

N° d'ordre : 41696

**MINES DOUAI**



**UNIVERSITE LILLE 1**



## **THESE**

présentée en vue d'obtenir le grade de

## **DOCTEUR**

en

Spécialité : Optique et lasers, Physicochimie, Atmosphère

par

**Tristan BRAURE**

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT**

**PAR L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1**

## **Etude en réacteurs à écoulement de cinétiques et mécanismes d'oxydation de composés organiques volatils**

Soutenue publiquement le 2 avril 2015 devant le jury d'examen :

<b>Présidente du jury</b>	Mme Christa Fittschen, Directrice de recherche CNRS, PC2A
<b>Rapportrice</b>	Mme Bénédicte Picquet-Varrault, Professeure, LISA
<b>Rapporteur</b>	M. Abdelkhaleq Chakir, Maître de conférences, GSMA
<b>Examinatrice</b>	Mme Emilie Perraudin, Maître de conférences, EPOC
<b>Examineur</b>	M. Georges Le Bras, Directeur de recherche CNRS, ICARE
<b>Co-encadrant</b>	M. Alexandre Tomas, Professeur, SAGE
<b>Encadrante</b>	Mme Véronique Riffault, Professeure, SAGE
<b>Co-directeur de thèse</b>	M. Yuri Bedjanian, Chargé de recherche CNRS, ICARE
<b>Directeur de thèse</b>	M. Patrice Coddeville, Professeur, SAGE

Laboratoires d'accueil : Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai et Institut de Combustion Aérodynamique Réactivité et Environnement (ICARE), CNRS Orléans

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



## ***Remerciements***

On dit souvent que le travail de thèse est un travail personnel, et c'est vrai que des moments de solitude se font parfois ressentir durant ces trois années. Ce travail serait à mes yeux toutefois impossible à accomplir sans l'aide de toute une équipe, à la fois constituée de l'entourage professionnel et de l'entourage personnel, formant un duo gagnant pour l'équilibre du doctorant. C'est cette équipe que je tiens à remercier ici.

### **Merci aux membres du jury,**

A Madame Bénédicte Picquet-Varrault et Monsieur Abdelkhaleq Chakir, pour avoir pris le temps de lire et évaluer mon manuscrit ;

A Mesdames Christa Fittschen et Emilie Perraudin, ainsi qu'à Monsieur Georges Le Bras, auxquels je réassocie mes deux rapporteurs, pour s'être déplacés afin d'examiner mon travail lors de la soutenance.

### **Merci à mon équipe encadrante,**

A Messieurs Patrice Coddeville et Yuri Bedjanian, pour avoir codirigé cette thèse de façon complémentaire en y apportant pragmatisme et optimisme, me permettant de sortir de nos bilans semestriels motivé à surmonter le travail restant à accomplir ;

A Madame Véronique Riffault et Monsieur Alexandre Tomas, pour avoir coencadré ce travail avec une disponibilité permanente (dont je n'ai peut-être pas assez profité) et m'avoir orienté tout au long de ces trois années.

### **Merci à l'ensemble du personnel du département SAGE de Douai,**

A Messieurs Vincent Gaudion et Thierry Leonardis, pour votre aide productive dans la résolution des nombreux problèmes techniques liés à la GC ;

A Madame Isabelle Fronval, pour son travail précieux en analyse de cartouches DNPH ;

A Madame Nathalie Redon, pour la conception et l'amélioration du module Labview permettant de récupérer les données de l'analyseur d'ozone ;

A Monsieur Frédéric Thévenet, pour m'avoir donné l'opportunité d'encadrer des TP et me donner ainsi une première expérience d'enseignement ;

A Mesdames Véronique Frejek et Magali Walerowicz-Nicodeme, pour leur aide administrative qui facilite la vie des doctorants, et pour leur sourire indéfectible qui met de bonne humeur en toute circonstance ;

A Hichem, la fierté de Douai, qui a partagé mon quotidien au laboratoire, au son de réactivité FM ;

A tous ceux qui ont entretenu l'ambiance conviviale de travail qui règne au sein du département, à Marius pour m'avoir formé sur la glace pousse-pousse, à Vincent C., à Florent et à Aude pour avoir facilité mon intégration, aux deux Guillaume pour avoir partagé mon bureau sans en perturber l'ambiance de travail, aux animateurs des pauses cafés, à Thierry, à François et à tous les auteurs des blagues qui font se retourner la boîte à meuuuh, à Saliou, à Malak, à Thérèse, à Habib, à l'équipe du jeudi soir, à Vincent G., à Vincent M., à Nico, aux organisateurs du Run-Mines-Bike, aux allumeurs de barbecues ...

**Merci au personnel du laboratoire ICARE d'Orléans,**

A Monsieur Yuri Bedjanian, pour son accueil au sein de l'équipe réactivité atmosphérique et son implication quotidienne durant mon séjour ;

A Julien et Manolis, pour m'avoir formé sur le dispositif expérimental et avoir travaillé à mes côtés durant un mois dans une humeur conviviale.

**Merci à tous mes amis,**

A Tiftif et Julie, à Benzemax, à Carlitoss et Mélanie, à Nassim, à Lluc et Maria-Paula, à Math et Laetitia, avec qui je n'ai pas forcément pu passer beaucoup de temps pendant ces trois années, mais sur qui j'ai toujours pu compter pour m'évader un peu de la thèse ;

A Emy et Julio, qui m'ont soutenu sans relâche au cours de cette période, durant laquelle vous m'avez offert deux petites nièces adorables.

**Merci à toute ma famille,**

En particulier à Lolo, à Diane et Eva, à Philippe et Titine, à Papy et Mamy, pour avoir porté un regard bienveillant sur mon parcours et avoir toujours été soucieux de ma réussite ;

A Flo et Lulu, et surtout à mes parents, pour m'avoir encouragé depuis le début des études et m'avoir permis de les réaliser dans les meilleures conditions possibles, faisant en sorte de n'avoir que mon travail à penser, et me laissant libre de jouer au foot en dehors. Je n'y serai jamais arrivé sans vous.

**Merci à Gwen,**

Pour avoir tout de suite compris l'importance de mon travail de thèse et m'avoir fait ressentir ton soutien quotidiennement malgré la distance. On s'est rencontré alors que j'écrivais les premières pages de ce manuscrit. Aujourd'hui la dernière se referme, mais pour nous une nouvelle commence, en attendant beaucoup d'autres...

*A mes amis,*

*A ma famille,*

*A toi.*

"Autour de moi les fous font la conversation,  
les données du système moi, je n'y comprends rien."

*Saez, autour de moi les fous.*

## Table des matières

INTRODUCTION .....	13
CHAPITRE I. CONTEXTE DE L'ETUDE .....	15
I. Les composés organiques volatils (COV).....	15
I.1. Les COV biogéniques .....	15
I.1.i. La végétation, principale source de COVB .....	16
I.1.ii. Les autres sources de COVB .....	18
I.1.iii. Les émissions de COVB .....	18
I.2. Les COV anthropiques .....	20
I.2.i. Les sources de COVA .....	20
I.2.ii. Les émissions de COVA.....	21
II. Pouvoir oxydant de l'atmosphère et temps de vie des espèces .....	22
III. Mécanismes d'oxydation des COV .....	25
III.1. Oxydation des COV par les radicaux °OH et NO <sub>3</sub> ° .....	25
III.2. Ozonolyse des COV .....	26
III.3. Devenir des intermédiaires de Criegee .....	28
IV. Formation d'AOS .....	31
IV.1. Partage gaz-particules .....	32
IV.2. Emissions d'AOS.....	34
IV.3. Impacts des aérosols .....	34
IV.3.i. Impacts sanitaires des aérosols .....	34
IV.3.ii. Impacts climatiques des aérosols .....	36
V. Objectifs et démarche .....	39
V.1. Ozonolyse d'alcènes en phase homogène : mécanismes réactionnels et devenir des intermédiaires de Criegee.....	39
V.2. Oxydation du limonène : mécanismes réactionnels et formation d'AOS.....	40
CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES .....	42
I. Réacteur à écoulement laminaire, à pression atmosphérique (SAGE) .....	42
I.1. Description du dispositif .....	42
I.1.i. Caractérisation de l'écoulement .....	43
I.1.ii. Calcul du temps de réaction.....	44
I.2. Génération des espèces gazeuses .....	46
I.2.i. Génération du flux gazeux de COV.....	46
I.2.ii. Génération de l'ozone.....	47
I.2.iii. Piégeurs de radicaux °OH.....	47
I.3. Analyse de la phase gazeuse .....	48
I.3.i. Analyseur d'ozone .....	48

I.3.ii.	Thermodésorbteur-chromatographe en phase gazeuse couplé à une détection par ionisation de flamme et par spectrométrie de masse (TD-GC-FID/MS) .....	49
I.3.ii.a.	Système de désorption thermique (TDS) .....	49
I.3.ii.b.	Chromatographe en phase gazeuse (GC) .....	50
I.3.ii.c.	Détecteur à ionisation de flamme (FID) .....	52
I.3.ii.d.	Spectromètre de masse (MS) .....	53
I.3.ii.e.	Etalonnage des réactifs et produits.....	53
I.3.iii.	Chromatographe en phase liquide haute performance couplé à la spectroscopie d'absorption UV (HPLC-UV).....	54
I.4.	Analyse de la phase particulaire par compteur à noyaux de condensation (SMPS) et analyseur différentiel de mobilité électrique (DMA).....	56
I.4.i.	Le compteur à noyaux de condensation CPC .....	57
I.4.ii.	Le classificateur électrique DMA .....	58
I.5.	Détermination des coefficients de vitesse .....	58
II.	Réacteur à écoulement et à décharge, à basse pression (ICARE) .....	61
II.1.	Description du réacteur (ICARE).....	61
II.1.i.	Caractérisation de l'écoulement .....	62
II.1.ii.	Calcul du temps de réaction.....	63
II.2.	Génération des réactifs gazeux.....	63
II.2.i.	Génération des espèces radicalaires.....	63
II.2.ii.	Génération du flux de COV .....	64
II.2.iii.	Génération d'autres espèces.....	64
II.3.	Analyse de la phase gazeuse .....	64
II.4.	Détermination des coefficients de vitesse .....	66
II.4.i.	Détermination des coefficients de vitesse par méthode absolue .....	66
II.4.ii.	Détermination des coefficients de vitesse par méthode relative.....	68
CHAPITRE III. OZONOLYSE D'ALCENES METHYLES.....		71
I.	Détermination des coefficients de vitesse des réactions d'ozonolyse d'alcènes méthylés	72
II.	Mécanismes réactionnels de l'ozonolyse d'alcènes méthylés.....	76
II.1.	Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du 22dM3H.....	76
II.2.	Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du 25dM3H.....	79
II.3.	Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du 4M1P.....	81
II.4.	Bilan sur les produits et comparaison avec la littérature.....	87
CHAPITRE IV. OXYDATION DU LIMONENE PAR LES RADICAUX °OH ET °OD.....		90
I.	Détermination des coefficients de vitesse des réactions du limonène avec °OH et °OD ..	91
I.1.	Détermination des coefficients de vitesse par méthode absolue .....	91
I.2.	Détermination des coefficients de vitesse par méthode relative .....	97
I.3.	Dépendance en température de $k_{IV.1}$ et $k_{IV.2}$ .....	101
II.	Mécanisme réactionnel de l'oxydation du limonène par les radicaux °OH (°OD).....	103

CHAPITRE V. OZONOLYSE DU LIMONENE.....	110
I. Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du limonène.....	110
II. Détermination du coefficient de vitesse de la réaction du limonène avec l'ozone .....	114
III. Etude de la formation d'AOS par la réaction d'ozonolyse du limonène.....	116
III.1. Seuil de nucléation.....	116
III.2. Distribution granulométrique.....	120
III.3. Rendement en AOS .....	123
CONCLUSION.....	128
REFERENCES.....	131
RESUME / ABSTRACT .....	144

## Table des illustrations

Figure 1. Formule semi-développée de l'isoprène .....	16
Figure 2. Formules développées respectives de l' $\alpha$ -pinène, du $\beta$ -pinène, du limonène et du $\Delta^3$ -carène .....	17
Figure 3. Formules développées respectives de l' $\alpha$ -farnesène, de l'humulène, du $\delta$ -cadinène et du cubébol .....	17
Figure 4. Importance des différentes sources de COVA en France, entre 1990 et 2012 (CITEPA 2014) .....	20
Figure 5. Mécanisme d'ozonolyse d'un alcène (Johnson and Marston 2008). C11 et C12 représentent deux intermédiaires de Criegee .....	27
Figure 6. Voies de formation de la matière particulaire organique secondaire (d'après (Seinfeld and Pankow 2003)) .....	31
Figure 7. Estimations du forçage radiatif moyen global et gammes de mesure en 2005 pour plusieurs gaz à effet de serre (GHG), aérosols et précurseurs et d'autres agents et mécanismes (IPCC 2014) .....	38
Figure 8. Schéma du réacteur à écoulement laminaire, à pression atmosphérique (SAGE).....	42
Figure 9. Représentation schématique du système de désorption thermique TDS (Duncanu 2012) .....	50
Figure 10. Schéma général du dispositif d'analyse des COV (Duncanu 2012) .....	51
Figure 11. Circulation schématique de l'échantillon gazeux (sample air) dans le CPC (manuel d'utilisation GRIMM SMPS+C, Octobre 2006).....	57
Figure 12. Schéma du réacteur à écoulement basse pression (ICARE).....	61
Figure 13. Structure moléculaire des trois alcènes étudiés .....	71
Figure 14. Exemples de décroissance exponentielle de l'ozone en fonction du temps de réaction lors de l'ozonolyse du 22dM3H à T = 296 K pour plusieurs concentrations initiales en 22dM3H .....	73
Figure 15. Exemples de décroissance exponentielle de l'ozone en fonction du temps de réaction lors de l'ozonolyse du 25dM3H à T = 296 K pour plusieurs concentrations initiales en 25dM3H .....	73
Figure 16. Coefficients de pseudo premier-ordre k' en fonction de la concentration initiale en 22dM3H .....	74
Figure 17. Coefficients de pseudo premier-ordre k' en fonction de la concentration initiale en 25dM3H .....	75
Figure 18. Formation de propanal en fonction de la consommation en 22dM3H lors de la réaction III.1a .....	77
Figure 19. Formation de 22dMP en fonction de la consommation en 22dM3H lors de la réaction III.1b .....	77
Figure 20. Formation d'acétaldéhyde en fonction de la consommation en 22dM3H lors de la réaction III.1 .....	78
Figure 21. Formation de 2MPro en fonction de la consommation en 25dM3H lors de la réaction III.6 .....	80
Figure 22. Formation d'acétone en fonction de la consommation en 25dM3H lors de la réaction III.6 .....	81
Figure 23. Formation de formaldéhyde en fonction de la consommation en O <sub>3</sub> lors de la réaction III.14.a .....	82
Figure 24. Formation de 3MBut en fonction de la consommation en O <sub>3</sub> lors de la réaction III.14.b .....	83
Figure 25. Formation de 2MPro en fonction de la consommation en O <sub>3</sub> lors de la réaction III.14 .....	83
Figure 26. Formation de sBF en fonction de la concentration initiale en 2-butanol lors de la réaction III.14 .....	86

