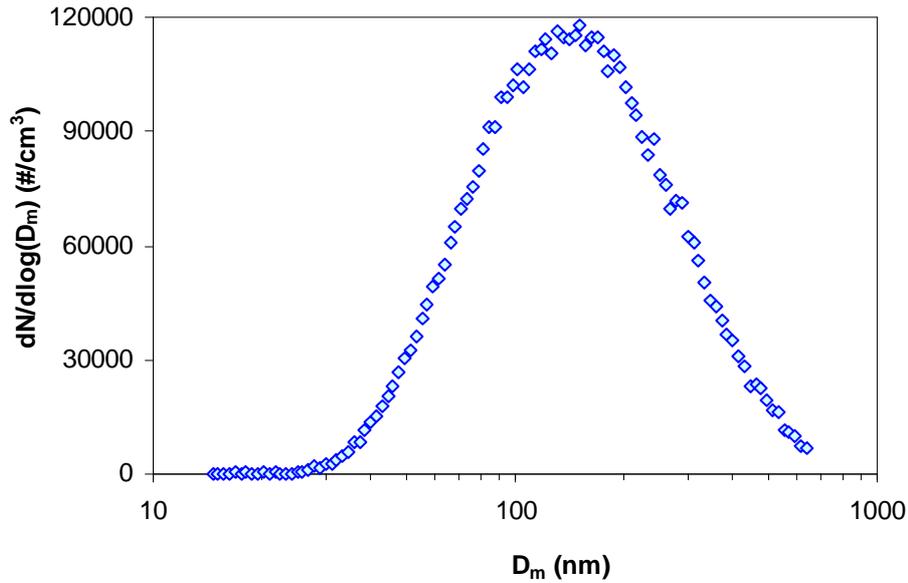


Figure 71 : Distribution granulométrique de l'aérosol de nanoparticules de carbone, mesurée en sortie d'impacteur (0,0457 cm).

L'aérosol est ensuite filtré par le DMA selon le diamètre de mobilité souhaité. Les distributions granulométriques pour des diamètres de mobilité fixés à 50, 100 et 200 nm ont été mesurés en sortie de DMA à l'aide d'un SMPS (TSI ; DMA 3081, CPC 3776). Elles sont présentées sur un même graphique (figure 72). Lors de ces prélèvements la source à rayons X du DMA 3081 était en arrêt pour ne pas charger l'aérosol une seconde fois.

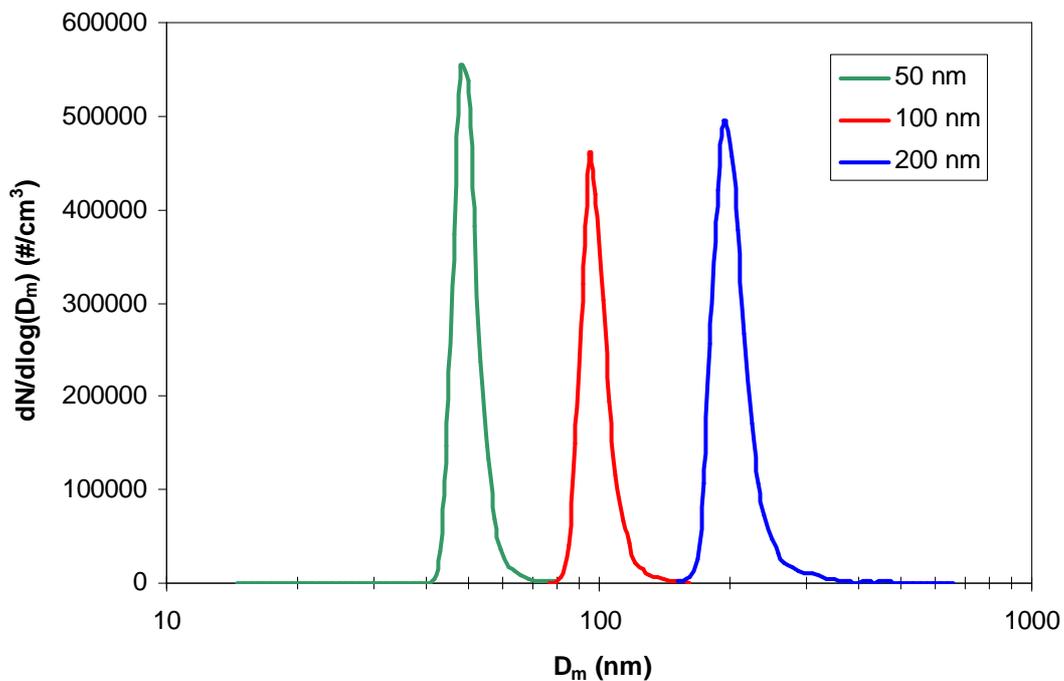


Figure 72 : Distributions granulométriques de nanoparticules de carbone dont le diamètre de mobilité (50, 100 et 200 nm) est sélectionné par le DMA.

Les distributions granulométriques obtenues sont en bon accord avec la taille de l'aérosol préalablement triée par le DMA. Ce dernier permet ainsi une bonne sélection du diamètre de mobilité des particules.

2.3.8.2 Détermination de la surface particulaire accessible à l'ozone

Précédemment la surface particulaire disponible pour l'ozone était déterminée à partir de la surface BET (partie 2.2.2). Cette donnée n'est pas utilisable dans cette étude ; la surface spécifique étant inversement proportionnelle au diamètre des particules (équation 7, partie 1.1.6.4).

Dans cette étude nous avons donc utilisé la surface géométrique des particules, déterminée à partir du diamètre de mobilité. Cette surface considère des particules sphériques non poreuses et peut donc être source d'incertitudes. Les coefficients de capture calculés à partir de la surface géométrique des particules correspondent ainsi à des valeurs limites supérieures.

Les premières expositions à l'ozone d'aérosols filtrés en taille n'ont pas engendré de décroissances significatives de l'ozone dans le réacteur. Nous avons donc souhaité par la suite augmenter la concentration particulaire en sortie de DMA afin d'observer une réactivité mesurable. Pour ce faire, le débit de garde du DMA est modifié afin de permettre à un plus grand nombre de particules de sortir de celui-ci (au détriment de la résolution en taille).

2.3.8.3 Influence du débit de garde

L'influence du débit de garde (sheath flow : SF) au sein du DMA a donc été étudiée. La figure 73 présente notamment l'évolution de la distribution granulométrique des particules carbonées ($D_m = 100$ nm) en fonction de la valeur du sheath flow.

On remarque alors un élargissement important de la distribution initiale (SF = 10 L/min) avec une diminution du sheath flow. Cet élargissement semble plus important pour les diamètres supérieurs. Le mode de la distribution augmente très légèrement avec la diminution du débit de garde mais reste centré sur ~ 100 nm.

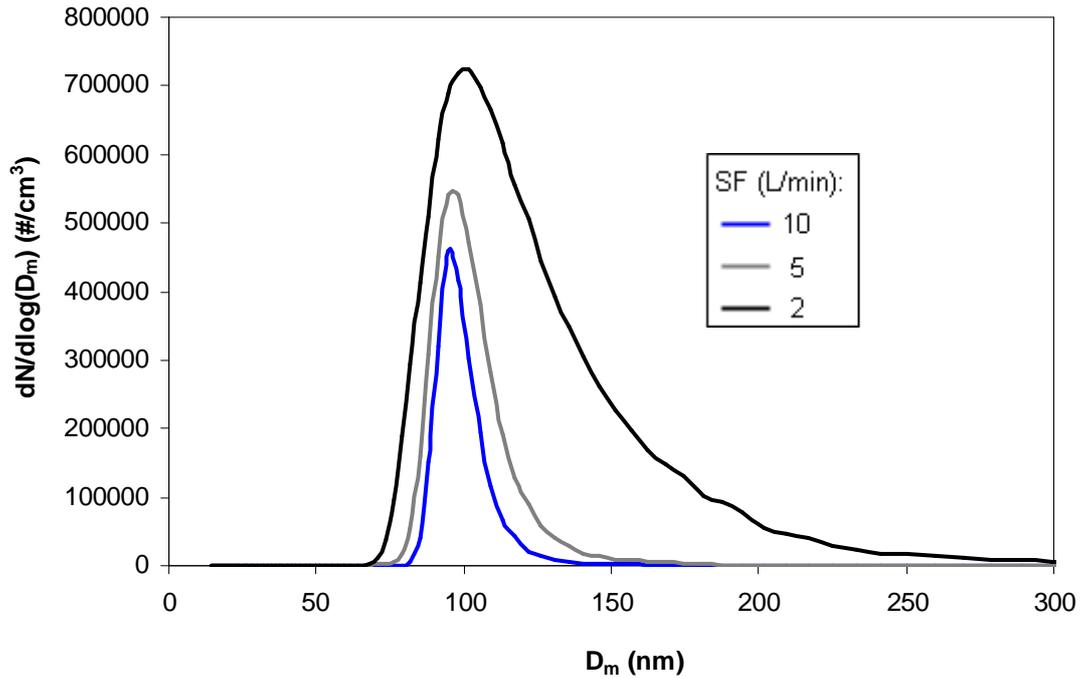


Figure 73 : Distributions granulométriques d'un aérosol de diamètre de mobilité de 100 nm pour des débits de garde de 10, 5 et 2 L/min.

La figure 74 présente l'évolution des valeurs de la concentration moyenne en particules $[p]$ et de la masse moyenne d'une particule m_p en fonction du débit de garde. $[p]$ et m_p sont déterminés à partir des distributions granulométriques (figure 73). La valeur théorique de m_p correspond à la masse d'une particule sphérique ayant un diamètre de 100 nm et une masse volumique de $0,4 \text{ g.cm}^{-3}$.

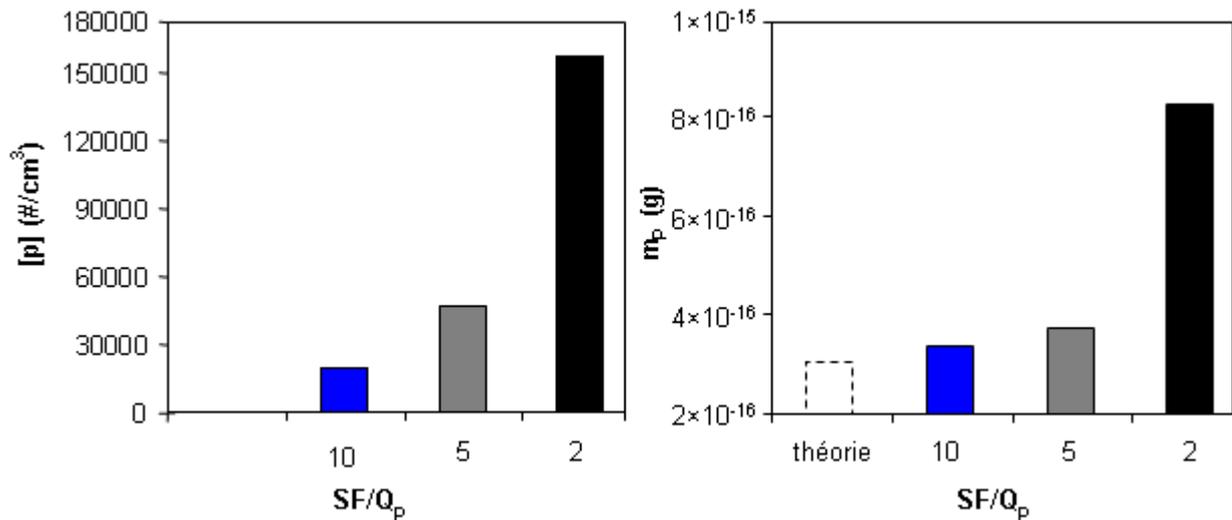


Figure 74 : Evolution de $[p]$ et m_p en fonction de SF/Q_p pour un diamètre de mobilité de 100 nm ; $Q_p = 1\text{L/min}$.

On observe ainsi une augmentation considérable de la concentration moyenne en particule avec la diminution du sheath flow. La masse moyenne d'une particule est proche de la théorie pour un rapport de SF/Q_p de 10. Ce rapport correspond en effet à une utilisation optimale du DMA. Cependant nous pouvons remarquer une variation importante de m_p avec la diminution du débit de garde. Cet effet pourrait entraîner des changements non négligeables de la réactivité.

Nous avons ainsi souhaité étudier l'influence du sheath flow sur la réactivité des nanoparticules de carbone à l'ozone. Nous avons réalisé plusieurs expositions d'un aérosol de particules carbonées filtré à 100 nm en modifiant le débit de garde du DMA de 1,3 à 4,3 L/min (au-delà la diminution de l'ozone est peu exploitable). L'impulsion de particules générée est exposée à une concentration initiale en ozone de 100 ppb, pour un temps de contact de 129 s. La figure 75 présente l'évolution du coefficient de capture de l'ozone en fonction du rapport du sheath flow sur le débit d'entrée des particules.

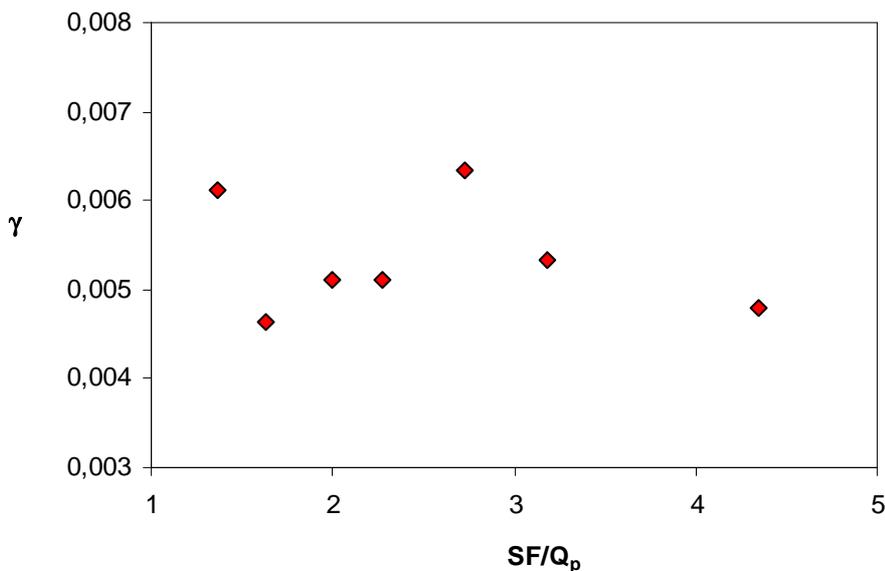


Figure 75 : Coefficients de capture de l'ozone sur les particules carbonées déterminés en fonction de SF/Q_p ; $[O_3]_0 = 100$ ppb, $t_{\text{contact}} = 129$ s.

On observe un coefficient de capture quasiment constant pour un rapport SF/Q_p qui varie de 1,3 à 4,3 : $\gamma = 0,0053 \pm 0,0007$. L'écart-type sur la moyenne des coefficients de capture correspond au même ordre de grandeur que la répétabilité d'une exposition donnée (< 20%). Ainsi la variation du sheath flow n'influence pas de façon notable la capture de l'ozone en surface. Si l'on observe la variation de la masse moyenne d'une particule entre $SF/Q_p = 5$ et $SF/Q_p = 2$ (figure 74), on remarque une augmentation de la masse moyenne d'un facteur 2. La réactivité des particules à l'ozone ne semble donc pas dépendre sensiblement de la

masse moyenne pour une distribution de particules de taille centrée sur 100 nm ; dans le cas contraire des variations plus significatives de réactivité auraient dû être observées.

Comme nous l'avons constaté la diminution du débit de garde au sein du DMA entraîne une augmentation importante de la concentration en particules et ne semble pas modifier la réactivité de l'aérosol à l'ozone. Ce paramètre va donc nous permettre d'adapter la concentration en particules pour un diamètre donné, afin d'observer une diminution significative de la concentration en ozone dans le réacteur.

2.3.8.4 Influence de la taille des particules sur la réactivité

Nous avons exposé des aérosols de particules carbonées de taille sélectionnée entre 50 et 200 nm, à différentes concentrations initiales en ozone, à un temps de contact fixe de 129 s. La figure 76 présente l'évolution des coefficients de capture calculés pour chaque expérience en fonction du diamètre des particules, pour différentes concentrations initiales en ozone.

Notons que les coefficients de capture sont calculés en prenant en compte la diffusion de l'ozone en phase gazeuse (partie 1.2.3). Cette dernière dépend de la taille des particules mais est négligeable dans la gamme de diamètre étudiée.

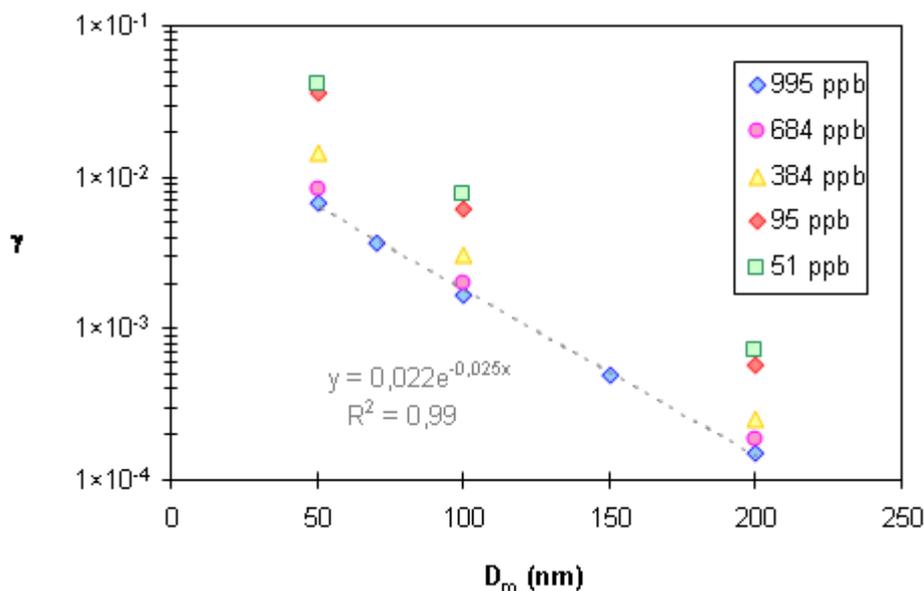


Figure 76 : Evolution du coefficient de capture en fonction du diamètre des particules pour différentes concentrations initiales en ozone ($t_{\text{contact}} = 129$ s).

On observe alors une décroissance exponentielle du coefficient de capture de l'ozone avec l'augmentation du diamètre de mobilité des particules. Nous remarquons par ailleurs une

diminution de γ avec l'augmentation de $[O_3]_0$, comme précédemment observé dans la partie 2.3.2.

Pour chaque expérience la concentration d'ozone adsorbé en surface a été déterminée. La figure 77 présente l'évolution de $[O_3]_{ads}$ en fonction du diamètre de mobilité des particules à différentes concentrations initiales en ozone.

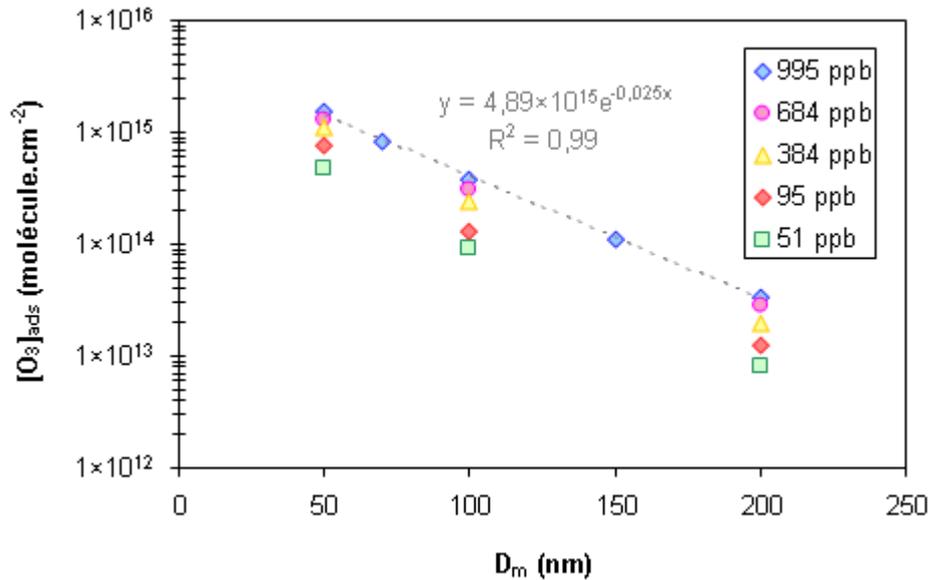


Figure 77 : Evolution de la concentration en molécules d'ozone adsorbées en surface en fonction du diamètre de mobilité des particules, à différentes concentrations initiales en ozone.

Ainsi la quantité d'ozone adsorbé en surface décroît exponentiellement en fonction du diamètre de mobilité des particules. Cette diminution pourrait être liée au nombre de sites disponibles à l'ozone en surface des particules.

La figure 78 présente l'évolution de la quantité en ozone adsorbé, pour des diamètres de mobilité de 50, 100 et 200 nm, en fonction de la concentration initiale en ozone.

L'évolution des concentrations en molécules d'ozone adsorbé par cm² en fonction de $[O_3]_0$, présente un profil de type Langmuir-Hinshelwood pour des diamètres de mobilité de 50, 100 et 200 nm. Elle est ainsi modélisée selon l'équation 42 pour chacune de ces tailles.

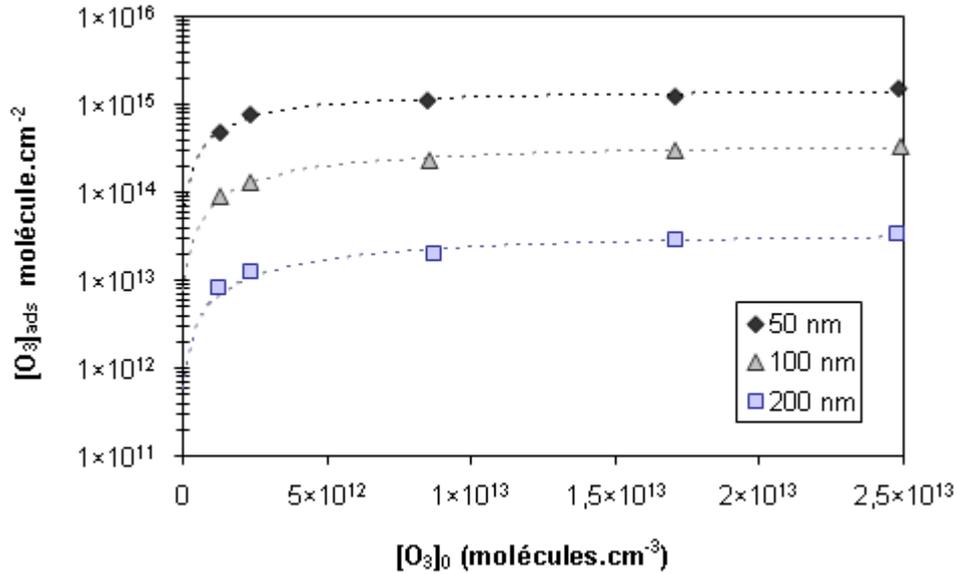


Figure 78 : Evolution de la quantité en ozone adsorbé, pour des diamètres de mobilité de 50, 100 et 200 nm, en fonction de la concentration initiale en ozone ; les pointillés correspondent au modèle (équation 42) ajusté pour chacune des tailles.

La figure 79 présente les nombres de sites surfaciques, ainsi que les valeurs des constantes d'équilibre d'adsorption déterminés pour chaque taille, à partir du modèle.

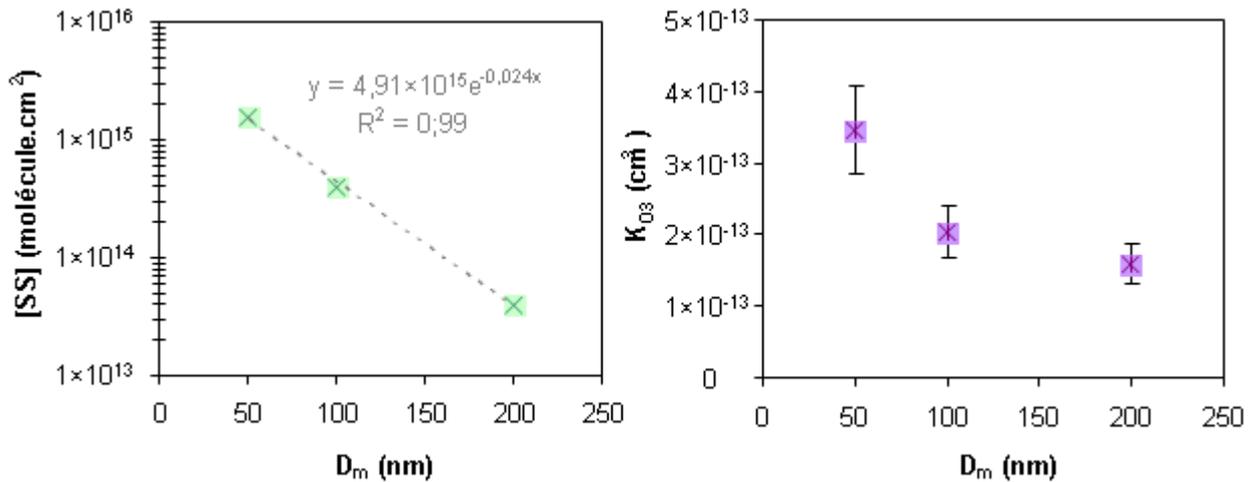


Figure 79 : Nombres de sites surfaciques et constantes d'équilibre d'adsorption en fonction de D_m , déterminés à partir de l'équation 42, en considérant un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood.

Les barres d'erreurs déterminées à partir de la corrélation au modèle sont inférieures à 5 % pour [SS] (non visible sur le graphique ci-dessus) et d'environ 19 % pour K_{O_3} .

Nous remarquons ainsi une constante d'équilibre d'adsorption qui diminue légèrement avec l'augmentation du diamètre de mobilité. Sa valeur moyenne de $(2,36 \pm 0,98) \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ est en bon accord avec la littérature (Cf 2.3.2).

Nous constatons d'autre part une concentration en sites de surface qui décroît de façon exponentielle avec l'augmentation de la taille des particules. Ceci pourrait expliquer la diminution du coefficient de capture en fonction de D_m observée dans cette étude. En effet moins il a de sites présents en surface des particules, moins il y aura de collisions réactives de l'ozone.

Par la suite nous avons souhaité déterminer les coefficients de capture initiaux relatifs aux diamètres des particules. La figure 80 présente l'inverse de γ en fonction de $[O_3]_0$ pour des diamètres de mobilité de 50, 100 et 200 nm.

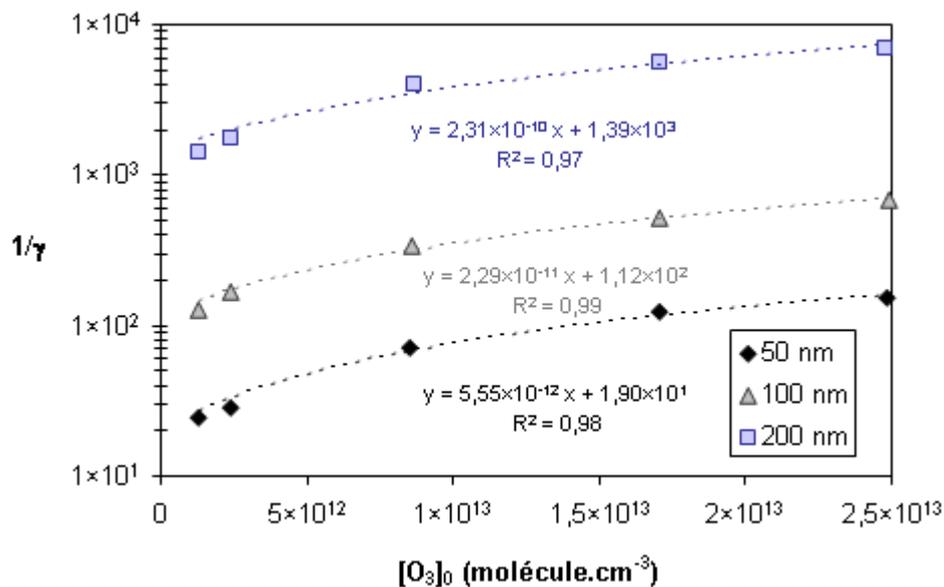


Figure 80 : $1/\gamma$ en fonction de $[O_3]_0$, pour $D_m = 50, 100$ et 200 nm.

L'évolution des coefficients de capture en fonction de la concentration initiale en ozone peut

se modéliser selon l'équation 27 : $\gamma = \frac{\gamma_0}{1 + \gamma_0 k [O_3] t_{\text{contact}}}$. La figure 81 présente les valeurs

des coefficients de capture initiaux, ainsi que des constantes de second ordre relatives à une désactivation de surface, déterminées à partir de ce modèle. Les barres d'erreurs relatives à ces données, déterminées à partir de la corrélation au modèle, sont inférieures à 5 % (non visible sur les graphiques ci-dessus).

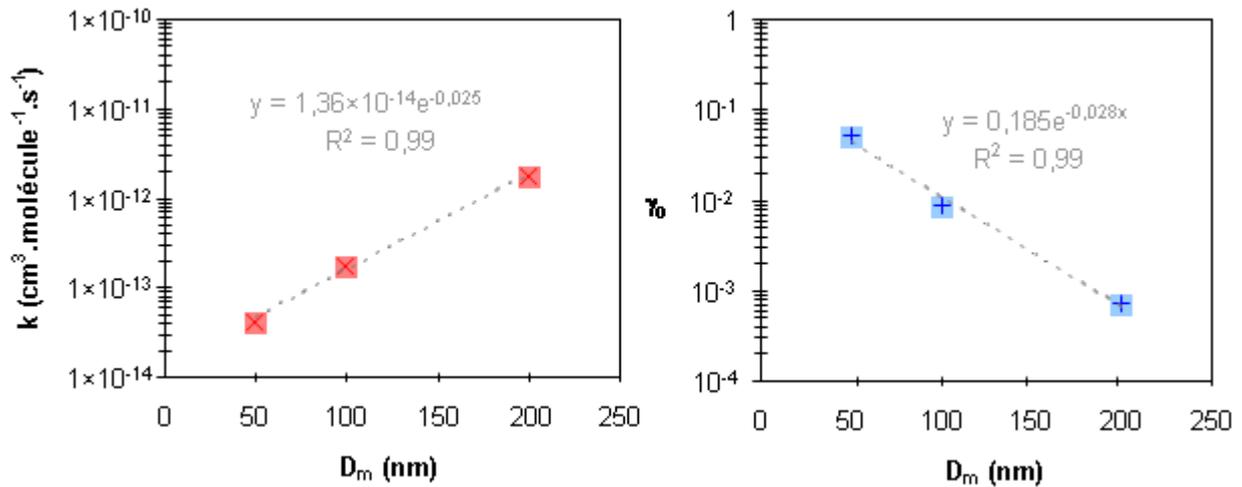


Figure 81 : Evolution de valeurs de k et γ_0 en fonction du diamètre des particules.

Nous observons alors une croissance exponentielle de k et une décroissance exponentielle de γ_0 , avec l'augmentation du diamètre de mobilité des particules. Le coefficient de capture initial diminue notamment d'un facteur 70, pour un diamètre de mobilité variant de 50 à 200 nm.

2.3.8.5 Discussion

Dans la littérature de nombreuses études s'accordent sur l'influence de la taille des particules sur leurs propriétés physiques, chimiques, thermodynamiques, optiques, électromagnétiques... La diminution de la taille des particules peut par exemple mener à une diminution de la température de fusion, une augmentation de la solubilité, une augmentation de la conductivité, une augmentation du potentiel d'adsorption, de l'activité catalytique... (Rao *et al.*, 2002 ; Roduner, 2006 ; Sun, 2007). Une des explications proposées pour expliquer ces changements de propriétés est l'augmentation de la surface spécifique avec la diminution du diamètre des particules. La fraction des atomes en surface augmente exponentiellement avec la diminution de la taille des particules. Les atomes en surface ont moins de voisins que ceux présents en volume ; ce qui a pour effet de diminuer l'énergie de liaison des atomes en surface qui sont moins stabilisés que les atomes présents dans le volume de la particule (Rao *et al.*, 2002 ; Roduner, 2006 ; Sun, 2007).

Il existe peu d'étude concernant l'effet de la taille sur la réactivité hétérogène de particules avec un oxydant gazeux. Sun *et al.* (2006) ont notamment étudié l'effet de la taille sur la réaction entre des nanoparticules d'aluminium et le dioxygène. Ils observent une diminution importante de la vitesse de réaction avec l'augmentation du diamètre des particules (diminution de la réactivité d'un facteur 30 pour des diamètres allant de 60 nm à 3 μm). Par

ailleurs, Borgwardt et Bruce (1986) ont étudié l'influence de la surface spécifique des grains de CaO sur sa réactivité avec SO₂. Ils ont montré une augmentation de la réactivité proportionnelle au carré de la surface BET.

Dans cette étude nous observons un coefficient de capture de l'ozone qui décroît exponentiellement avec l'augmentation du diamètre des particules carbonées.

Cet effet pourrait être directement lié à la surface spécifique des particules. La figure 82 présente l'évolution du coefficient de capture de l'ozone en fonction du carré de la surface spécifique des particules (déterminée selon l'équation 7 partie 1.1.6.4), à [O₃]₀ = 995 ppb.

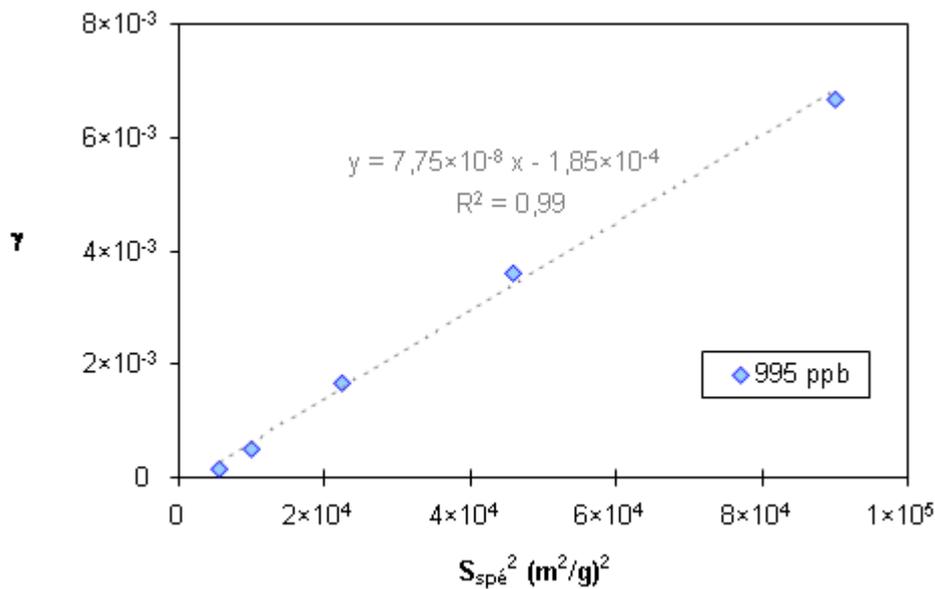


Figure 82 : Evolution du coefficient de capture de l'ozone en fonction du carré de la surface spécifique des particules à [O₃]₀ = 995 ppb.

Comme dans l'étude de Borgwardt et Bruce (1986), nous obtenons un coefficient de capture qui est directement proportionnel au carré de la surface spécifique des particules. Ainsi la diminution de la taille des particules, c'est à dire l'augmentation de la surface spécifique, engendre une augmentation de la concentration en sites surfaciques et donc une augmentation de la réactivité avec l'ozone.

2.4 Conclusion

Nous observons dans cette étude une quantité en ozone incorporé en surface qui augmente avec la concentration initiale en ozone jusqu'à l'apparition d'un palier. Ce comportement, révélateur d'une saturation de surface, peut être modélisé par mécanisme de type Langmuir-

Hinshelwood. Ce modèle suppose une adsorption réversible de l'ozone avant sa réaction avec des sites de surface. Pour une concentration initiale en ozone fixe, la quantité d'ozone disparue de la phase gazeuse par unité de surface reste constante. Cela suggère un processus d'adsorption réversible de l'ozone qui est rapidement établi et majoritaire pour la gamme de temps de contact utilisée. Nous déterminons de ce fait un coefficient de capture de l'ozone qui diminue avec l'augmentation du temps de contact et de la concentration initiale en ozone. Ces dépendances sont parfaitement modélisées par l'équation 27, proposée par Lelievre *et al.* (2004b).

Nous avons étudié par ailleurs l'influence du taux d'humidité (RH = 25%) sur la réactivité entre l'ozone et les particules carbonées. Nous n'avons pas observé d'adsorption significative de molécules d'eau en surface des particules carbonées (seules ou recouvertes de phénanthrénequinone). D'autres expériences à taux d'humidité plus élevé seraient à réaliser pour confirmer ou infirmer cette tendance sur une plus large gamme de RH.

D'autre part des expositions de particules à l'ozone en présence d'un rayonnement UV ($\lambda = 352$ nm) ont présenté une diminution de la quantité en ozone adsorbé comparé à des conditions d'obscurité. Nous soupçonnons une photolyse de l'ozone engendrée par l'irradiation UV qui pourrait mener à une adsorption compétitive entre l'atome d'oxygène et l'ozone. Des études supplémentaires seraient à mener afin de déterminer la quantité d'ozone photolysé dans nos conditions expérimentales. Un actinomètre permettrait notamment de mesurer le flux actinique des lampes UV et de remonter aux fréquences de photolyse, grâce aux valeurs de rendements quantiques de production de l'oxygène déterminées dans la littérature.

Nous nous sommes intéressés par la suite à la réaction entre l'atome d'oxygène et des particules carbonées. Nous avons, pour la première fois à notre connaissance, évalué un coefficient de capture initial de l'oxygène sur une surface carbonée de 0,028. Nous avons observé une adsorption de l'oxygène atomique en surface des particules qui peut se modéliser selon un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. Les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption et de la concentration en sites surfaciques déterminées à partir de ce modèle sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec l'ozone. Nous en déduisons une adsorption de l'ozone et de l'oxygène sur des sites de surface similaires. Nous proposons ainsi un mécanisme de réaction entre l'ozone et une surface carbonée en accord avec l'étude de Shiraiwa *et al.* (2011). Ce mécanisme Langmuir-Hinshelwood à plusieurs étapes suppose une physisorption réversible de l'ozone, suivi par une

chimisorption dissociative impliquant la réaction d'un atome d'oxygène avec un site de surface et la libération d'une molécule d'O₂ à l'état gazeux.

Nous avons par ailleurs étudié l'influence de la taille des particules sur leur réactivité hétérogène avec l'ozone. La taille des particules est alors sélectionnée à l'aide d'un DMA placé en entrée du réacteur à écoulement. Afin d'augmenter la concentration particulaire nécessaire à une diminution significative de la concentration en ozone, le débit de garde au sein du DMA a été modifié. La diminution de ce débit entraîne une augmentation considérable de la concentration en particules mais aussi de la masse moyenne d'une particule. Cependant l'augmentation de cette masse ne modifie pas sensiblement la réactivité des particules à l'ozone. Ainsi la masse moyenne d'une particule ne semble pas être, dans cette étude, un critère significatif de réactivité. Des expositions à l'ozone de particules carbonées, de taille sélectionnée entre 50 et 200 nm, ont révélé une diminution exponentielle de la réactivité avec l'augmentation du diamètre de mobilité. Cette diminution de la réactivité pourrait être liée à la diminution de la surface spécifique des particules avec l'augmentation de la taille, engendrant de ce fait une diminution du nombre de sites présents en surface. Ce résultat, si avéré, peut être important sur le plan de la santé. En effet la probabilité d'inhalation et de déposition des particules dans les poumons dépend de leur taille ; les plus fines pouvant pénétrées le plus profondément dans les voies respiratoires. La réactivité plus importante des particules les plus fines avec des oxydants gazeux pourrait de ce fait exacerber ces effets inflammatoires.

L'effet de la taille des particules sur la réactivité avec l'ozone est néanmoins à confirmer. En effet la surface des particules disponible à l'ozone est calculée à l'aide du diamètre de mobilité. Il est probable que la surface réelle (et donc la porosité des particules) évoluent selon la taille sélectionnée.

Le tableau 12 présente les principales données déterminées dans ce chapitre. Les valeurs des coefficients de capture calculées sont en bon accord avec la littérature (Cf tableau 4, partie 1.3.1.3). De la même manière, nous observons que les valeurs des coefficients de capture déterminées par l'utilisation de la surface géométrique, sont plus élevées que celle calculée par la surface BET.

Particules	Nanoparticules de carbone (lot 1)	Nanoparticules de carbone (lot 2)		
S_{BET} (m ² /g)	322	8		
Surface utilisée	BET	géométrique		
D_m (nm)	458	50	100	200
$\gamma_0^{\text{O}_3}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$
$[\text{SS}]_{\text{O}_3}$ (cm ⁻²)	$5,42 \times 10^{14}$	$1,55 \times 10^{15}$	$3,89 \times 10^{14}$	$3,87 \times 10^{13}$
K_{O_3} (cm ³)	$4,45 \times 10^{-13}$	$3,47 \times 10^{-13}$	$2,03 \times 10^{-13}$	$1,59 \times 10^{-13}$
γ_0^{O}	$2,8 \times 10^{-2}$	-		
$[\text{SS}]_{\text{O}}$ (cm ⁻²)	$5,30 \times 10^{14}$			
K_{O} (cm ³)	$5,29 \times 10^{-13}$			

Tableau 12 : Principales données déterminées dans ce chapitre.

D_m : diamètre moyen de mobilité électrique de la distribution des particules

$\gamma_0^{\text{O}_3}$: coefficient de capture initial de l'ozone sur les particules

$[\text{SS}]_{\text{O}_3}$: nombre de sites de surfaces mesuré à partir de la capture de l'ozone

K_{O_3} : constante d'équilibre d'adsorption de l'ozone

γ_0^{O} : coefficient de capture initial de l'oxygène atomique sur les particules

$[\text{SS}]_{\text{O}}$: nombre de sites de surfaces mesuré à partir de la capture de l'oxygène atomique

K_{O} : constante d'équilibre d'adsorption de l'oxygène atomique

3. Réactivité hétérogène entre des HAP particulaires et l'ozone

Nous souhaitons dans cette partie étudier le devenir de HAP particulaire suite à une exposition à l'ozone. Ces expériences ont pour finalité l'étude des effets inflammatoires de particules carbonées recouvertes de HAP (exposées ou non à l'ozone) sur des cellules pulmonaires. Un soin particulier sera donc attaché à une caractérisation physicochimique rigoureuse de ces particules. Il s'agit pour ce faire de maîtriser le recouvrement en HAP de particules modèles, l'extraction et l'analyse de ces molécules en surface, ainsi que l'exposition des particules à l'ozone. Nous avons notamment développé un réacteur spécifique permettant l'exposition à l'ozone de quantités suffisantes de particules, nécessaires à l'analyse chromatographique des HAP et à l'exposition des cellules pulmonaires.

Nous détaillons par la suite la mise en œuvre expérimentale, qui a été principalement développée avec du phénanthrène adsorbé sur des particules de carbone (PureBlack 100 Carbon, $S_{\text{BET}} = 33 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_p \sim 80 \text{ nm}$). Ces particules ont été utilisées dans un premier temps car elles ne présentent pas de microporosité (données fabricant) et peuvent ainsi permettre une extraction plus aisée du HAP en surface.

Nous étudierons dans un second temps la réactivité à l'ozone du benzo[a]pyrène adsorbé sur des nanoparticules de carbone utilisées dans le chapitre précédent (Carbon nanopowder lot 2, $S_{\text{BET}} = 8 \text{ m}^2/\text{g}$).

3.1 Mise en œuvre expérimentale

3.1.1 Analyse des HAP par chromatographie en phase gazeuse

Dans la littérature, les techniques chromatographiques, telles la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Estève, 2002 ; (Perraudin et al., 2005a) Miet, 2008 ;...), et la chromatographie liquide à haute performance (Pöschl *et al.*, 2001; Kwamena *et al.*, 2004; (Bedjanian et Nguyen, 2010;...) sont couramment utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des HAP.

La technique d'analyse utilisée pour cette étude est la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS : Gas Chromatography Mass Spectroscopy). Le GC utilisé est un Clarus 680, couplé à un MS Clarus 600C (PerkinElmer). La colonne utilisée est une DB-5MS (Agilent) de 30 m de long, 0,25 mm de diamètre, 0,25 μm d'épaisseur dont la phase stationnaire est composée de 5% phenyl-95% dimethylarylene siloxane. L'usage de cette colonne est adapté à l'analyse des hydrocarbures et des HAP.

Le spectromètre de masse nous permet de travailler avec deux modes de détection différents. Le mode SCAN permet un balayage sur une gamme de masse m/z allant de 45 à 500. Le mode SIM (Selected Ion Monitoring) permet un suivi pour une seule masse déterminée. Ce mode de fonctionnement se traduit par une augmentation significative de la sensibilité et sera donc utilisé pour la réalisation des courbes d'étalonnage et lors des analyses.

3.1.1.1 Etalonnage interne

Cette méthode consiste à comparer relativement l'aire du pic d'une substance donnée en fonction d'une substance étalon introduite en proportion connue dans le mélange à analyser. Dans notre étude nous avons choisi comme substance étalon l'hexadécane. En effet ce dernier a été utilisé au laboratoire comme étalon interne dans plusieurs études antérieures et présente une bonne réponse chromatographique. Afin de s'assurer du bon fonctionnement du GCMS, des tests de répétabilité ont été effectués avec un mélange d'hexadécane (HD, Fluka, pureté $\geq 98\%$) et de phénanthrène (Phe, Alfa Aesar, pureté de 98%), avec des concentrations respectives de 1,27 et 1,30 μg par g de dichlorométhane (DCM, Sigma Aldrich, pureté $\geq 99,8\%$). Les résultats sont présentés tableau 13. Cette solution a été injectée 11 fois consécutives ; l'aire des pics de HD et Phe sur le chromatogramme a été obtenue par intégration en mode SIM.

Série	aire HD	aire Phe	rapport des aires Phe/HD
1	5093	14178	2,78
2	6180	17521	2,84
3	6029	16985	2,82
4	5691	16192	2,85
5	5666	16294	2,88
6	7115	19972	2,81
7	5556	15893	2,86
8	5557	15813	2,85
9	5527	15780	2,86
10	7206	20289	2,82
11	5301	15265	2,88
Moyenne	5901,91	16743,82	2,84
Ecart-type	689,96	1882,77	0,03
Ecart-type / Moyenne (%)	11,69	11,24	1,05

Tableau 13 : Etude de répétabilité de l'analyse chromatographique d'une solution d'hexadécane et de phénanthrène.

Les composés seuls présentent une répétabilité d'analyse d'environ 11%. Le rapport des aires des deux composés présente quant à lui une répétabilité proche de 1%. Ainsi

l'utilisation d'un étalon interne permet d'augmenter considérablement la répétabilité de l'analyse chromatographique.

Une première étape consiste à optimiser une méthode chromatographique adaptée à la molécule à analyser.

Dans le cas du phénanthrène, la méthode optimisée est la suivante : démarrage de l'analyse à 100°C, puis montée en température du four de 7°C/min jusqu'à 270°C, suivi par une vitesse de chauffe de 3°C/min jusqu'à 310°C. Le débit du gaz vecteur, l'hélium est fixé à 1 mL/min ; l'injection est réalisée avec un ratio de split de 10. La figure x présente la droite d'étalonnage obtenue pour le phénanthrène. La gamme de concentration a été optimisée pour nos conditions expérimentales. Les concentrations en PHE utilisées sont de l'ordre de quelques centaines de ng par mL.

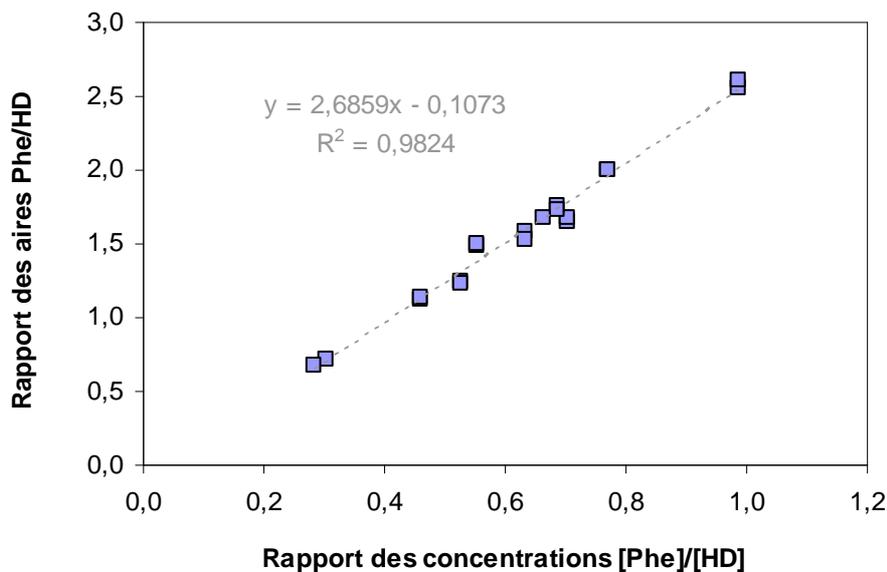


Figure 83 : Courbe d'étalonnage du phénanthrène ; étalon interne utilisé : hexadécane.

Une fois la courbe d'étalonnage tracée, il est possible de déterminer une concentration inconnue en phénanthrène d'une solution donnée, en ajoutant à cette solution une concentration connue en hexadécane avant l'analyse chromatographique.

3.1.2 Recouvrement de particules modèles

Les étapes du recouvrement de HAP sur des particules de suie sont inspirées de protocoles classiques utilisés dans différentes études expérimentales (Esteve, 2002 ; Perraudin, 2004).

Une première étape consiste au nettoyage du support particulaire. Ce dernier doit être inerte afin d'éviter tout effet de synergie lors d'étude de réactivité. Le nettoyage des particules consiste en 3 extractions successives aux ultrasons. Pour ce faire, environ 1 g de particules carbonées est déposé dans un manchon en cellulose (22 mm x 80 mm, Whatman) préalablement mis à l'étuve afin d'éliminer son contenu en eau. Le manchon est ensuite déposé dans un bécher contenant 20 mL de dichlorométhane. L'ensemble est soumis à une ultrasonification durant 10 min (bain ultrasons : FB15046, Fisher Scientific). L'opération est répétée deux autres fois en remplaçant le DCM de lavage. Les particules sont ensuite séchées quelques heures à l'étuve. Notons que des analyses GCMS du DCM de lavage n'ont montré que très peu de différences avec du DCM pur à 99,8 %.

Une solution de HAP est préparée par dilutions successives de cristaux du composé polyaromatique dans du dichlorométhane, de façon à obtenir la concentration souhaitée en HAP, typiquement 500 µg de HAP dans 10 mL de DCM. Les concentrations théoriques sont obtenues par gravimétrie à l'aide d'une microbalance de précision (Sartorius TE214S). La concentration de la solution de recouvrement est vérifiée par analyse chromatographique. 1 g de particules lavées est déposé dans un ballon de 50 mL. On ajoute à ce dernier la solution de HAP préalablement préparée. 10 mL de DCM servant au rinçage de la verrerie sont également ajoutés pour ne pas perdre de composés sur les parois. Le recouvrement s'opère alors par adsorption liquide-solide. Le solvant est lentement évaporé à température ambiante à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rotavapor R-3, Buchi). Une fois le solvant évaporé, le ballon de recouvrement est placé sous hotte à l'abri de la lumière pendant plusieurs heures afin d'éliminer les dernières traces de dichlorométhane.

Les particules carbonées recouvertes sont récupérées sur les parois du ballon, homogénéisées à l'aide d'un vibreur (CISA BA200N), puis stockées dans un récipient hermétique à l'abri de la lumière. Le ballon est ensuite nettoyé avec quelques mL de dichlorométhane, qui sont ensuite analysés par GC MS. La quantité de HAP restée dans le ballon, en général minime (< 1%), est alors estimée puis soustraite de la concentration en HAP particulaire.

3.1.3 Extraction

Le rendement d'extraction se définit comme le rapport entre la concentration obtenue par l'analyse chromatographique et la concentration théorique.

$$R = \frac{[\text{HAP}]_{\text{GC}}}{[\text{HAP}]_{\text{th}}}$$

Équation 49

L'étape d'extraction est décisive quant à la suite de notre étude, celle-ci doit être répétable et de rendement élevé pour permettre une étude de réactivité des HAP particulières. L'optimisation de cette étape a été réalisée avec du phénanthrène adsorbé sur des particules de PureBlack Carbon ($S_{\text{BET}} = 33 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_p \sim 80 \text{ nm}$) à une concentration en phénanthrène de 0,585 mg par g de particules, c'est à dire 6×10^{12} molécules de phénanthrène par cm^2 . En multipliant cette concentration par la section droite de la surface d'une molécule de phénanthrène : $\sigma_{\text{Phe}} = 68,8 \text{ \AA}^2$ (Marsh, 2001), on détermine un recouvrement en phénanthrène d'environ 4% de la surface des particules.

Dans la littérature, l'extraction assistée par ultrasons est une technique usuellement utilisée pour l'extraction de HAP adsorbés en surface de matrices solides (Pöschl *et al.*, 2001 ; Christensen *et al.*, 2005 ; Guilloteau *et al.*, 2008 ; Nguyen *et al.*, 2009 ; Ma *et al.*, 2010). Au laboratoire nous disposons d'un bain à ultrasons (FB15046 Fisher Scientific), ainsi qu'une sonde à ultrasons (Sonopuls HD300 Bandelin). Cependant les extractions réalisées avec ces dispositifs ont présenté des rendements peu reproductibles.

L'extraction du HAP particulaire est alors réalisée en mettant simplement en contact les particules recouvertes avec un solvant pendant un temps donné. Les quantités en particules et solvant, ainsi que le type de solvant et le temps de mise en contact ont été optimisés. Le protocole définitif retenu pour ces travaux est le suivant : environ 5 mg de particules recouvertes de phénanthrène sont mises en contact avec 5 mL de dichlorométhane pendant 1h. 1 mL de cette solution est ensuite prélevée et filtrée à l'aide d'un filtre à seringue (Minisart RC 15 ; 0,2 μm). Ce filtre permet de retenir les particules qui pourraient gêner l'analyse chromatographique. L'extrait est ensuite placé dans un vial d'analyse, dans lequel est préalablement ajouté l'étalon interne nécessaire à la détermination de la concentration en phénanthrène. En appliquant ce protocole, nous avons obtenu un rendement d'extraction en phénanthrène particulaire de **89 ± 5 %** (moyenné sur 10 extractions) ; ce qui est très satisfaisant.

3.1.4 Exposition à l'ozone de phénanthrène particulaire

3.1.4.1 Dispositif expérimental

L'extraction et l'analyse chromatographique des HAP particulaires demandent des concentrations en particules bien plus importantes que celles mises en jeu dans le réacteur à écoulement. Un réacteur spécifique a donc été conçu pour l'exposition des HAP particulaires à l'ozone. Un schéma de ce réacteur est présenté figure 84.

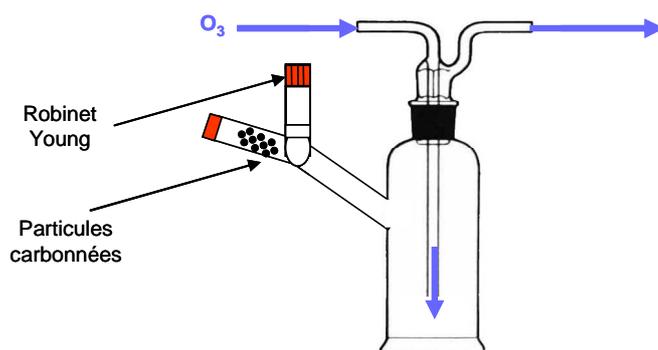


Figure 84 : Schéma du réacteur destiné à l'exposition de HAP particulaire.

Ce réacteur en verre, d'environ 30 cm^3 , permet d'exposer les particules carbonnées après passivation du réacteur par l'ozone. Une fois la concentration en ozone stabilisée, les particules sont introduites dans le réacteur à l'aide d'un robinet Young. Le montage expérimental est présenté figure 85.

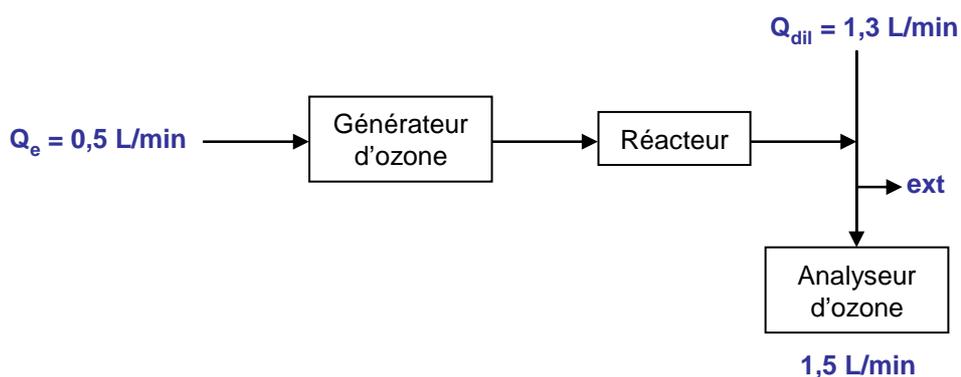


Figure 85 : Schéma du montage expérimental permettant l'exposition des suies à l'ozone.

Un débit Q_e de $0,5 \text{ L/min}$ d'air synthétique est imposé au travers d'un générateur d'ozone (UVP SOG 2). L'ozone formé passe alors au sein du réacteur. En sortie, ce flux est dilué par un débit d'air synthétique Q_{dil} de $1,3 \text{ L/min}$ afin de parvenir au débit de fonctionnement de

l'analyseur d'ozone. Le faible débit imposé dans le réacteur permet de limiter l'envol des particules.