Figure 27. Exemples de décroissance des concentrations en radicaux °OH en fonction du temps de réaction lors de la réaction (IV.1) à T = 360 K pour plusieurs concentrations initiales en limonène.....	91
Figure 28. Coefficients de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale en limonène pour la réaction (IV.1) à T = 360 K .....	93
Figure 29. Rendement en HOBr déterminé par le titrage des °OH par des mélanges limonène + Br <sub>2</sub> (voir Eq. II.23 dans le texte), à T = 308 K et différentes pressions dans le réacteur.....	98
Figure 30. Rendement en HOBr déterminé par le titrage des °OH par des mélanges limonène + Br <sub>2</sub> (voir Eq. II.20 dans le texte), à P = 1 Torr et différentes températures .....	99
Figure 31. Expression logarithmique du rapport de concentrations en limonène en fonction de l'expression logarithmique du rapport de concentrations en DMDS pour la réaction limonène + °OH, pour deux températures .....	100
Figure 32. Expression logarithmique du rapport de concentrations en limonène en fonction de l'expression logarithmique du rapport de concentrations en DMDS pour la réaction limonène + °OD, pour deux températures .....	101
Figure 33. Résumé des coefficients de vitesse mesurés pour la réaction limonène + °OH : comparaison de cette étude aux données de la littérature .....	101
Figure 34. Dépendance en température du coefficient de vitesse de la réaction limonène + °OD .....	102
Figure 35. Formation de H <sub>2</sub> O (symboles creux) et HOD (symboles pleins) lors des réactions du limonène (ronds) et de l'hexane (carrés) avec les °OH et °OD en fonction de la consommation en °OH (°OD) .....	104
Figure 36. Rapport de branchement de la voie de transfert d'hydrogène (IV.2b) de la réaction (IV.2) en fonction de la température.....	105
Figure 37. Voies d'addition endocycliques possibles des radicaux °OH sur le limonène, géométrie des adduits formés et énergies d'activation associée à chaque voie (Ramirez-Ramirez and Nebot-Gil 2005) .....	106
Figure 38. Voies d'addition exocycliques possibles des radicaux °OH sur le limonène, géométrie des adduits formés et énergies d'activation associée à chaque voie (Ramirez-Ramirez and Nebot-Gil 2005).....	107
Figure 39. Résonance super-allyle du radical organique produit par la réaction de l'α-terpinène avec les radicaux °OH. L'électron se délocalise sur trois atomes de carbone (α, γ et ε) facilitant la stabilisation du radical et le transfert d'hydrogène (Vereecken and Peeters 2001).....	109
Figure 40. Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du limonène (Leungsakul, Jaoui et al. 2005) .....	110
Figure 41. Formation du limononaldéhyde par réaction de l'eau avec les intermédiaires de Criegee formés lors de l'ozonolyse du limonène et stabilisés (Leungsakul, Jaoui et al. 2005) ..	112
Figure 42. Formation de composés multi-oxygénés par réactions des intermédiaires de Criegee (CI3 et CI4) formés lors de l'ozonolyse du limonène (Leungsakul, Jaoui et al. 2005).....	112
Figure 43. Réactions d'oligomérisation. (a) Réaction entre un intermédiaire de Criegee et un acide ou un alcool ; (b) formation d'un hémiacétal à partir d'un aldéhyde et d'un alcool ; (c) condensation de deux aldéhydes pour former un aldol ; (d) réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool (Bateman, Nizkorodov et al. 2009) .....	113
Figure 44. Exemples de décroissance exponentielle de l'ozone en fonction du temps de réaction lors de l'ozonolyse du limonène à T = 296 K pour plusieurs concentrations initiales en C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> : [C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ] <sub>0</sub> (10 <sup>13</sup> molécules cm <sup>-3</sup> ) = 0 (ronds noirs) ; 2,05 (triangles rouges) ; 5,01 (carrés oranges) ; 8,68 (losanges verts) .....	115
Figure 45. Coefficients de pseudo premier-ordre k' en fonction de la concentration initiale en C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> .....	115
Figure 46. Nombre de particules formées en fonction de la concentration en limonène consommé par sa réaction avec l'ozone et comparaison avec la littérature.....	118
Figure 47. Distributions en taille des particules pour différents temps de réaction.....	121

Figure 48. Rendement en AOS en fonction de  $M_0$ . Comparaison des données obtenues avec celles de la littérature. L'ensemble de ces données peut être simulé correctement en utilisant l'équation V.4 avec un modèle à deux produits en utilisant les paramètres  $\alpha$  et  $K$  présentés dans le Tableau 29 et comparés avec les paramètres utilisés dans la littérature. .... 124

Tableau 1. Evolution des émissions de COVB entre 1990 et 2100 (Tsigaridis and Kanakidou 2007) .....	19
Tableau 2. Répartition des émissions annuelles globales de monoterpènes (Seinfeld and Pankow 2003) .....	19
Tableau 3. Répartition des émissions de COVA en France et comparaison avec les émissions en Allemagne .....	21
Tableau 4. Durées de vie de différents COV par rapport aux réactions avec les trois oxydants principaux de l'atmosphère (Atkinson 2000).....	24
Tableau 5. Contribution globale des trois oxydants majeurs de l'atmosphère dans l'oxydation des COV (Tsigaridis and Kanakidou 2007) .....	25
Tableau 6. Concentrations particulières moyennes recommandées par différents organismes ....	35
Tableau 7. Temps de rétention (GC-FID/MS) des composés observés dans cette étude .....	52
Tableau 8. Erreurs de répétabilité sur les concentrations des produits déterminées par GC-FID/MS .....	54
Tableau 9. Temps de rétention (HPLC-UV) des carbonylés observés dans cette étude.....	55
Tableau 10. Incertitudes sur les concentrations en carbonylés déterminées par HPLC-UV .....	56
Tableau 11. Rapports m/z des espèces détectées dans cette étude.....	66
Tableau 12. Conditions expérimentales de l'étude cinétique de l'ozonolyse du 22dM3H et du 25dM3H .....	72
Tableau 13. Résumé des résultats cinétiques et comparaison avec la littérature .....	75
Tableau 14. Conditions expérimentales pour les études mécanistiques des trois réactions d'ozonolyse d'alcènes .....	76
Tableau 15. Rendements des produits primaires et secondaires obtenus dans ce travail et comparaison avec la littérature existante .....	87
Tableau 16. Résumé des coefficients de vitesse mesurés pour la réaction limonène + °OH .....	94
Tableau 17. Résumé des coefficients de vitesse mesurés pour la réaction limonène + °OD .....	94
Tableau 18. Conditions expérimentales et résultats des mesures absolues de $k_1$ en excès de radicaux °OH sur le limonène.....	96
Tableau 19. Conditions expérimentales et résultats des mesures absolues de $k_1$ en excès de radicaux °OD sur le limonène.....	96
Tableau 20. Conditions expérimentales et résultats des mesures relatives de $k_{IV,1}$ en utilisant la réaction $Br_2 + °OH$ ( $k_{II,10}$ ) comme référence .....	97
Tableau 21. Conditions expérimentales et résultats des mesures relatives de $k_{IV,2}$ en utilisant la réaction $Br_2 + °OD$ ( $k_{II,11}$ ) comme référence .....	97
Tableau 22. Résumé des mesures de rapport de branchement pour la voie de formation de HOD par la réaction limonène + °OD .....	105
Tableau 23. Conditions expérimentales de l'étude cinétique de l'ozonolyse du limonène .....	114
Tableau 24. Comparaison du coefficient de vitesse obtenu pour l'ozonolyse du limonène avec ceux de la littérature .....	116
Tableau 25. Conditions expérimentales de l'étude du seuil de nucléation du limonène lors de sa réaction d'ozonolyse .....	117
Tableau 26. Comparaison du seuil de nucléation déterminé dans cette étude avec ceux de la littérature, pour le limonène et pour d'autres composés biogéniques.....	119
Tableau 27. Conditions expérimentales utilisées dans cette étude et comparaison avec celles utilisées dans la littérature.....	122
Tableau 28. Conditions expérimentales et résultats obtenus pour le rendement en AOS lors de l'ozonolyse du limonène.....	124

Tableau 29. Comparaison des paramètres utilisés pour la simulation de l'ensemble des données dans cette étude avec ceux de la littérature .....	125
Tableau 30. Comparaison des rendements en AOS déterminés dans cette étude avec ceux de la littérature lors de l'ozonolyse du limonène .....	126

## INTRODUCTION

Depuis l'adoption de la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC) au sommet de la Terre de Rio en juin 1992, la lutte contre ces changements est devenue un enjeu international majeur, et une conférence des parties réunit chaque année (la prochaine se tiendra à Paris en décembre 2015) les pays signataires afin de définir des objectifs, analyser les avancées, et prendre des décisions dans ce domaine. Suite aux deux premiers rapports du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) parus en 1990 et 1995 qui ont suggéré une « influence détectable de l'activité humaine sur le climat planétaire », le protocole de Kyoto (signé le 11 décembre 1997) est devenu le premier traité international visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) avec un objectif de 5 % sur les émissions de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), de méthane (CH<sub>4</sub>), d'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O), d'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>), d'hydrofluorocarbures (HFC) et de perfluorocarbures (PFC) entre 2008 et 2012 par rapport au niveau de l'année 1990. Les trois rapports suivants du GIEC (2001, 2007, et 2014) ont apporté encore plus de certitudes – études scientifiques à l'appui – sur ce lien de causalité et le groupe a reçu le prix Nobel de la Paix en 2007 pour ses « efforts de collecte et de diffusion des connaissances sur les changements climatiques provoqués par l'Homme et pour avoir posé les fondements pour les mesures nécessaires à la lutte contre ces changements », conjointement avec Al Gore qui a participé à ces efforts à travers le film « Une vérité qui dérange » (*An Inconvenient Truth*, 2006) et la campagne de sensibilisation qui l'a accompagné.

La pollution atmosphérique est définie en France depuis la Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie comme « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ». Parmi les polluants atmosphériques se trouvent donc des composés directement émis par l'homme tels que les GES, les chlorofluorocarbures (CFC, responsables du trou de la couche d'ozone), les NO<sub>x</sub>, les composés organiques volatils (COV), ou encore le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>, responsable du smog de Londres et des pluies acides) ainsi que des produits secondaires issus de la réaction de ces composés tels que l'ozone (O<sub>3</sub>) troposphérique et les Aérosols Organiques Secondaires (AOS). Parmi les émissions de ces composés, certaines tendent à diminuer. Une baisse de plus d'un facteur 10 des émissions de SO<sub>2</sub> sur la période 1980 – 2012 (CITEPA / Format SECTEN - avril 2014 ; US EPA) a par exemple été observé en France et aux USA, rendant plus rares les phénomènes de pluies acides et de

smog sulfureux. La baisse des émissions de CFC imposée par le protocole de Montréal en 1987 a également permis de stabiliser le trou de la couche d'ozone depuis les années 2000, trou qui devrait même se résorber dans le demi-siècle à venir (WMO 2014). En revanche, d'autres composés comme les COV demeurent abondants, aussi bien dans l'atmosphère (Goldstein and Galbally 2007) qu'en air intérieur (Edwards, Jurvelin et al. 2001). En ce qui concerne la formation de polluants secondaires, celle des AOS suscite particulièrement l'intérêt de la communauté scientifique et, bien que le nombre d'études croissant à ce sujet améliore la connaissance des processus impliqués, de nombreuses incompréhensions subsistent (Kanakidou, Seinfeld et al. 2005), associées à des écarts fréquents entre les niveaux d'AOS prédits et les niveaux observés (Heald, Jacob et al. 2005; Volkamer, Jimenez et al. 2006; Shrivastava, Fast et al. 2011; Barsanti, Carlton et al. 2013; Mahmud and Barsanti 2013).

Le sujet qui a motivé les travaux présentés dans ce manuscrit porte sur la réactivité de COV insaturés avec deux oxydants majeurs de l'atmosphère, le radical hydroxyle °OH et l'ozone O<sub>3</sub>, réactivité susceptible de conduire dans certains cas à la formation d'AOS. Notre choix s'est porté sur l'étude cinétique et mécanistique de trois réactions d'ozonolyse d'alcènes méthylés et d'une réaction d'oxydation d'un monoterpène par les radicaux °OH et l'ozone en phase gazeuse. Lors de l'étude mécanistique, une attention particulière a été consacrée au devenir des intermédiaires de Criegee, espèces clés des réactions d'oxydation des COV insaturés, notamment dans les processus de formation d'AOS. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre les laboratoires SAGE (Mines Douai) et ICARE (CNRS Orléans).

La synthèse de mes travaux sera décomposée en cinq chapitres. Le premier présentera le contexte et les objectifs de l'étude. Les matériels et méthodes utilisés pour atteindre ces objectifs seront décrits dans le second chapitre. Le troisième présentera l'étude d'ozonolyse de trois alcènes méthylés en phase gazeuse. L'oxydation du limonène par les radicaux °OH sera traitée dans le quatrième chapitre et la formation d'AOS lors de la réaction d'ozonolyse du limonène dans le cinquième et dernier.

## CHAPITRE I. CONTEXTE DE L'ETUDE

### I. Les composés organiques volatils (COV)

Les composés organiques (composés « contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques », paragraphe 4 de l'article 2 de la *Directive n° 2004-42/CE du Conseil européen du 21 avril 2004*) sont dits volatils si « le point d'ébullition initial, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250°C » (paragraphe 5 du même article).

On peut également définir la notion de volatilité à partir de la pression de vapeur saturante, c'est-à-dire la pression à laquelle la phase gazeuse d'un composé est en équilibre avec sa phase liquide ou solide à une température donnée dans un système fermé. Ce composé sera alors dit volatil s'il a une pression de vapeur saturante élevée à température ambiante, comparativement à la pression atmosphérique.

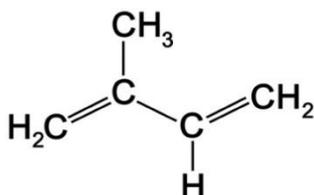
A l'échelle globale, les COV sont principalement d'origine biogénique (origine naturelle : végétation, feux de biomasse, océans, volcans...), à hauteur d'environ 90 % (Goldstein and Galbally 2007). Les pics d'émissions de ces COVB sont prédominants (1) au niveau des tropiques (23°S à 23°N) avec des émissions un peu plus faibles aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord et (2) dans les régions boréales, principalement en saisons chaudes. Les émissions anthropiques (liées aux activités humaines et issues de l'utilisation ou de la transformation de matières premières d'origine biologique) apparaissent dans les régions abondamment peuplées et industrialisées (95% dans l'hémisphère nord entre 40°N et 50°N), là où les émissions biogéniques sont relativement faibles ; elles ont donc des impacts importants sur la chimie régionale en dépit de faibles émissions globales. Ainsi, en France par exemple, les émissions de COV anthropiques (COVA) représentent environ 90 % des émissions totales de COVNM (CITEPA 2014).

#### I.1. Les COV biogéniques

Les COVB sont émis par différentes sources, la principale étant la végétation. Les sols, les océans, les volcans et les feux de biomasse sont également des sources non négligeables de ces COVB.

### I.1.i. La végétation, principale source de COVB

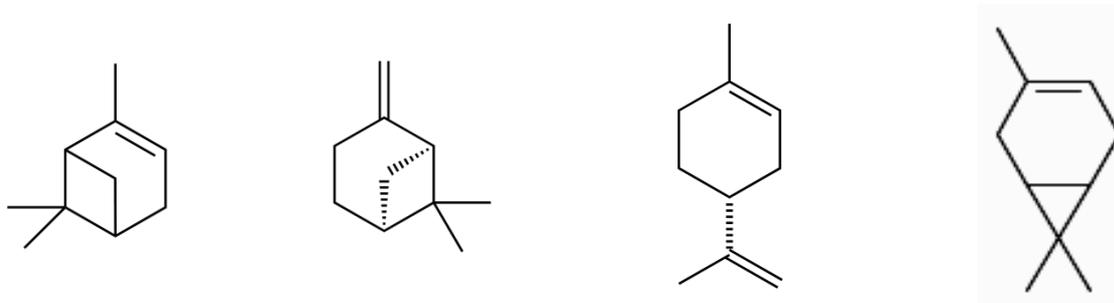
Le COVB le plus abondamment émis par la végétation est le 2-méthyl-1,3-butadiène (communément appelé isoprène), un hydrocarbure non méthanique (HCNM) à cinq carbones, qui est représenté en Figure 1 :



**Figure 1. Formule semi-développée de l'isoprène**

L'isoprène est plus précisément émis par les feuilles des plantes (Guenther, Hewitt et al. 1995; Guenther, Karl et al. 2006), même si de faibles quantités sont également émises par les océans (Bonsang, Polle et al. 1992; Gantt, Meskhidze et al. 2010; Holst, Arneth et al. 2010) et la respiration animale ou humaine (Jones, Lagesson et al. 1995; Hyspler, Crhova et al. 2000; Larstad, Toren et al. 2007). Les plantes émettrices d'isoprène perdent une grande partie de leur carbone assimilé sous forme d'isoprène. Les gros émetteurs d'isoprène comme le chêne émettent de l'isoprène dans des proportions variant de 1,0 à 8,7% du taux d'assimilation de carbone (Tani, Tozaki et al. 2011). Une fois produit, l'isoprène n'est pas stocké dans la plante mais directement émis dans l'atmosphère (Monson, Lerdau et al. 1995; Lerdau and Keller 1997). Les feuilles des plantes ne stockent ainsi que des quantités négligeables d'isoprène, et le taux d'émission d'isoprène est une mesure directe de son taux de synthèse. Le rôle physiologique de l'émission d'isoprène est mal connu, mais l'hypothèse la plus probable est que l'isoprène joue un rôle de régulateur thermique au sein de la plante (Singsaas, Lerdau et al. 1997).

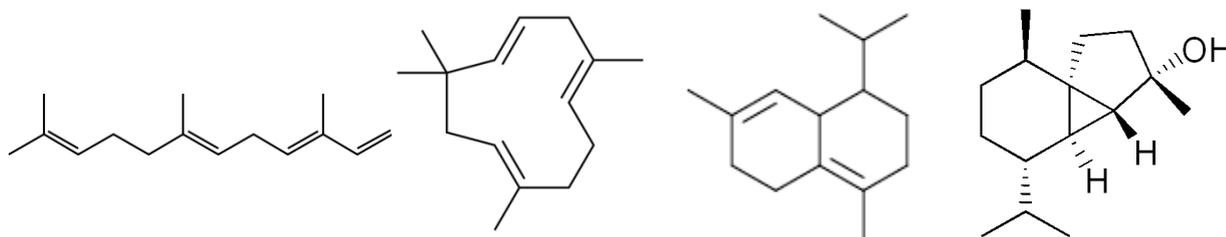
La deuxième grande famille de COVB émis par les plantes est constituée des monoterpènes. Les monoterpènes sont une famille d'hydrocarbures cycliques et acycliques à dix carbones (C<sub>10</sub>) possédant deux motifs isoprène. Il s'agit de molécules très volatiles. Parmi les monoterpènes les plus courants, on trouve : l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène, le limonène et le  $\Delta^3$ -carène représentés en Figure 2.