3.1.4.2 Résultats

La figure 86 présente un exemple caractéristique d'exposition à l'ozone. Une fois la concentration en ozone stabilisée à 1000 ppb, environ 10 mg de particules carbonées recouvertes (0,585 mg Phe/g) sont introduites dans le réacteur. Cette étape correspond au temps $t = 0$ de l'exposition.

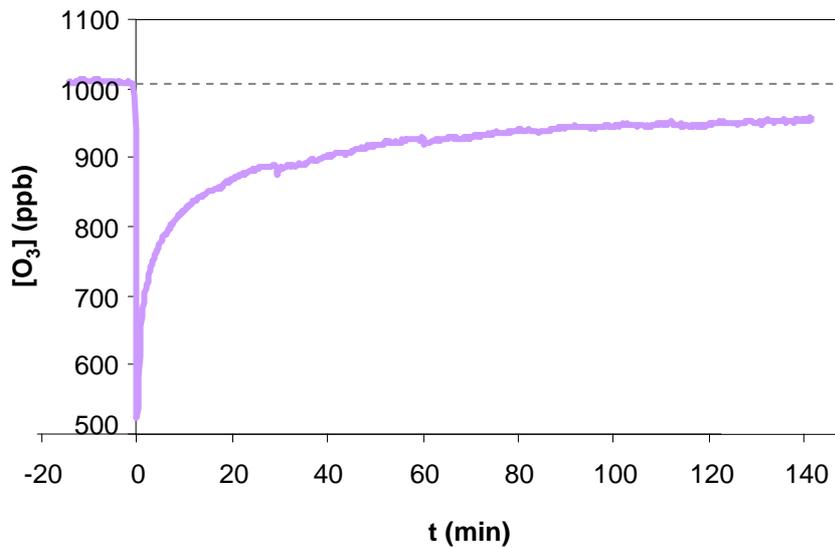


Figure 86 : Exposition de 10 mg de particules carbonées (0,6 mgPhe/g) à $[O_3]_0 = 1000$ ppb.

Après introduction des particules carbonées dans le réacteur, la concentration en ozone chute subitement, puis augmente lentement jusqu'à l'apparition d'un palier, révélateur d'une passivation de surface. Notons que le palier atteint environ 950 ppb et ne semble pas revenir à la concentration initiale en ozone. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature (Lelièvre et al., 2004b) ; McCabe, 2009) et peut être expliqué par une réaction catalytique très lente ou par une saturation très lente de la surface par l'ozone. L'écart entre le niveau initial avant l'introduction des particules et le palier final est toutefois très faible ($\leq 5\%$) et peut être considéré comme négligeable.

A partir de la figure 86, il est possible d'intégrer la quantité d'ozone disparue de la phase gazeuse (équation 32 : $[O_3]_{disp} = \sum_i ([O_3]_0 - [O_3]_i)$). Nous en déduisons ensuite la quantité d'ozone adsorbé en surface à partir de l'équation 50.

$$[\text{O}_3]_{\text{ads}} = \frac{[\text{O}_3]_{\text{disp}} \cdot F \cdot Q_e}{10 \cdot m \cdot S_{\text{BET}}} \quad \text{Équation 50}$$

avec Q_e : le débit d'entrée dans le réacteur ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

F : le facteur de dilution tel que : $F = \frac{Q_e + Q_{\text{dil}}}{Q_e}$

m : la masse de l'échantillon de particule dans le réacteur (g)

S_{BET} : la surface BET des particules ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

L'expression est divisée par 10 pour correspondre avec le temps d'échantillonnage de l'analyseur d'ozone qui est de 10 secondes.

Nous pouvons ensuite accéder au coefficient de capture en divisant $[\text{O}_3]_{\text{ads}}$ par le temps d'exposition et le flux de collision Z .

3.1.4.3 Suivi de la quantité en ozone adsorbé

Plusieurs expositions sont réalisées en mettant en contact environ 10 mg de particules (recouvertes de 0,585 mg Phe/g) à une concentration initiale en ozone de 1000 ppb pour des temps d'expositions différents. La figure 87 présente le nombre de molécules d'ozone adsorbées par cm^2 en fonction du temps d'exposition.

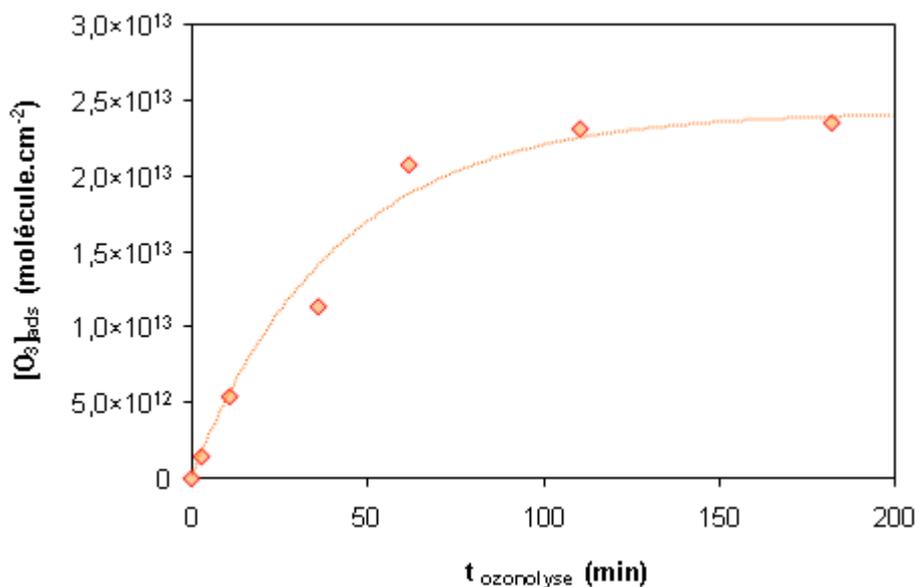


Figure 87 : Nombre de molécules d'ozones adsorbées par cm^2 lors de la mise en contact de particules carbonées recouvertes de phénanthrène à $[\text{O}_3]_0 = 1000$ ppb pour différents temps d'exposition.

On observe une réponse quasi linéaire entre le nombre de molécules d'O₃ perdues par cm² et le temps d'ozonolyse pendant les 60 premières minutes d'exposition, suivi par l'apparition d'un palier. A partir du modèle basé sur une équation de type Langmuir : $y = \frac{[SS]_{\infty} bt_{\text{ozonolyse}}}{1 + bt_{\text{ozonolyse}}}$, nous déterminons $[SS]_{\infty} \approx 2,4 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻². Ce comportement révèle une saturation lente de surface par l'ozone.

A partir de la quantité d'ozone adsorbé, on peut déterminer le nombre de site de surface restant en fonction du temps d'exposition à l'ozone selon $[SS]_t = [SS]_{\infty} - [O_3]_{\text{ads}}$; en considérant que chaque site actif consomme une molécule d'ozone. La décroissance de la concentration en sites de surface effectifs en fonction du temps d'ozonolyse est présentée figure 88.

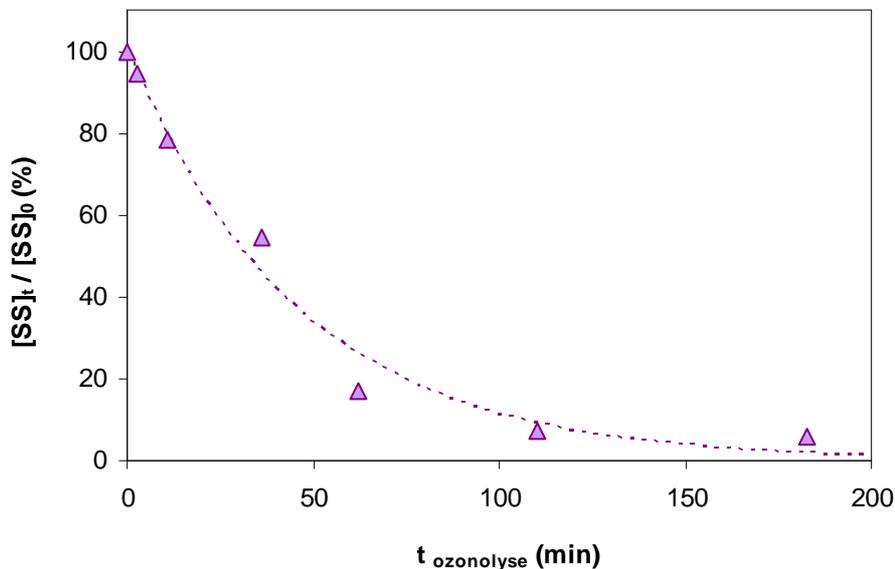


Figure 88 : Evolution du nombre de sites actifs en surface des particules en fonction du temps d'exposition à $[O_3]_0 = 1000$ ppb.

Cette décroissance peut être modélisée par une fonction exponentielle déterminée par intégration de l'équation de vitesse de pseudo-premier ordre : $\frac{[SS]_t}{[SS]_{\infty}} = \exp(-kt)$. On obtient alors $k = 3,63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Pour chaque exposition, le coefficient de capture a été calculé selon la méthode 1 décrite partie 2.2.4.1. Les résultats sont présentés figure 89.

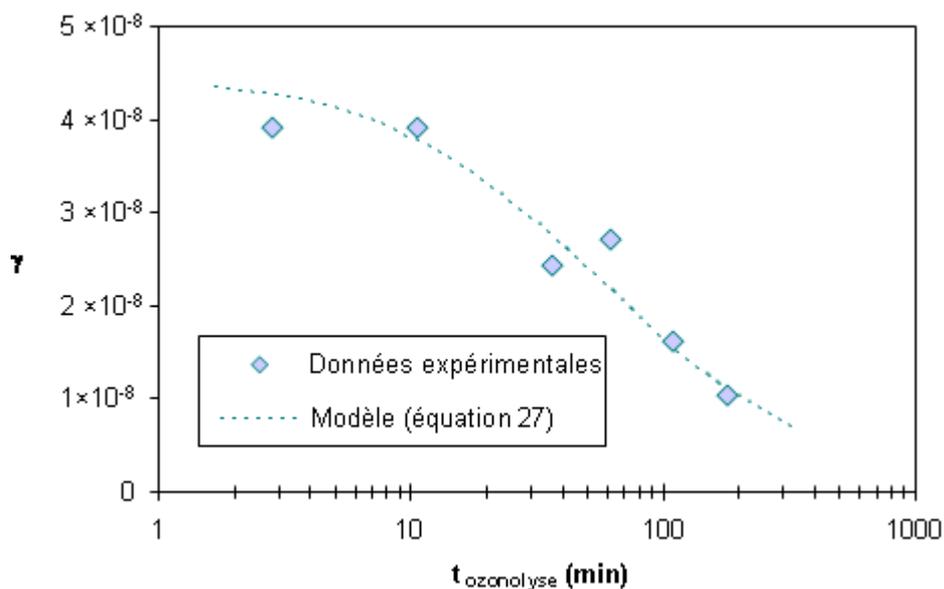


Figure 89 : Evolution du coefficient de capture de l'ozone sur des particules carbonées recouvertes de phénanthrène pour différents temps d'exposition à $[O_3]_0 = 1000$ ppb.

La décroissance du coefficient de capture en fonction du temps d'exposition est modélisée par l'équation 27 : $\gamma = \frac{\gamma_0}{1 + \gamma_0 k [O_3]_0 t_{\text{contact}}}$. Le coefficient de capture initial ainsi que la

constante cinétique de deuxième ordre sont déterminés en traçant la droite $\frac{1}{\gamma} = f(t_{\text{ozonolyse}})$ présentée figure 90.

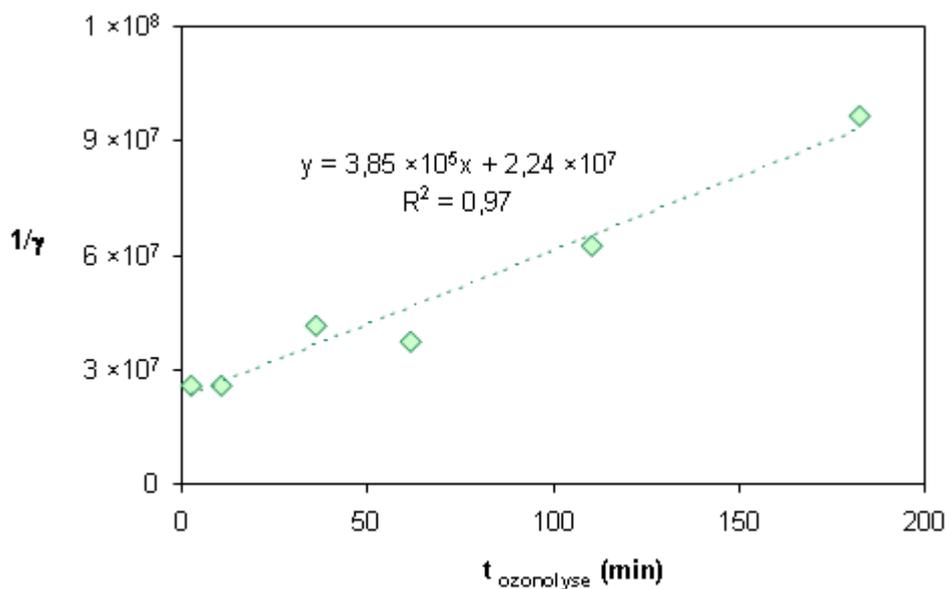


Figure 90 : $1/\gamma = f(t_{\text{ozonolyse}})$; $[O_3]_0 = 1000$ ppb.

La régression linéaire nous donne $k[\text{O}_3] = (3,9 \pm 0,2) \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ et $1/\gamma_0 = (2,2 \pm 0,2) \times 10^7$. On obtient alors $k = (2,7 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\gamma_0 = (4,6 \pm 0,4) \times 10^{-8}$.

La valeur du coefficient de capture initial est très faible et peut être due à un nombre de sites surfaciques ($[\text{SS}]_\infty \approx 2,4 \times 10^{13} \text{ sites} \cdot \text{cm}^{-2}$) moins important d'un facteur 10 par rapport aux valeurs obtenues dans la littérature. Les particules de PureBlack Carbon utilisées dans cette étude sont stockées au laboratoire depuis plusieurs années, un vieillissement de surface est donc envisageable.

3.1.4.4 Suivi de la quantité en phénanthrène particulaire

Pour chaque expérience la quantité de phénanthrène présente sur les particules a été extraite selon le protocole détaillé précédemment. La figure 91 présente la concentration de phénanthrène normalisée en fonction du temps d'exposition. Les barres d'erreur présentées sur cette figure correspondent aux incertitudes issues de l'étape d'extraction.

Notons qu'un blanc a été réalisé en mettant en contact le phénanthrène particulaire avec de l'air synthétique pendant plusieurs heures. Aucune désorption ou dégradation du HAP n'a été observée.

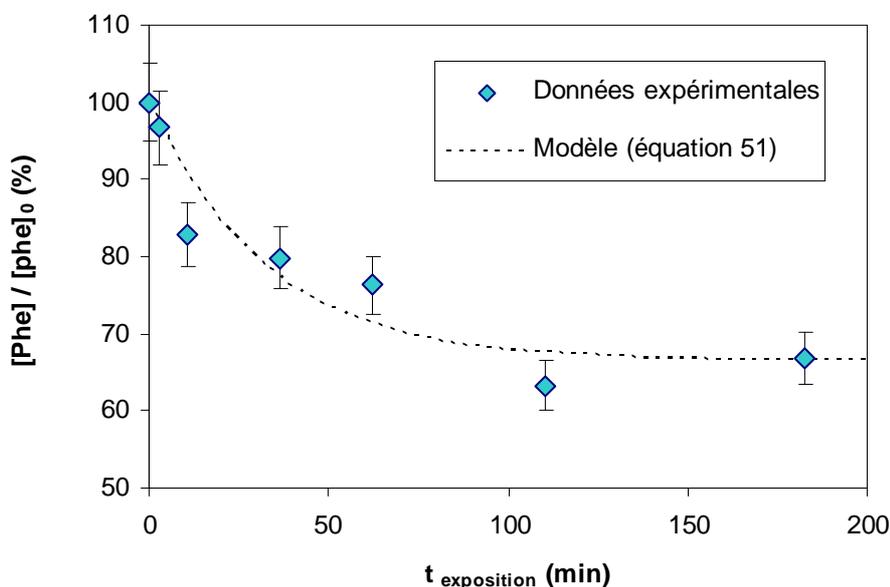


Figure 91 : Dégradation du phénanthrène adsorbé sur des particules carbonées ($[\text{Phe}]_0 = 0,6 \text{ mg/g}$) en fonction du temps d'exposition à l'ozone ($[\text{O}_3]_0 \sim 1000 \text{ ppb}$).

On observe alors une décroissance assez lente de la concentration en phénanthrène, jusqu'à l'apparition d'un palier à $\sim 70\%$ de $[\text{Phe}]_0$ après 60 min d'exposition. Ce comportement déjà observé dans la littérature (Cf partie 1.3.2.3) indique qu'un nombre limité

de molécules de phénanthrène est accessible à l'ozone. Le palier observé lors de la dégradation de ce HAP dépendrait alors du type de support particulaire ; les particules carbonées ayant un effet stabilisateur.

La dégradation du phénanthrène en fonction du temps d'exposition est modélisée par l'équation 51.

$$[\text{HAP}] = [\text{HAP}]_{\text{plateau}} + ([\text{HAP}]_0 - [\text{HAP}]_{\text{plateau}}) \times \exp(-k't) \quad \text{Équation 51}$$

A partir de la courbe modélisée figure 91, nous déterminons la constante cinétique de premier ordre: $k' = 4,91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Cette constante nous permet de calculer le coefficient de

capture de l'ozone par le phénanthrène selon l'équation 22 : $\gamma_{\text{Phe}} = \frac{4k'}{\sigma_{\text{Phe}} \omega [\text{O}_3]}$.

avec $\sigma_{\text{Phe}} = 68,8 \text{ \AA}^2$

$[\text{O}_3]_0 \approx 2,5 \times 10^{13} \text{ molécule.cm}^{-3}$

$\omega = 36100 \text{ cm.s}^{-1}$

On obtient alors un coefficient de capture γ_{Phe} de l'ordre de $3,4 \times 10^{-7}$. La seule valeur publiée comparable à une concentration initiale identique en ozone est $\gamma_{\text{BaP}} = 2 \times 10^{-6}$ (Pöschl *et al.*, 2001). La valeur de γ_{Phe} déterminée dans cette étude est plus faible mais en accord avec le coefficient de capture du benzo[a]pyrène qui est considéré comme un des HAP les plus réactifs.

Pour pouvoir comparer la constante de vitesse relative à la dégradation du phénanthrène obtenue dans cette étude avec les données issues de la littérature, deux mécanismes de réaction sont à considérer.

Si l'on considère un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, $k' = k[\text{O}_3]_{\text{ads}}$ (Cf partie 1.2.1.2). La constante cinétique de premier ordre atteint un plateau lorsque la surface est saturée en ozone. k' est donc constante à partir d'une certaine concentration en ozone. Bedjanian et Nguyen (2010) ont étudié la dégradation du phénanthrène sur des suies de kérosène issues d'un brûleur. Ils ont obtenu une constante $k' = (4,8 \pm 1,9 \times 10^{-3}) \text{ s}^{-1}$, indépendante de la concentration initiale en ozone. Cette constante, 10 fois supérieure à la valeur déterminée dans notre étude, constitue une valeur maximale correspondant à une saturation de surface par l'ozone. Des expositions réalisées à des concentrations initiales plus élevées auraient permis une comparaison plus exhaustive.

Dans le cas d'un mécanisme de type Eley-Rideal, $k' = k[O_3]$ (Cf partie 1.2.1.1). La constante cinétique de premier ordre est proportionnelle à la concentration en ozone. En divisant la constante de premier ordre déterminée dans notre étude par la concentration initiale en ozone, on obtient la constante de deuxième ordre : $k \approx 2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette constante est comparable avec la valeur obtenue par Perraudin *et al.* (2007b): $k = (2,4 \pm 1,0 \times 10^{-17}) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la dégradation du phénanthrène adsorbé sur des particules de graphite. De même, Miet (2008) détermine une constante $k = (5,5 \pm 3,0 \times 10^{-17}) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la dégradation du phénanthrène adsorbé sur des suies de Kérosène. Perraudin *et al.* (2007b) observent ainsi une constante de premier ordre qui dépend linéairement de la concentration initiale en ozone. Néanmoins ce comportement n'est pas en désaccord avec un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. En effet en considérant un tel mécanisme, la constante de premier ordre est proportionnelle à la concentration initiale en ozone jusqu'à une saturation de surface par l'ozone.

La figure 92 présente les constantes cinétiques de premier ordre déterminées par Perraudin *et al.* (2007b), ainsi que celle déterminée par notre étude, suite à l'exposition de phénanthrène adsorbé sur des particules carbonées à différentes concentrations initiales en ozone.

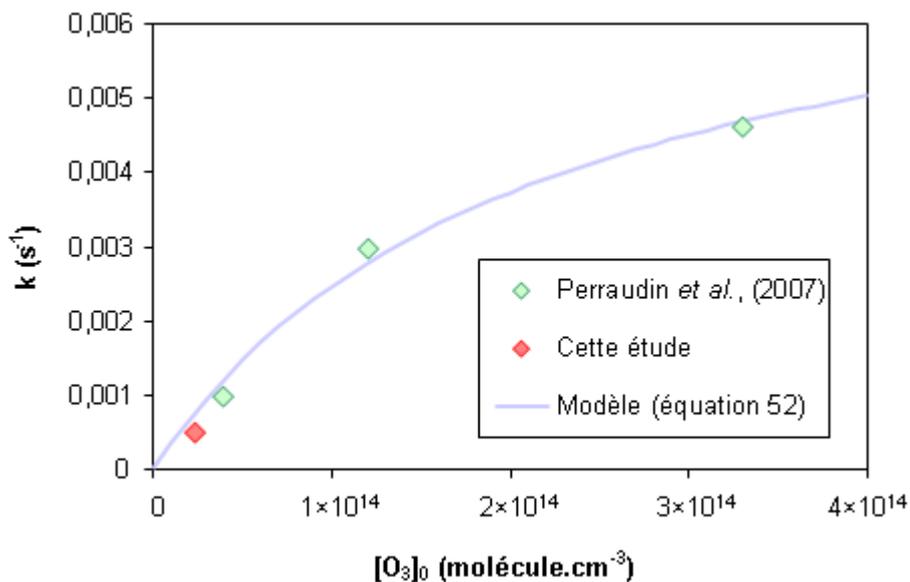


Figure 92 : Evolution des constantes cinétiques de premier ordre relatives à la dégradation du phénanthrène particulaire en fonction de la concentration initiale en ozone.

On remarque ainsi qu'il est possible de modéliser l'ensemble de ces données par une équation de type Langmuir Hinshelwood telle que :

$$k = \frac{k_{\infty} K[O_3]_0}{1 + K[O_3]_0}$$

Équation 52

avec k_{∞} : constante de pseudo-premier ordre maximale correspondant à une saturation de surface par l'ozone (s^{-1}).

On obtient dans ce cas $k_{\infty} = 0,0076 s^{-1}$, comparable avec la valeur obtenue par Bedjanian et Nguyen (2010). Ces derniers observent notamment un nombre de molécules d'ozone adsorbée ainsi que des valeurs de constantes de premier ordre invariants avec la concentration initiale en ozone.

Il semble donc que selon la nature des particules et le dispositif d'exposition utilisés (Bedjanian et Nguyen : réacteur à écoulement à paroi recouverte ; Perraudin *et al.* : exposition de particules déposées sur un filtre), la saturation de surface par l'ozone soit radicalement influencée ; permettant ainsi différentes interprétations quant au mécanisme de réaction entre l'ozone et le HAP adsorbé en surface de particules carbonées.

3.1.4.5 Discussion

La figure 93 compare la dégradation du phénanthrène avec l'adsorption en surface de molécules d'ozone en fonction du temps d'exposition.

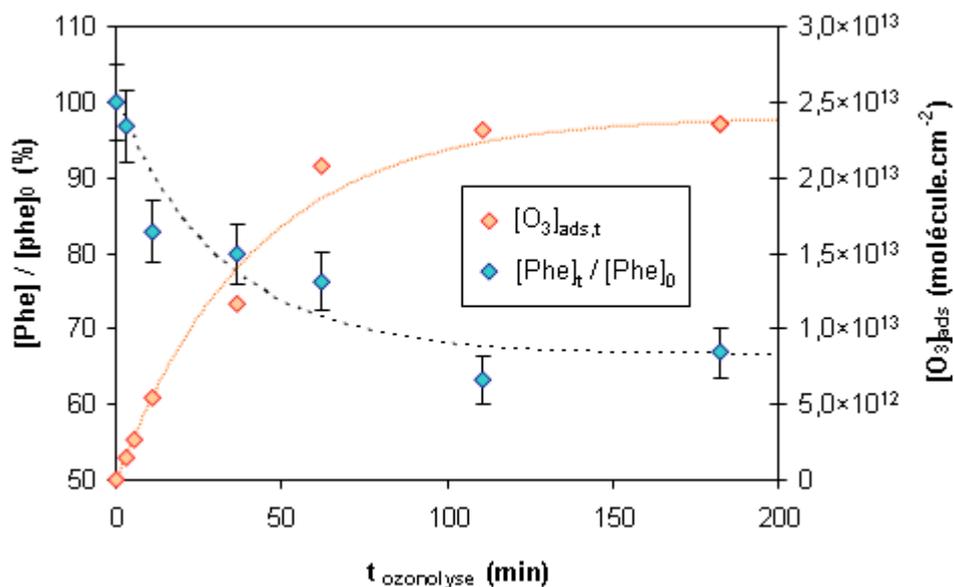


Figure 93 : Dégradation du phénanthrène et adsorption de l'ozone en surface de particules carbonées ([Phe] = 0,6 mg/g) en fonction du temps d'exposition ; [O₃]₀ = 1000 ppb.

On remarque que la dégradation du phénanthrène évolue inversement avec l'adsorption de l'ozone en surface. Lorsque la surface carbonée devient saturée en ozone, c'est-à-dire lorsque tous les sites actifs sont occupés, la dégradation du phénanthrène particulaire est limitée et tend vers un plateau.

La figure 94 présente la dégradation du phénanthrène particulaire en fonction de la quantité de molécules d'ozone adsorbées en surface.

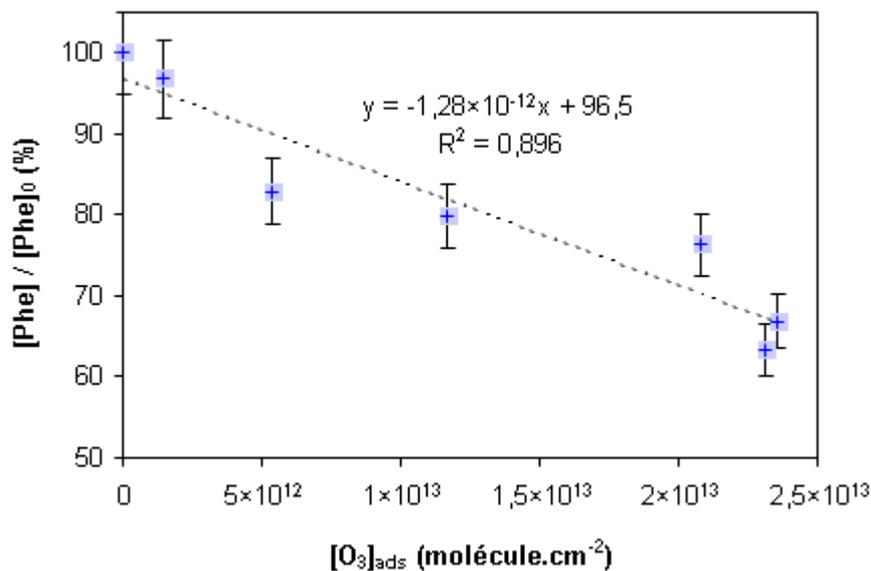


Figure 94 : Evolution de la concentration normalisée en phénanthrène particulaire en fonction de la concentration en molécules d'ozone adsorbées par cm².

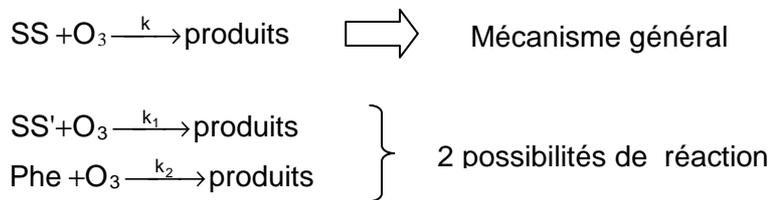
La dégradation du phénanthrène semble directement dépendre de la quantité d'ozone disparue de la phase gazeuse. On peut se demander de quelle manière s'établit cette dépendance. Le phénanthrène se dégrade en présence d'ozone, il pourrait donc constituer un site de surface sur lequel l'ozone est susceptible de réagir et donc de disparaître de la phase gazeuse.