**Figure 2. Formules développées respectives de l' $\alpha$ -pinène, du  $\beta$ -pinène, du limonène et du  $\Delta^3$ -carène**

Contrairement à l'isoprène, les monoterpènes sont, eux, stockés dans des structures spéciales des plantes, à partir desquelles seule une partie se volatilise chaque jour dans l'atmosphère (Monson, Lerdau et al. 1995). Le rôle biologique des monoterpènes serait une défense contre les herbivores.

La végétation émet également d'autres COV à des taux de production relativement faibles. Parmi ces COV on trouve les sesquiterpènes et les COV oxygénés. Les sesquiterpènes sont des terpènes possédant trois motifs isoprène. Quelques exemples de ces composés sont montrés sur la Figure 3.



**Figure 3. Formules développées respectives de l' $\alpha$ -farnésène, de l'humulène, du  $\delta$ -cadinène et du cubébol**

Les sesquiterpènes sont émis par les fleurs (Chen, Tholl et al. 2003), les plants de tabac (Heiden, Hoffmann et al. 1999) et surtout par le feuillage de plantes endommagées par les herbivores (Vuorinen, Reddy et al. 2004). Par rapport aux monoterpènes, les sesquiterpènes sont hautement réactifs avec l'ozone atmosphérique (Atkinson and Arey 2003) et ont souvent complètement réagi dans l'atmosphère avant leur détection pour analyse (Bonn and Moortgat 2003).

Les COV oxygénés sont émis sous différentes formes, parmi lesquelles on trouve les alcools (méthanol, méthylbuténol, hexénol), les aldéhydes, les cétones (acétone), les esters et les acides organiques (acide formique, acide acétique) (Monson, Lerdau et al. 1995). Par exemple, le (Z)-3-hexène-1-ol est formé suite à la peroxydation de l'acide linoléique (fréquent dans les membranes

cellulaires des plantes) créé par l'endommagement d'une plante. D'autres traces de gaz émis par les plantes ont été observées mais très peu étudiées, comme le méthanol (Macdonald and Fall 1993), l'acide formique et l'acide acétique (Andreae, Talbot et al. 1988), l'acétone (Khalil and Rasmussen 1992) et le méthylbuténol (Goldan, Kuster et al. 1993).

### I.1.ii. Les autres sources de COVB

D'autres sources biogéniques émettent également des COVB :

- Les océans sont une source non négligeable de diméthylsulfure (DMS) à travers l'activité du phytoplancton (Bates, Lamb et al. 1992) ;
- Les feux de biomasse sont des sources de carbonylés (acétaldéhyde, formaldéhyde ...) et de nombreux COV oxygénés (méthanol, acide acétique ...) (Andreae and Merlet 2001; Karl, Christian et al. 2007) ;
- Les sols et litières émettent également des COV très divers selon leur nature et parfois non identifiés parmi lesquels on retrouve des monoterpènes (Hayward, Muncey et al. 2001) ainsi que du furfural et des acides organiques (acide propanoïque) (Leff and Fierer 2008).

### I.1.iii. Les émissions de COVB

Les émissions de COVB globales sont estimées entre 692 et 1150 TgC an<sup>-1</sup> (Guenther, Hewitt et al. 1995; Levis, Wiedinmyer et al. 2003). Ces émissions sont largement dominées par l'isoprène, qui en représente 60%, et les monoterpènes, à hauteur de 15% (Lathiere, Hauglustaine et al. 2006). Comme indiqué plus haut, ces émissions de COVB excèdent largement celles des COVA (estimées à 140 TgC an<sup>-1</sup>) à l'échelle globale (Goldstein and Galbally 2007). D'après les modèles, les émissions de COVB devraient connaître une augmentation significative entre 1990 et 2100 du fait des politiques de reforestation et de l'expansion foliaire, du changement climatique (augmentation des températures notamment), et de la redistribution des écosystèmes (Lathiere, Hauglustaine et al. 2005; Tsigaridis and Kanakidou 2007) suivant la répartition présentée par le Tableau 1.

**Tableau 1. Evolution des émissions de COVB entre 1990 et 2100 (Tsigaridis and Kanakidou 2007)**

	<b>1990</b>	<b>2100 (estimation)</b>	<b>Unité</b>
Isoprène	467,5	638,7 (+ 36,6 %)	TgC an <sup>-1</sup>
Monoterpènes	137,1	300,8 (+ 119,4 %)	Tg an <sup>-1</sup>
Autres COVB réactifs	80,3	141,2 (+ 75,8 %)	Tg an <sup>-1</sup>

D'après ces estimations – effectuées en considérant des conditions météorologiques identiques pour les deux années – cette augmentation concernerait l'ensemble des COVB, avec une importance variable. Ainsi, les émissions d'isoprène et de monoterpènes augmenteraient de façon similaire en absolu (respectivement de 171,2 et 163,7 TgC an<sup>-1</sup>) mais de façon plus significative dans le cas des monoterpènes si l'on rapporte aux émissions initiales (+ 120 %) par rapport à l'isoprène (+ 37 %). Les émissions des autres COVB n'augmenteraient que de 60,9 Tg.an<sup>-1</sup> en absolu, représentant tout de même une augmentation de 76 % pour cette famille. En conséquence, la part des émissions d'isoprène sur les émissions totales de COVB diminuerait au profit de celles des monoterpènes, alors que la part des autres COVB réactifs resterait quasiment inchangée. Si on s'intéresse aux émissions de monoterpènes, famille d'intérêt croissant selon ces estimations, on peut les détailler par composé, comme présenté dans le Tableau 2.

**Tableau 2. Répartition des émissions annuelles globales de monoterpènes (Seinfeld and Pankow 2003)**

<b>Monoterpène</b>	<b>Emissions (Tg an<sup>-1</sup>) (Seinfeld and Pankow 2003)</b>
α-pinène	50
β-pinène	33
limonène	33
sabinène	20 <sup>a</sup>
myrcène	7
Δ <sup>3</sup> -carène	6
terpinolène	2,9
ocimène	3
α et γ-terpinène	1,4
<b>Total</b>	<b>156,3</b>

<sup>a</sup> Incluant les émissions de cétones terpéniques

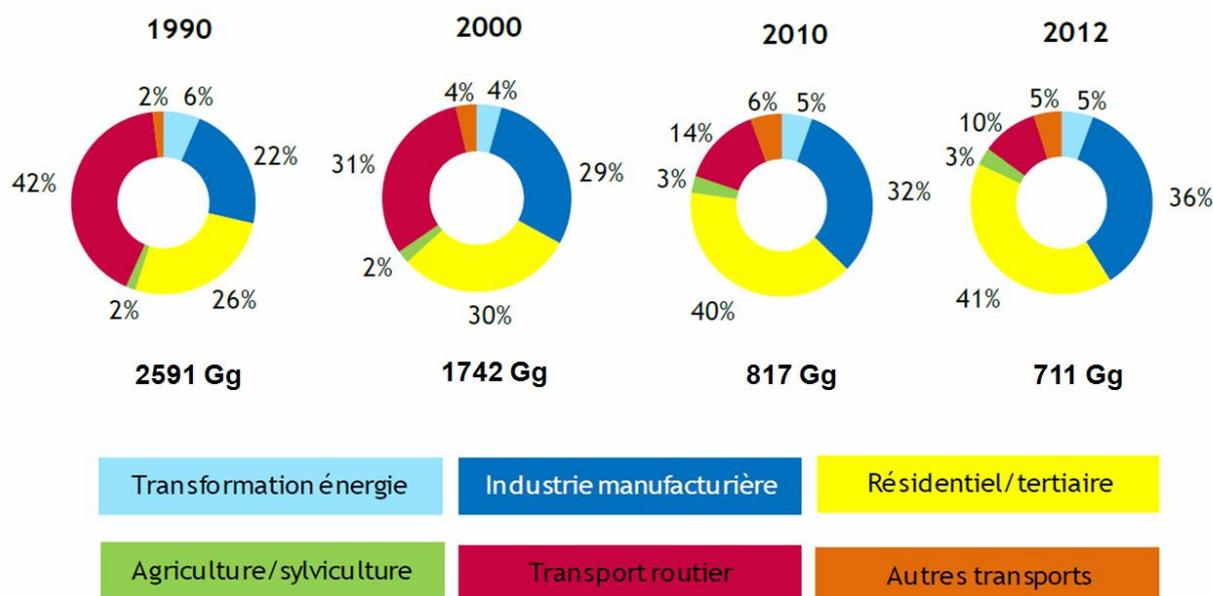
D'après l'étude présentée dans le Tableau 2, les trois composés les plus abondamment émis sont l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène et le limonène, qui représentent à eux seuls environ 80 % des émissions de monoterpènes, comme également reporté par (Griffin, Cocker et al. 1999).

## I.2. Les COV anthropiques

### I.2.i. Les sources de COVA

Les COVA sont émis par différentes sources telles que les transports (routiers et non routiers), la transformation d'énergie, et les activités industrielles. La différenciation de ces sources ainsi que la répartition de leurs émissions sont variables d'un pays à l'autre en fonction de son activité industrielle.

En France, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) regroupe les sources de COV d'origine anthropique en six secteurs d'activité : transformation de l'énergie, industrie manufacturière, résidentiel / tertiaire, agriculture / sylviculture, transport routier, et autres transports. La Figure 4 ci-dessous montre l'importance de chacun de ces secteurs, et leur évolution entre 1990 et 2012.



**Figure 4. Importance des différentes sources de COVA en France, entre 1990 et 2012 (CITEPA 2014)**

D'après la Figure 4, on peut remarquer une diminution de 73 % des émissions globales de COVA en France en 22 ans, soit 1880 Gg. Le secteur du transport routier est celui qui a le plus contribué à la réduction de quantités émises, avec une baisse de 93 % (soit 1004 Gg, passant de 1075 Gg à 71 Gg). Cette diminution le fait passer du secteur le plus émetteur en 1990 à la 3<sup>ème</sup> place en

2012, derrière le résidentiel/tertiaire et l'industrie manufacturière et s'explique par l'équipement des véhicules essences en pots catalytiques de plus en plus performants et à l'augmentation du nombre de véhicules Diesel, moins émetteurs de COV. En 2012, le secteur le plus émetteur en COVA est le résidentiel/tertiaire, qui représente 41 % des émissions totales. La principale source de ces émissions est l'utilisation de solvants à usage domestique ou dans le bâtiment (peintures, colles, etc.). Une autre source significative est la combustion du bois dans les petits équipements domestiques.

### I.2.ii. Les émissions de COVA

Chaque secteur d'activité pouvant être composé de dizaines de sources d'émissions diverses et variées, les émissions de COVA sont plus généralement exprimées par famille de composés plutôt que par composé seul. Pour exprimer cette diversité de composés, on peut par exemple noter qu'une étude (Theloke and Friedrich 2007) a recensé 306 espèces (ou classes d'espèces), regroupées en 87 sources d'émissions, elles-mêmes réparties dans 4 secteurs en Allemagne : l'utilisation de solvants (55 % des émissions) ; le transport (37 % des émissions); les procédés de fabrication et de stockage (4 % des émissions) ; et les procédés de combustion (4 % des émissions). La répartition des émissions primaires de COVA déterminée par le CITEPA en France est présentée dans le Tableau 3 et comparée avec cette étude.

**Tableau 3. Répartition des émissions de COVA en France et comparaison avec les émissions en Allemagne**

	(CITEPA 2014)		(Theloke and Friedrich 2007)	
	<b>France 2012*</b> (Gg an <sup>-1</sup> )	<b>Part (%)</b>	<b>Allemagne 2008</b> (Gg an <sup>-1</sup> )	<b>Part (%)</b>
Alcanes	163,7	23	581,4	33
Aromatiques	91,1	13	405,2	23
Alcools	107,7	15	246,6	14
Alcènes	116,5	17	140,9	8
Esters	7,4	1	88,1	5
Dérivés glycoliques	10	1	70,5	4
Aldéhydes	60,2	9	70,5	4
Cétones	22,6	3	52,9	3
Alcynes	21,9	3	17,6	1
Composés halogénés	13,6	2	17,6	1
Autres	91,5	13	70,5	4
<b>Total</b>	<b>706,2</b>	<b>100</b>	<b>1761,8</b>	<b>100</b>

\* Hors émissions maritimes internationales et émissions de la phase croisière ( $\geq 1000$  m) des trafics aériens domestiques et internationaux.

Il ressort de cette étude que les composés les plus émis sont les alcanes, avec 23 et 33 % des émissions totales de COVA en France et en Allemagne respectivement, qui représentent 40 %

des émissions du secteur du transport. Parmi les alcanes émis, on retrouve des alcanes linéaires (allant du méthane au décane) ; des alcanes ramifiés (isobutane, isopentane) et des alcanes cycliques (cyclopentane, cyclohexane). Trois autres familles de composés ressortent ensuite : les alcènes, les alcools et les aromatiques avec une importance différente selon les pays. Les alcools représentent une part équivalente de 14-15 % des émissions totales de COVA. Ces émissions sont essentiellement liées à l'utilisation de solvants (24 % des émissions de ce secteur en Allemagne), et comprennent notamment le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol, le benzylalcool et l'éthylène glycol. Les aromatiques et les alcènes présentent enfin une part différente selon les pays. Si en France les deux familles ont toutes deux une part similaire (13 et 17 %), ce n'est pas le cas en Allemagne où les aromatiques dominent et forment la 2<sup>ème</sup> famille de composés les plus émis, avec 23 % des émissions totales de COVA avec une part variable selon le secteur (de 5 % pour les procédés de fabrication et de stockage à 37 % pour les procédés de combustion). Les aromatiques majoritairement émis sont le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, et le styrène.

## II. Pouvoir oxydant de l'atmosphère et temps de vie des espèces

L'atmosphère terrestre est un milieu oxydant dans lequel les COV vont être dégradés de façon plus ou moins rapide en fonction de leur nature et des conditions atmosphériques. L'efficacité d'oxydation de l'atmosphère est en premier lieu déterminée par les radicaux °OH (Hiram 1972; Thompson 1992), qui sont formés par la photodissociation de l'ozone par les radiations solaires UV, produisant des atomes électroniquement excités O (<sup>1</sup>D) par la réaction :



où  $hv$  représente l'énergie d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$ , et par :



La formation de °OH à partir de la photolyse de l'ozone (et à partir de la photolyse de HONO, HCHO et d'autres carbonylés) se produit uniquement au cours de la journée, mais il a été suggéré que les réactions de l'ozone avec les alcènes pouvait être une source importante de formation de °OH, que ce soit au cours de la journée ou pendant la nuit en l'absence d'irradiation solaire (Paulson and Orlando 1996).

La concentration moyenne en °OH dans la troposphère est de  $10^6$  radicaux  $\text{cm}^{-3}$  (moyenne sur 24 h) (Prinn, Weiss et al. 1995; Hein, Crutzen et al. 1997; Prinn, Huang et al. 2001). Au niveau des tropiques, les hautes concentrations en vapeur d'eau et une forte irradiation solaire UV contribuent à produire les concentrations en °OH les plus élevées à travers le monde, faisant de cette zone la région de l'atmosphère la plus active photochimiquement et donc une région d'étude privilégiée (Andreae and Crutzen 1997).

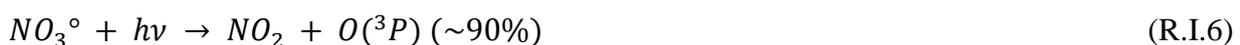
La présence d'oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  (NO et  $\text{NO}_2$ ) dans la troposphère à partir de sources naturelles ou anthropiques entraîne les réactions :



conduisant à la formation du radical nitrate  $\text{NO}_3^\circ$ , autre espèce oxydante majeure de l'atmosphère (Atkinson, Baulch et al. 1997).

Avec une durée de vie liée à la photolyse d'environ 5 secondes en cas d'ensoleillement généreux, et une forte réactivité avec NO, les  $\text{NO}_3^\circ$  se trouvent en faibles concentrations au cours de la journée mais peuvent augmenter à des niveaux non négligeables au cours de la nuit. Les mesures effectuées au cours des 15 dernières années ont montré que les concentrations nocturnes en  $\text{NO}_3^\circ$  proches de la surface du sol étaient de l'ordre de  $5 \times 10^8$  à  $10^{10}$  radicaux  $\text{cm}^{-3}$  (moyenne sur 12 h), soit un rapport de mélange (rapport du nombre de molécules de  $\text{NO}_3$  sur le nombre de molécules d'air dans une unité de volume donnée) de 5 à 150 ppt (Atkinson, Winer et al. 1986; Mihelcic, Klemp et al. 1993; Geyer, Ackermann et al. 2001; Atkinson and Arey 2003; Stutz, Wong et al. 2010; Hu, Wang et al. 2014).

Les  $\text{NO}_3^\circ$  sont rapidement photolysés dans le visible selon les réactions suivantes :



L'ozone troposphérique est un polluant secondaire produit photochimiquement par photolyse du  $\text{NO}_2$  :





Par ailleurs, un transfert d’ozone de l’ordre de  $10^{36}$  molécules  $\text{an}^{-1}$  se produit de la stratosphère (où la concentration d’ozone atteint environ 10 ppm) vers la troposphère par convection turbulente au niveau des hautes latitudes (Logan 1985; Ancellet, Pelon et al. 1991; WMO 1994).

Dans la troposphère, trois oxydants majeurs – à savoir, les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ , les radicaux  $\text{NO}_3^{\circ}$  et l’ozone – sont donc capables d’oxyder et dégrader les COV (Atkinson 1994). La photolyse solaire et les radicaux  $\text{Cl}^{\circ}$  peuvent également jouer un rôle dans l’oxydation des COV. Enfin, des phénomènes physiques de dépôts secs et humides peuvent participer aux processus de pertes en COV dans l’atmosphère.

Le temps de résidence des COV par rapport à chacun de ces processus d’oxydation/pertes peut être calculé en se basant sur les cinétiques de ces phénomènes. Le Tableau 4 présente les durées de vie de plusieurs COV par rapport à ces oxydants.

**Tableau 4. Durées de vie de différents COV par rapport aux réactions avec les trois oxydants principaux de l’atmosphère (Atkinson 2000)**

COV	Durée de vie par rapport à :		
	$^{\circ}\text{OH}^a$	$\text{NO}_3^{\circ b}$	$\text{O}_3^c$
Propane	10 j	~ 7 a	> 4500 a
n-Butane	4,7 j	2,8 a	> 4500 a
n-Octane	1,3 j	240 j	
m-Xylène	5,9 h	200 j	> 4,5 a
Toluène	1,9 j	1,9 a	> 4,5 a
Benzène	9,4 j	> 4 a	> 4,5 a
Styrène	2,4 h	3,7 h	1,0 j
Ethanol	3,5 j	26 j	
Ethène	1,4 j	225 j	10 j
Propène	5,3 h	4,9 j	1,6 j
Isoprène	1,4 h	50 min	1,3 j
$\alpha$ -Pinène	2,6 h	5 min	4,6 h
Limonène	50 min	3 min	2,0 h

<sup>a</sup> Pour une concentration moyenne en  $^{\circ}\text{OH}$  de  $2 \times 10^6$  radicaux  $\text{cm}^{-3}$  sur 12h de journée.

<sup>b</sup> Pour une concentration moyenne en  $\text{NO}_3^{\circ}$  de  $5 \times 10^8$  radicaux  $\text{cm}^{-3}$  sur 12h de nuit.

<sup>c</sup> Pour une concentration moyenne en  $\text{O}_3$  de  $7 \times 10^{11}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  sur 24h.

D’après le Tableau 4, la réaction avec  $^{\circ}\text{OH}$  est le puits atmosphérique majeur pour la plupart des espèces gazeuses, avec des durées de vie variant de quelques dizaines de minutes (limonène) à une dizaine de jours (propane). On remarque en revanche que pour des espèces comme l’isoprène

et les monoterpènes, la durée de vie par rapport à l'ozone est comparable à celle par rapport aux radicaux °OH, et que celle par rapport aux radicaux NO<sub>3</sub>° est plus courte.

Compte tenu de la variabilité temporelle des émissions de COV et des concentrations d'oxydants, un COV ne réagira pas toujours avec le même oxydant. Une contribution globale des oxydants majeurs de l'atmosphère dans l'oxydation des COV peut cependant être déterminée, selon la nature du COV, comme le montre le Tableau 5.

**Tableau 5. Contribution globale des trois oxydants majeurs de l'atmosphère dans l'oxydation des COV (Tsigaridis and Kanakidou 2007)**

	°OH	O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> °
<b>Isoprène</b>	81 %	16 %	3 %
<b>Terpènes</b>	14 %	81 %	5 %
<b>Aromatiques</b>	100 %	0 %	0 %

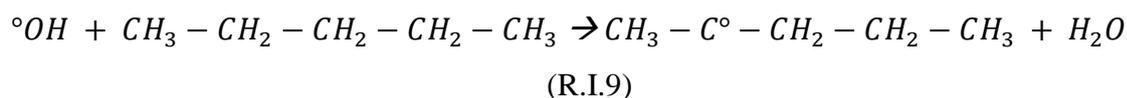
On peut remarquer qu'au niveau global, l'isoprène et les composés aromatiques sont essentiellement oxydés par les radicaux OH° alors que les terpènes le sont davantage par l'ozone. L'oxydation des COV par les radicaux NO<sub>3</sub>° semble minoritaire à l'échelle globale, mais peut s'avérer plus importante localement dans des conditions nocturnes par exemple.

### III. Mécanismes d'oxydation des COV

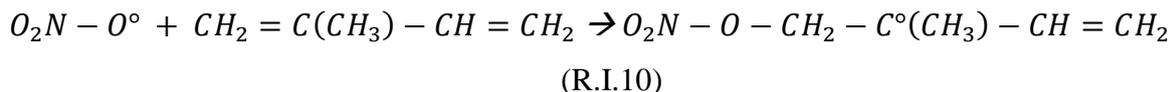
#### III.1. Oxydation des COV par les radicaux °OH et NO<sub>3</sub>°

L'oxydation d'un COV par les radicaux °OH ou NO<sub>3</sub>° peut se produire selon deux mécanismes :

- (1) Transfert d'un atome H de liaisons C-H (et dans une moindre mesure, de liaisons O-H) vers les radicaux °OH ou les radicaux NO<sub>3</sub>°. Ce mécanisme est schématisé par R.I.9 en prenant comme exemple l'oxydation du n-pentane par les radicaux °OH.

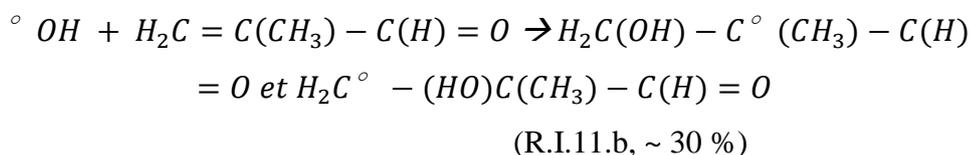
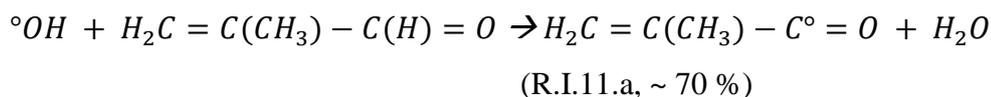


- (2) Addition de °OH ou NO<sub>3</sub>° sur une liaison C=C, le cas échéant. Ce mécanisme est schématisé par R.10 en prenant l'exemple de l'oxydation de l'isoprène par les radicaux NO<sub>3</sub>°.



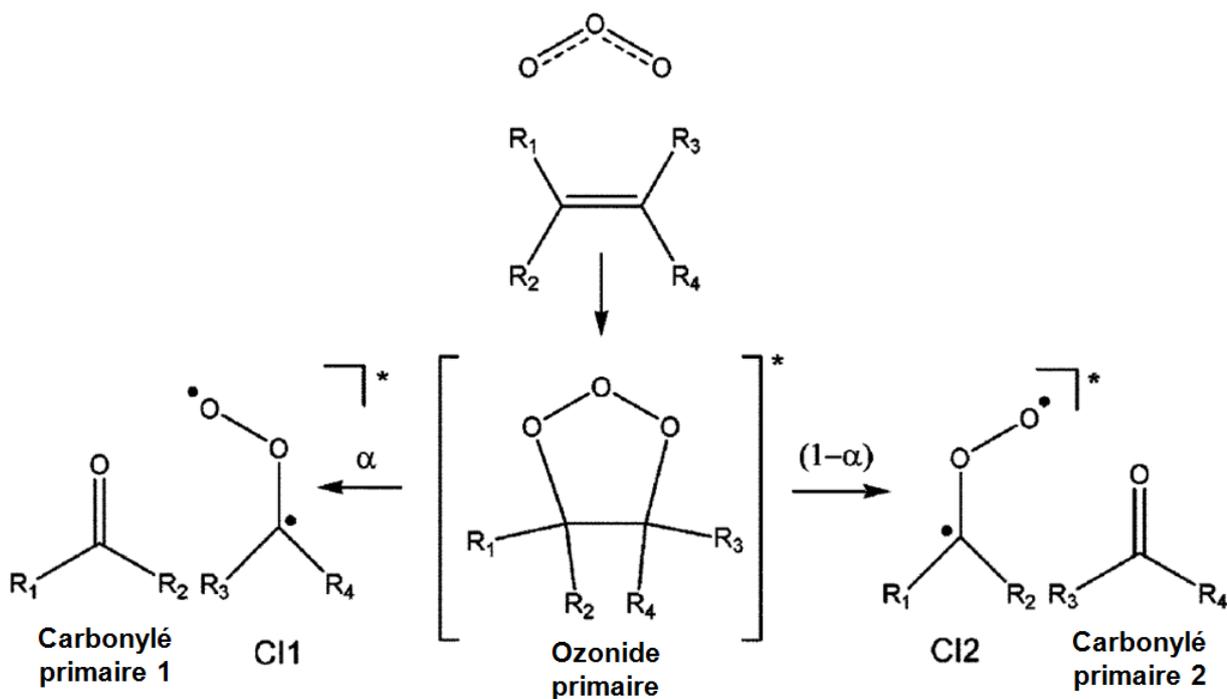
Lorsqu'une (ou plusieurs) double liaison est présente, le mécanisme d'addition dominera généralement sur l'arrachement d'un atome H par  $^\circ OH$  ou  $NO_3^\circ$ . Ce mécanisme conduit à la formation de radicaux hydroperoxy- ou nitrooxy-substitués.

L'arrachement d'un atome H par les  $^\circ OH$  et les radicaux  $NO_3^\circ$  se produit à partir de diverses liaisons C-H chez les alcanes, éthers, alcools, carbonylés et esters. Cette voie réactionnelle est d'importance mineure pour l'isoprène, les monoterpènes et sesquiterpènes, et pour les alcools, éthers, esters et cétones contenant des liaisons C=C, mais reste importante pour les aldéhydes contenant des liaisons C=C. Dans le cas de l'oxydation de l'acroléine par les radicaux  $^\circ OH$  par exemple (R.I.11), la réaction se produit à hauteur de 70 % par arrachement d'un atome H et à 30 % par addition sur la double liaison (Orlando and Tyndall 2002).



### III.2. Ozonolyse des COV

L'oxydation des COV par l'ozone se fait uniquement par addition sur des liaisons C=C, en formant un ozonide primaire qui se décompose rapidement selon deux voies pour donner un composé carbonylé primaire et un « intermédiaire de Criegee (CI) » (Criegee 1975), comme le montre la Figure 5.



**Figure 5. Mécanisme d'ozonolyse d'un alcène (Johnson and Marston 2008). CI1 et CI2 représentent deux intermédiaires de Criegee**

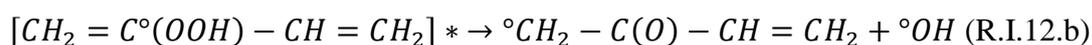
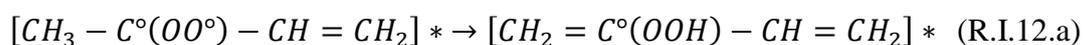
Deux types de produits sont ainsi formés par les réactions d'ozonolyse d'alcènes : des produits stables (les carbonylés primaires) et des espèces biradicalaires instables (les intermédiaires de Criegee). Si l'analyse des carbonylés primaires ne pose généralement pas de difficulté, la détection des CI a pendant des années constitué un réel défi expérimental, du fait de leur durée de vie très courte, jusqu'aux récents travaux de (Taatjes, Meloni et al. 2008) et (Welz, Savee et al. 2012) au cours desquels le CI [ $C^{\circ}H_2OO^{\circ}$ ] a été directement observé en phase gazeuse par spectrométrie de masse à photoionisation. Ces intermédiaires de Criegee ont un intérêt atmosphérique important en raison de leur rôle dans la formation de radicaux  $^{\circ}OH$  (Fenske, Kuwata et al. 2000; Kroll, Clarke et al. 2001; Kroll, Hanisco et al. 2001; Kroll, Sahay et al. 2001; Zhang, Lei et al. 2002), d'acides organiques (Crehuet, Anglada et al. 2001; Anglada, Aplincourt et al. 2002; Orzechowska, Nguyen et al. 2005; Leather, McGillen et al. 2012) et d'AOS, d'où la nécessité d'en étudier le devenir pour en apprendre plus sur leur nature et sur les mécanismes réactionnels auxquels ils participent.

### III.3. Devenir des intermédiaires de Criegee

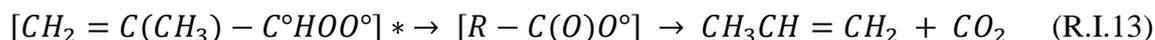
Les intermédiaires de Criegee, qui sont des biradicaux initialement riches en énergie, peuvent évoluer selon plusieurs voies unimoléculaires et bimoléculaires (Atkinson 1997; Calvert, Atkinson et al. 2000; Fenske, Kuwata et al. 2000; Kroll, Clarke et al. 2001; Kroll, Hanisco et al. 2001; Kroll, Sahay et al. 2001; Zhang, Lei et al. 2002; Johnson and Marston 2008; Donahue, Drozd et al. 2011; Taatjes, Shallcross et al. 2014).

Les réactions unimoléculaires, qui sont les voies privilégiées, impliquent :

- (a) une isomérisation suivie d'une dissociation, conduisant à des fragments radicalaires parmi lesquels les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ , comme schématisé par R.12 dans le cas de l'intermédiaire formé conjointement au formaldéhyde lors de l'ozonolyse de l'isoprène :



- (b) la fermeture de cycle du dioxirane excité suivi par une isomérisation vers un acide chaud et fragmentation ; pour le CI formé après l'addition d'ozone sur l'autre double liaison de l'isoprène, on a :



- (c) la stabilisation collisionnelle pour former un intermédiaire de Criegee thermalisé, comme schématisé par la réaction R.14 dans le cas du même CI qu'en (a) :



Notre groupe a également observé récemment la formation d'un produit intermédiaire non oxydé (le 2-méthyl-1-propène) lors de l'ozonolyse du 2,4,4-triméthyl-2-pentène et a proposé une nouvelle voie de transformation du biradical de Criegee via une isomérisation par un cycle à 5 carbones et une décomposition (Duncianu, Olariu et al. 2012). Selon cette voie, un CI qui porte un atome d'hydrogène approprié peut subir un réarrangement électronique conduisant à la formation de radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  et  $\text{HC}^{\circ}\text{O}$ , et d'un alcène non oxydé.

La chimie unimoléculaire des CI est importante pour la chimie troposphérique de la Terre du fait qu'elle soit source de nouvelles espèces radicalaires qui engendrent, par exemple, la formation *in situ* d'importants polluants secondaires. Les détails de cette chimie sont devenus plus clairs depuis une dizaine d'années grâce notamment aux premières mesures de la formation de °OH résolues temporellement, mais l'étude de la nature des CI et de leur chimie unimoléculaire, (notamment des voies réactionnelles conduisant à la formation de radicaux °OH) demeurent des questions importantes.

Le rôle de la conformation en position *syn*- ou *anti*- reste également une question non résolue dans l'évolution du biradical de Criegee. Alors que les conformères *syn* permettent la formation d'hydroperoxydes insaturés par une isomérisation-1,5, les conformères *anti* sont supposés évoluer vers un acide carboxylique excité qui peut se décomposer suivant les quatre voies suivantes (Johnson and Marston 2008) :

- (i) °OH + un radical acyle,
- (ii) CO<sub>2</sub> + un alcane,
- (iii) H<sub>2</sub>O + un alcénal,
- (iv) CO + un alcool.

Les réactions bimoléculaires entre les CI et les autres espèces atmosphériques (COV, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>) deviennent possibles après la stabilisation du CI par désactivation collisionnelle (R.14) et peut également affecter la composition atmosphérique d'espèces traces. L'une des réactions bimoléculaires les plus importantes du CI dans l'atmosphère implique l'eau et conduit à la formation d'acides organiques et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Si des méthodes indirectes de détection des CI ont été développées grâce à l'utilisation de piègeurs de CI, peu de données sont disponibles à ce jour sur la mesure cinétique directe de la réaction d'un CI avec un partenaire réactionnel. Et pourtant, ces données sont d'importance pour la chimie atmosphérique étant donné qu'ils permettent d'évaluer la compétitivité des réactions bimoléculaires par rapport aux voies unimoléculaires. Ces mesures directes ont été rendus possibles par l'utilisation de la spectrométrie de masse à photoionisation mais des désaccords sont survenus avec les mesures indirectes. Par exemple, (Berndt, Jokinen et al. 2012) ont déterminé un coefficient de vitesse de la réaction de [CH<sub>3</sub>C°HOO°]\* avec SO<sub>2</sub> plus de cent fois inférieur à ceux des mesures directes obtenues par (Taatjes, Welz et al. 2013).