Néanmoins, des expériences préliminaires n'ont pas montré de différences significatives de la quantité d'ozone adsorbée avec ou sans phénanthrène à la surface des particules. De même, Pöschl *et al.* (2001) n'observent pas de différence de capture de l'ozone entre des particules carbonées recouvertes de benzo[a]pyrène et des particules non recouvertes. Mc Cabe (2009) montrent également une capture de l'ozone inchangée entre des suies de n-hexane seules et recouvertes d'une monocouche de dodécane. Ainsi le recouvrement par des molécules réactives ou inertes (dans la limite d'une monocouche) ne semble pas influencer sensiblement la disparition irréversible de l'ozone en surface des particules. La

diffusion de l'ozone adsorbé en surface des particules n'apparaît donc pas être un processus limitant la réactivité. Le nombre de sites actifs est alors constant quelque soit l'espèce adsorbée en surface. On peut se demander pourquoi le recouvrement d'une espèce réactive en surface n'engendre pas une augmentation de la disparition des molécules d'ozone de la phase gazeuse. D'autant plus que le recouvrement surfacique par une espèce inerte ne gêne pas l'accessibilité de l'ozone aux sites réactifs.

Nous pouvons alors formuler l'hypothèse que l'ozone réagit de façon compétitive entre les sites graphitiques, initialement en surface des particules, et le HAP adsorbé.

Les processus de disparition des molécules d'ozone de la phase gazeuse sont présentés ci-dessous.



Avec SS' : site de surface des couches graphitiques

Phe : molécule de phénanthrène adsorbée en surface

SS : les sites de surface effectifs déterminés expérimentalement par l'adsorption de l'ozone en surface (figure 87).

La concentration en sites de surface effectifs est telle que : $[\text{SS}] = [\text{SS}]_\infty - [\text{O}_3]_{\text{ads}}$ (avec $[\text{SS}]_\infty \approx 2,4 \times 10^{13} \text{ site.cm}^{-2}$). Ces sites menant à une disparition effective de molécules d'ozone de la phase gazeuse peuvent être des sites SS' ou Phe. L'adsorption compétitive de l'ozone sur ces différents sites implique :

$$[\text{O}_3]_{\text{ads}} = [\text{O}_3]_{\text{ads}}^{\text{Phe}} + [\text{O}_3]_{\text{ads}}^{\text{SS}'} \quad \text{Équation 53}$$

avec $[\text{O}_3]_{\text{ads}}^{\text{Phe}}$: fraction d'ozone adsorbé sur des molécules de phénanthrène

$[\text{O}_3]_{\text{ads}}^{\text{SS}'}$: fraction d'ozone adsorbé sur des sites SS'

On en déduit ainsi :

$$[\text{Phe}] = [\text{Phe}]_0 - A[\text{O}_3]_{\text{ads}} \quad \text{Équation 54}$$

$$[SS'] = [SS']_0 - B[O_3]_{ads}$$

Équation 55

avec $A + B = 1$

$[Phe]$: concentration en molécules de phénanthrène restantes en surface

$[Phe]_0 = 6 \times 10^{12}$ site.cm⁻², en considérant chaque molécule de phénanthrène comme étant un site potentiellement réactif pour l'ozone

$[SS']$: concentration en sites graphitiques restants en surface des particules

$[SS']_0$: concentration initiale en site graphitiques

Expérimentalement nous avons déterminé des constantes de vitesses de dégradation de Phe (figure 91) et de SS (figure 88) qui sont du même ordre de grandeur ($\sim 4 \times 10^{-4}$ s⁻¹). Si l'on considère que tous les sites en surface des particules sont équivalents, nous avons alors $k = k_1 = k_2$. Cela suggère que les molécules d'ozone disparues de la phase gazeuse ont réagi avec Phe et SS' proportionnellement aux concentrations initiales respectives de ces sites de surface. D'où $A = \frac{[Phe]_0}{[SS']_0 + [Phe]_0}$ et $B = \frac{[SS']_0}{[SS']_0 + [Phe]_0}$.

La concentration initiale en sites des couches graphitiques est déterminée par ajustement des équations 54 et 55, telles que $[Phe] = [Phe]_{exp}$. Nous déterminons ainsi $[SS']_0 \approx 6,6 \times 10^{13}$ cm⁻² ($A \approx 0,08$; $B \approx 0,92$). La figure 95 présente l'évolution des concentrations en Phe et SS', modélisées selon ces considérations, en fonction de la quantité d'ozone adsorbée en surface.

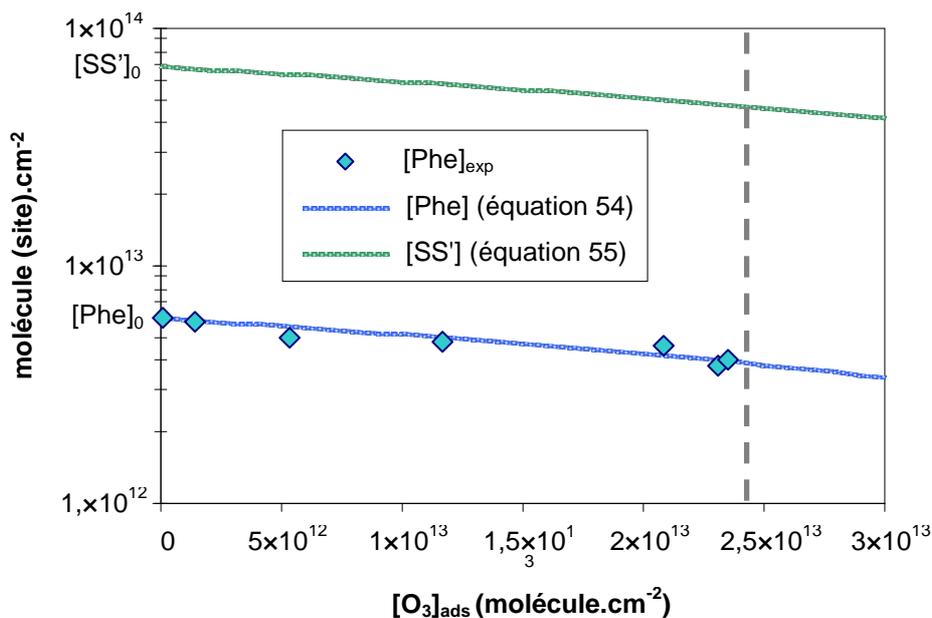


Figure 95 : Evolution des $[Phe]$ et $[SS']$ en fonction de la quantité d'ozone adsorbé, ajustées à partir des équations 54 et 55 telles que $[Phe] = [Phe]_{exp}$.

Lorsque $[SS]$ tend vers 0, c'est-à-dire lorsque $[O_3]_{ads} = [SS]_{\infty}$ alors $[Phe] \approx 3,9 \times 10^{12}$ molécule.cm⁻², ce qui correspond bien au plateau observé à environ 70 % de la concentration initiale en phénanthrène. Il subsiste de la même manière 70 % des sites des couches graphitiques.

Nous déterminons alors une concentration initiale en site de surface de $[SS']_0 = 6,6 \times 10^{13}$ site.cm⁻². Or l'ozone s'adsorbe de façon effective sur $[SS]_{\infty} \approx 2,4 \times 10^{13}$ site.cm⁻². Ainsi les molécules d'ozone peuvent s'adsorber sur environ 1 site graphitique sur 3. Nous pouvons supposer qu'un site de surface consomme efficacement une molécule d'ozone que s'il est suffisamment éloigné des autres sites sur lesquels l'ozone s'est déjà adsorbé. Kamm *et al.* (1999) modélisent notamment la surface d'une particule de suie comme un très grand HAP et observent la disparition d'une molécule d'ozone tous les 3 cycles (les cycles étant tous identiques et susceptibles de réagir avec l'ozone).

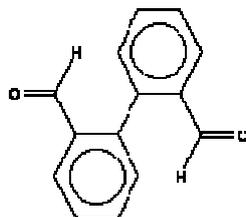
Ainsi en considérant une réaction compétitive de l'ozone entre les molécules de phénanthrène (Phe) et les sites graphitiques (SS'), des vitesses de dégradation équivalentes entre les différents sites, ainsi qu'un nombre constant de site surfacique amenant à une disparition effective d'une molécule d'ozone (SS), nous parvenons à modéliser les comportements observés expérimentalement. Ces hypothèses permettent notamment d'expliquer l'observation d'un plateau suite à l'exposition du phénanthrène particulaire à l'ozone.

Néanmoins, Il n'est pas exclu qu'une partie des molécules de HAP ne soit pas accessible à l'ozone.

3.1.4.6 Produits de réaction

Nous avons recherché d'éventuels produits de réaction suite à l'exposition du phénanthrène adsorbé sur des particules carbonées à l'ozone. Une fois l'exposition à l'ozone effectuée, une extraction classique est réalisée. La solution obtenue est ensuite reconcentrée sous flux d'azote, puis analysée par GCMS. Cependant aucun produit n'a été détecté. Ceci peut être dû la faible dégradation du phénanthrène sur ce type de particule, entraînant une faible quantité de produits formés. L'efficacité de la méthode d'extraction sur les produits réactions, vraisemblablement plus stables que le HAP parent, est également à remettre en cause.

Nous avons alors effectué des expositions avec du phénanthrène adsorbé sur des particules de silice. Dans ce cas, le produit majoritaire suivant a été observé.



Il s'agit du 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde. Ce dernier a déjà été observé par (Perraudin *et al.*, 2007a), suite à l'ozonolyse de phénanthrène adsorbé sur des particules de silice.

L'observation des produits de réaction, notamment sur des particules carbonées, nécessiterait une optimisation de l'étape d'extraction qui n'a pas pu être mise en place dans cette étude.

3.2 Etude de la dégradation du benzo[a]pyrène particulaire

L'étude de la dégradation du benzo[a]pyrène est un objectif important de cette thèse. Le benzo[a]pyrène est reconnu comme étant un des HAP les plus toxiques. Ainsi nous souhaitons caractériser les modifications physicochimiques subies par cette molécule à la surface de particules carbonées suite à une exposition à l'ozone. Le but étant d'étudier les effets de son vieillissement sur l'induction d'effet pro-inflammatoire sur des cellules pulmonaires.

3.2.1 Mise en œuvre

3.2.1.1 Etalonnage GCMS

Le Benzo[a]pyrène utilisé dans cette étude provient de Sigma Aldrich (pureté $\geq 96\%$). La méthode chromatographique optimisée pour cette espèce est la suivante : démarrage de l'analyse à 50°C pendant 1 min, puis montée en température du four de 30°C/min jusqu'à 240°C, suivi par une vitesse de chauffe de 10°C/min jusqu'à 320°C pendant 5min. Le débit du gaz vecteur, l'hélium est fixé à 1 mL/min ; l'injection de 1 μ L est réalisée avec un ratio de split de 10. La figure 96 présente la courbe d'étalonnage du BaP en prenant l'hexadécane comme étalon interne. La gamme de concentration a été optimisée pour nos conditions expérimentales et est de l'ordre de la dizaine de μ g de BaP par mL de DCM.

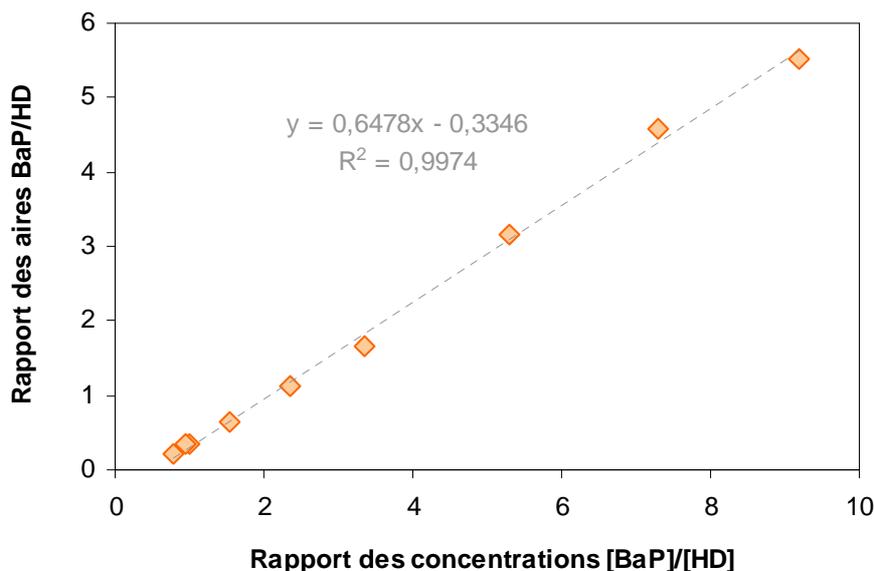


Figure 96 : Courbe d'étalonnage du benzo[a]pyrène ; étalon interne utilisé : hexadécane.

3.2.1.2 Extraction

Le protocole d'extraction a été appliqué sur des nanoparticules de carbone (Carbon nanopowder, $S_{BET} = 8 \text{ m}^2/\text{g}$; lot 2: Cf partie 2.3.8.1) recouvertes de 4,63 mg de benzo[a]pyrène par g de particules. Cette concentration importante correspond à une concentration optimisée pour des expositions de cellules pulmonaires à du benzo[a]pyrène particulières, qui seront détaillées chapitre 4.

Nous avons obtenu un rendement d'extraction en BaP particulaire de $65 \pm 6 \%$ (moyenné sur 8 extractions). Ce rendement, satisfaisant d'un point de vue répétabilité, est néanmoins relativement faible. Ceci pourrait poser des problèmes lors d'étude de réactivité, il ne sera en effet pas possible de déterminer la dégradation du benzo[a]pyrène de la fraction non extractible.

3.2.2 Suivi de la quantité d'ozone adsorbé

Plusieurs expositions sont réalisées en mettant en contact 10 à 20 mg de particules (recouvertes de 4,63 mg BaP/g) avec l'ozone à des concentrations initiales de 100, 1000 et 3350 ppb pour différents temps d'expositions. La figure 97 présente le nombre de molécules d'ozone adsorbées par cm^2 en fonction de $[\text{O}_3]_0 \times t_{\text{exposition}}$. Cette variable permet de comparer des expositions réalisées à des concentrations initiales en ozone et à des temps d'exposition différents.

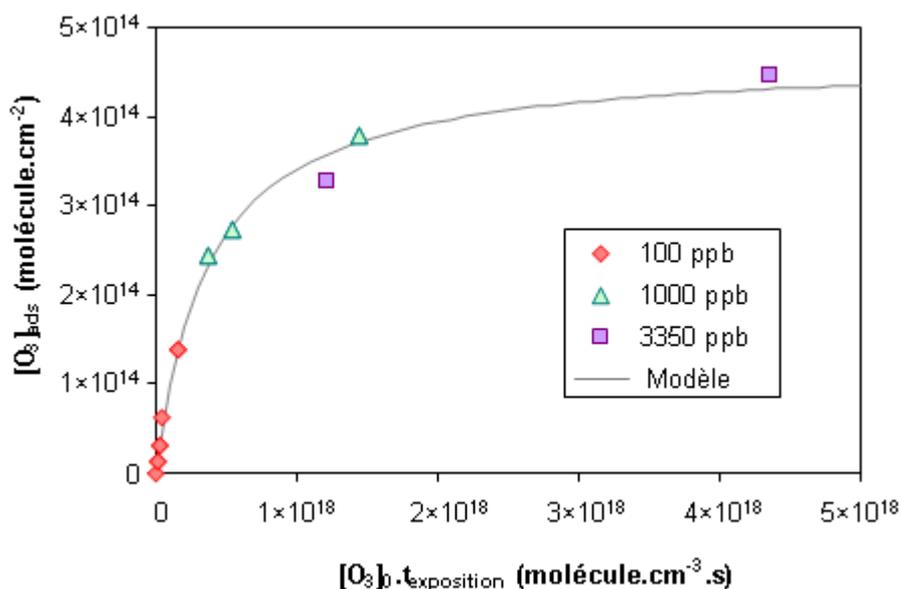


Figure 97 : Nombre de molécules d'ozone adsorbées par cm² lors de la mise en contact de particules carbonées recouvertes de benzo(a)pyrène à $[O_3]_0 = 100, 1000$ et 3350 ppb, pour différents temps d'exposition.

A partir du modèle basé sur une équation de type Langmuir: $y = \frac{[SS]_{\infty} [O_3]_0 t_{\text{exposition}}}{1 + [O_3]_0 t_{\text{exposition}}}$, nous

déterminons $[SS]_{\infty} = 4,68 \times 10^{14}$ site.cm⁻². Cette concentration en site de surface correspond bien aux valeurs déterminées dans la littérature. La décroissance de la concentration en site de surface en fonction du temps d'ozonolyse pour $[O_3]_0 = 100, 1000$ et 3350 ppb est présentée figure 98.

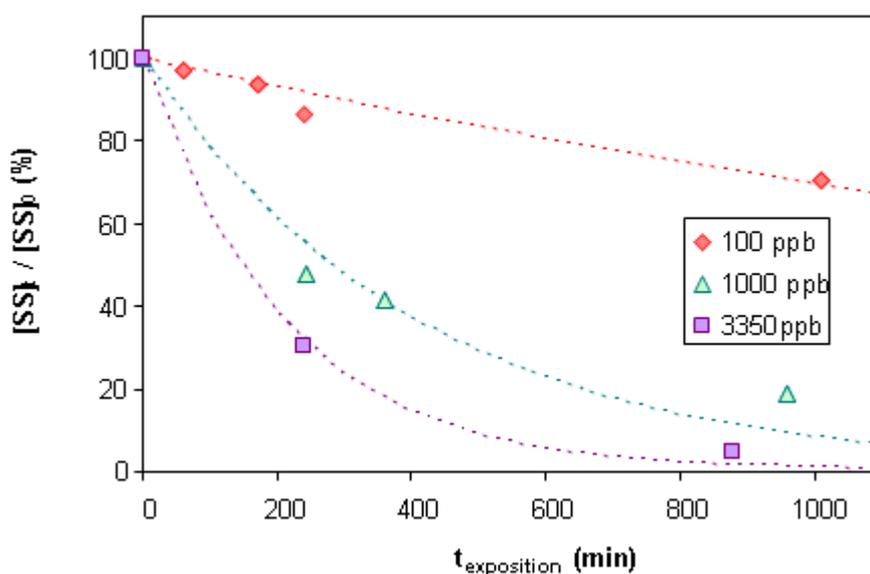


Figure 98 : Evolution du nombre de sites actifs en surface des particules en fonction du temps d'exposition à $[O_3]_0 = 100, 1000$ et 3350 ppb.

Les décroissances modélisées selon $\frac{[SS]_t}{[SS]_\infty} = \exp(-kt)$, nous donnent respectivement pour

ces 3 concentrations : $k_{100 \text{ ppb}} = 6,04 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_{1000 \text{ ppb}} = 4,15 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{3350 \text{ ppb}} = 8,09 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Pour chaque exposition le coefficient de capture a été calculé selon la méthode 1 décrite partie 2.2.4.1. La figure 99 présente l'évolution de γ en fonction de $[O_3]_0 \times t_{\text{exposition}}$.

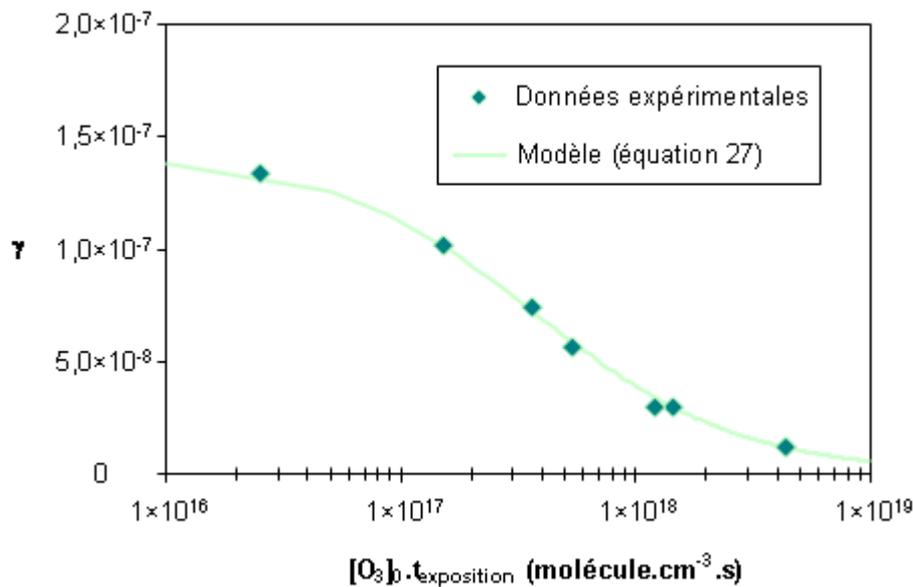


Figure 99 : Evolution du coefficient de capture de l'ozone sur des particules carbonées recouvertes de BaP en fonction de $[O_3]_0 \times t_{\text{exposition}}$.

A partir du modèle basé sur l'équation 27, nous déterminons $\gamma_0 = (1,4 \pm 0,4) \times 10^{-7}$ et $k = (1,9 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.2.3 Suivi de la quantité de benzo[a]pyrène particulaire

Pour chaque expérience la quantité de benzo[a]pyrène présente sur les particules a été extraite selon le protocole détaillé précédemment. La figure 100 présente la concentration de BaP normalisée en fonction du nombre de molécules d'ozone adsorbées en surface des particules. Les barres d'erreur présentées sur la figure 100 correspondent aux incertitudes issues de l'étape d'extraction.

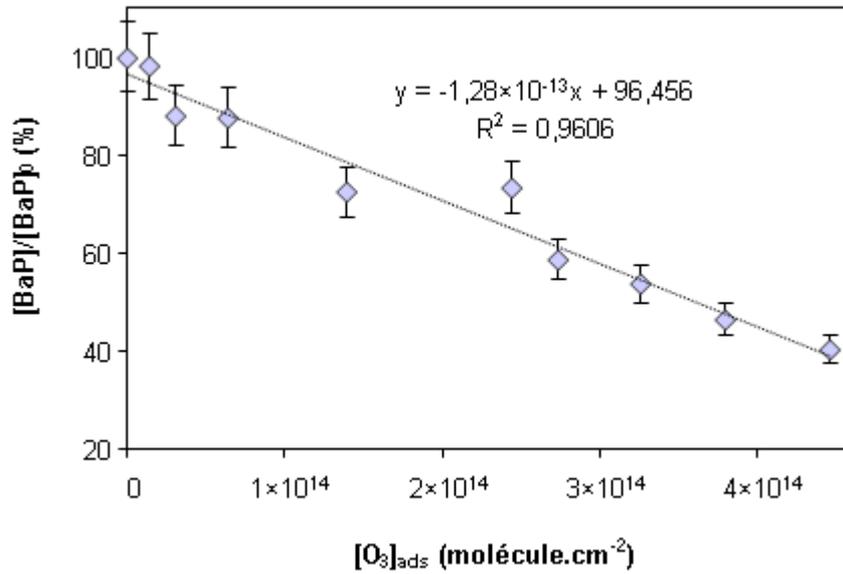


Figure 100 : Evolution de la concentration normalisée en BaP particulaire en fonction de la concentration en molécules d'ozone adsorbées par cm².

On observe ainsi une décroissance linéaire de la concentration en BaP en fonction de la quantité d'ozone adsorbée par cm². Pour $[O_3]_{ads} = [SS]_{\infty} = 4,68 \times 10^{14}$ cm⁻², on détermine $[BaP]/[BaP]_0 = 36,6$ %. Il est alors possible de modéliser la dégradation en BaP particulaire en fonction du temps d'exposition pour $[O_3]_0 = 100, 1000$ et 3350 ppb par l'équation: $[BaP] = 0,36[BaP]_0 + ([BaP]_0 - 0,36[BaP]_0) \times \exp(-k't)$; les résultats sont présentés figure 101.

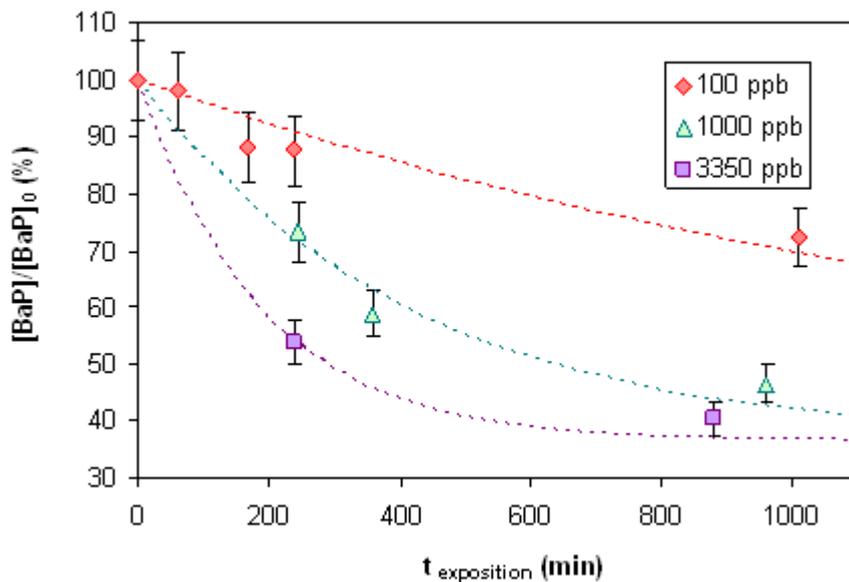


Figure 101 : Dégradation du benzo[a]pyrène adsorbé sur des particules carbonées ($[BaP]_0 = 0,461$ mg/g) en fonction du temps d'exposition à l'ozone, pour différentes concentrations initiales ($[O_3]_0 = 100, 1000$ et 3350 ppb).

Les constantes de premier ordre de dégradation du BaP déduites pour chaque concentration ont pour valeurs : $k_{100 \text{ ppb}} = 1,08 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{1000 \text{ ppb}} = 4,09 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{3350 \text{ ppb}} = 9,00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Elles sont présentées figure 102 en comparaison avec des données issues de la littérature.

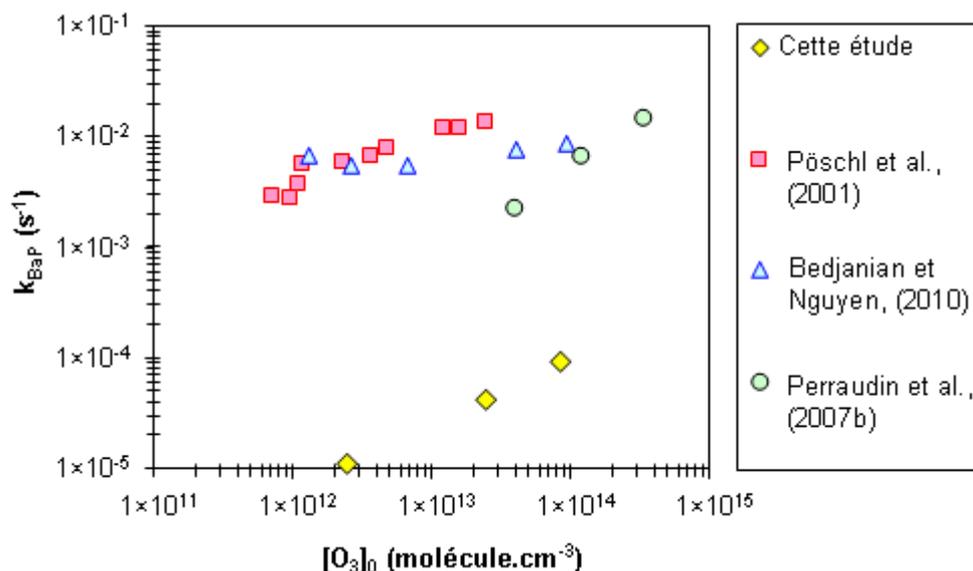


Figure 102 : Constantes de pseudo-premier ordre de dégradation du benzo(a)pyrène en fonction de la concentration initiale en ozone ; comparaison avec des données de la littérature.

On remarque d'importantes différences entre les valeurs de constantes issues de la littérature ($2 \times 10^{-3} < k_{\text{BaP}} < 1,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) et celles obtenues dans notre étude.

En considérant une section droite de la surface d'une molécule de benzo[a]pyrène de 1 nm^2 (Pöschl *et al.*, 2001), nous pouvons calculer, à partir de l'équation 22, le coefficient de capture pour les trois concentrations initiales en ozone. Les données calculées sont présentées figure 103 et comparées avec les coefficients de capture obtenus par Pöschl *et al.* (2001).

Nous déterminons des coefficients de capture qui décroissent de 5×10^{-8} à 1×10^{-8} , pour des concentrations initiales allant de 100 à 3350 ppb. De la même manière que pour les constantes de vitesse de dégradation du benzo[a]pyrène, on observe dans cette étude des coefficients de capture bien plus faibles que ceux déterminés dans la littérature.