Les CI dont les réactions ont été directement mesurées à ce jour, [C°H<sub>2</sub>OO°]\* et [CH<sub>3</sub>C°HOO°]\*, peuvent constituer une fraction substantielle des CI présents dans la troposphère (Li, Ying et al. 2013) mais de nombreux autres CI plus complexes sont formés par l'ozonolyse de la large gamme d'alcènes émis dans la troposphère. La compréhension des effets

des substituants sur la réactivité des CI est ainsi un sujet de recherche important pour la chimie atmosphérique en plus d'avoir un intérêt scientifique fondamental. Un important corpus théorique existe sur les effets de divers substituants sur les réactions unimoléculaires et bimoléculaires des CI, comme récemment reporté par (Vereecken and Francisco 2012), qu'il conviendrait de confirmer par l'étude expérimentale de CI plus complexes que les deux CI les plus simples cités ci-dessus.

Enfin, la question de la dépendance en pression et en température des réactions de CI reste ouverte. Les coefficients de vitesse déterminés par spectrométrie à photoionisation à basse pression représentent en effet des limites basses pour les coefficients de vitesse à plus haute pression, et les rapports de branchements - qui sont déterminants pour l'évaluation de l'impact d'une réaction par modélisation - peuvent changer considérablement entre les conditions d'expérience de photoionisation à 4 Torr et les conditions troposphériques. Des travaux expérimentaux importants sont donc requis pour étudier la dépendance en pression des différentes voies réactionnelles même pour les réactions des plus simples CI.

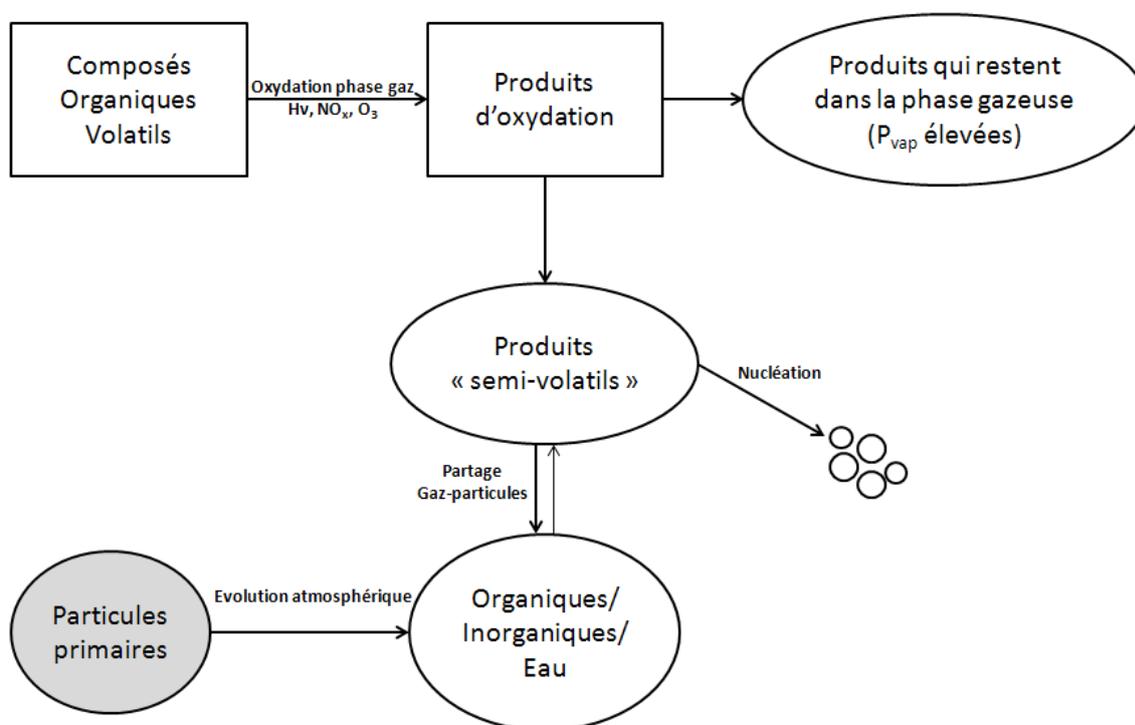
Les réactions unimoléculaires des CI thermalisés sont supposées avoir une forte dépendance en température, ce qui peut influencer sur la contribution de la chimie des CI sur la formation de °OH et d'acides dans la troposphère. La dépendance en température des rapports de branchement (c'est-à-dire, les rapports du rendement d'une voie réactionnelle sur la somme des rendements de toutes les voies possibles) des réactions bimoléculaires, en particulier celles - comme les réactions avec SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O - qui passent par la formation de complexes stables, peut également être un sujet d'étude d'intérêt.

En ce qui concerne la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse d'alcènes, il reste bien plus à découvrir. Une meilleure compréhension de la nature chimique et des voies d'évolution (unimoléculaires et bimoléculaires) des CI permettrait de proposer plus facilement des mécanismes de formation de produits d'oxydation non volatils, espèces clés pour la formation et la croissance des AOS.

#### IV. Formation d'AOS

Les molécules issues de réactions d'oxydation ont souvent un plus grand nombre de carbones que la structure du COV d'origine, et présentent en plus parfois une plus grande polarité. Ces produits ont donc une plus faible volatilité que le composé réactif, ce qui leur permet de s'adsorber sur des particules préexistantes et d'augmenter de ce fait la concentration massique en matière particulaire (Pankow 1994; Pankow 1994; Odum, Hoffmann et al. 1996; Seinfeld and Pankow 2003). Ce phénomène se produit notamment en atmosphère polluée (urbaine, industrielle) où des sources de particules primaires existent. En parallèle à cette voie de formation d'AOS par condensation sur des particules préexistantes, les produits d'oxydation des COV peuvent également nucléer de façon homogène pour former de nouvelles particules. Ce phénomène de nucléation a été observé dans des atmosphères "propres", en absence de source de particules primaires (Makela, Aalto et al. 1997; Kulmala, Hameri et al. 2001; Anttila and Kerminen 2003). Un schéma reprenant les différentes voies de formation de la matière particulaire dans la troposphère est reporté sur la

Figure 6.



**Figure 6. Voies de formation de la matière particulaire organique secondaire (d'après (Seinfeld and Pankow 2003))**

Comme la matière organique ne va condenser qu'à partir de produits à faibles pressions de vapeur, en général seules les molécules organiques à six atomes de carbone et plus sont

susceptibles de produire des espèces oxydées importantes dans la formation d'AOS. Les COV anthropiques et biogéniques peuvent mener à la formation d'AOS ; à l'échelle globale, les COVB sont supposés être la source prédominante de tels aérosols, tandis que les COVA peuvent l'être dans les zones urbaines.

Les produits semi-volatils issus des réactions d'oxydation se trouveront donc à la fois sous forme de gaz et en phase condensée, et le partage entre les deux phases sera régulé par plusieurs facteurs tels que la masse molaire, la pression de vapeur du composé et la température ambiante.

#### IV.1. Partage gaz-particules

Le coefficient de partage gaz-particule  $K_{om,i}$  ( $m^3 \mu g^{-1}$ ) d'une espèce organique semi-volatile  $i$  a été défini dans la littérature (Pankow 1994; Odum, Hoffmann et al. 1996) par la relation d'équilibre :

$$K_{om,i} = \frac{F_i}{(A_i \times \Delta M_o)} \quad (\text{Eq.I.1})$$

où  $A_i$  est la concentration du composé  $i$  dans la phase gazeuse ( $\mu g m^{-3}$ ) ;  $F_i$  est la concentration du composé  $i$  ( $\mu g m^{-3}$  d'air) en phase particulaire et  $\Delta M_o$  est la concentration massique en aérosol organique ( $\mu g m^{-3}$ ).  $A_i$  et  $F_i$  peuvent être déterminés expérimentalement à partir d'échantillons prélevés sur site ou en laboratoire, et  $\Delta M_o$  est obtenu par les mesures de distribution granulométrique des aérosols.

Les coefficients de partage gaz-particules des composés semi-volatils dépendent de leurs pressions de vapeurs (Pankow 1987) :

$$K_{om,i} = \frac{(760 \times RT)}{(MW_{om} \times 10^6 \times \zeta_i \times p_{L,i}^o)} \quad (\text{Eq.I.2})$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,206 \times 10^{-5} m^3 \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ;  $T$  est la température (K),  $MW_{om}$  est la masse moléculaire moyenne de la phase organique ( $g mol^{-1}$ ) ;  $\zeta_i$  est le coefficient d'activité de la fraction molaire du composé  $i$  dans la phase organique ;  $p_{L,i}^o$  est la pression de vapeur du liquide sous-refroidi (mm Hg) du composé  $i$  à la température  $T$ .

La fraction des produits semi-volatils qui se trouve dans la phase aérosol,  $\phi_i$ , est donnée par :

$$\varphi_i = \frac{F_i}{(A_i + F_i)} = \frac{(\Delta M_0 \times K_{om,i})}{(1 + \Delta M_0 \times K_{om,i})} \quad (\text{Eq.I.3})$$

Comme l'indique l'Equation (3),  $\varphi_i$  est contrôlée par la concentration de matière organique dans la phase aérosol  $\Delta M_0$  disponible pour l'absorption et par le coefficient de partage gaz-particules  $K_{om,i}$ , qui est fonction de la température et qui dépend du composé. Par conséquent, la composition chimique des AOS est fonction de la concentration en matière organique particulaire et de la température. La dépendance en température de la composition chimique des AOS a été démontrée par (Jang and Kamens 1999), qui ont observé que pour les AOS générés par la réaction  $\alpha$ -pinène + O<sub>3</sub>, la fraction la plus volatile de la phase particulaire était plus importante à basse température. Quand on reporte le rendement en aérosol des produits individuels et la composition des AOS, il est donc nécessaire d'y associer une concentration massique en aérosol organique et une température.

Les rendements ( $Y_i$ ) des produits individuels  $i$  dans la phase aérosol peuvent être exprimés sous la forme :

$$Y_i = \Delta M_0 \times \left( \frac{\alpha_i \times K_{om,i}}{1 + K_{om,i} \times \Delta M_0} \right) \quad (\text{Eq.I.4})$$

où  $\alpha_i$  est le coefficient stœchiométrique massique du composé  $i$  produit dans la réaction. Le rendement global en AOS  $Y$  est alors la somme des rendements individuels :

$$Y = \sum Y_i = \Delta M_0 \sum \left( \frac{\alpha_i \times K_{om,i}}{1 + K_{om,i} \times M_0} \right) \quad (\text{Eq.I.5})$$

Si notre compréhension des processus de formation des AOS s'améliore grâce aux nombreuses recherches menées ces dernières années sur le sujet (Kanakidou, Seinfeld et al. 2005), des écarts parfois importants subsistent encore entre les mesures de laboratoire et les prédictions de formation en AOS par les modèles (Valorso, Aumont et al. 2011; Pathak, Salo et al. 2012).

## IV.2. Emissions d'AOS

Les estimations actuelles sur la formation globale d'AOS varient entre 12 et 70 Tg AOS an<sup>-1</sup>. De plus, des écarts sont observés entre les mesures d'AOS effectuées en air ambiant et les niveaux prédits par les modèles (Heald, Jacob et al. 2005; Volkamer, Jimenez et al. 2006; Shrivastava, Fast et al. 2011; Barsanti, Carlton et al. 2013; Mahmud and Barsanti 2013). La réduction de ces écarts nécessite (1) une meilleure compréhension des processus chimiques conduisant à la formation d'AOS ; (2) une amélioration de la spéciation chimique dans les inventaires d'émissions ; et (3) une description de la distribution en taille des aérosols dans les modèles globaux (Kanakidou, Seinfeld et al. 2005).

Cependant, on peut considérer que ces émissions sont en hausse. Une étude (Tsigaridis and Kanakidou 2007) prédit ainsi que les émissions totales d'AOS vont tripler entre 1990 et 2100, passant de 20,4 Tg an<sup>-1</sup> à 60,5 Tg an<sup>-1</sup>. Cette augmentation serait partiellement expliquée par l'augmentation des émissions d'aérosols inorganiques primaires et secondaires d'origine anthropique ainsi que par l'augmentation des niveaux d'oxydants causés par les activités anthropiques. Selon ces prédictions, les émissions d'AOS issus de l'isoprène augmenteraient de 4,6 à 12,6 Tg an<sup>-1</sup>, celles des émissions d'AOS issus d'autres COVB de 12,2 à 40,4 Tg an<sup>-1</sup> et celles des émissions d'AOS issus de COVA de 1,8 à 5,5 Tg an<sup>-1</sup>.

## IV.3. Impacts des aérosols

### IV.3.i. Impacts sanitaires des aérosols

La qualité de l'air intérieur et extérieur est importante pour la santé humaine. Un adulte moyen de 70 kg inspire environ 20 m<sup>3</sup> d'air par jour. L'air extérieur peut servir de source pour les polluants gazeux et particulaires que l'on retrouve en air intérieur (Freijer and Bloemen 2000).

Les particules fines ambiantes sont composées majoritairement (45 % en moyenne) d'une fraction d'aérosols organiques, dont une part importante (jusqu'à 70 %) est formée par l'oxydation de COV (Turpin, Saxena et al. 2000; Kanakidou, Seinfeld et al. 2005; Zhang, Jimenez et al. 2007; Hallquist, Wenger et al. 2009; Pye and Seinfeld 2010).

La toxicité des particules dépend en grande partie de leur taille, les particules de moins de 2,5 µm (PM<sub>2,5</sub>) étant considérées plus dangereuses puisqu'elles peuvent facilement pénétrer les alvéoles pulmonaires. Cette toxicité varie également en fonction de leur composition chimique (Grahame and Schlesinger 2007).

Le Tableau 6 présente les concentrations moyennes en particules recommandées par trois organismes : l'Union Européenne, l'US EPA et l'OMS.

**Tableau 6. Concentrations particulières moyennes recommandées par différents organismes**

Organisation	PM <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )		PM <sub>2,5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	
	annuelle	Quotidienne	annuelle	Quotidienne
UE <sup>(a)</sup>	40	50	20	-
US EPA <sup>(b)</sup>	50	150	15	35
OMS <sup>(c)</sup>	20	50	10	25

(a) Données issues de la *Commission Européenne* (Directive n° 2008/50/CE du 21/05/08 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe)

(b) Données issues de l'agence de protection environnementale états-unienne (*United States Environmental Protection Agency*)

(c) Données issues de l'*Organisation Mondiale de la Santé*

Or, il a été estimé en 2004 que 18% des zones urbaines mondiales (villes avec une population de plus de 100 000 habitants) ont un air ambiant contenant une moyenne annuelle de plus de 100 µg m<sup>-3</sup> de PM<sub>10</sub>, soit plus de deux fois la limite recommandée par l'US EPA (Cohen, Anderson et al. 2005). En 2011, l'Union Européenne a assigné la France devant la Cour de Justice de l'Union Européenne (avec pénalités financières) pour dépassement des normes européennes en matière de PM<sub>10</sub>, notamment dans 16 zones : Marseille, Toulon, Avignon, Paris, Valenciennes, Dunkerque, Lille, mais aussi tout le territoire du Nord Pas-de-Calais, Grenoble, Montbéliard/Belfort, Lyon, le reste de la région Rhône-Alpes, la zone côtière urbanisée des Alpes-Maritimes, Bordeaux, La Réunion et Strasbourg. Récemment encore, des dépassements ont été observés, entraînant les autorités à prendre des mesures restrictives telles que la circulation alternée (à Paris en mars 2014).

Plusieurs études ont relié les PM à des problèmes de santé touchant de nombreuses parties du système corporel tels que les systèmes respiratoires, cardiovasculaires, immunologiques, hématologiques, neurologiques et reproductifs (Kelly and Fussell 2012).

En ce qui concerne les AOS en particulier, la toxicité de ces derniers fait débat (Wang, Kim et al. 2011) : certaines études lui attribuent des effets importants alors que d'autres n'en n'ont pas trouvés (Mauderly and Chow 2008). Les AOS formés par l'ozonolyse de terpènes ( $\alpha$ -pinène, d-limonène, et isoprène) engendreraient une irritation des voies respiratoires et une limitation de la circulation d'air chez les souris (Rohr, Wilkins et al. 2002) ; les AOS issus de la photooxydation

du 1,3,5-triméthylbenzène ou de l' $\alpha$ -pinène en présence de  $\text{NO}_x$  provoqueraient des effets modérés sur les cellules pulmonaires, comme la décroissance dans l'activité phagocytaire et des effets sur la réparation des blessures épithéliales alvéolaires (Baltensperger, Dommen et al. 2008; Gaschen, Lang et al. 2010) ; enfin les AOS formés par l'ozonolyse d' $\alpha$ -pinène favoriseraient la libération d'interleukine-8 (intermédiaire inflammatoire par les cellules épithéliales respiratoires), entraînant des effets biologiques conséquents (Jang, Ghio et al. 2006).

A l'inverse, certaines études indiquent que les aérosols organiques n'ont pas ou peu d'effets toxiques sur la santé, et n'entraînent qu'une réponse biologique limitée par rapport à d'autres polluants plus virulents tels que les particules primaires émises par les véhicules Diesel et essence ou le carbone organique primaire (Seagrave, McDonald et al. 2006; Delfino, Staimer et al. 2008; McDonald, Doyle-Eisele et al. 2010).

Les effets des AOS sur la santé sont donc très pauvrement caractérisés en comparaison avec les autres types de particules, telles que les particules émises par les véhicules (de Kok, Driessens et al. 2006; Cheung, Polidori et al. 2009), par les feux de biomasse (Naeher, Brauer et al. 2007), et par la combustion de fioul et de charbon (Prahald, Inmon et al. 2000).