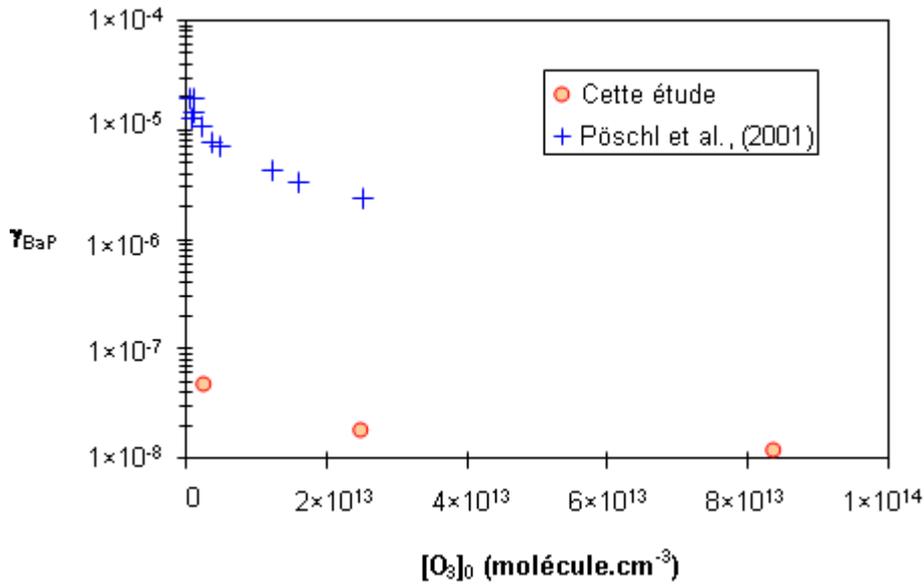


Figure 103 : Evolution du coefficient de capture de benzo(a)pyrène particulaire exposé à différentes concentrations initiales en ozone.

Cette dégradation lente du benzo[a]pyrène particulaire pourrait provenir d'une probabilité de capture faible de l'ozone à la surface des particules ($\gamma_0 \approx 10^{-7}$). On peut ainsi se demander si le dispositif d'exposition développé dans cette étude, permet l'accessibilité immédiate de toute la surface des particules aux molécules d'ozone. Il aurait alors été intéressant d'étudier l'influence de la masse des particules dans le réacteur pour observer s'il existe ou non un effet de couche.

Dans cette étude la concentration en benzo[a]pyrène est de 4,61 mg par g de particules, soit $1,4 \times 10^{14}$ molécules de BaP par cm^2 . En considérant $\sigma_{\text{BaP}} = 1 \text{ nm}^2$, le recouvrement en BaP correspond à environ 1,4 monocouche sur la surface des particules. Or Pöschl *et al.* (2001) observent une diminution de 30 % de k_{BaP} lorsque le recouvrement surfacique est de l'ordre de 2 monocouches. Ainsi le recouvrement important en BaP dans cette étude pourrait expliquer également la faible réactivité observée. Il est en effet probable que les molécules directement exposées à l'ozone se dégradent plus rapidement que celles recouvertes par d'autres molécules de BAP ou par des produits de réaction.

3.2.4 Discussion

La figure 104 présente les constantes de vitesse de dégradation du BaP et celles des sites de surface SS, déterminées dans cette étude.

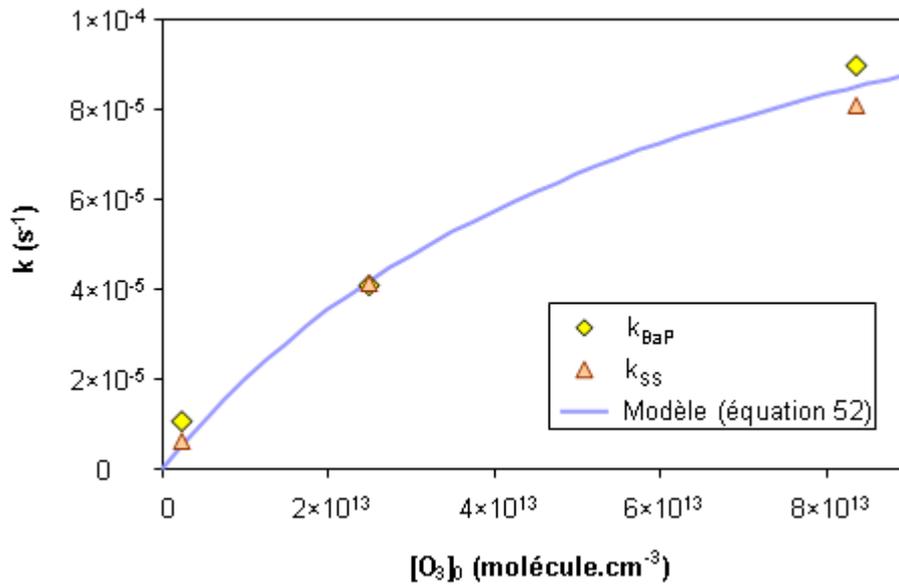


Figure 104 : Constantes de vitesse de dégradation du BaP et de SS en fonction de [O₃]₀.

On remarque ainsi des constantes de premier ordre de dégradation du BaP et de SS de même ordre de grandeur pour différentes concentrations initiales en ozone. L'évolution de ces constantes en fonction de [O₃]₀ peut se modéliser par l'équation 52. On détermine ici $k_{\infty} = 1,53 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $K = 1,51 \times 10^{-14} \text{ (cm}^3\text{)}$. Ainsi il est possible de modéliser les données déterminées par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. Notons cependant qu'un mécanisme de type Eley-Rideal n'est pas à exclure. Une dépendance linéaire entre les constantes de pseudo-premier ordre et la concentration initiale en ozone peut en effet être envisagée, en dépit d'une corrélation bien moins bonne.

La valeur de la constante d'équilibre d'adsorption K déterminée ici, est bien plus faible que celles déterminées dans le réacteur à écoulement (chapitre 2) et dans la littérature (de $2 \text{ à } 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$). Ceci peut être dû à la faible valeur du coefficient de capture initiale de l'ozone γ_0 dont dépend la constante de vitesse d'adsorption de l'ozone (Cf. équation 45, partie 2.3.7).

Comme dans le cas du phénanthrène, nous pouvons formuler l'hypothèse que l'ozone réagit de façon compétitive avec les sites graphitiques SS' et le benzo[a]pyrène adsorbé. L'adsorption compétitive de l'ozone sur ces différents sites implique :

$$[\text{O}_3]_{\text{ads}} = [\text{O}_3]_{\text{ads}}^{\text{BaP}} + [\text{O}_3]_{\text{ads}}^{\text{SS}'} \quad \text{Équation 56}$$

avec $[\text{O}_3]_{\text{ads}}^{\text{BaP}}$: fraction d'ozone adsorbé sur des molécules de benzo[a]pyrène

$[O_3]_{ads}^{SS'}$: fraction d'ozone adsorbé sur des sites SS'

On en déduit ainsi :

$$[BaP] = [BaP]_0 - A[O_3]_{ads} \quad \text{Équation 57}$$

$$[SS'] = [SS']_0 - B[O_3]_{ads} \quad \text{Équation 55}$$

avec $A + B = 1$

$[BaP]$: concentration en molécules de benzo[a]pyrène restantes en surface

$[BaP]_0 = 1,8 \times 10^{14} \text{ site.cm}^{-2}$; les produits de réaction du BaP avec l'ozone étant majoritairement des diones, nous considérons en effet que chaque molécule extractible constitue 2 sites potentiellement réactifs pour l'ozone.

$[SS']$: concentration en sites graphitiques restants en surface des particules

$[SS']_0$: concentration initiale en sites graphitiques

Expérimentalement nous avons déterminé des constantes de vitesse de dégradation du BaP et des SS qui sont du même ordre de grandeur. Nous supposons ainsi une adsorption de l'ozone sur BaP et SS' proportionnelle aux concentrations respectives de ces sites de surface. D'où $A = \frac{[BaP]_0}{[SS']_0 + [BaP]_0}$ et $B = \frac{[SS']_0}{[SS']_0 + [BaP]_0}$.

La concentration initiale en site des couches graphitiques est déterminée par ajustement des équations 55 et 57, telles que $[BaP] = [BaP]_{exp}$. Nous déterminons ainsi $[SS']_0 \approx 5,38 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ($A \approx 0,25$; $B \approx 0,75$). La figure 105 présente l'évolution des concentrations en BaP et SS', modélisées selon ces considérations, en fonction de la quantité d'ozone adsorbée en surface.

Lorsque $[O_3]_{ads} = [SS]_{\infty}$, on observe que $[BaP] \approx 0,4[BaP]_0$ (de même $[SS'] \approx 0,4[SS']_0$). Ainsi comme dans le cas du phénanthrène, l'hypothèse selon laquelle il subsiste une réaction compétitive de l'ozone entre le HAP adsorbé et les sites des couches graphitiques, permet d'expliquer les comportements observés expérimentalement.

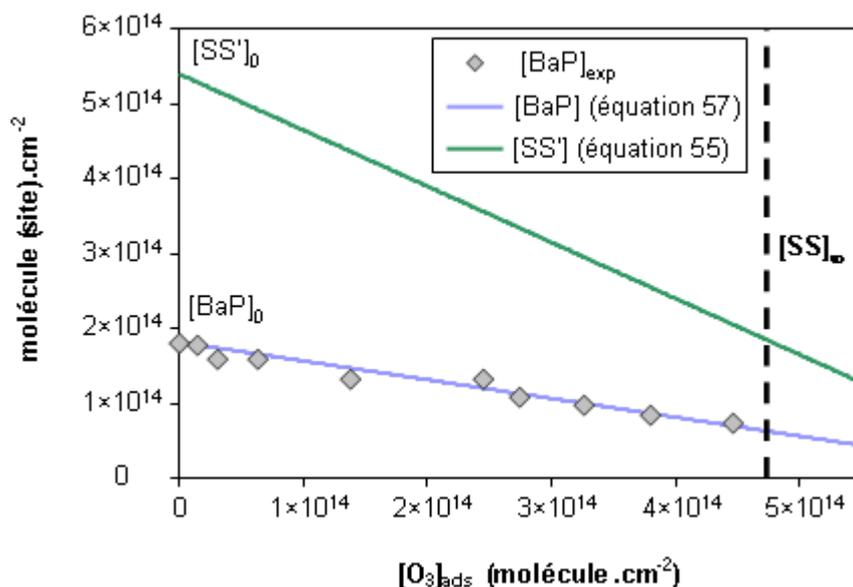


Figure 105 : Evolution de $[BaP]$ et $[SS']$ en fonction de la quantité d'ozone adsorbée, ajustés à partir des équations 55 et 57 telles que $[BaP] = [BaP]_{exp}$.

La dégradation incomplète des sites de surface (BaP ou SS') peut être interpréter par un nombre limité de sites de surface disponibles pour l'ozone. Dans cette étude nous avons évalué $[SS]_{\infty} = 4,68 \times 10^{14}$ site.cm⁻². En considérant une adsorption dissociative de l'ozone en surface des particules, nous déduisons que la surface des particules peut être occupée par $S_O = \pi R_O^2 \times [SS]_{\infty} = 0,29$ cm² d'atomes d'oxygène par cm² de surface (rayon de van der Waals de l'oxygène atomique : $R_O = 0,14$ nm (Kamm *et al.*, 1999)). Ainsi une saturation de la surface des particules se produit lorsque un tiers de cette dernière est occupé par des atomes d'oxygène, ce qui équivaut à l'adsorption d'une monocouche de molécules d'ozone en surface ($S_{O_3} \sim 3 \times S_O$). Ceci est en accord avec un mécanisme Langmuir-Hinshelwood qui suppose une adsorption en surface limitée à une monocouche.

3.2.5 Produits de réaction

Nous avons par la suite tenté d'observer d'éventuels produits de réaction du BaP particulaire exposé à l'ozone. Des extractions d'échantillons ozonolysés ont été réalisées selon le protocole décrit dans la partie 3.1.3.2. La solution extraite a été reconcentrée puis analysée par GCMS ; aucun produit n'a été détecté.

3.3 Conclusion

L'objectif de cette étude était de développer une méthodologie permettant d'étudier la réactivité hétérogène entre des HAP adsorbés sur des particules carbonées et l'ozone. Il s'agissait alors de caractériser au mieux les particules recouvertes de HAP avant et après ozonolyse, afin d'étudier les effets du vieillissement simulé sur l'induction d'effets inflammatoires sur des cellules pulmonaires.

Les différentes étapes d'analyse chromatographique, de recouvrement, d'extraction et d'exposition à l'ozone ont été optimisées avec du phénanthrène adsorbé sur des particules de PureBlack Carbon.

Des expositions réalisées à $[O_3]_0 = 1000$ ppb présentent une quantité d'ozone adsorbé en surface des particules qui devient constante en fonction du temps d'exposition ; ceci est révélateur d'une saturation de surface par l'ozone. Nous en déduisons un nombre de sites de surface plus faible qu'usuellement observé dans la littérature. Cet effet pourrait être dû à un vieillissement des particules antécédent aux expositions à l'ozone. La dégradation du phénanthrène en surface des particules est inversement liée à la quantité d'ozone adsorbé ; elle demeure incomplète et constante après 60 min d'exposition à $[O_3]_0 = 1000$ ppb (30 % du phénanthrène est dégradé). Nous déterminons une constante de vitesse de premier ordre de dégradation du phénanthrène particulaire, qui est relativement en accord avec les données issues de la littérature. Cette constante est du même ordre de grandeur que la constante de disparition des sites en surface des particules.

En faisant l'hypothèse d'une adsorption équivalente et compétitive de l'ozone entre les sites des couches graphitiques et le phénanthrène, nous parvenons à modéliser les comportements observés expérimentalement. La dégradation incomplète du phénanthrène (et des sites SS') peut alors s'expliquer par le fait qu'un site de surface ne consomme efficacement une molécule d'ozone que s'il est suffisamment éloigné des autres sites sur lesquels l'ozone s'est déjà adsorbé.

D'autre part, des expositions ont été réalisées en mettant en contact des nanoparticules de carbone recouvertes de benzo[a]pyrène et de l'ozone à des concentrations initiales de 100, 1000 et 3350 ppb, pour différents temps d'expositions. Nous avons déterminé dans ce cas un nombre de sites de surface en accord avec la littérature. Il semble ainsi que le dispositif mis en place permet une exposition de toute la surface des particules. Néanmoins nous déterminons des constantes de dégradation du BaP (ainsi que des coefficients de capture)

dont les valeurs sont bien plus faibles que celles évaluées dans la littérature. Il est probable que la surface totale des particules ne soit pas accessible à l'ozone de façon instantanée. Nous observons en effet une saturation de surface qui survient après plusieurs heures d'exposition à des concentrations en ozone importantes. L'exposition de particules sous forme de poudre pourrait alors gêner la diffusion de l'ozone. Un effet de couche pourrait, de ce fait, influencer drastiquement les constantes de vitesse déterminées dans cette étude. Il aurait alors été souhaitable d'étudier l'influence de la masse des particules dans le réacteur sur la vitesse de dégradation du BaP. Dans cette étude le recouvrement en benzo[a]pyrène, supérieur à une monocouche, peut également mener à une sous-estimation des données cinétiques. D'autres expériences avec des recouvrements surfaciques plus faibles en BaP sont à envisager

L'évolution des constantes de dégradation du benzo[a]pyrène en fonction de la concentration initiale en ozone peut se modéliser par une équation de type Langmuir-Hinshelwood (un mécanisme de type Eley-Rideal n'est cependant pas à exclure).

De même que pour le phénanthrène particulaire, il est possible de modéliser une réaction compétitive de l'ozone entre le benzo[a]pyrène adsorbé et les sites des couches graphitiques. La dégradation des sites en surface est alors limitée par l'adsorption d'une monocouche de molécules d'ozone en surface des particules. Cette observation, en accord avec un mécanisme Langmuir-Hinshelwood, permet d'expliquer la dégradation incomplète du BaP particulaire exposé à l'ozone.

Une étude de Perraudin *et al.* (2007b) révèle cependant une dégradation totale de HAP particuliers adsorbés sur des particules de silice suite à une exposition à l'ozone. L'ozone ayant moins d'affinité avec des particules de silice qu'avec des particules carbonées, on peut penser qu'il subsiste beaucoup moins de sites réactifs en surface des particules de silice. L'adsorption compétitive de l'ozone est de ce fait restreinte, engendrant ainsi une dégradation totale du HAP adsorbé. Une autre explication pourrait provenir d'une réactivité plus faible des sites de surface des particules de silice comparée aux HAP. Le modèle proposé dans cette étude suppose en effet une adsorption équivalente de l'ozone entre le HAP adsorbé et les sites surfaciques. Or, il est probable que la réaction compétitive de l'ozone avec les différents sites actifs dépendent du type de HAP et également du support particulaire. Dans la littérature, le plateau observé lors de l'ozonolyse de HAP adsorbé sur des particules carbonées semble se déplacer selon le type de HAP en surface et donc selon sa réactivité (Perraudin *et al.*, 2007b ; Bedjanian et Nguyen, 2010). Il serait intéressant par la

suite de comparer la réactivité à l'ozone de différents supports particuliers recouverts de HAP ou non, afin d'attester ces théories.

Le tableau 14 récapitule les données déterminées dans cette étude.

Support	PureBlack Carbon	Nanoparticules de carbone		
HAP	Phénanthrène	Benzo[a]pyrène		
S_{BET} (m ² /g)	33	8		
[HAP] (mg/g)	0,59	4,63		
γ_0	$4,6 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-7}$		
$[\text{SS}]_0$ (cm ⁻²)	$2,5 \times 10^{13}$	$4,7 \times 10^{14}$		
K (cm ³)	-	$1,51 \times 10^{-14}$		
$[\text{O}_3]_0$ (ppb)	1000	100	1000	3350
k_{SS} (s ⁻¹)	$3,6 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-5}$
γ_{HAP}	$3,4 \times 10^{-7}$	$4,8 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-8}$
k_{HAP} (s ⁻¹)	$4,9 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-5}$
k_{∞} (s ⁻¹)	-	$1,5 \times 10^{-4}$		

Tableau 14 : Données déterminées dans cette étude, relatives aux supports particuliers ainsi qu'aux HAP adsorbés en surface.

Les coefficients de capture de l'ozone évalués dans cette étude sont bien plus faibles que ceux déterminés dans le réacteur à écoulement. Cette divergence peut s'expliquer par des conditions d'exposition tout à fait différentes. En effet dans le réacteur à écoulement, une très faible quantité particulaire est exposée à l'ozone pour des temps de contact très courts. L'exposition sous forme d'aérosol permet, par ailleurs, un accès immédiat à l'ozone de toute la surface particulaire. Le réacteur, utilisé dans ce chapitre, expose une quantité bien plus importante de particules (plusieurs mg). Ceci pourrait alors limiter la diffusion de l'ozone en surface et ainsi expliquer la différence de réactivité observée.

Le dispositif d'exposition mis en place dans cette étude ne permet pas, dans le cas du benzo[a]pyrène, l'obtention de constantes cinétiques représentatives de la littérature. Il permet néanmoins d'évaluer le nombre de molécules d'ozone adsorbées en surface et donc d'en déduire la dégradation du HAP particulaire. Cette caractérisation est essentielle pour l'étude des effets inflammatoires engendrés par des particules après vieillissement à l'ozone.

4. Impact des particules de suie modèles sur la réponse inflammatoire épithéliale

Il s'agit dans cette partie d'étudier les effets pro-inflammatoires des hydrocarbures aromatiques polycycliques associés à des particules carbonées, qui lors de leur transport dans l'atmosphère peuvent être inhalées et transportées au niveau alvéolaire. Nous nous sommes alors focalisés sur 3 HAP représentatifs qui sont impliqués en pathologie pulmonaire, notamment allergique : le benzo[a]pyrène, l'anthracène et le phénanthrènequinone (voir partie 1.4.5.4). Des cellules épithéliales pulmonaires ont été stimulées par les HAP seuls ou adsorbés sur des particules carbonées. Les effets inflammatoires sont caractérisés par le dosage des interleukines pro-inflammatoires IL-6 et IL-8 (Cf. partie 1.4.5.2). Le rôle protecteur du surfactant pulmonaire, ainsi que l'effet du vieillissement des particules (simulé par des expositions à l'ozone) ont été étudiés dans un second temps.

4.1 Matériel et méthodes

4.1.1 Culture et stimulation des cellules pulmonaires

Les cellules pulmonaires utilisées dans cette étude sont des cellules épithéliales alvéolaires humaines de type II (A549), ainsi que des cellules épithéliales bronchiques humaines 16 HBE (Human Bronchial Epithelial) et BEAS-2B.

Les cellules 16HBE et BEAS-2B sont mises en culture dans des flasques de 75 cm², recouvertes au collagène G, contenant 15 mL de milieu. Le principe général de la culture monocouche est lié à l'affinité des cellules au support. L'ajout de collagène permet une amélioration de l'adhésion cellulaire. Les cellules A549 sont mises en culture dans des flasques de 75 cm² non recouvertes contenant 15 mL de milieu.

Le milieu de culture des cellules BEAS-2B est du hAEC (human Airway Epithelial Cell medium, GIBCO) supplémenté avec des facteurs de croissance. Le milieu de culture des cellules 16HBE et A549 est du DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium, GIBCO) complet, contenant 4,5 g/L de D-glucose, L-Glutamine à 2mM, et du pyruvate.

Après 6 jours de culture, les cellules pulmonaires obtenues sont décollées, lavées, centrifugées (1800 rpm, 8 min, 4°C) et dénombrées sur cellule de Thoma (cellules de comptage quadrillées). Elles sont ensuite resuspendues dans du milieu complet approprié et réparties à raison de 150000 cellules par mL, en plaques 12 puits recouvertes par du collagène G pour les BEAS-2B et les 16HBE, et en plaques 12 puits non recouvertes pour les A549. Une fois à confluence, les cellules sont sevrées pendant 24 h (BEAS-2B : 1

mL/puits d'hAEC non complété + 1% L-Glutamine + 0,1% d'albumine de sérum bovin (BSA) ; 16HBE et A549 : 1 mL/puits dans du DMEM + Ticarpen + 1% L-Glutamine + 0,1% d'albumine de sérum bovin). Le sevrage permet de synchroniser les cellules pulmonaires à un même état de croissance.

Chaque type cellulaire est ensuite stimulé par ajout de HAP seuls ou en conjonction avec un stimulus inflammatoire servant de témoin positif : le lipopolysaccharide (LPS) ou le facteur de nécrose tumorale (TNF- α). Les concentrations en stimulants et les temps de stimulation ont été optimisés afin de ne pas entraver la viabilité cellulaire.

4.1.2 Viabilité des cellules pulmonaires

La viabilité des cellules a été vérifiée par dosage LDH ou par test au MTT.

4.1.2.1 Dosage LDH

L'activité de la LDH (Lactate Déshydrogénase) dans le surnageant est mesurée par la réduction du NAD (Nicotinamide Adénine Dinucléotide) en NADH, couplée à l'oxydation du lactate en pyruvate. Cette première réaction est suivie du transfert de l'atome d'hydrogène de NADH au sel de tétrazolium qui est alors réduit en sel de formazan dont l'absorbance est mesurée à 490 nm, à l'aide d'un lecteur de microplaque. La quantité de LDH dans le milieu est proportionnelle au nombre de cellules endommagées.

4.1.2.2 Test au MTT

Le réactif utilisé est le sel de tétrazolium MTT. Ce dernier est réduit, par la succinate déshydrogénase mitochondriale des cellules vivantes, en cristaux de formazan insolubles au niveau intracellulaire. L'ajout de DMSO (DiMéthylSulfOxyde) permet la libération et la resolubilisation du formazan, ce qui induit l'apparition d'une coloration bleu-violette. L'intensité de cette coloration est proportionnelle au nombre de cellules vivantes présentes lors du test. La viabilité cellulaire est alors estimée par dénombrement au microscope.

4.1.2.3 Optimisation du temps de stimulation

La viabilité appréciée par dosage LDH et test au MTT dans les surnageants montre que la viabilité cellulaire reste bonne à 24h, mais décroît à partir de 48h, essentiellement liée au sevrage des cellules, mais pas aux HAP (pas de différence avec le milieu).

La production d'IL-6 et d'IL-8 est évaluée dans les surnageants 24h et 48 h après stimulation, effectuée elle-même 24h après sevrage des cellules. La production d'IL-8 ne change pas entre 24 et 48h, par contre la production d'IL-6 augmente nettement à 48h par rapport à 24h. Cependant la viabilité étant plus faible à 48h, nous avons choisi le temps de stimulation de 24h.

4.1.3 Test Elisa

La production des interleukines pro-inflammatoires IL-6 et IL-8 est évaluée par ELISA (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay).

Le principe de ce dosage ELISA implique la reconnaissance de la cytokine d'intérêt par un anticorps spécifique, dit de capture, fixé sur une matrice (plaque de 96 puits). Ce complexe anticorps-cytokine est ensuite reconnu par un anticorps dit de détection, biotinylé, également spécifique de la cytokine recherchée. L'anticorps de détection est couplé à une enzyme catalysant la formation d'un produit coloré : la peroxydase de raifort (HorseRadish Peroxydase HRP). La réaction peut ainsi être quantifiée par colorimétrie à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec des concentrations connues en cytokines. Le nombre de molécules d'anticorps de détection fixées dépend en effet du nombre de cytokines immobilisées par l'anticorps de capture.

Le protocole du dosage ELISA est détaillé figure 106.

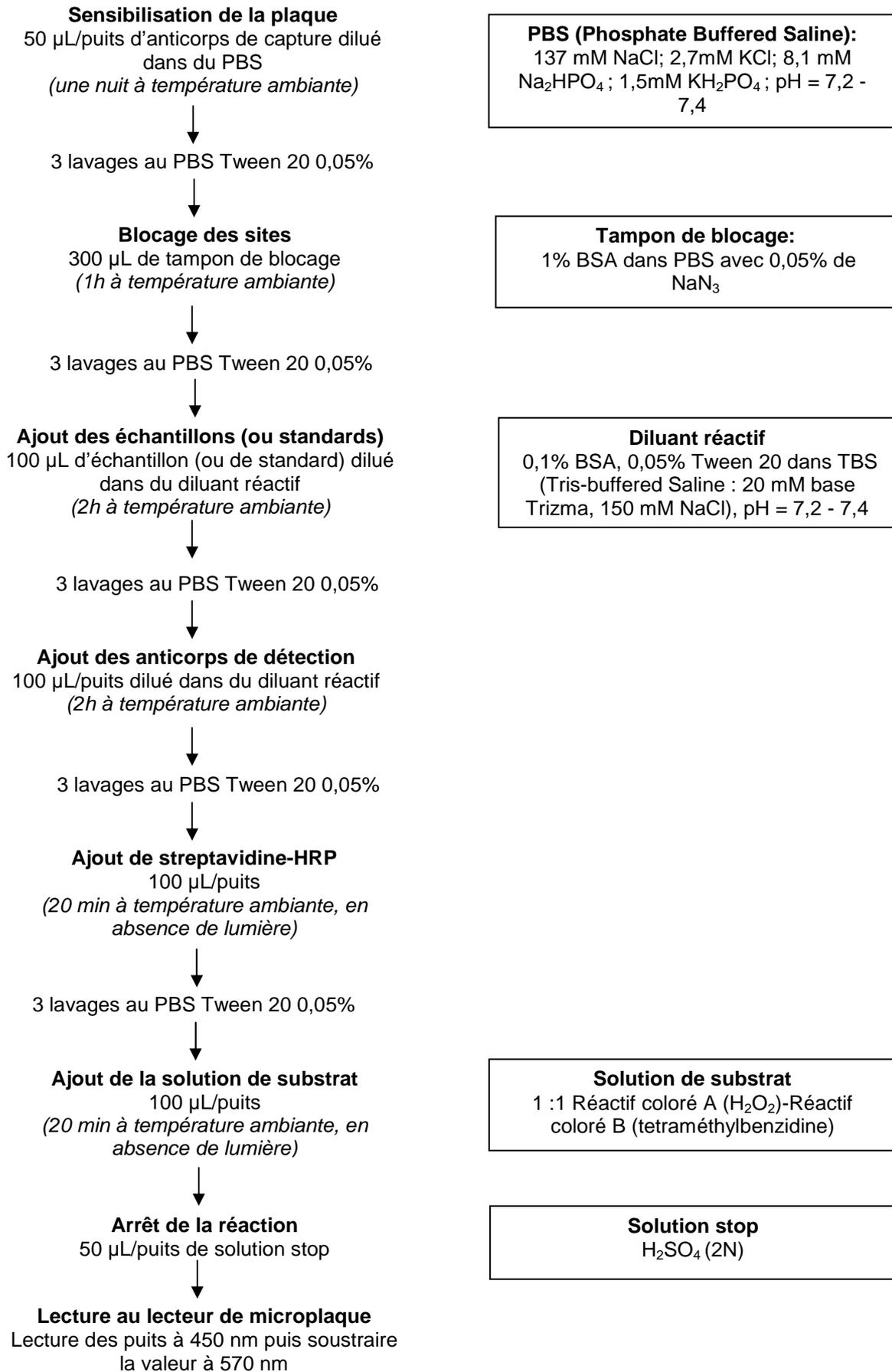


Figure 106 : Protocole de dosage ELISA

4.2 Dose réponse de HAP seuls sur des cellules pulmonaires

L'anthracène utilisé dans cette étude provient de Alfa Aesar (pureté de 99%); le benzo[a]pyrène : Sigma Aldrich (pureté \geq 96%). Le 9,10-phénanthrène quinone : Sigma Aldrich (pureté \geq 99%).