#### IV.3.ii. Impacts climatiques des aérosols

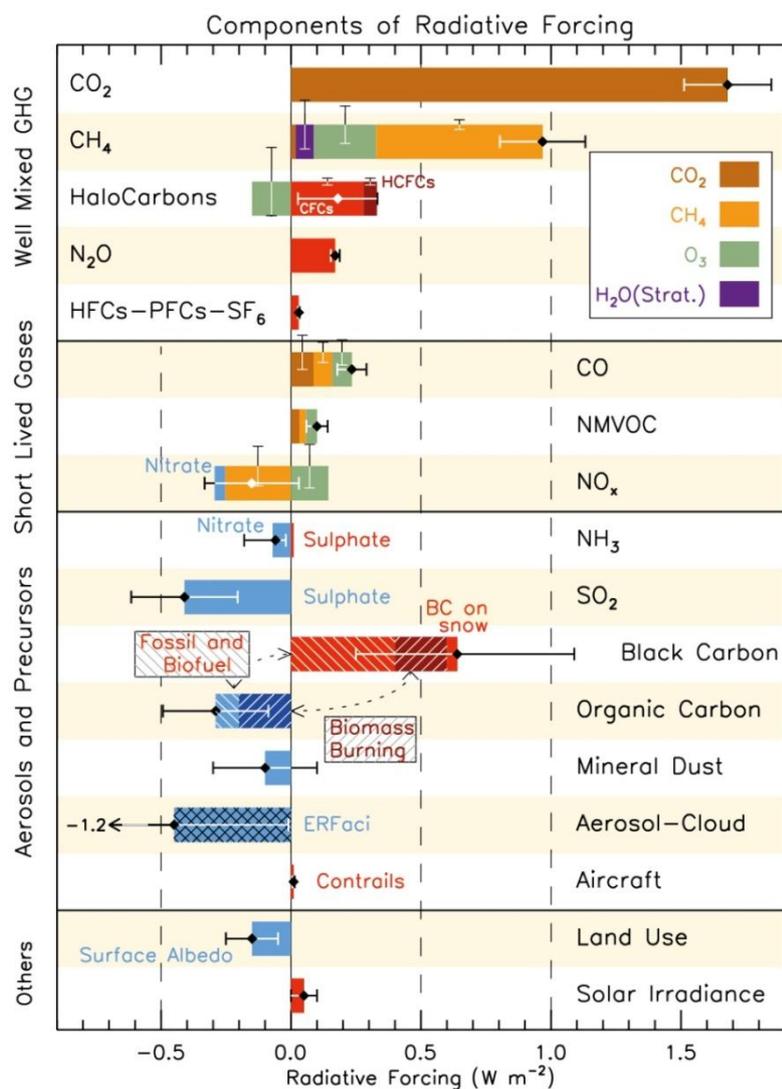
Les impacts climatiques des aérosols sont couramment classés en deux effets : l'effet radiatif direct et l'effet radiatif indirect.

L'effet radiatif direct des aérosols désigne la capacité des aérosols à diffuser ou absorber les radiations solaires, ce qui modifie ensuite le bilan radiatif de l'atmosphère (Charlson, Schwartz et al. 1992; Ramanathan and Vogelmann 1997; IPCC 2014). Ainsi, le noir de carbone réchauffe l'atmosphère par absorption des radiations solaires, alors que la plupart des aérosols organiques refroidissent l'atmosphère de la Terre par diffusion du rayonnement. Les particules fines ont des tailles proches des longueurs d'onde du visible et sont donc supposées avoir un impact climatique plus fort que les particules plus grosses. De plus, les aérosols fins peuvent être transportés loin de leur région d'origine et leur impact climatique et environnemental est donc délocalisé par rapport à leur zone d'émission (Kanakidou, Seinfeld et al. 2005). Les particules d'aérosol intervenant dans le bilan radiatif ont des diamètres compris entre 100 nm et 10  $\mu\text{m}$  : les particules de taille en dehors de cette gamme ne contribuent généralement que très peu aux effets radiatifs des longueurs d'onde du visible. En effet, dans le cas de particules < 100 nm, la concentration massique et l'efficacité de diffusion massique sont tous deux assez faibles. Dans le cas des particules > 10  $\mu\text{m}$ , les temps de séjour atmosphérique sont généralement suffisamment

courts pour que les particules contribuent peu à la diffusion et à l'absorption sur des échelles régionales (Bates, Anderson et al. 2006).

L'effet radiatif indirect des aérosols désigne la capacité des aérosols hydrophiles à modifier les propriétés radiatives des nuages en agissant en tant que noyau de condensation nuageux (CCN) (Novakov and Penner 1993; Novakov and Corrigan 1996; IPCC 2014). Comme les nuages sont des réflecteurs efficaces des radiations solaires incidentes, de faibles perturbations dans leurs propriétés suffisent à influencer significativement sur la quantité de radiation solaire absorbée par la Terre, et donc à affecter le climat. Ces effets indirects constituent une des incertitudes les plus importantes pour les perturbations climatiques globales d'ordre anthropique (IPCC 2014). On distingue souvent ces effets en « premier effet indirect » : l'augmentation des concentrations en CCN qui conduit à l'augmentation des concentrations en gouttes nuageuses et du nombre de nuages réfléchissants ; et en « second effet indirect » : la réduction du taux de coalescence (phénomène par lequel deux gouttes dispersées ont tendance à se réunir), limitant ainsi les phénomènes de précipitation et augmentant la durée de vie des nuages ainsi que leur étendue spatiale (Albrecht 1989).

Plusieurs études ont observé que les aérosols organiques jouaient un rôle important à la fois dans le forçage radiatif direct et indirect (Liou et al. 1996; Hansen, Sato et al. 1998; Chuang, Penner et al. 2002; Chung and Seinfeld 2002; Bates, Anderson et al. 2006; Quaas, Ming et al. 2009; Wang and Penner 2009). Les estimations des forçages direct et indirect des aérosols sont comparées avec les forçages induits par d'autres composés sur la Figure 7.



**Figure 7. Estimations du forçage radiatif moyen global et gammes de mesure en 2005 pour plusieurs gaz à effet de serre (GHG), aérosols et précurseurs et d'autres agents et mécanismes (IPCC 2014)**

Les estimations des forçages radiatifs direct et indirect confèrent donc un effet globalement refroidissant des aérosols (forçage radiatif négatif). A titre de comparaison, le CO<sub>2</sub> a un pouvoir réchauffant d'environ 1,7 W m<sup>-2</sup> alors que la somme de l'effet direct et indirect des aérosols a un effet refroidissant de 1,2 W m<sup>-2</sup>. Cependant, ces estimations sont fortement entachées d'incertitudes, notamment en ce qui concerne l'effet indirect des aérosols. Par exemple, la variabilité dans la concentration en gouttes nuageuses conduit à une forte incertitude dans la prévision des propriétés radiatives des nuages. Ceci est illustré par l'étude de (Kiehl, Schneider et al. 2000) sur le premier effet indirect des aérosols, dans laquelle différentes relations empiriques donnent des estimations sur le forçage indirect annuel global variant de -0,40 à -1,78 W m<sup>-2</sup>.

## V. Objectifs et démarche

### V.1. Ozonolyse d'alcènes en phase homogène : mécanismes réactionnels et devenir des intermédiaires de Criegee

Les réactions d'ozonolyse des alcènes jouent un rôle majeur dans la chimie troposphérique en conduisant à la formation de radicaux hydroxyles et de composés carbonylés ou d'acides carboxyliques dans l'atmosphère (Atkinson and Aschmann 1993). Certaines de ces espèces insaturées peuvent également conduire à la formation d'aérosols organiques secondaires, impliquant des effets sur la santé de l'homme et sur le climat en modifiant le bilan radiatif de la Terre et les propriétés des nuages. Les premières étapes du mécanisme d'ozonolyse des alcènes sont assez bien connues et ont été rappelées plus haut. Les rendements en carbonylés primaires de nombreux alcènes sont ainsi assez bien documentés dans la littérature ; cependant, la forte réactivité des Intermédiaires de Criegee rend leur détection et leur quantification extrêmement difficile. Des questions essentielles subsistent au sujet de leur devenir dans l'atmosphère et des produits formés par les réactions de ces intermédiaires riches en énergie avec d'autres espèces, incluant des réactions unimoléculaires et bimoléculaires (Atkinson and Arey 2003; Johnson and Marston 2008; Taatjes, Shallcross et al. 2014).

Au cours de cette thèse, les réactions d'ozonolyse de trois alcènes méthylés ont été investiguées : le 4-méthyl-1-pentène (4M1P), le trans-2,2-diméthyl-3-hexène (22dM3H) et le trans-2,5-diméthyl-3-hexène (25dM3H). Certains alcènes étudiés dans ce travail (le 4M1P par exemple) ont été identifiés dans des émissions de composés hydrocarbonés par les pots d'échappement de véhicules motorisés à essence (Schauer, Kleeman et al. 1999), ainsi que dans les fumées de feux de cheminée à bois (Schauer, Kleeman et al. 2001) ou des fumées de combustion de biomasse (Hays, Geron et al. 2002). A notre connaissance, un seul groupe a publié des résultats sur ces alcènes en reportant à la fois des données relatives à la cinétique et aux produits de leurs réactions d'ozonolyse (Grosjean and Grosjean 1996a; Grosjean and Grosjean 1996b; Grosjean and Grosjean 1996c; Grosjean and Grosjean 1997). Ces résultats présentent des rendements totaux en carbonylés primaires étonnamment supérieurs à 100 % et laissent le devenir des CI formés par ces réactions en grande partie non résolu (rendements totaux en CI inférieurs à 30 % dans les trois cas). De plus, ces trois alcènes présentent un atome d'hydrogène disponible pour le réarrangement du CI et la formation d'un produit non oxydé selon le mécanisme proposé par (Duncianu, Olariu et al. 2012). L'étude des produits gazeux primaires et secondaires (issus des voies réactionnelles citées plus haut) permettra ainsi d'évaluer la pertinence de cette voie lors de l'ozonolyse d'alcènes plus longs et compléter les résultats existants sur le devenir des CI.

Pour ce faire, un réacteur à écoulement a été utilisé, et le coefficient de vitesse des réactions a été déterminé afin d'apporter un poids cinétique aux données existantes. Les résultats seront présentés dans le chapitre III : ozonolyse d'alcènes méthylés.

## V.2. Oxydation du limonène : mécanismes réactionnels et formation d'AOS

Comme indiqué plus haut, les émissions globales de COVB dépassent d'un ordre de grandeur les émissions de COV dues aux activités anthropiques (Lamb, Guenther et al. 1987; Zimmerman, Greenberg et al. 1988; Griffin, Cocker et al. 1999; Tsigaridis and Kanakidou 2003; Guenther, Jiang et al. 2012). La contribution des COVB à la qualité de l'air et au changement climatique est significative car ces composés agissent comme molécules précurseurs au nuage photochimique (Papież, Potosnak et al. 2009) et à la formation AOS (Henze and Seinfeld 2006). Parmi les COVB, le limonène est globalement le troisième plus important monoterpène émis dans l'atmosphère (Griffin, Cocker et al. 1999), avec les conifères comme sources majeures (Geron, Rasmussen et al. 2000; Pokorska, Dewulf et al. 2012). Il est également très présent en air intérieur suite aux émissions par les produits désodorisants et les nettoyants tels que les nettoyants de cuisine et liquides vaisselle (Huang, Ho et al. 2011). Une fois émis, le limonène est dégradé par réaction avec les oxydants de l'atmosphère ( $^{\circ}\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}$ ), conduisant à la formation de composés oxygénés de plus faibles volatilités et à la formation d'AOS (Maksymiuk, Gayahtri et al. 2009). De plus, il semble que la présence de deux insaturations (endo- et exo-cycliques) confère au limonène une capacité de former des AOS plus importante que d'autres terpénoïdes (Lane, Donahue et al. 2008; Maksymiuk, Gayahtri et al. 2009), comme l' $\alpha$ -pinène par exemple (Nojgaard, Bilde et al. 2006).

La compréhension et la description du mécanisme de dégradation d'un composé organique dans l'atmosphère nécessite avant tout des informations sur les cinétiques et les produits primaires de ses réactions avec les oxydants atmosphériques. Dans le cas de l'oxydation du limonène par les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ , la réaction se produit soit par addition du groupe hydroxyle sur l'une des doubles liaisons de la molécule soit par arrachement d'un atome d'hydrogène. Trois études ont déjà déterminé le coefficient de vitesse globale de la réaction par méthode relative à 760 Torr et à température ambiante (Winer, Lloyd et al. 1976; Atkinson, Aschmann et al. 1986) ainsi que dans la gamme 298 - 362 K (Gill and Hites 2002). Il a également été montré que pour cette réaction, le rapport de branchement de la voie d'arrachement d'hydrogène pouvait s'avérer plus important que supposé auparavant (Rio, Flaud et al. 2010). Dans le chapitre IV. Oxydation du limonène par les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  et  $^{\circ}\text{OD}$ , des résultats expérimentaux nouveaux ou complémentaires obtenus en

réacteur à écoulement pour la réaction du limonène avec les radicaux °OH seront présentés, incluant une étude de la dépendance du coefficient de vitesse avec la pression et la température, dans une gamme de températures élargie (220-360 K), et une étude de la contribution de la voie d'arrachement d'hydrogène, également en fonction de la température. La réaction du limonène avec les radicaux °OD a également été étudiée au cours de ce travail et ce, pour des raisons expérimentales qui seront explicitées dans ce chapitre.

La formation d'AOS lors de l'oxydation du limonène a été observée dans plusieurs études et il en ressort que c'est principalement la réaction d'ozonolyse qui forme des AOS (Chen, Hopke et al. 2011; Waring, Wells et al. 2011; Bernard, Fedioun et al. 2012). Cependant, la plupart de ces études ont été réalisées en chambre de simulation avec des avancements de réaction élevés (temps de réaction allant de plusieurs minutes à plusieurs heures). Or, il a récemment été rapporté que l'utilisation de réacteurs à écoulement pour l'étude de l'ozonolyse du limonène pouvait fournir des données complémentaires à des temps de réaction plus courts (de l'ordre de dizaines de secondes). Ainsi des informations intéressantes ont été recueillies sur le rendement en AOS (Pathak, Salo et al. 2012) et le seuil de nucléation (Bernard, Fedioun et al. 2012) pour les premières étapes de la réaction, étapes cruciales pour la compréhension des processus de formation en AOS. Dans le présent travail, la formation d'AOS lors de l'ozonolyse du limonène a été étudiée à température ambiante et pression atmosphérique dans un réacteur à écoulement afin de préciser et compléter les données existantes sur les premières étapes de cette réaction. Le coefficient de vitesse a également été déterminé afin de consolider les résultats obtenus, qui seront présentés dans le chapitre V. Ozonolyse du limonène.

## CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

Deux réacteurs à écoulement ont été utilisés pour réaliser les travaux de cette thèse. Dans une première partie, le dispositif expérimental utilisé pour l'étude des réactions d'ozonolyse au département SAGE de Mines Douai sera présenté. Dans une seconde partie, celui utilisé pour l'étude de l'oxydation du limonène par les radicaux hydroxyles au laboratoire ICARE sera décrit. Dans les deux cas, la description du réacteur sera suivie par la présentation des méthodes de génération des réactifs, des systèmes d'analyse des phases gazeuse et, le cas échéant, particulaire, et des méthodes de détermination des coefficients de vitesse.

### I. Réacteur à écoulement laminaire, à pression atmosphérique (SAGE)

#### I.1. Description du dispositif

Le dispositif expérimental représenté sur la Figure 8 est constitué d'un réacteur à écoulement en Pyrex de 100 cm de hauteur et 10 cm de diamètre interne. Ce réacteur est équipé d'une tête d'injection coulissante (20 – 90 cm) permettant de faire varier le temps de réaction.