Nous avons étudié dans un premier temps les réponses inflammatoires de cellules pulmonaires stimulées par des HAP seuls. L'objectif est de définir de bonnes conditions d'exposition pour les adapter ensuite avec des HAP particulaires. Nous souhaitons donc identifier, parmi les HAP sélectionnés, ceux qui vont permettre l'observation d'une production significative d'interleukine pro-inflammatoire par les cellules pulmonaires.

L'exposition des HAP aux différentes cellules pulmonaires a été testée à plusieurs concentrations : benzo[a]pyrène (BaP) (125, 250 et 500 ng/mL), anthracène (Ant) (0.2, 1 et 5 μ M), et phénanthrènequinone (PQ) (50, 100 et 200 nM), seuls ou en costimulation avec le LPS (100 ng/mL) ou le TNF- α (20 ng/mL). Les figures 107 et 108 présentent respectivement les productions d'IL-6 et d'IL-8 par différentes lignées épithéliales humaines, après stimulation 24h en présence d'Ant, de BaP ou PQ, avec ou sans LPS ou TNF- α .

Le LPS et le TNF- α sont les témoins positifs des expériences mimant un stimulus inflammatoire. La synthèse des interleukines par les cellules pulmonaires après stimulation par des HAP (avec ou sans LPS ou TNF- α) sera ainsi comparée avec la réponse de ces témoins positifs. Une production en interleukines similaire (ou supérieure) à celle des témoins révèle un effet inflammatoire important des stimuli.

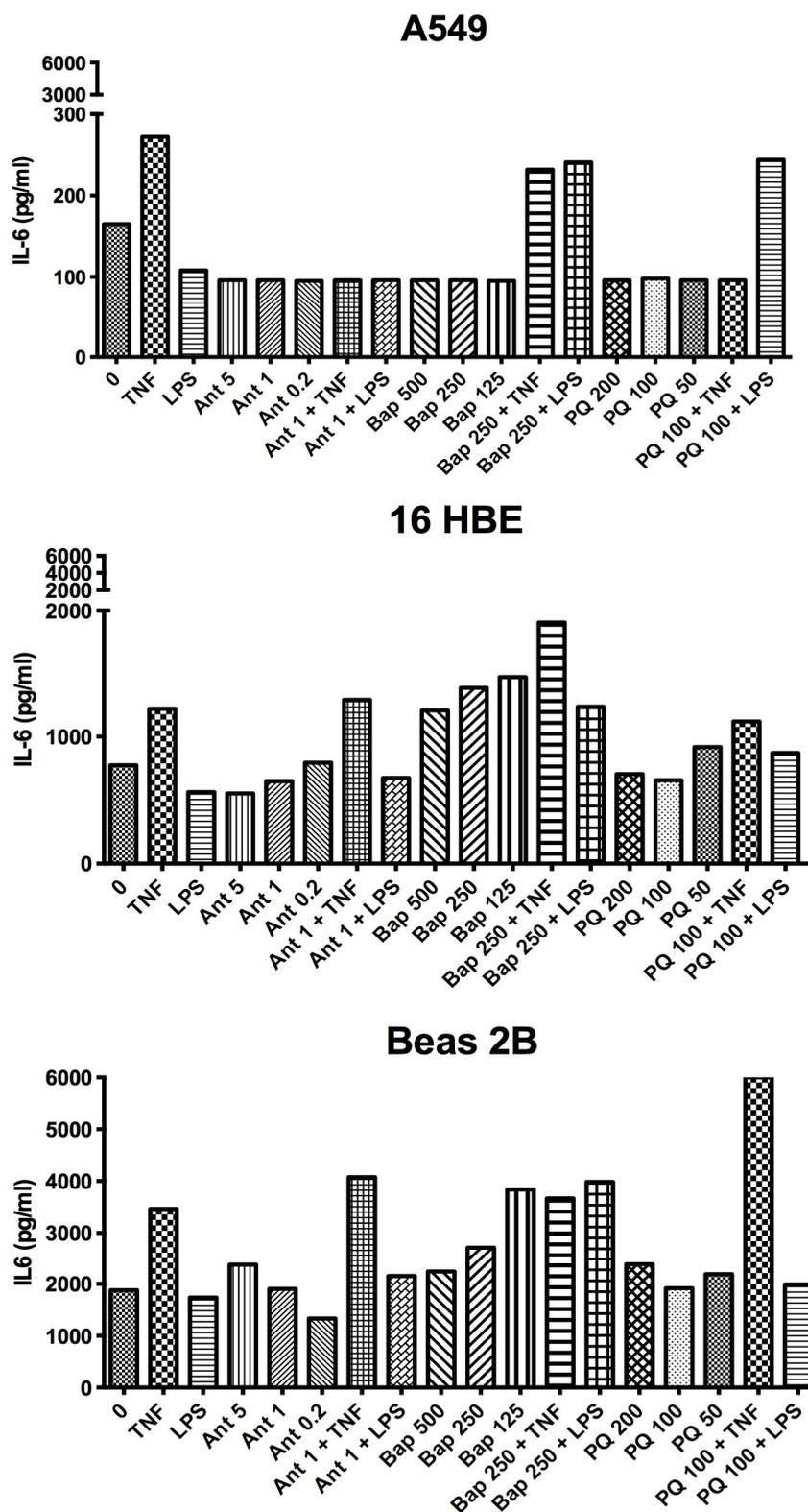


Figure 107 : Production d'IL-6 par différentes lignées épithéliales humaines (A549, 16 HBE et Beas-2B) après stimulation en présence de TNF seul, LPS seul, d'antracène (Ant) 5, 1 et 0.2 μ M, de benzo[a]pyrène (BaP) 500, 250, et 125 ng/mL ou de phénanthrène quinone (PQ) 200, 100 et 50 nM avec ou sans LPS ou TNF- α ; 0 : milieu de culture.

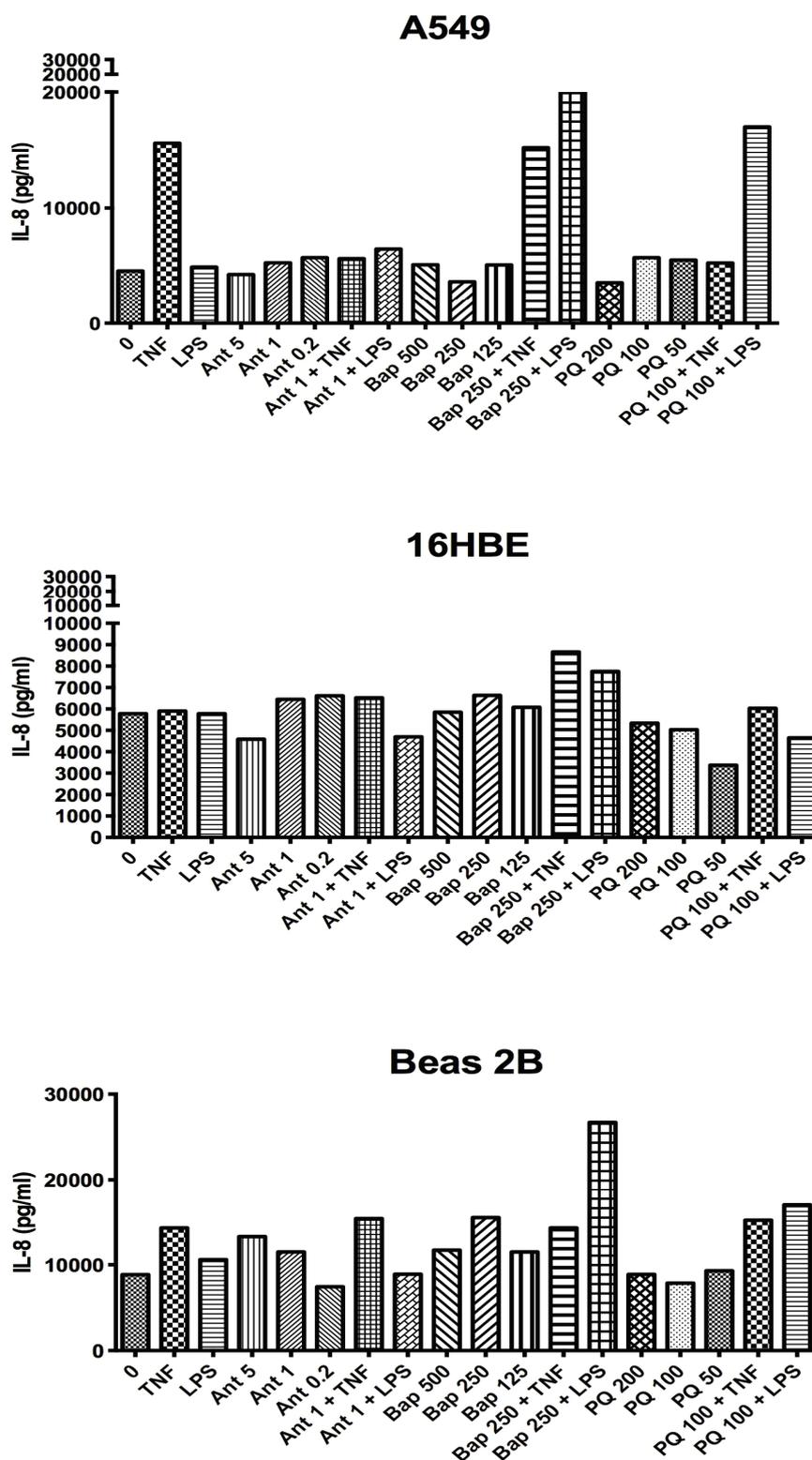


Figure 108 : Production d'IL-8 par différentes lignées épithéliales humaines (A549, 16 HBE et Beas-2B) après stimulation en présence de TNF seul, LPS seul, d'anthracène (Ant) 5, 1 et 0.2 μ M, de benzo[a]pyrène (BaP) 500, 250, et 125 ng/mL ou de phénanthrène quinone (PQ) 200, 100 et 50 nM avec ou sans LPS ou TNF- α ; 0 : milieu de culture.

4.2.1 Effets de l'anthracène

L'anthracène seul induit une faible augmentation de la production d'IL-6 et d'IL-8 par les BEAS-2B à la plus forte dose de 5 μ M, mais n'a pas d'effets pro-inflammatoires sur les cellules 16 HBE ou A549. Le TNF- α seul augmente la synthèse d'IL-6 et d'IL-8 par toutes les lignées épithéliales, mais ne potentialise pas l'effet de l'anthracène (une potentialisation correspond à un renforcement des effets d'une substance). La faible dose de LPS utilisée n'induit pas de production de cytokines des cellules épithéliales que ce soit seul ou en association avec l'anthracène (figures 107 et 108).

L'anthracène n'induit pas de productions significatives d'interleukines et ne sera pas retenu pour la suite de nos expérimentations.

4.2.2 Effets du phénanthrènequinone

Le phénanthrènequinone seul induit une faible production d'IL-6 dans les BEAS-2B et d'IL-8 dans les A459. On note une potentialisation de la production d'IL-6 dans les BEAS-2B en association avec le TNF- α . Le LPS a quant à lui un effet additionnel sur la production d'IL-8 et d'IL-6 par les A549 (figures 107 et 108).

On peut donc envisager l'utilisation de ce HAP en costimulation avec le LPS pour les A549.

4.2.3 Effets du benzo[a]pyrène

Le BaP seul induit une production d'IL-6 sur les cellules épithéliales bronchiques, surtout pour la plus faible dose de 125 ng/mL. Nous observons néanmoins peu de modifications pour la production d'IL-8. Notons par ailleurs une nette potentialisation de la synthèse d'IL-6 et aussi d'IL-8 en présence de LPS, et une légère potentialisation de la production d'IL-6 et d'IL-8 par les 16 HBE en présence de TNF- α (figures 107 et 108).

L'utilisation du BaP semble donc envisageable pour la suite de l'étude. Ces expériences ont été répétées ($n = 4$) sur les cellules BEAS-2B ; les résultats sont présentés figure 109. On note finalement que c'est plutôt la production d'IL-8 qui est modifiée que ce soit en présence de BaP seul ou en association avec le LPS, l'IL-6 variant peu et non significativement.

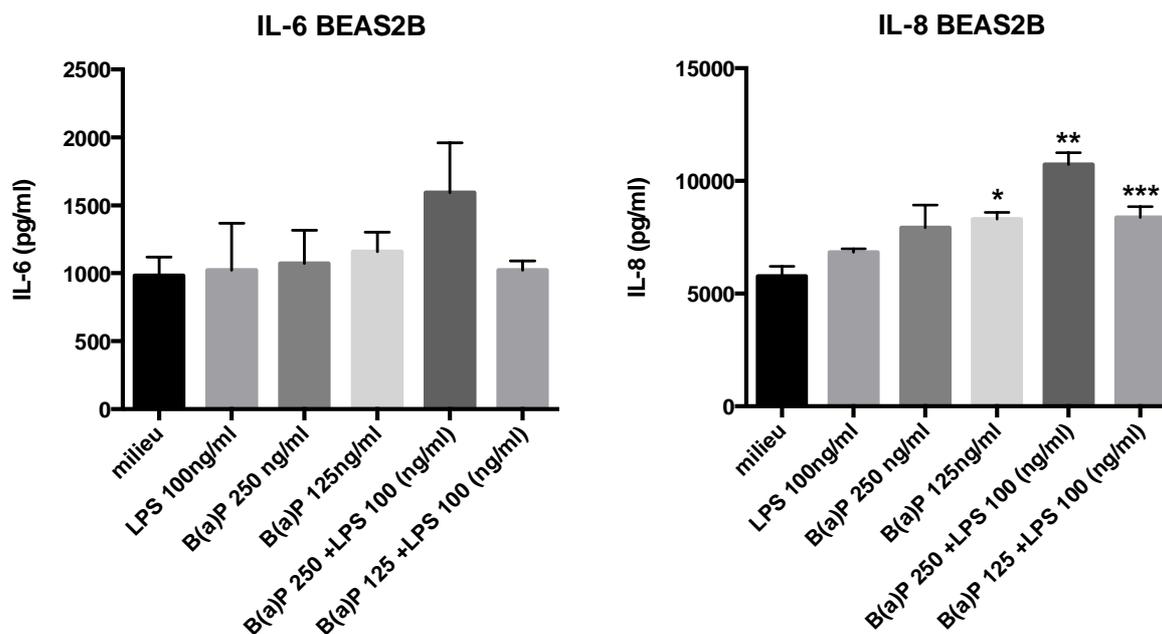


Figure 109 : Production d'IL-6 et d'IL-8 par les BEAS-2B stimulées par du BaP en présence ou non de LPS. Les résultats sont comparés à la production dans le milieu et exprimés en moyenne \pm SEM (Standard Error Mean) pour n=4. Test t de Student pour des échantillons appariés : *p < 0,05 : différences statistiquement significatives ; **p < 0,01 : différences statistiquement hautement significatives ; ***p < 0,001 : différences statistiquement très hautement significatives. .

4.3 Dose réponse de HAP particulières sur des cellules alvéolaires

Pour la suite de ce projet, nous avons choisi de travailler uniquement avec la lignée cellulaire A549. En effet cette lignée est la seule qui est épithéliale et alvéolaire, or le surfactant n'est présent qu'au niveau de ces cellules. L'un des objectifs étant d'étudier l'effet protecteur du surfactant, qui recouvre les cellules épithéliales alvéolaires.

Les particules utilisées dans la suite de l'étude sont nettoyées et recouvertes de HAP selon la méthode décrite partie 3.1.2.

4.3.1 Expositions des A549 au phénanthrènequinone particulaire

Des premiers essais ont été effectués en exposant des A549 au phénanthrènequinone adsorbé sur des nanoparticules de carbone (lot 1 : NP, Carbon nanopowder 633100 Sigma Aldrich, $S_{BET} = 322 \text{ m}^2/\text{g}$) à environ 0,5 mg/g. La figure 110 présente la production d'IL-6 et d'IL-8 par les A549 stimulées par des nanoparticules de carbone seules et/ou recouvertes par du phénanthrènequinone. La quantité de particules recouvertes est adaptée de façon à obtenir la concentration finale en phénanthrènequinone utilisée lors des tests avec le HAP

seul. Les quantités de particules seules correspondent aux quantités de particules recouvertes. Le TNF- α est utilisé comme témoin positif.

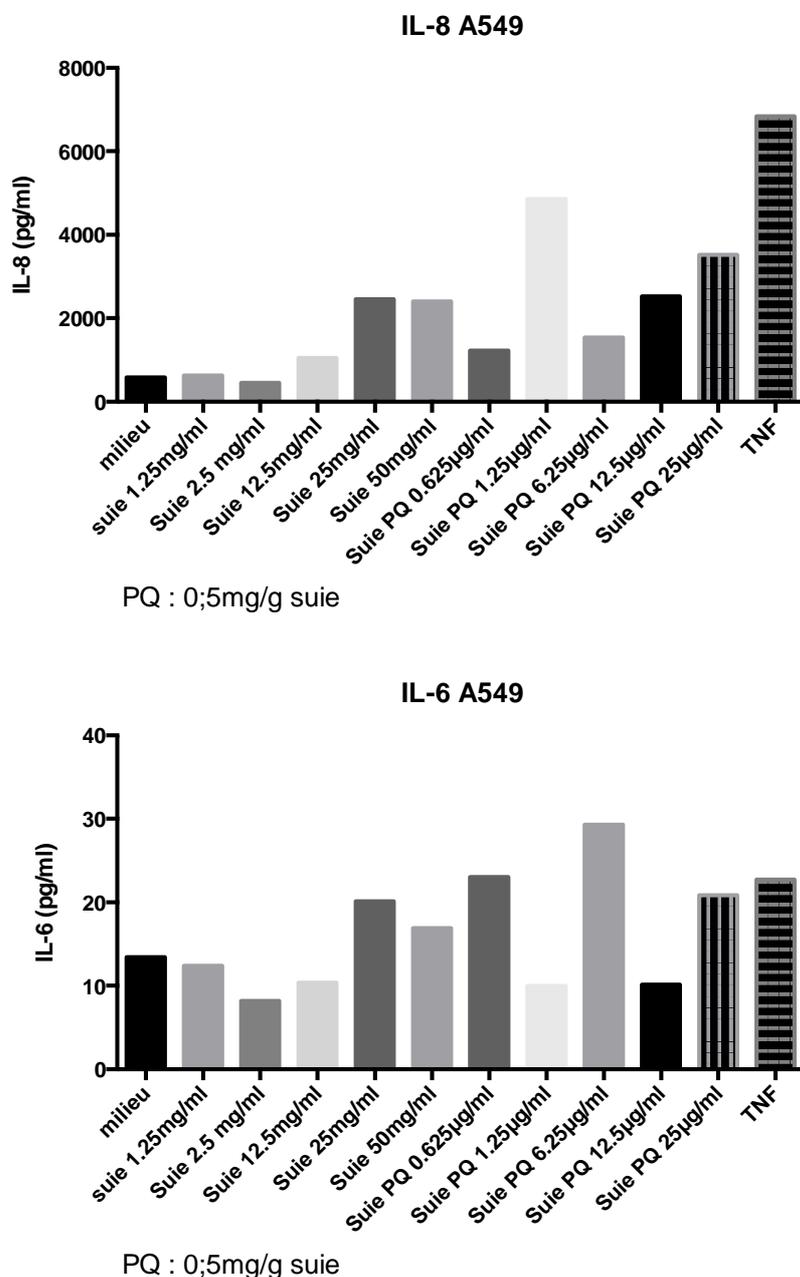


Figure 110 : Production d'IL-6 et d'IL-8 par les A549 stimulées par des nanoparticules de carbone seules et/ou recouvertes par du phénanthrènequinone.

Nous remarquons une faible production d'IL-6 et d'IL-8 par les A549 exposées à des concentrations de nanoparticules de carbone de 25 et 50 mg/mL. La synthèse d'IL-8 est légèrement augmentée en présence de phénanthrènequinone en surface des particules, notamment pour une concentration de 1,25 μ g PQ/mL. La production d'IL-6 est également

favorisée en présence de phénanthrènequinone pour des concentrations de 0,625 et 6,25 µg PQ/mL.

La production d'IL-8 par les cellules A549 stimulées par des nanoparticules recouvertes de PQ est plus importante que la production issue du milieu de culture seul, mais reste néanmoins plus faible que la production engendrée par le témoin positif.

Selon les concentrations utilisées, la production d'IL-6 par les cellules A549 stimulées par du PQ particulaire est plus importante que pour le milieu seul. Cette production d'IL-6 est du même ordre de grandeur que celle engendrée par le TNF- α , preuve d'un effet pro-inflammatoire.

4.3.2 Optimisation des conditions d'incubation du surfactant

Nous souhaitons étudier les effets protecteurs du surfactant sur l'exposition des cellules A549 au BaP adsorbé sur des nanoparticules de carbone (~ 0,5 mg/g). Le temps de pré-incubation (période d'incubation du surfactant avec les cellules pulmonaires sans stimuli) ainsi que la concentration du surfactant ont ainsi été optimisés. Les cellules épithéliales A549 sont pré-incubées avec ou sans surfactant pour différents temps de pré-incubation (1, 3, 24 et 48h) et différentes concentrations en surfactant (50, 100 et 250 µg/mL). Les cellules sont ensuite lavées et stimulées pendant 24h. Le surfactant utilisé est du surfactant commercial (Curosurf) extrait de poumon de porc et utilisé en réanimation néonatale.

Les figures 111, 112, 113 et 114 présentent la production d'IL-8 par les A549 stimulées par du BaP adsorbé sur des nanoparticules de carbone et pour des temps de pré-incubation du surfactant de 1, 3, 24 et 48h.

Le LPS (100 ng/mL) et le TNF- α (10 ng/mL) sont les témoins positifs des expériences. Le DGP (0,1%) : le Dipalmitoyl-sn-glycero-1-phosphocholine est un phospholipide qui permet la dispersion des particules dans le milieu de culture. Il a été utilisé dans cette étude pour éviter l'agglomération des particules.

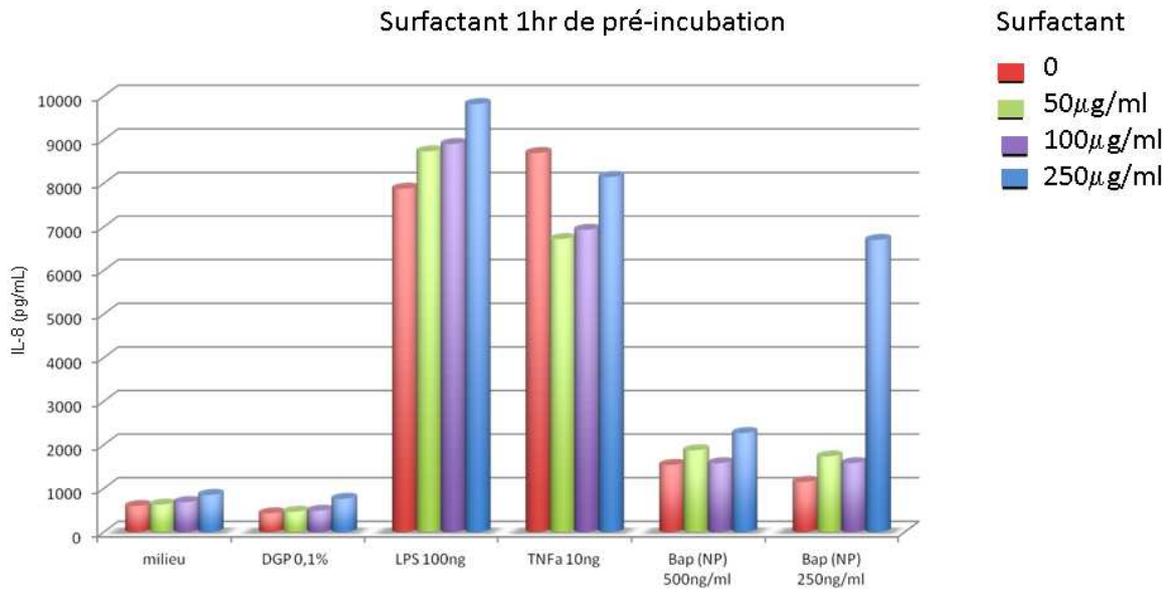


Figure 111 : Production d'IL-8 par les A549 stimulées par du BaP adsorbé sur des nanoparticules de carbone, pour des temps de pré-incubation du surfactant de 1h.

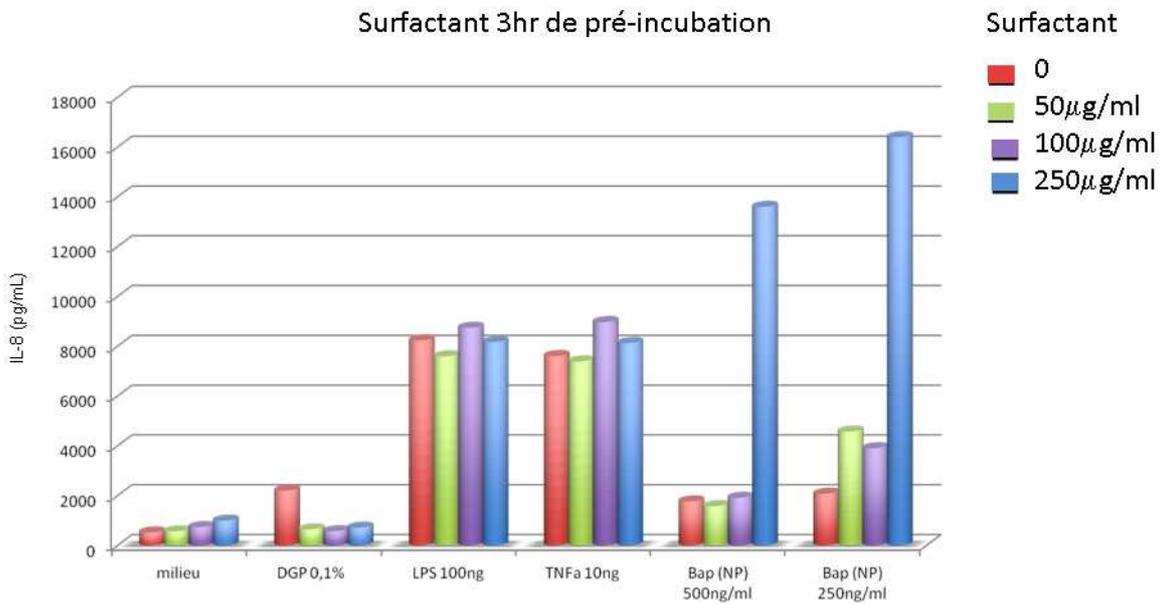


Figure 112 : Production d'IL-8 par les A549 stimulées par du BaP adsorbé sur des nanoparticules de carbone, pour des temps de pré-incubation du surfactant de 3h.

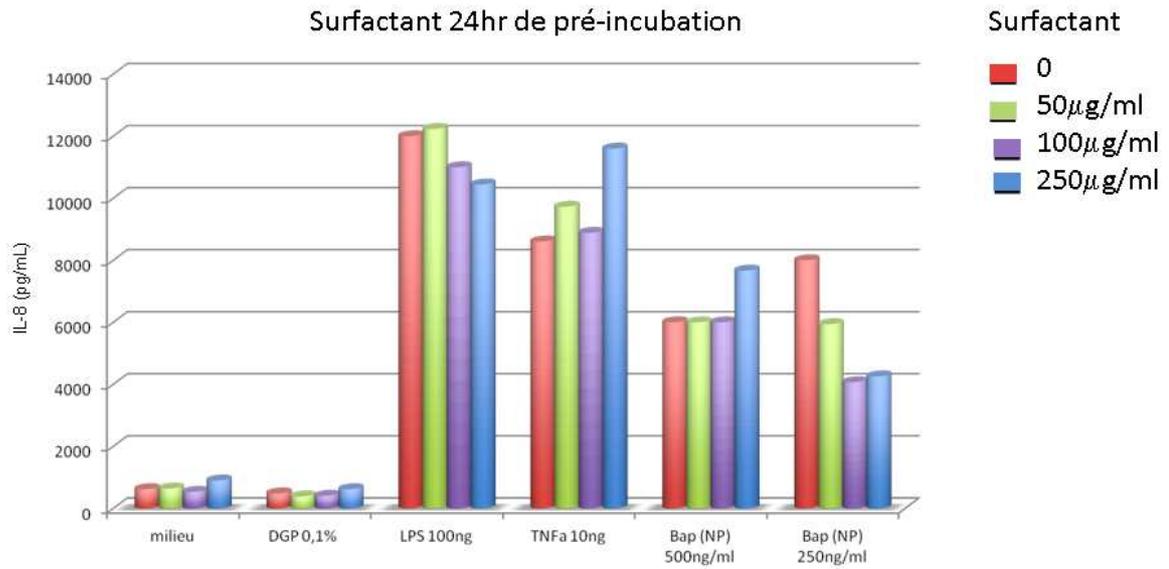


Figure 113 : Production d'IL-8 par les A549 stimulées par du BaP adsorbé sur des nanoparticules de carbone, pour des temps de pré-incubation du surfactant de 24h.