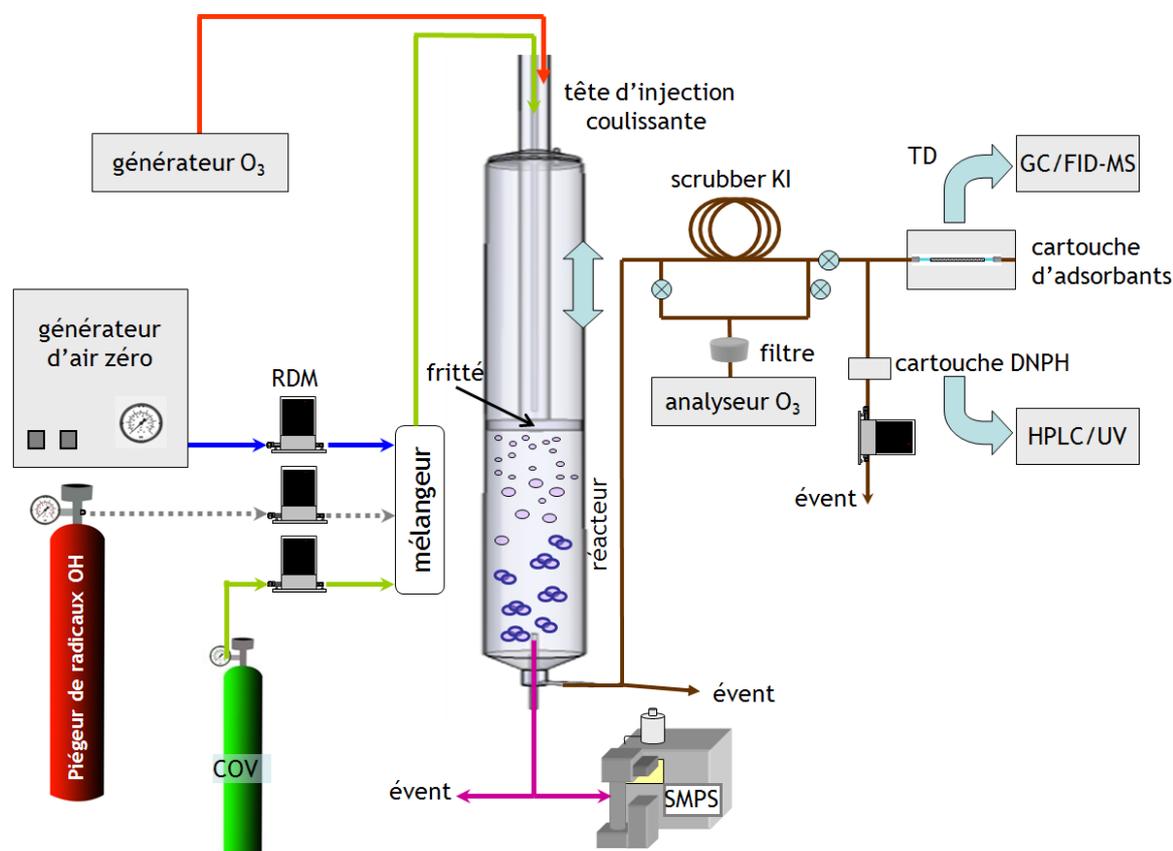


Figure 8. Schéma du réacteur à écoulement laminaire, à pression atmosphérique (SAGE)

Tous les flux sont introduits dans des tubulures distinctes et sont pilotés par des régulateurs de débits massiques (Model 247 C à 4 canaux de lecture, MKS). Le flux de COV rejoint d'abord le flux d'air zéro et de l'éventuel piègeur de radicaux °OH dans un mélangeur en Pyrex permettant d'homogénéiser une première fois les différents flux, avant de rejoindre la tête d'injection par une voie latérale. L'ozone est introduit dans une tubulure différente et rejoint le flux pré-mélangé dans une zone frittée au niveau de la tête d'injection par la voie centrale, afin de mélanger rapidement les réactifs. La pression au sein du réacteur est maintenue constante (pression atmosphérique) par l'existence d'une ligne d'échappement (évent sur la Figure 8) reliant la voie latérale située en sortie de réacteur à une sorbonne. Le réacteur est situé dans un laboratoire climatisé, permettant de réaliser les expériences à une température constante de  $297 \pm 2$  K. L'air zéro utilisé pour diluer le mélange réactionnel assure une atmosphère sèche au sein du réacteur ( $HR \leq 5 \%$ ).

### I.1.i. Caractérisation de l'écoulement

Dans un tube à section circulaire, comme c'est le cas du réacteur présenté ici, le régime d'écoulement peut être déterminé en calculant le nombre de Reynolds (sans dimension), exprimé de la façon suivante :

$$R_e = \frac{\rho \times V_e \times d}{\mu} \quad (\text{Eq. II. 1})$$

avec  $\rho$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg m}^{-3}$ ) ;

$V_e$  : vitesse de l'écoulement ( $\text{m s}^{-1}$ ), calculé comme le rapport du débit total  $D_{\text{tot}}$  ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) sur la section interne du réacteur  $S$  ( $\text{m}^2$ ) ;

$\mu$  : viscosité dynamique du fluide ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) ;

$d$  : diamètre interne du cylindre (m).

Dans le cas de cette étude, le fluide utilisé est principalement composé d'air zéro. On utilisera donc la masse volumique de l'air sec, égale  $1,184 \text{ kg m}^{-3}$  à 300 K et  $P = 1 \text{ atm}$  ; ainsi que la viscosité dynamique de l'air sec, soit  $1,87 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à 300 K. Le diamètre interne du cylindre est égal à 0,1 m, et la section interne du cylindre est égale à  $7,85 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  et calculée selon l'expression :

$$S = \frac{\pi \times d^2}{4} \quad (\text{Eq. II. 2})$$

Le seul paramètre variable de cette expression est donc le débit total, et le nombre de Reynolds peut donc être calculé simplement à partir de ce paramètre par l'équation :

$$R_e = \frac{\rho \times D_{tot} \times d}{S \times \mu} \quad (\text{Eq. II. 3})$$

Le débit total est égal à la somme du débit d'ozone, du débit de COV, du débit d'air zéro et, le cas échéant, du débit de piègeur de radicaux °OH. L'ensemble de ces débits sont mesurés par des débitmètres massiques. Considérant les débits totaux extrêmes ( $8,33 \times 10^{-6}$  et  $4,20 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) utilisés au cours de cette thèse, on peut déterminer un nombre de Reynolds  $6 < R_e < 34$ . Cette gamme de  $R_e$  est comprise dans la gamme 1 – 2000, caractéristique du régime d'écoulement laminaire. Dans ce type d'écoulement, les espèces se déplacent parallèlement à l'axe central avec une distribution parabolique des vitesses (vitesse nulle à la paroi, vitesse maximale au centre du flux). Une fois que l'écoulement est établi, ces vitesses sont constantes le long de l'axe central. Lors du développement du réacteur (Duncanu 2012), l'existence d'une zone de mélange sous la tête d'injection a été mise en évidence, retardant de ce fait l'établissement de ce profil de vitesse constant selon l'axe de l'écoulement. Un volume minimum de zone réactionnelle est donc nécessaire à une diffusion latérale correcte du réactif, et à une homogénéité transversale dans le réacteur. Ce phénomène implique d'utiliser le réacteur à des hauteurs supérieures à cette zone de mélange. Ces hauteurs limites, ou longueurs d'entrées, s'expriment de la façon suivante (Duncanu 2012) :

$$L_e = 0,06 \times r \times R_e \quad (\text{Eq. II.4})$$

Avec

$L_e$  : longueur d'entrée (cm) ;

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

Dans le cas de notre étude, la longueur d'entrée minimum à utiliser (calculée pour un débit total maximum de  $4,2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  selon l'équation II.11) ne dépasse pas 10 cm au-delà de l'espace fritté du réacteur.

### I.1.ii. Calcul du temps de réaction

La détermination des paramètres cinétiques et mécanistiques d'une réaction chimique nécessite la connaissance du temps de réaction entre les espèces au sein du système expérimental utilisé.

Dans le cas présent, l'état stationnaire est assuré par une alimentation constante du réacteur par le flux gazeux, et le temps de réaction entre les réactifs est directement proportionnel au volume de réaction (donc à la hauteur séparant la tête d'injection coulissante à la zone de prélèvement), ainsi que du débit total utilisé. Le débit total en entrée du réacteur a été modifié dans un intervalle de  $8,33 \times 10^{-6}$  à  $4,2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , pour l'ensemble des expériences. Dans cet intervalle de débits volumiques, la hauteur du réacteur  $h_R$  est comprise entre 20 et 90 cm afin d'obtenir des temps de réaction de 35 s à environ 10 min. Dans le cas d'un écoulement piston, ce temps de réaction  $t_{R \text{ calc}}$  peut être calculé comme le rapport entre le volume de réaction  $V$  (égal au produit de la hauteur par la section interne du réacteur) et le débit volumique total  $D_{\text{tot}}$  en entrée :

$$t_{R \text{ calc}} = \frac{V}{D_{\text{tot}}} \quad (\text{Eq. II.5})$$

Cependant, il a été montré que l'écoulement au sein du présent réacteur ne pouvait pas être assimilé à un écoulement de type piston (nombre de Péclet  $< 50$  pour l'ensemble des conditions expérimentales utilisées) et qu'un phénomène de diffusion axiale devait être pris en compte dans le calcul du temps de réaction (Duncianu 2012). Par conséquent, le temps de réaction ne peut pas être défini directement par l'équation (II.5), et une formule semi-empirique – déterminée en suivant le temps de séjour de traceurs au sein du réacteur et en prenant en compte leur diffusion – a été développée. Le temps de réaction réel a ainsi été modélisé par une décroissance exponentielle et peut être calculé par l'équation (Duncianu 2012) :

$$\frac{t_{R \text{ calc}}}{t_{R \text{ réel}}} = 0,97 + 0,18 \times \exp\left(-\frac{\frac{Re}{h_R} - 0,38}{0,21}\right) \quad (\text{Eq. II.6})$$

L'équation II.6 permet de déterminer  $t_{R \text{ réel}}$  pour chaque point de l'étude cinétique, simplement à partir du calcul de  $t_{R \text{ calc}}$  (Eq. II.5) et en connaissant les débits et la hauteur du réacteur. Le rapport entre le temps de passage estimé (Eq. II.5) et le temps de passage mesuré ( $t_{R \text{ calc}} / t_{R \text{ réel}}$ ) se révèle être proche de l'unité pour la plupart des conditions expérimentales. Les corrections sont les plus significatives lorsque les hauteurs sont importantes, et les vitesses d'écoulement (donc les  $Re$ ) faibles.

L'équation II.6 a été modélisée pour une gamme de rapports  $Re/h_R$  compris entre 0,1 et 2,5. Dans cette étude, ce rapport est compris entre 0,1 et 1,7 et l'équation II.6 peut donc être utilisée pour calculer le temps de réactions réel dans l'ensemble des expériences.

## I.2. Génération des espèces gazeuses

### I.2.i. Génération du flux gazeux de COV

Le flux gazeux de COV est généré par un canister de 6 L dans lequel le réactif est introduit à basse pression puis dilué dans l'air zéro jusqu'à quelques bars (~ 3). Préalablement à son remplissage par le mélange gazeux, un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  bar est fait dans le canister, qui est également nettoyé par trois cycles de remplissage-vidage avec de l'air zéro. Lorsqu'un nettoyage plus poussé du canister est nécessaire (notamment lorsqu'on change la nature du composé étudié), une bande chauffante (60 - 80 °C) est cerclée autour du canister pour favoriser la désorption des composés lors des cycles de remplissage-vidage, qui sont également multipliés. L'introduction du réactif dans le canister se fait par injection de 2 à 500  $\mu\text{L}$  du composé liquide à travers un septum, le canister est alors rempli de 15 à 40 L (volume déterminé en mesurant le débit d'air zéro utilisé pour un temps de remplissage donné). Afin de laisser reposer le canister et permettre une bonne homogénéisation du mélange gazeux, sa préparation est effectuée la veille de sa première utilisation. Le flux ( $0,5 - 10 \text{ mL min}^{-1}$ ) de COV sortant du canister est stabilisé par l'utilisation d'un régulateur de débit massique et dilué dans l'air zéro pour atteindre un débit total de  $0,5$  à  $2,5 \text{ L min}^{-1}$ . Ce dispositif permet d'atteindre des concentrations en COV dans le réacteur de l'ordre de quelques ppb à quelques ppm avec une bonne stabilité sur plusieurs heures. La concentration théorique de COV dans le canister peut être calculée à partir de la quantité injectée, en utilisant l'expression suivante :

$$[\text{COV}]_{\text{canister}} = \frac{\rho v}{MV} [\text{mol L}^{-1}] \quad (\text{Eq. II.7})$$

avec  $\rho$  : masse volumique du COV ( $\text{g } \mu\text{L}^{-1}$ ) ;  
 $v$  : volume de COV injecté ( $\mu\text{L}$ ) ;  
 $M$  : masse molaire du COV ( $\text{g mol}^{-1}$ ) ;  
 $V$  : volume d'air introduit dans le canister (L)

A partir de la concentration théorique dans le canister, on peut alors prévoir la concentration attendue au sein du réacteur, en prenant en compte le rapport du débit de COV,  $D_{\text{COV}}$ , sur le débit total,  $D_{\text{tot}}$  :

$$[\text{COV}]_{\text{réacteur}} = \left(\frac{\rho v}{MV}\right) \left(\frac{D_{\text{COV}}}{D_{\text{tot}}}\right) [\text{mol L}^{-1}] \quad (\text{Eq. II.8})$$

Compte tenu des phénomènes d'adsorption et de désorption qui se produisent dans le canister et qui sont variables en fonction de la pression totale au sein de ce canister, ce calcul théorique n'est utilisé que pour avoir un ordre de grandeur de la concentration introduite en COV, celle-ci étant mesurée expérimentalement par TD-GC/FID-MS.

Lors de quelques expériences d'ozonolyse du limonène, ce dernier a été généré directement à l'état gazeux à partir d'une bouteille (à 25 ppm dans l'azote, Praxair).

### I.2.ii. Génération de l'ozone

L'ozone est produit par un générateur (Thermo Environmental Model 146C) qui photolyse le dioxygène de l'air zéro le traversant à l'aide d'une lampe UV émettant à 185 nm :



Le débit d'air et l'intensité de la lampe sont les deux paramètres variables permettant de modifier la concentration en ozone. Une fois ajustée, l'intensité de la lampe est constante si la température de la lampe et son alimentation le sont également. Le débit d'air du générateur est stabilisé par un régulateur de débit massique. Les niveaux d'ozone obtenus pour un paramétrage donné présentent alors des valeurs stables sur toute la durée des expériences. L'étalonnage des niveaux obtenus pour différentes intensités et avec différents régimes d'écoulement dans le réacteur permettent ensuite de prédire la concentration en ozone en fonction de l'intensité du générateur et en fonction du rapport de dilution entre le débit du générateur d'ozone et le débit total dans le réacteur. Cela permet notamment d'estimer les teneurs en ozone pour quelques expériences particulières où le débit total au sein du réacteur était inférieur au débit d'échantillonnage requis par l'analyseur d'ozone (1,4 L min<sup>-1</sup>), empêchant ainsi la mesure directe de la concentration en ozone.

### I.2.iii. Piégeurs de radicaux °OH

Au cours de cette étude, deux piégeurs de radicaux °OH ont été utilisés : le monoxyde de carbone (CO) et le 2-butanol. Le CO était généré directement à partir d'une bouteille (5000 ppm dans l'azote, Praxair) et sa concentration était déterminée à partir du rapport des débits au sein du réacteur :

$$[CO]_{réacteur} = \frac{[CO]_{bouteille} \times D_{CO}}{D_{total}} \quad (Eq.II.9)$$

Le 2-butanol était préparé en même temps que le COV réactif au sein d'un deuxième canister et sa concentration était estimée à partir de l'équation II.7.

### I.3. Analyse de la phase gazeuse

Les réactions d'ozonolyse d'alcènes conduisent à la formation de produits gazeux. L'étude mécanistique de ces réactions implique le besoin de détecter et de quantifier les produits ainsi formés – de même que les réactifs – afin de déterminer des rendements et de confirmer ou proposer des voies réactionnelles. La diversité des composés à analyser (ozone, alcènes, carbonylés) nécessite l'utilisation de différents outils d'analyse. Les trois méthodes d'analyse utilisées au cours de cette thèse seront présentées ici, en détaillant pour chacune la méthode de prélèvement qui précède l'analyse.

#### I.3.i. Analyseur d'ozone

L'analyseur d'ozone utilisé (Thermo Environmental Instruments 49C O3) est relié en sortie de réacteur par la voie latérale (ligne en Téflon) et échantillonne le mélange gazeux à un débit de 1,4 L.min<sup>-1</sup> après un passage à travers un filtre en fibre de quartz (grade QM-A, Whatman) permettant de retenir les particules éventuellement formées par le système réactionnel. Les données collectées par l'analyseur d'ozone sont transmises à un ordinateur par un câble RS232 et enregistrées avec une fréquence de 1 Hz via une interface Labview.

Après leur entrée dans la cellule de mesure, les molécules d'ozone absorbent le rayonnement UV émis à  $\lambda_0 = 253,7$  nm par la lampe à vapeur de mercure basse pression présente dans l'analyseur.