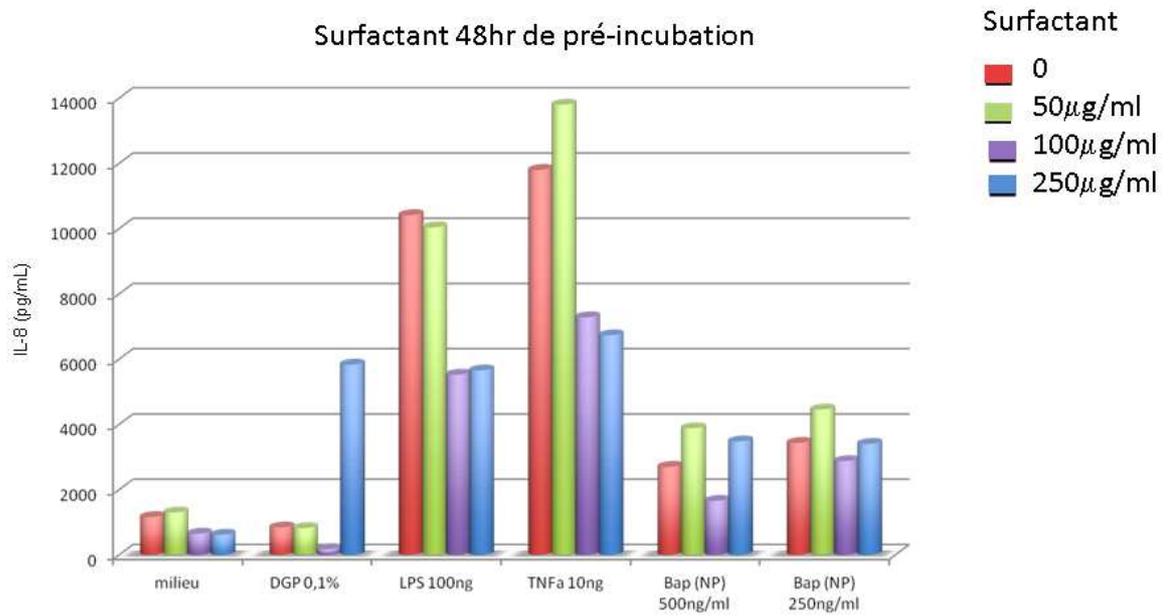


Figure 114 : Production d'IL-8 par les A549 stimulées par du BaP adsorbé sur des nanoparticules de carbone, pour des temps de pré-incubation du surfactant de 48h.

On observe pour ces différentes expériences une production d'IL-8 par les A549 qui est augmentée en présence de benzo[a]pyrène adsorbé sur des particules de carbone, comparé au milieu seul, mais plus faible qu'en présence des témoins positifs.

Pour des temps de pré-incubation de 1 et 3h, nous remarquons que la présence du surfactant n'inhibe pas la production de l'interleukine et semble même perturber l'analyse pour une concentration de 250 µg/mL, lors d'une stimulation au BaP à 500 et 250 ng/mL. Dans le cas de temps de pré-incubation de 24h, on remarque une inhibition de la production d'IL-8 par le surfactant (100 et 250 µg/mL) lors d'une stimulation des A549 à 250 ng BaP/mL. Un temps de pré-incubation de 48h, engendre une forte inhibition de la production de l'interleukine lors des stimulations par LPS et TNF- α , pour des concentrations en surfactant de (100 et 250 µg/mL). La production d'IL-8 par les A549 exposées au BaP particulaire est diminuée pour une concentration de 100 µg/mL de surfactant.

Au vu de ces observations nous avons choisi de travailler à une concentration en surfactant de 100 µg/mL et un temps de pré-incubation de 48h. Dans ces conditions la présence de DGP ne semble pas influencer sensiblement la production d'IL-8, il sera donc utilisé par la suite pour diminuer l'agrégation des particules.

4.3.3 Expositions de BaP particulaire aux A549 : effet du surfactant

Après pré-incubation des cellules A549, avec ou sans surfactant (100 µg/mL) pendant 48h, ces dernières sont lavées et stimulées pendant 24h à diverses concentrations en BaP particulaire. Dans ce cas les cellules A549 ne sont pas sevrées ; le sevrage ayant provoqué une mortalité cellulaire trop importante. De plus la quantité en nanoparticules étant trop élevée (saturation du milieu de culture et des cellules), d'autres échantillons ont été préparés afin de diminuer la quantité de nanoparticules tout en gardant la même concentration de BaP au niveau des cellules.

La figure 115 présente la production d'IL-8 par les A549 stimulées par plusieurs échantillons de BaP particulaire (E1, E2 et E3), avec ou sans surfactant (100 µg/mL). Les échantillons E1, E2, E3 ont des concentrations respectives de 0,44, 2,26 et 4,36 mg BaP/g de nanoparticules de carbone. Les quantités en particules sont adaptées afin d'obtenir des concentrations en BaP de 250 et 500 ng/mL de milieu. Le LPS (100 ng/mL) et le TNF- α (10 ng/mL) sont les témoins positifs de stimulation des cellules. Le sigle [1] correspond à la concentration utilisée pour la forte dose de BaP (500 ng/mL) ; le sigle [2] correspond à la concentration utilisée pour la faible dose de BaP (250 ng/mL).

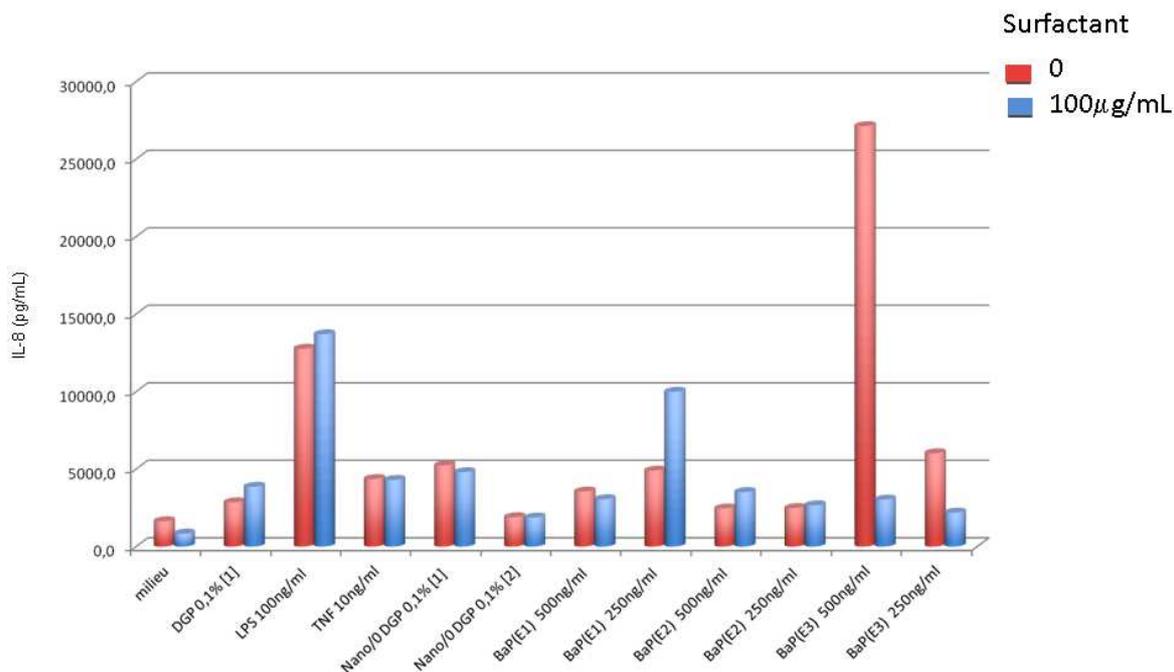


Figure 115 : Production d'IL-8 par les A549 stimulées par plusieurs échantillons de BaP particulaire (E1, E2 et E3), avec ou sans surfactant (100 µg/mL).

On remarque ainsi une production d'IL-8 qui est fortement augmentée par des nanoparticules recouvertes de BaP à 4,36 mg/g (500 ng/mL), sans surfactant. Cette production d'interleukine, bien plus importante que les témoins positifs, révèle un effet pro-inflammatoire important du BaP particulaire. Elle est néanmoins fortement inhibée en présence de surfactant. Ce dernier semble donc avoir un effet protecteur essentiel.

Une concentration en BaP particulaire d'environ 4,5 mg/g a été retenue pour la suite de l'étude, cette concentration induisant en effet une induction importante d'IL-8 par les cellules alvéolaires.

4.4 Dose réponse de nanoparticules de carbone (recouvertes ou non de BaP) ozonolysées sur des cellules pulmonaires

Nous souhaitons dans cette partie étudier les effets du vieillissement simulé à l'ozone des particules sur l'induction d'effet pro-inflammatoire. Pour ce faire des échantillons de BaP, adsorbé sur des nanoparticules de carbone (lot 2 : Cf partie 2.3.8.1, Carbon nanopowder 633100 Sigma Aldrich, $S_{BET} = 8 \text{ m}^2/\text{g}$) à $[\text{BaP}] = 4,63 \text{ mg/g}$, ont été exposés à l'ozone selon la méthode décrite partie 3.1. La quantité d'ozone adsorbé et déterminé lors des différentes expositions permet de déduire la quantité théorique de benzo[a]pyrène dégradé.

La figure 116 présente la production d'IL-8 par des cellules alvéolaires A549, pré-incubées 48h avec ou sans surfactant (100 µg/mL), et stimulées par différents échantillons de nanoparticules de carbone recouvertes ou non de BaP, qui présentent des saturations de surface par l'ozone de 0, 20-30, 50-70 et 90-100%. Les expériences ont été répétées 6 fois.

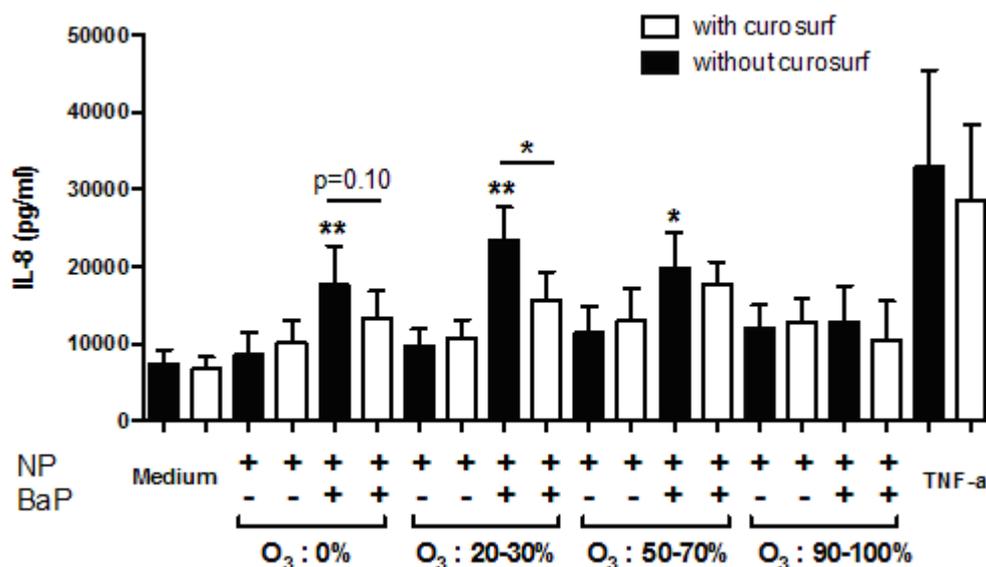


Figure 116 : Production d'IL-8 par des cellules alvéolaires A549 stimulées, avec ou sans surfactant, par différents échantillons de nanoparticules de carbone recouvertes ou non de BaP, qui présentent des saturations de surface par l'ozone de 0, 20-30, 50-70, 90-100% ; + = présence, - = absence. Les résultats sont exprimés en moyenne \pm SEM pour n=6 *p<0.05 ; **p<0.01 versus milieu ou versus la colonne indiquée, t test apparié.

Pour les nanoparticules non recouvertes, nous remarquons une production non significative d'IL8, légèrement supérieure au milieu, qui reste inchangée selon la saturation de l'ozone en surface. Dans ce cas le surfactant ne semble pas influencer la production de l'interleukine.

Nous observons une augmentation de la production d'IL-8 lors de la stimulation des A549 par des nanoparticules recouvertes de BaP, par comparaison avec des particules seules, pour des saturation en ozone de 0, 20-30 et 50-70%. Dans ces cas, le surfactant semble inhiber la production d'IL-8 qui est néanmoins inférieure à celle engendrée par les témoins positifs. Nous n'observons cependant pas de différences entre des particules recouvertes de BaP ou non pour une saturation en ozone de 90-100 % de la surface. Par ailleurs, l'induction d'IL-8 observée suite à la stimulation de cellules alvéolaires par des particules recouvertes de BaP semble augmenter de 0 à 30% de saturation en ozone, puis diminuer pour 50 à 100% de saturation.

D'autres expériences ont été réalisées avec des particules carbonées recouvertes de BaP présentant des saturations de surface de 0, 5,10, 14 et 19%. L'objectif étant de confirmer

l'augmentation d'IL-8 observée précédemment pour des saturations en ozone allant de 0 à 30%. La figure 117 présente la production d'IL-8 par des cellules alvéolaires A549, pré-incubées 48h avec ou sans surfactant (100 µg/mL), et stimulées par ces différents échantillons. Les expériences ont été répétées 6 fois.

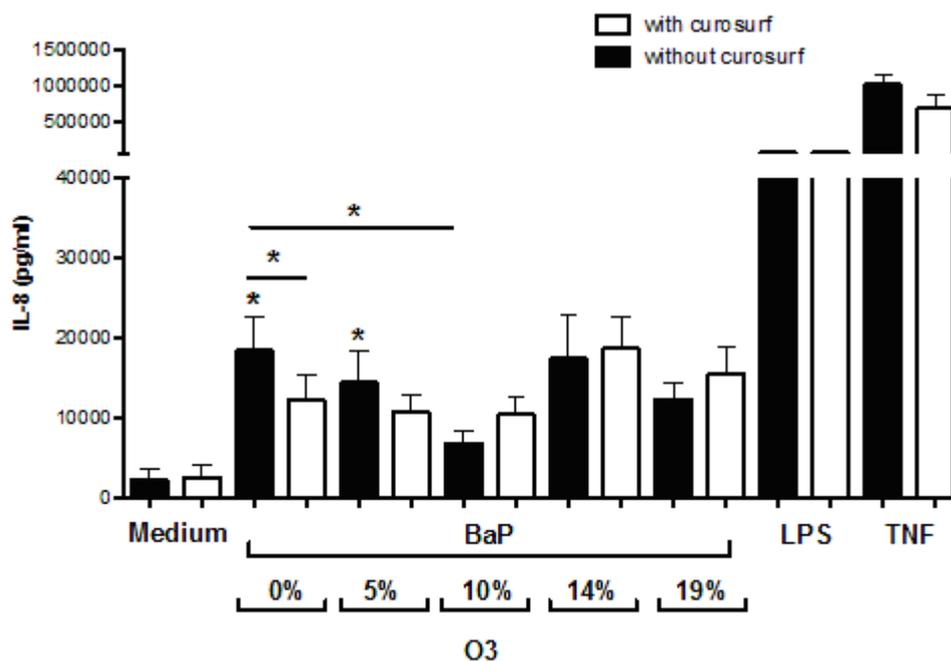


Figure 117 : Production d'IL-8 par des cellules alvéolaires A549 stimulées, avec ou sans surfactant, par différents échantillons de nanoparticules de carbone recouvertes de BaP, qui présentent des saturations de surface par l'ozone de 0, 5, 10, 14 et 19 %. Les résultats sont exprimés en moyenne ± SEM pour n=6 ; *p<0.05 ; versus milieu ou versus la colonne indiquée, t test apparié.

L'IL-8 est significativement induite par les NP de BaP sans ozone ou à la plus faible concentration d'ozone (5%), cette induction semble perdue pour le BAP plus fortement ozonolysé, notamment à 10%. Nous n'observons pas de différences significatives d'induction d'IL-8 entre les différents échantillons. Seule la production d'IL-8 par les NP de BaP non ozonolysées est inhibée par le surfactant.

Ainsi les différentes expériences réalisées ne permettent pas de conclure à une augmentation de la production d'IL-8 suite à l'exposition à l'ozone de particules recouvertes de BaP. Un léger effet inhibiteur est même observé en fonction des saturations de surface de l'ozone.

4.5 Conclusion et perspectives

Nous avons montré dans cette étude une induction d'IL-8 favorisée lors de la stimulation de cellules épithéliales pulmonaires par des HAP adsorbées sur des nanoparticules de carbone, par comparaison avec des particules seules. Nous avons également confirmé l'effet protecteur du surfactant vis-à-vis de cette exacerbation inflammatoire. Les stimulations par des particules carbonées seules exposées à l'ozone n'ont pas présentées de différences significatives avec les particules non exposées. La quantité d'oxygène en surface des particules ne semble donc pas influencer l'induction d'effets inflammatoires.

Par ailleurs le vieillissement des particules recouvertes de BaP par l'ozone a révélé un faible effet inhibiteur sur l'induction de l'interleukine 8. Or les HAP adsorbés à la surface de particules ne sont pas directement toxiques, une désorption est nécessaire. Leur biodisponibilité dépend alors du niveau de solubilisation de ces derniers dans le milieu biologique (Goulaouic, 2009), (Hervé-Bazin, 2007). Il est possible que le benzo[a]pyrène ait une biodisponibilité plus importante que les produits de réaction de cette molécule avec l'ozone. L'étude de la dégradation du BaP (partie 3.2) révèle en effet la difficulté d'extraction et donc d'identification des produits d'ozonolyse. Il serait intéressant par la suite d'étudier les relations entre effets inflammatoires et biodisponibilité du HAP dans le milieu de culture. Une comparaison des biodisponibilités du benzo[a]pyrène et des benzo[a]pyrènes-diones (produits possibles de réaction du BaP avec l'ozone) sur différentes particules seraient à envisager ; le support particulaire ayant une influence probable sur le niveau de solubilisation dans le milieu biologique de l'espèce adsorbée en surface.

Conclusion

La première partie de ces travaux de thèse était consacrée à la réactivité entre des particules carbonées et l'ozone dans un réacteur à écoulement. En exposant des particules sous forme d'aérosol, toute la surface particulaire est instantanément accessible à l'ozone. Néanmoins son utilisation nécessite une caractérisation précise de l'écoulement, ainsi que de la surface réelle des particules. Ainsi nous nous sommes attachés, dans un premier temps, à déterminer des conditions d'écoulement optimales permettant le mélange homogène des différentes phases au sein du réacteur. A partir de mesures granulométriques de l'aérosol généré, nous avons déterminé la masse moyenne d'une particule qui a été confirmée par des prélèvements sur filtres. Cette donnée permet l'accès à la surface moyenne d'une particule, calculée grâce à la mesure de la surface BET. Pour une meilleure caractérisation de la surface il sera souhaitable par la suite de déterminer la masse volumique réelle des particules ; cette mesure est notamment possible à l'aide d'un pycnomètre à gaz.

Les premières expositions ont été réalisées à une concentration initiale en ozone constante ($[O_3]_0 = 100$ pbb), en faisant varier les temps de contact entre l'ozone et les particules carbonées. Nous avons observé une décroissance du coefficient de capture en fonction du temps qui est expliquée par une faible évolution temporelle de la concentration en molécules d'ozone disparues de la phase gazeuse par unité de surface de l'aérosol.

Les expositions réalisées, à un temps de contact fixe ($t_{\text{contact}} = 129$ s), ont révélé une décroissance importante du coefficient de capture en fonction de la concentration initiale en ozone. Nous observons en effet une quantité en ozone incorporée en surface qui augmente avec la concentration initiale en ozone, suivi par l'apparition d'un palier révélateur d'une saturation de surface. Ce phénomène est en accord avec un mécanisme de type Langmuir Hinshelwood qui suppose une adsorption réversible de l'ozone avant sa réaction avec des sites de surface. L'observation d'une quantité de molécules d'ozone incorporées en surface indépendante du temps de contact suggère un processus d'adsorption réversible rapidement établi et majoritaire pour la gamme de temps de contact utilisée. Cette étude nous permet de déterminer une constante d'équilibre d'adsorption ainsi qu'une concentration en sites de surface qui sont en bon accord avec la littérature.

Nous n'avons par ailleurs pas observé d'influence du taux d'humidité ($RH = 25\%$) sur la réactivité entre l'ozone et les particules carbonées preuve des propriétés hydrophobes des particules utilisées. D'autres expériences à taux d'humidité plus élevés seraient à réaliser pour confirmer cette tendance sur une plus large gamme de RH.

Les expositions des particules en présence d'un rayonnement UV ($\lambda = 352$ nm) ont révélé une diminution de la réactivité avec l'ozone. Une explication proposée est l'adsorption compétitive entre l'atome d'oxygène et l'ozone issu de la photodissociation de l'ozone. Pour conforter les résultats obtenus, la quantité de molécules d'ozone photolysées à la longueur d'onde d'étude serait à déterminer, par exemple à l'aide d'un actinomètre.

Les expositions de particules carbonées à l'oxygène atomique révèlent une grande réactivité de ce radical. Ce dernier réagirait avec les particules selon un mécanisme Langmuir-Hinshelwood. Les données cinétiques déterminées suggèrent une adsorption des atomes d'oxygène sur des sites similaires à ceux susceptibles d'être occupés par l'ozone.

A partir des déterminations expérimentales, nous proposons un mécanisme de réaction entre l'ozone et une surface carbonée en accord avec l'étude de Shiraiwa *et al.* (2011). Ce mécanisme Langmuir-Hinshelwood à plusieurs étapes suppose une physisorption réversible de l'ozone, suivi par une chimisorption dissociative impliquant la réaction d'un atome d'oxygène avec un site de surface et la libération d'une molécule d'O₂ à l'état gazeux. Il serait intéressant par la suite de quantifier la quantité de molécules d'oxygène formées. Et également de développer le mécanisme proposé, en évaluant la formation éventuelle d'autres espèces gazeuses tel CO et CO₂. Des analyses par XPS pourraient compléter cette étude, en caractérisant l'adsorption d'oxygène en surface.

Nous nous sommes par ailleurs intéressés à l'influence de la taille des particules sur leur réactivité avec l'ozone. La modification du débit de garde au sein du DMA, entraînant une augmentation de la concentration en particules mais aussi de la masse de l'aérosol, n'a pas sensiblement influencé la réactivité à l'ozone de l'aérosol de particules centrées sur 100 nm. Ainsi dans ce cas, la masse ne semble pas être un critère significatif de réactivité, contrairement au diamètre de mobilité des particules qui pourrait s'avérer déterminant. Nous montrons en effet une diminution exponentielle de la réactivité à l'ozone avec l'augmentation du diamètre des particules. Ce comportement pourrait s'expliquer par la diminution de la surface spécifique des particules avec l'augmentation du diamètre, ayant pour conséquence une diminution des sites surfaciques accessibles à l'ozone.

Ce résultat serait à confirmer, en étudiant plus précisément l'évolution de la surface réelle et de la morphologie des particules carbonées en fonction du diamètre sélectionnée par le DMA. Dans cette optique nous projetons d'évaluer la porosité de la poudre. La morphologie des particules en fonction de leur taille peut être évaluée par des prélèvements sur des grilles pour la microscopie en sortie de DMA. La masse volumique des particules peut

également évoluer selon la taille des particules. Un CPMA (Centrifugal Particle Mass analyser) permet de mesurer la masse de particules préalablement classifiées en terme de diamètre de mobilité électrique par un DMA. Ces mesures permettent ainsi de mesurer la masse volumique effective en fonction du diamètre et également d'estimer la dimension fractale de l'agrégat. Une perspective intéressante par la suite, serait d'étudier l'effet de la taille des particules sur la réactivité d'espèces chimiques adsorbées à leur surface.

La deuxième partie de cette thèse a consisté à étudier la réactivité de HAP adsorbés à des particules carbonées. Nous avons dans un premier temps mis en œuvre l'analyse par chromatographie gazeuse, le recouvrement et l'extraction de phénanthrène associé à des particules de black carbon. Un réacteur a été spécialement conçu pour exposer des quantités importantes de particules à l'ozone. Des expositions de phénanthrène particulaire à une concentration fixe en ozone pour différents temps d'exposition ont été réalisées. Nous avons observé une concentration en phénanthrène qui décroît en fonction du temps d'exposition jusqu'à l'apparition d'un palier. Ce palier, révélateur d'une dégradation incomplète du phénanthrène, coïncide avec l'observation d'une saturation de surface par l'ozone. Nous déterminons une constante de pseudo-premier ordre de dégradation du phénanthrène qui est du même ordre de grandeur que la constante de disparition des sites en surface des particules. Nous émettons alors l'hypothèse d'une réaction équivalente et compétitive de l'ozone entre des sites des couches graphitiques et le phénanthrène. Nous parvenons à modéliser la dégradation incomplète du phénanthrène, en considérant un nombre de sites graphitiques supérieurs aux sites de surface déterminés expérimentalement par l'adsorption de l'ozone en surface. Un site surfacique semble donc consommer efficacement une molécule d'ozone si celui-ci est suffisamment éloigné d'autres sites eux-mêmes également occupés par de l'ozone.

Des expositions, entre du benzo[a]pyrène particulaire et l'ozone, ont ensuite été réalisées à différentes concentrations initiales en ozone. Ici aussi nous observons des constantes de pseudo-premiers ordres de dégradation du BaP qui sont du même ordre de grandeur que les constantes de disparition des sites surfaciques effectifs. L'évolution de ces constantes en fonction de $[O_3]_0$ peut se modéliser par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. En considérant une réaction compétitive de l'ozone entre le BaP et les sites graphitiques, nous pouvons expliquer la dégradation incomplète du BaP particulaire à l'ozone ; la dégradation des sites de surface étant limitée par l'adsorption d'une monocouche de molécules d'ozone. Cependant il subsiste des doutes quant à l'efficacité du réacteur à exposer instantanément toute la surface particulaire à l'ozone. Nous déterminons en effet, des constantes de dégradation du BaP qui sont bien plus faibles que celle déterminée dans la littérature.

L'exposition de particules sous forme de poudre pourrait gêner la diffusion de l'ozone. Il serait intéressant par la suite d'étudier l'influence de la masse des particules dans le réacteur sur la vitesse de dégradation du benzo[a]pyrène. Le recouvrement en BaP supérieur à une monocouche pourrait également mener à une sous-estimation des constantes. Des expériences à plus faibles recouvrements seraient également à envisager.

Dans la dernière partie de cette thèse, l'impact sur les réponses inflammatoires épithéliales de HAP seuls ou particuliers, ayant subi ou non un vieillissement à l'ozone, a été étudié. Trois HAP, impliqués en pathologie pulmonaire, ont été sélectionnés: l'antracène, le benzo[a]pyrène et le phénanthrènequinone. Les effets inflammatoires sont caractérisés par le dosage d'interleukines pro-inflammatoires (IL-6 et IL-8) produites par les cellules pulmonaires.

Nous avons étudié dans un premier temps l'effet inflammatoire de ces HAP seuls sur des cellules pulmonaires épithéliales. Le but étant d'identifier, parmi les HAP sélectionnés, ceux qui vont présenter des effets pro-inflammatoires sur les lignées cellulaires humaines. L'antracène n'a pas induit de production significative d'interleukines. Le phénanthrènequinone en costimulation avec le LPS (lipopolysaccharide) a présenté une production importante d'IL-6 et d'IL-8 par les cellules alvéolaires A549. Comparé au milieu la production d'IL-8 par des cellules BEAS-2B est augmentée que ce soit en présence de BaP seul ou en association avec le LPS.

Nous avons ensuite exposé des cellules pulmonaires à des HAP particuliers. Nous avons observé une production d'IL-6 par des cellules A549 stimulées par du phénanthrènequinone particulaire du même ordre de grandeur que celle engendrée par le TNF- α (témoin positif pro-inflammatoire), preuve d'un effet pro-inflammatoire. Nous avons également constaté une production d'IL-8 fortement augmentée par des particules carbonées recouvertes de BaP. Cette production d'interleukine, bien plus importante que les témoins positifs, révèle un effet pro-inflammatoire significatif du BaP particulaire. La production d'IL-8 par les cellules alvéolaires stimulées par du BaP particulaire est considérablement inhibée en présence de surfactant, qui semble donc avoir un effet protecteur essentiel.

Enfin nous avons étudié les effets du vieillissement à l'ozone de particules recouvertes de BaP sur l'induction d'effet pro-inflammatoire. Contrairement aux résultats attendus, un faible effet inhibiteur de la production d'IL-8 par les A549 a été observé. Or la toxicité des HAP dépend de leur solubilisation dans le milieu de culture. Il est probable que le benzo[a]pyrène ait une biodisponibilité plus importante que ses produits de réactions à l'ozone. Il serait

Conclusion

intéressant par la suite d'étudier le lien entre effets inflammatoires et biodisponibilité du HAP dans le milieu biologique. Des études de solubilisation du BaP particulaire et de ces produits de réaction dans le milieu sont envisageables par extraction liquide-liquide puis par analyses chromatographiques. L'influence du support particulaire sur la biodisponibilité des HAP dans le milieu pourrait également être une perspective intéressante à explorer.

Bibliographie

- Afrite, A., Allonier, C., Com-Ruelle, L., et Le Guen, N. 2011. L'asthme en France en 2006: prévalence, contrôle et déterminants. Irdes.
- Albinet, A. 2006. Hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant: caractérisation physico-chimique et origine. Bordeaux 1.
- Allen, J.O., Dookeran, N.M., Smith, K.A., Sarofim, A.F., Taghizadeh, K., et Lafleur, A.L. 1996. Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Size-Segregated Atmospheric Aerosols in Massachusetts. *Environ Sci Technol.* 30:1023–1031.
- Arens, F., Gutzwiller, L., Baltensperger, U., Gäggeler, H.W., et Ammann, M. 2001. Heterogeneous Reaction of NO₂ on Diesel Soot Particles. *Environ Sci Technol.* 35:2191–2199.
- Armendariz, A.J., et Leith, D. 2002. Concentration measurement and counting efficiency for the aerodynamic particle sizer 3320. *J Aerosol Sci.* 33:133–148.
- ARS. 2012. La Broncho-Pneumopathie Chronique Obstructive: la BPCO. ARS Nord-Pas-de-Calais.
- Aubin, D.G., et Abbatt, J.P.D. 2007. Interaction of NO₂ with Hydrocarbon Soot: Focus on HONO Yield, Surface Modification, and Mechanism. *J Phys Chem A.* 111:6263–6273.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., et Perry, R. 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water Air Soil Pollut.* 60:279–300.
- Barbas, J.T., Sigman, M.E., et Dabestani, R. 1996. Photochemical Oxidation of Phenanthrene Sorbed on Silica Gel. *Environ Sci Technol.* 30:1776–1780.
- Bauer, D., D'Ottone, L., et Hynes, A.J. 2000. O₁D quantum yields from O₃ photolysis in the near UV region between 305 and 375 nm. *Phys Chem Chem Phys.* 2:1421–1424.
- Bedjanian, Y., et Nguyen, M.L. 2010. Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with O₃. *Chemosphere.* 79:387–393.
- Bedjanian, Y., Nguyen, M.L., et Bras, G. Le. 2010. Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radicals. *Atmos Environ.* 44:1754–1760.
- Behymer, T.D., et Hites, R.A. 1985. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environ Sci Technol.* 19:1004–1006.
- Bertram, A.K., Ivanov, A.V., Hunter, M., Molina, L.T., et Molina, M.J. 2001. The Reaction Probability of OH on Organic Surfaces of Tropospheric Interest. *J Phys Chem A.* 105:9415–9421.
- Bocquet, N., Denize, C., Fable, S., Fievet, A., Guillaumet, N., Moirez, K., Rouez, M., Strub, M., et Leoz-Garzianda, E. 2003. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Ineris.
- Bonvallot, V., Baeza-Squiban, A., Baulig, A., Brulant, S., Boland, S., Muzeau, F., Barouki, R., et Marano, F. 2001. Organic Compounds from Diesel Exhaust Particles Elicit a Proinflammatory Response in Human Airway Epithelial Cells and Induce Cytochrome p450 1A1 Expression. *Am J Respir Cell Mol Biol.* 25:515–521.
- Borgwardt, R.H., et Bruce, K.R. 1986. Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO₂. *AIChE J.* 32:239–246.
- Buzea, C., Pacheco, I.I., et Robbie, K. 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases.* 2:MR17–MR71.

Cadle, R.D. 1964. Daytime atmospheric O(1D). *Discuss Faraday Soc.* 37:66–72.

Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., et Yarwood, G. 2002. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Aromatic Hydrocarbons*. Oxford; New York: OUP USA.

Carrara, M., Wolf, J.-C., et Niessner, R. 2010. Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO₂ in the temperature range of 295–523 K. *Atmos Environ.* 44:3878–3885.

Cazanau, M. 2009. Oxydation atmosphérique hétérogène de HAP et de PBDE: cinétique, produits et génotoxicité. Bordeaux 1.

Christensen, A., Östman, C., et Westerholm, R. 2005. Ultrasound-assisted extraction and on-line LC–GC–MS for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in urban dust and diesel particulate matter. *Anal Bioanal Chem.* 381:1206–1216.

Chronos, Z., Sever-Chronos, Z., et Shepherd, V. 2010. Pulmonary Surfactant: An Immunological Perspective. *Cell Physiol Biochem.* 25:013–026.

Chughtai, A.R., Kim, J.M., et Smith, D.M. 2003. The Effect of Temperature and Humidity on the Reaction of Ozone with Combustion Soot: Implications for Reactivity near the Tropopause. *J Atmospheric Chem.* 45:231–243.

Chughtai, A.R., Williams, G.R., Atteya, M.M.O., Miller, N.J., and Smith, D.M. 1999. Carbonaceous particle hydration. *Atmos Environ.* 33:2679–2687.

Delmas, R., Mégie, G., et Peuch, V.-H. 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*.

Disselkamp, R.S., Carpenter, M.A., Cowin, J.P., Berkowitz, C.M., Chapman, E.G., Zaveri, R.A., et Laulainen, N.S. 2000. Ozone loss in soot aerosols. *J Geophys Res Atmospheres.* 105:9767–9771.

Eeden, S.F. van, Tan, W.C., Suwa, T., Mukae, H., Terashima, T., Fujii, T., Qui, D., Vincent, R., et Hogg, J.C. 2001. Cytokines Involved in the Systemic Inflammatory Response Induced by Exposure to Particulate Matter Air Pollutants (PM₁₀). *Am J Respir Crit Care Med.* 164:826–830.

Eiguren-Fernandez, A., Miguel, A.H., Froines, J.R., Thurairatnam, S., et Avol, E.L. 2004. Seasonal and Spatial Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vapor-Phase and PM_{2.5} in Southern California Urban and Rural Communities. *Aerosol Sci Technol.* 38:447–455.

Estève, W. 2002. Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique: développements analytique, cinétique et mécanistique. Bordeaux 1.

Esteve, W., Budzinski, H., et Villenave, E. 2003. Heterogeneous Reactivity of OH Radicals with Phenanthrene. *Polycycl Aromat Compd.* 23:441–456.

Esteve, W., Budzinski, H., et Villenave, E. 2004. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1–2 µm calibrated graphite particles. *Atmos Environ.* 38:6063–6072.

Esteve, W., Budzinski, H., et Villenave, E. 2006. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmos Environ.* 40:201–211.

Fahy, O., Hammad, H., Sénéchal, S., Pestel, J., Tonnel, A.-B., Wallaert, B., et Tscopoulos, A. 2000. Synergistic Effect of Diesel Organic Extracts and Allergen Der p 1 on the Release of Chemokines by Peripheral Blood Mononuclear Cells from Allergic Subjects. *Am J Respir Cell Mol Biol.* 23:247–254.

- Fahy, O., Sénéchal, S., Pène, J., Scherpereel, A., Lassalle, P., Tonnel, A.-B., Yssel, H., Wallaert, B., et Tscopoulos, A. 2002. Diesel Exposure Favors Th2 Cell Recruitment by Mononuclear Cells and Alveolar Macrophages from Allergic Patients by Differentially Regulating Macrophage-Derived Chemokine and IFN- γ -Induced Protein-10 Production. *J Immunol.* 168:5912–5919.
- Fan, Z., Kamens, R.M., Hu, J., Zhang, J., et McDow, S. 1996. Photostability of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Combustion Soot Particles in Sunlight. *Environ Sci Technol.* 30:1358–1364.
- Fenidel, W., Matter, D., Burtscher, H., et Schmidt-Ott, A. 1995. Interaction between carbon or iron aerosol particles and ozone. *Atmos Environ.* 29:967–973.
- Ferreira, M.M.C. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons: a QSPR study. *Chemosphere.* 44:125–146.
- Finlayson-Pitts, B.J., et Pitts, J.N.J. 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications.* Academic Press.
- Garçon, G., Dagher, Z., Zerimech, F., Ledoux, F., Courcot, D., Aboukais, A., Puskaric, E., et Shirali, P. 2006. Dunkerque City air pollution particulate matter-induced cytotoxicity, oxidative stress and inflammation in human epithelial lung cells (L132) in culture. *Toxicol In Vitro.* 20:519–528.
- Gehr, P. 2009. *Particle-Lung Interactions.* Informa Healthcare.
- Golden, D.M., Spokes, G.N., et Benson, S.W. 1973. Very Low-Pressure Pyrolysis (VLPP); A Versatile Kinetic Tool. *Angew Chem Int Ed Engl.* 12:534–546.
- Goulaouic, S. 2009. Effets des particules fines atmosphériques sur la sécrétion des cytokines pro-inflammatoires par les cellules THP-1 et mesures de marqueurs du stress oxydant.
- Gross, S., et Bertram, A.K. 2008. Reactive Uptake of NO₃, N₂O₅, NO₂, HNO₃, and O₃ on Three Types of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Surfaces. *J Phys Chem A.* 112:3104–3113.
- Guilloteau, A., Nguyen, M.L., Bedjanian, Y., et Bras, G. Le. 2008. Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot Surface: Pyrene and Fluoranthene. *J Phys Chem A.* 112:10552–10559.
- Heo, Y., Saxon, A., et Hankinson, O. 2001. Effect of diesel exhaust particles and their components on the allergen-specific IgE and IgG1 response in mice. *Toxicology.* 159:143–158.
- Hervé-Bazin, B. 2007. Les nanoparticules: Un enjeu majeur pour la santé au travail? *EDP SCIENCES.*
- Hiyoshi, K., Takano, H., Inoue, K.-I., Ichinose, T., Yanagisawa, R., Tomura, S., et Kumagai, Y. 2005. Effects of phenanthraquinone on allergic airway inflammation in mice. *Clin Exp Allergy.* 35:1243–1248.
- Holder, P.S., Wehry, E.L., et Mamantov, G. 1994. Photochemical Transformation of 1-Nitropyrene Sorbed on Coal Fly Ash Fractions. *Polycycl Aromat Compd.* 4:135–139.
- Jäger, C., Henning, T., Schlögl, R., et Spillecke, O. 1999. Spectral properties of carbon black. *J Non-Cryst Solids.* 258:161–179.
- Kadkhoda, K., Pourfathollah, A.A., Pourpak, Z., et Kazemnejad, A. 2005. The cumulative activity of benzo[a]pyrene on systemic immune responses with mite allergen extract after intranasal instillation and ex vivo response to ovalbumin in mice. *Toxicol Lett.* 157:31–39.
- Kamens, R.M., Guo, Z., Fulcher, J.N., et Bell, D.A. 1988. The influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ Sci Technol.* 22:103–108.
- Kamens, R.M., Karam, H., Guo, J., Perry, J.M., et Stockburger, L. 1989. The behavior of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ Sci Technol.* 23:801–806.

- Kamens, R.M., Zhi-Hua, F., Yao, Y., Chen, D., Chen, S., et Vartiainen, M. 1994. A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere. *Chemosphere*. 28:1623–1632.
- Kamm, S., Möhler, O., Naumann, K.-H., Saathoff, H., et Schurath, U. 1999. The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol. *Atmos Environ*. 33:4651–4661.
- Kennaway, E. 1955. The Identification of a Carcinogenic Compound in Coal-tar. *Br Med J*. 2:749–752.
- Kleffmann, J., Becker, K.H., Lackhoff, M., et Wiesen, P. 1999. Heterogeneous conversion of NO₂ on carbonaceous surfaces. *Phys Chem Chem Phys*. 1:5443–5450.
- Koike, E., Yanagisawa, R., et Takano, H. 2014. Toxicological effects of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives on respiratory cells. *Atmos Environ*.
- Korfmacher, W.A., Wehry, E.L., Mamantov, G., et Natusch, D.F.S. 1980. Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly ash. *Environ Sci Technol*. 14:1094–1099.
- Kwamena, N.-O.A., Earp, M.E., Young, C.J., et Abbatt, J.P.D. 2006. Kinetic and Product Yield Study of the Heterogeneous Gas–Surface Reaction of Anthracene and Ozone. *J Phys Chem A*. 110:3638–3646.
- Kwamena, N.-O.A., Staikova, M.G., Donaldson, D.J., George, I.J., et Abbatt, J.P.D. 2007. Role of the Aerosol Substrate in the Heterogeneous Ozonation Reactions of Surface-Bound PAHs. *J Phys Chem A*. 111:11050–11058.
- Kwamena, N.-O.A., Thornton, J.A., et Abbatt, J.P.D. 2004. Kinetics of Surface-Bound Benzo[a]pyrene and Ozone on Solid Organic and Salt Aerosols. *J Phys Chem A*. 108:11626–11634.
- Lammel, G., et Novakov, T. 1995. Water nucleation properties of carbon black and diesel soot particles. *Atmos Environ*. 29:813–823.
- Lelièvre, S., Bedjanian, Y., Laverdet, G., et Bras, G. Le. 2004a. Heterogeneous Reaction of NO₂ with Hydrocarbon Flame Soot. *J Phys Chem A*. 108:10807–10817.
- Lelièvre, S., Bedjanian, Y., Pouvesle, N., Delfau, J.-L., Vovelle, C., et Bras, G.L. 2004b. Heterogeneous reaction of ozone with hydrocarbon flame soot. *Phys Chem Chem Phys*. 6:1181–1191.
- Letzel, T., Rosenberg, E., Wissiack, R., Grasserbauer, M., et Niessner, R. 1999. Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up. *J Chromatogr A*. 855:501–514.
- Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schmitz, D., Misra, C., Sempf, J., Wang, M., Oberley, T., Froines, J., et Nel, A. 2003. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environ Health Perspect*. 111:455–460.
- Liousse, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H., et Cachier, H. 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J Geophys Res Atmospheres*. 101:19411–19432.
- Lison, D., Lardot, C., Huaux, F., Zanetti, G., et Fubini, B. 1997. Influence of particle surface area on the toxicity of insoluble manganese dioxide dusts. *Arch Toxicol*. 71:725–729.
- Longfellow, C.A., Ravishankara, A.R., et Hanson, D.R. 1999. Reactive uptake on hydrocarbon soot: Focus on NO₂. *J Geophys Res Atmospheres*. 104:13833–13840.
- Longfellow, C.A., Ravishankara, A.R., et Hanson, D.R. 2000. Reactive and nonreactive uptake on hydrocarbon soot: HNO₃, O₃, and N₂O₅. *J Geophys Res Atmospheres*. 105:24345–24350.

- Ma, J., Liu, Y., et He, H. 2010. Degradation kinetics of anthracene by ozone on mineral oxides. *Atmos Environ.* 44:4446–4453.
- Mak, J., Gross, S., et Bertram, A.K. 2007. Uptake of NO₃ on soot and pyrene surfaces. *Geophys Res Lett.* 34:L10804.
- Maranzana, A., Serra, G., Giordana, A., Tonachini, G., Barco, G., et Causà, M. 2005. Ozone Interaction with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot in Atmospheric Processes: Theoretical Density Functional Study by Molecular and Periodic Methodologies. *J Phys Chem A.* 109:10929–10939.
- Marsh, H. 2001. *Activated Carbon Compendium: A Collection of Papers from the Journal Carbon 1996-2000.* Gulf Professional Publishing.
- Marsh, H., O'Hair, T.E., et Wynne-Jones, W.F.K. 1965. Oxidation of carbons and graphites by atomic oxygen kinetic studies. *Trans Faraday Soc.* 61:274–284.
- Maugendre, M. 2009. *Etude des particules de suie dans les flammes de kérosène et de diester.* Institut national des sciences appliquées de Rouen.
- McCabe, J.J. 2009. *The Heterogeneous Oxidation of n-Hexane Soot by Ozone: Initial Uptake Coefficient, Mechanism, and the Effect of Surface Coatings.* Thesis.
- Miet, K. 2008. *Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) d'intérêt troposphérique.* Bordeaux 1.
- Miet, K., Menach, K. Le, Flaud, P.M., Budzinski, H., et Villenave, E. 2009. Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles. *Atmos Environ.* 43:3699–3707.
- Mirivel, G. 2009. *Développement de méthodes d'analyse de composés organiques dans les particules fines et étude de leur vieillissement en milieu contrôlé.* Lille 1.
- Naumann, K.-H. 2003. COSIMA—a computer program simulating the dynamics of fractal aerosols. *J Aerosol Sci.* 34:1371–1397.
- Nguyen, M.L., Bedjanian, Y., et Guilloteau, A. 2009. Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with NO₂. *J Atmospheric Chem.* 62:139–150.
- Niu, J., Sun, P., et Schramm, K.-W. 2007. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fly ash particles under simulated sunlight irradiation. *J Photochem Photobiol Chem.* 186:93–98.
- OECD. 2012. *Environmental outlook to 2050: the consequences of inaction. Key findings on health and environment.* Organisation for economic co-operation and development.
- O'Keeffe, P., Ridley, T., Wang, S., Lawley, K.P., et Donovan, R.J. 1998. Photodissociation of ozone between 335 and 352 nm to give O₂(b 1Σ⁺g)+O(3PJ). *Chem Phys Lett.* 298:368–374.
- OMS. 1996. *Diesel fuel and exhaust emission.* Geneva: World Health Organization.
- Ouf, F.-X. 2006. *Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie.* Rouen.
- Park, K., Kittelson, D.B., et McMurry, P.H. 2004. Structural Properties of Diesel Exhaust Particles Measured by Transmission Electron Microscopy (TEM): Relationships to Particle Mass and Mobility. *Aerosol Sci Technol.* 38:881–889.
- Pénard-Morand, C., Charpin, D., Raheison, C., Kopferschmitt, C., Caillaud, D., Lavaud, F., et Annesi-Maesano, I. 2005. Long-term exposure to background air pollution related to respiratory and allergic health in schoolchildren. *Clin Exp Allergy.* 35:1279–1287.

- Perraudin, E. 2004. Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules modèles d'intérêt atmosphérique: mesures cinétiques, développements analytiques et analyse des produits d'oxydation. Bordeaux 1.
- Perraudin, E., Budzinski, H., et Villenave, E. 2005a. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on particles of atmospheric interest using pressurised fluid extraction. *Anal Bioanal Chem.* 383:122–131.
- Perraudin, E., Budzinski, H., et Villenave, E. 2005b. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmos Environ.* 39:6557–6567.
- Perraudin, E., Budzinski, H., et Villenave, E. 2007a. Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. *Atmos Environ.* 41:6005–6017.
- Perraudin, E., Budzinski, H., et Villenave, E. 2007b. Kinetic Study of the Reactions of Ozone with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Atmospheric Model Particles. *J Atmospheric Chem.* 56:57–82.
- Popovicheva, O.B., Kireeva, E.D., Shonija, N.K., et Khokhlova, T.D. 2009. Water Interaction with Laboratory-Simulated Fossil Fuel Combustion Particles. *J Phys Chem A.* 113:10503–10511.
- Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., et Niessner, R. 2001. Interaction of Ozone and Water Vapor with Spark Discharge Soot Aerosol Particles Coated with Benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O Adsorption, Benzo[a]pyrene Degradation, and Atmospheric Implications. *J Phys Chem A.* 105:4029–4041.
- Prince, A.P., Wade, J.L., Grassian, V.H., Kleiber, P.D., et Young, M.A. 2002. Heterogeneous reactions of soot aerosols with nitrogen dioxide and nitric acid: atmospheric chamber and Knudsen cell studies. *Atmos Environ.* 36:5729–5740.
- Rao, C.N.R., Kulkarni, G.U., Thomas, P.J., et Edwards, P.P. 2002. Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals. *Chem – Eur J.* 8:28–35.
- Ravindra, K., Sokhi, R., et Grieken, R. Van. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos Environ.* 42:2895–2921.
- Ravishankara, A.R. 1997. Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science.* 276:1058–1065.
- Richter, H., et Howard, J.B. 2000. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Prog Energy Combust Sci.* 26:565–608.
- Ringuet, J. 2012. Dérivés oxygénés et nitrés des hydrocarbures aromatiques polycycliques (OHAP/NHAP) en phase particulaire: granulométrie et devenir dans l'atmosphère (formation/dégradation). Bordeaux 1.
- Roduner, E. 2006. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem Soc Rev.* 35:583.
- Rogaski, C.A., Golden, D.M., et Williams, L.R. 1997. Reactive uptake and hydration experiments on amorphous carbon treated with NO₂, SO₂, O₃, HNO₃, and H₂SO₄. *Geophys Res Lett.* 24:381–384.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., et Simoneit, B.R.T. 1993. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ Sci Technol.* 27:636–651.
- Rose, D., Wehner, B., Ketzel, M., Engler, C., Voigtländer, J., Tuch, T., et Wiedensohler, A. 2006. Atmospheric number size distributions of soot particles and estimation of emission factors. *Atmos Chem Phys.* 6:1021–1031.
- Rousselet, M., Vignaud, J., et Hofman, P. 2005. Inflammation et pathologie inflammatoire (Chapitre 3).

- Saathoff, H., Naumann, K.-H., Riemer, N., Kamm, S., Möhler, O., Schurath, U., Vogel, H., et Vogel, B. 2001. The loss of NO_2 , HNO_3 , $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$, and $\text{HO}_2/\text{HOONO}_2$ on soot aerosol: A chamber and modeling study. *Geophys Res Lett.* 28:1957–1960.
- Salvi, S., Blomberg, A., Rudell, B., Kelly, F., Sandström, T., Holgate, S.T., et Frew, A. 1999. Acute Inflammatory Responses in the Airways and Peripheral Blood After Short-Term Exposure to Diesel Exhaust in Healthy Human Volunteers. *Am J Respir Crit Care Med.* 159:702–709.
- Schauer, C., Niessner, R., et Pöschl, U. 2003. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends, Chemical Degradation, and Sampling Artifacts. *Environ Sci Technol.* 37:2861–2868.
- Schnaiter, M., Horvath, H., Möhler, O., Naumann, K.-H., Saathoff, H., et Schöck, O.W. 2003. UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols. *J Aerosol Sci.* 34:1421–1444.
- Schwartz, J., Laden, F., et Zanobetti, A. 2002. The concentration-response relation between $\text{PM}(2.5)$ and daily deaths. *Environ Health Perspect.* 110:1025–1029.
- Seinfeld, J.H., et Pandis, S.N. 2006. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change.* Wiley.
- Sénéchal, S., Nadai, P. de, Ralainirina, N., Scherpereel, A., Vorng, H., Lassalle, P., Tonnel, A.-B., Tsicopoulos, A., et Wallaert, B. 2003. Effect of Diesel on Chemokines and Chemokine Receptors Involved in Helper T Cell Type 1/Type 2 Recruitment in Patients with Asthma. *Am J Respir Crit Care Med.* 168:215–221.
- Shen, H., Tao, S., Wang, R., Wang, B., Shen, G., Li, W., Su, S., Huang, Y., Wang, X., Liu, W., et al. 2011. Global time trends in PAH emissions from motor vehicles. *Atmos Environ.* 45:2067–2073.
- Shiraiwa, M., Garland, R.M., et Pöschl, U. 2009. Kinetic double-layer model of aerosol surface chemistry and gas-particle interactions (K2-SURF): Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons exposed to O_3 , NO_2 , H_2O , OH and NO_3 . *Atmos Chem Phys.* 9:9571–9586.
- Shiraiwa, M., Sosedova, Y., Rouvière, A., Yang, H., Zhang, Y., Abbatt, J.P.D., Ammann, M., et Pöschl, U. 2011. The role of long-lived reactive oxygen intermediates in the reaction of ozone with aerosol particles. *Nat Chem.* 3:291–295.
- Smith, D.M., et Chughtai, A.R. 1996. Reaction kinetics of ozone at low concentrations with n-hexane soot. *J Geophys Res Atmospheres.* 101:19607–19620.
- Smith, D.M., et Chughtai, A.R. 1997. Photochemical Effects in the Heterogeneous Reaction of Soot with Ozone at Low Concentrations. *J Atmospheric Chem.* 26:77–91.
- Stephens, S., Rossi, M.J., et Golden, D.M. 1986. The Heterogeneous Reaction of Ozone on Carbonaceous Surfaces. *Int J Chem Kinet.* 18:1133–1149.
- Sun, C.Q. 2007. Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency. *Prog Solid State Chem.* 35:1–159.
- Sun, J., Pantoya, M.L., et Simon, S.L. 2006. Dependence of size and size distribution on reactivity of aluminum nanoparticles in reactions with oxygen and MoO_3 . *Thermochim Acta.* 444:117–127.
- Sun, T., Fabris, S., et Baroni, S. 2011. Surface Precursors and Reaction Mechanisms for the Thermal Reduction of Graphene Basal Surfaces Oxidized by Atomic Oxygen. *J Phys Chem C.* 115:4730–4737.
- Tasdemir, Y., et Esen, F. 2007. Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Res.* 84:1–12.

Bibliographie

- Trambouze, P., Landeghem, H. van, and Wauquier, J.-P. 1984. *Les Réacteurs chimiques: conception, calcul, mise en œuvre*. Editions Technip.
- Tritscher, T., Jurányi, Z., Martin, M., Chirico, R., Gysel, M., Heringa, M.F., DeCarlo, P.F., Sierau, B., Prévôt, A.S.H., Weingartner, E., et al. 2011. Changes of hygroscopicity and morphology during ageing of diesel soot. *Environ Res Lett.* 6:034026.
- Valdés, H., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., et Zaror, C.A. 2002. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. *Langmuir.* 18:2111–2116.
- Watkiss, P., Pye, Steve, et Holland, M. 2005. CAFE CBA: Baseline Analysis 2000 to 2020; Report to the European Commission, DG Environment, Brussels.
- Weingartner, E., Burtscher, H., and Baltensperger, U. 1997. Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmos Environ.* 31:2311–2327.
- Wild, S.R., et Jones, K.C. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environ Pollut.* 88:91–108.
- Wu, C.H., Salmeen, I., et Niki, H. 1984. Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol.* 18:603–607.
- Yang, W., Peters, J.I., et Williams III, R.O. 2008. Inhaled nanoparticles—A current review. *Int J Pharm.* 356:239–247.

Interaction de l'ozone avec des particules carbonées : cinétiques de capture, dégradation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et impact sur la réponse inflammatoire épithéliale

Les suies, particules omniprésentes dans l'atmosphère urbaine, sont d'une extrême complexité morphologique et chimique. Adsorbés à leur surface, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présentent une toxicité pulmonaire avérée. Durant leur transport atmosphérique, ils peuvent, par des processus d'oxydation et de photolyse, former des produits nitrés et oxygénés dont les impacts sanitaires sont peu connus. Nous proposons de caractériser le vieillissement atmosphérique de particules de suie et d'étudier l'impact de ce vieillissement sur les poumons. Ces travaux de thèse reposent sur la génération de particules de suie modèles ; la simulation en laboratoire d'un vieillissement par des expositions à l'ozone ; ainsi que l'étude des effets inflammatoires de particules vieilles ou non sur des cellules pulmonaires. Nous avons exposé, dans un premier temps, un aérosol de particules carbonées à l'ozone dans un réacteur à écoulement. Les influences du temps de contact, de la concentration initiale en ozone, de l'humidité relative, de la présence d'un rayonnement UV et de la taille des particules ont été étudiées. Le rôle de l'oxygène atomique dans le mécanisme de réaction a également été évalué. Nous nous sommes ensuite intéressés à la réactivité hétérogène entre des HAP adsorbés en surface de particules carbonées et l'ozone. Des cinétiques de dégradation de HAP particulières ont ainsi été réalisées. Enfin, nous avons étudié la réponse inflammatoire de HAP seuls ou particulières sur des cellules pulmonaires par le dosage d'interleukines pro-inflammatoires. L'effet du vieillissement des particules modèles, ainsi que le rôle du surfactant pulmonaire ont été évalués.

Interaction of ozone with carbonaceous particles: capture kinetics, degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and impact on the epithelial inflammatory response

Soot particles, ubiquitous in the urban atmosphere, exhibit extreme chemical and morphological complexity. Adsorbed on soot surfaces, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have a proven pulmonary toxicity. During atmospheric transport, they may, through oxidation and photolysis process, form oxygenated and nitrated products for which health impacts are not well known. We propose to characterize the atmospheric aging of soot particles and to study the impact of aging on the epithelial cells. This work deals with the generation of model soot particles; laboratory simulation of aging by exposure to ozone; and the study of the inflammatory effects of aged or non-aged particles on lung cells. In a first step a carbonaceous aerosol has been exposed to ozone in a flow reactor. The influences of contact time, initial ozone concentration, relative humidity, UV radiation and particle size were studied. The role of atomic oxygen in the reaction mechanism was also evaluated. The heterogeneous reactivity between PAHs adsorbed on carbonaceous particles and ozone was then investigated. Degradation kinetics of particulate PAHs were thus performed. Finally, we studied the inflammatory response of PAHs alone or in particulate phase on lung cells by assay of pro-inflammatory interleukins. The effect of aged model particles and the role of pulmonary surfactant were evaluated.