La concentration en ozone est alors déterminée en fonction de l'absorption du rayonnement sur une distance connue, selon la loi de Beer-Lambert :

$$C = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{\varepsilon L} \quad (\text{Eq. II.10})$$

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

I<sub>0</sub> et I : intensité des rayonnements incident et transmis, respectivement ;

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

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

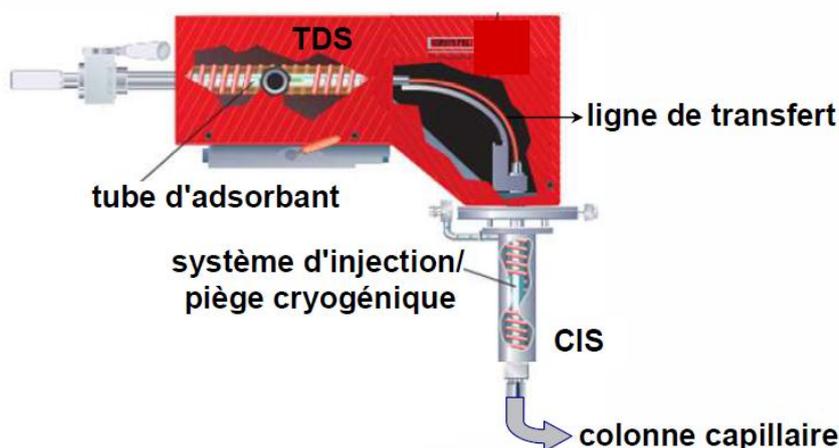
La seule inconnue de l'équation (II.10) étant la concentration en ozone, cette méthode permet une mesure directe de ce paramètre, le terme  $\varepsilon L$  étant déterminé lors de la phase de calibration. L'analyseur a été étalonné à l'aide d'un générateur certifié (Ansyco O3M) pour la gamme de concentrations utilisée au cours de ces travaux (50 ppb – 1 ppm). Afin de s'assurer que les autres molécules présentes au sein du mélange réactionnel n'interféraient pas à 253,7 nm, des mesures en absence d'ozone étaient effectuées.

### I.3.ii. Thermodésorbeur-chromatographe en phase gazeuse couplé à une détection par ionisation de flamme et par spectrométrie de masse (TD-GC-FID/MS)

L'optimisation du système de thermodésorption et de la méthode analytique a été réalisée au cours d'une thèse antérieure (Duncanu 2012). De ce fait, seules les caractéristiques principales du système seront présentées ici.

#### I.3.ii.a. Système de désorption thermique (TDS)

Pour analyser les espèces organiques (réactifs et produits), des échantillons gazeux sont prélevés en ligne à partir de la sortie latérale du réacteur (ligne en Téflon) avec un débit de 10 à 30 mL.min<sup>-1</sup> sur tubes d'adsorbants en conditions contrôlées de température (0°C). Le système de désorption thermique (Thermo Desorption System, TDS Gerstel) présenté sur la Figure 9 est utilisé à la fois pour piéger et thermodésorber les COV étudiés en utilisant des tubes remplis de trois adsorbants (Carbopack B, Carbopack C et Carbosieve SIII de Supelco), ce qui permet un piégeage optimal des COV en entrée de ligne et une protection de la colonne de contaminants tels que les solvants ou composés peu volatils éventuellement présents dans le milieu réactionnel.

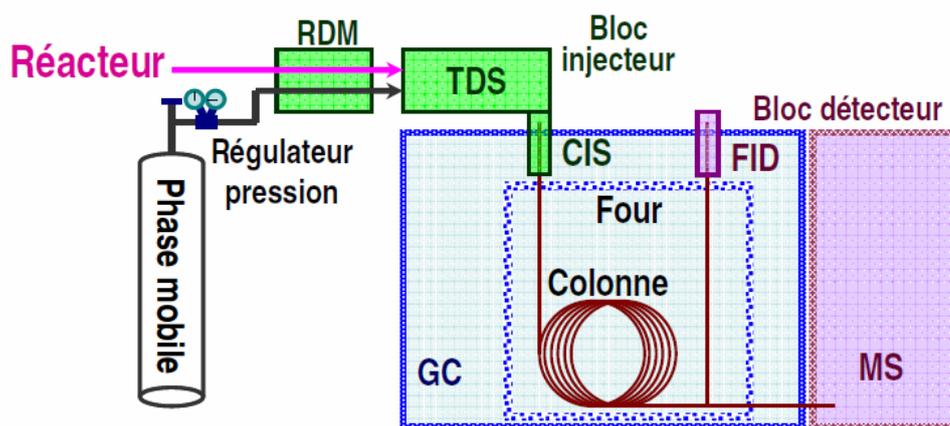


**Figure 9. Représentation schématique du système de désorption thermique TDS (Duncanu 2012)**

Un système d'injection par piégeage cryogénique (Cooled Injection System, CIS Gerstel) est positionné entre le système TDS et la colonne chromatographique, permettant de focaliser et de concentrer les analytes à  $-50^{\circ}\text{C}$ . Une ligne de transfert de 15 cm de longueur pouvant être chauffée jusqu'à  $400^{\circ}\text{C}$  relie le TDS au CIS afin d'éviter la perte d'analytes au cours du transfert. L'hélium (gaz vecteur) passe à travers un insert rempli d'un peu de laine de quartz et d'environ 8 mg de Carboxen B chauffé à  $280^{\circ}\text{C}$ , ce qui assure la volatilisation instantanée de l'échantillon. A la sortie de l'insert, les analytes sont dirigés vers la colonne capillaire en mode 'splitless'. Le système TDS constitue ainsi le bloc injecteur du chromatographe en phase gazeuse auquel il est relié.

#### I.3.ii.b. Chromatographe en phase gazeuse (GC)

Le chromatographe utilisé (Agilent 6890N) couplé avec une double détection par ionisation de flamme (FID) et spectrométrie de masse (MS) (Agilent 5975B) est schématisé en Figure 10. Comme indiqué précédemment, l'hélium (gaz vecteur) transporte l'échantillon du système TDS vers la colonne de séparation, dans un four thermostatique isolé thermiquement en amont des détecteurs. En sortie de colonne, le flux gazeux est divisé entre chacun des deux détecteurs (1/3 vers la MS, 2/3 vers le FID). L'ajout de toluène dans les solutions d'étalonnage a permis d'établir une carte de contrôle pour ce composé et de s'assurer de la stabilité de la division au cours du temps.



**Figure 10. Schéma général du dispositif d'analyse des COV (Duncanu 2012)**

(RDM : régulateur de débit massique, TDS/CIS : système de thermodésorption, GC : chromatographe en phase gazeuse, FID : détecteur à ionisation de flamme, MS : spectromètre de masse)

La colonne chromatographique utilisée dans cette étude est une colonne inerte et apolaire de type DB-5MS (polymère phényle (5%) diméthylarylsiloxane (95%)) ; diamètre interne 0,32 mm ; longueur 60 m ; épaisseur de film 1,0  $\mu\text{m}$  ; Agilent J&W), prévue notamment pour la séparation de composés semi-volatils. A l'intérieur du four, la température de la colonne peut varier dans une large gamme (0 – 300 °C, précision de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ). Dans notre étude, la température du four est maintenue à 0°C pendant cinq minutes, avant d'être augmentée de 3°C par minute jusqu'à 90°C, puis de 10°C par minute jusqu'à 250°C où elle sera maintenue 5 minutes, conduisant à une programmation totale de 56 minutes.

Le chromatogramme obtenu est une représentation de l'intensité du signal en fonction du temps. Le temps de rétention d'un pic chromatographique est caractéristique de l'identité d'un analyte, tandis que la surface du pic est proportionnelle à la masse ou à la concentration injectée qui peut être déterminée à l'aide de courbes d'étalonnage. Les temps de rétention des composés observés par cette méthode sont présentés dans le Tableau 7.

**Tableau 7. Temps de rétention (GC-FID/MS) des composés observés dans cette étude**

Composé	Formule	Temps de rétention (min)
Acétaldéhyde	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	5,8
2-Méthyl-1-propène	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5,9
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	10,0
Propanal	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	10,4
2-Méthylpropanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	14,4
4-Méthyl-1-propène	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	14,5
2,2-Diméthylpropanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	17,5
3-Méthylbutanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	21,9
s-Butyl formate	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	23,6
Trans-2,2-diméthyl-3-hexène	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	25,4
Trans-2,5-diméthyl-3-hexène	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	25,4
Limonène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	37,2

On remarque que certains composés ont des temps de rétention très proches, et sont donc co-élus s'ils se trouvent simultanément dans l'échantillon analysé. Pour réaliser l'étalonnage de ces produits, plusieurs solutions ont été préparées, en prenant la précaution de séparer les composés aux temps de rétention rapprochés. Pour l'étude des produits de réaction, en revanche, il n'est pas possible de séparer les composés. Certains composés n'ont donc pas pu être quantifiés par GC-FID/MS car les aires chromatographiques de deux produits se recoupaient. Cela a été le cas dans l'étude d'ozonolyse du 4-méthyl-1-pentène où le 2-méthylpropanal n'a pu être séparé du 2-méthyl-1-propène et dans l'étude d'ozonolyse du trans-2,2-diméthyl-3-hexène où l'acétaldéhyde n'a pu être séparé du 2-méthyl-1-propène.

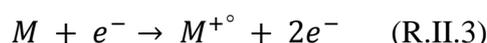
### I.3.ii.c. Détecteur à ionisation de flamme (FID)

La grande sensibilité du détecteur à ionisation de flamme aux composés carbonés et sa gamme de linéarité importante rendent ce type de détecteur très approprié à l'analyse de substances organiques par GC. Le processus physique sous-jacent au fonctionnement de ce détecteur est la variation de la conductivité électrique du gaz en présence de particules chargées (généralement des molécules ionisées). La réponse du détecteur est proportionnelle au nombre de molécules ionisées formées dans la flamme. La sensibilité et la stabilité maximales du signal sont obtenues pour les alcanes, et ces caractéristiques diminuent avec l'augmentation du nombre

d'hétéroatomes dans la molécule (Poole 2003), chaque composé présentant une sensibilité caractéristique.

#### I.3.ii.d. Spectromètre de masse (MS)

En parallèle à la détection par GC, une détection par spectrométrie de masse est également utilisée, notamment pour renforcer la robustesse de l'identification des composés, grâce aux données qu'apporte la spectrométrie de masse sur la structure des molécules. Le principe de la méthode est de séparer et analyser les ions moléculaires ou les fragments, sur la base de leur différence de rapport masse/charge électrique ( $m/z$ ). Une source d'ionisation par impact électronique (à 70 eV) permet de bombarder les molécules de l'échantillon gazeux par un faisceau d'électrons à pression faible ( $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  bars environ). Lors de ce processus de collision, un électron de la molécule cible ( $M$ ) est expulsé, la convertissant en un ion positif, appelé ion moléculaire :



L'analyseur de masse de type quadripôle (Agilent 5975B) trie ensuite les ions en fonction de leur rapport masse/charge et mesure l'abondance relative des ions pour chaque  $m/z$ . Puisque la masse de l'électron perdu est négligeable, le ratio masse/charge de l'ion moléculaire est une mesure directe de sa masse moléculaire. Le spectre de masse obtenu représente l'intensité du signal produit par un atome ou une molécule ionisée en fonction du rapport  $m/z$ .

#### I.3.ii.e. Étalonnage des réactifs et produits

Les différents composés organiques sont étalonnés en dopant des cartouches adsorbantes par des solutions étalons de concentrations connues. Les cartouches dopées sont alors analysées par GC-FID/MS suivant la méthode décrite ci-dessus. Des droites d'étalonnage sont ensuite tracées en reportant l'aire du pic du composé observé en fonction de sa masse adsorbée sur la cartouche. L'équation des droites ainsi obtenues sert à déterminer la concentration du composé dans les mélanges réactionnels étudiés. En échantillonnant ensuite en ligne un volume connu du flux gazeux sortant du réacteur, on peut relier l'aire d'un composé identifié à une masse échantillonnée sur la cartouche. Connaissant la masse de composé présente dans le volume échantillonné, on peut remonter à sa concentration au sein du mélange réactionnel.

Pour chaque composé, une erreur de répétabilité sur la concentration a été déterminée en dopant et analysant une même cartouche cinq fois avec la même quantité de composé et en calculant le

coefficient de variation (rapport de l'écart-type sur la moyenne des aires obtenues lors des cinq analyses par GC-FID/MS). Les erreurs de répétabilité suivantes ont été déterminées pour tous les produits de cette étude et sont présentées dans le Tableau 8.

**Tableau 8. Erreurs de répétabilité sur les concentrations des produits déterminées par GC-FID/MS**

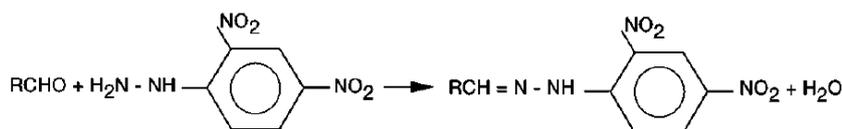
Composé	Formule	$\sigma$ (%)
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	13,7
2-Méthylpropanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	1,0
4-Méthyl-1-propène	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2,0
2,2-Diméthylpropanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	5,6
3-Méthylbutanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3,8
s-Butyl formate	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1,4
Trans-2,2-diméthyl-3-hexène	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	3,4
Trans-2,5-diméthyl-3-hexène	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	9,2
Limonène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	8,7

Comme indiqué précédemment, la sortie de deux composés à des temps de rétention très proches rend la quantification de ces composés impossible. Pour accéder aux concentrations de certains composés co-élués en GC, des prélèvements sur cartouche DNPH ont également été effectués. Cette méthode ne détectant que les composés carbonylés, l'acétaldéhyde et le 2-méthylpropanal ont ainsi pu être quantifiés sans interférence des alcènes avec lesquels ils co-éluent en GC-FID/MS.

Le prélèvement sur cartouche DNPH a également permis de quantifier le propanal (dont le signal GC-FID/MS n'avait pas été étalonné avec succès) et de détecter et quantifier d'autres carbonylés plus volatils non observables par GC-FID/MS.

### I.3.iii. Chromatographe en phase liquide haute performance couplé à la spectroscopie d'absorption UV (HPLC-UV)

La chromatographie HPLC-UV permet d'analyser les composés carbonylés d'un mélange gazeux après dérivation à la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) et analyse des hydrazones formées :



R.II.4

Cette méthode est utilisée au laboratoire depuis plusieurs années (Ait-Helal 2013; Blondel 2010; Detournay, Sauvage et al. 2013) et est brièvement rappelée ci-dessous. Une cartouche contenant du gel de silice (Waters) recouvert d'une solution acide de DNPH est reliée à la voie latérale de sortie du réacteur. Le mélange réactionnel gazeux est échantillonné à un débit d'environ  $300 \text{ mL min}^{-1}$  pendant 15 minutes à l'aide d'une pompe. Les produits carbonylés présents dans le mélange réactionnel sont ainsi piégés et, une fois adsorbés sur le support, sont transformés en composés stables appelés hydrazones suivant la réaction R.II.4.

Dans un délai de 1 à 15 jours suivant le prélèvement, les hydrazones sont désorbées à l'aide de quelques mL d'acétonitrile (2 – 4 mL). 20  $\mu\text{L}$  de l'extrait sont injectés par une seringue dans l'HPLC (Waters Alliance 2695), séparés sur une colonne C18 (25 cm  $\times$  4,6 mm  $\times$  5  $\mu\text{m}$  à 40 °C) puis détectés par spectroscopie d'absorption UV à une longueur d'onde de 365 nm (Waters 2487). Le Tableau 9 répertorie les produits carbonylés détectés et quantifiés dans cette étude avec leurs temps de rétention.

**Tableau 9. Temps de rétention (HPLC-UV) des carbonylés observés dans cette étude**

Composé	Formule	Temps de rétention (min)
Formaldéhyde	$\text{CH}_2\text{O}$	4,6
Acétaldéhyde	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	5,6
Propanal	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	7,6
2-Méthylpropanal	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	9,9
3-Méthylbutanal	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	12,3
2,2-Diméthylpropanal	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	12,4
Méthylglyoxal	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	13,7

On remarque ici que seuls le 3-méthylbutanal et le 2,2-diméthylpropanal ont des temps de rétention trop rapprochés pour être détectés simultanément. Ces produits étant formés par deux systèmes réactionnels distincts (ozonolyse du 4-méthyl-1-propène et ozonolyse du trans-2,2-diméthyl-3-hexène, respectivement), aucun phénomène de coélution n'a été observé sur les composés observés par HPLC-UV au cours de cette étude. L'analyse quantitative de ces

composés a été rendue possible par l'utilisation de standards externes des hydrazones synthétisées au laboratoire. Des courbes d'étalonnage ont été construites et utilisées pour quantifier les concentrations en carbonyles dans les échantillons collectés.

Pour chaque composé carbonyle, une incertitude globale sur la concentration mesurée par HPLC-UV a été déterminée lors d'un travail précédent (Ait-Helal 2013) en prenant en compte l'incertitude sur le volume d'éluat extrait, l'incertitude relative à la sélectivité, l'incertitude sur le coefficient de réponse du composé et l'incertitude sur les blancs cartouches. Les incertitudes de chaque composé étudié dans le présent travail sont présentées dans le Tableau 10 .

**Tableau 10. Incertitudes sur les concentrations en carbonyles déterminées par HPLC-UV**

Composé	Formule	$\sigma$ (%)
Formaldéhyde	CH <sub>2</sub> O	2,1
Acétaldéhyde	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	10,6
Propanal	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	7,1
2-Méthylpropanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2,0
3-Méthylbutanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2,0
2,2-Diméthylpropanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2,0

Grâce aux analyses par HPLC, des composés complémentaires à ceux mesurés par GC-FID/MS ont pu être détectés : le formaldéhyde et le méthylglyoxal ; et d'autres composés ont pu être quantifiés : l'acétaldéhyde, le propanal et le 2-méthylpropanal. Les concentrations en 2,2-diméthylpropanal et en 3-méthylbutanal obtenues par les deux méthodes ont également été comparées. Les résultats sont présentés et discutés au CHAPITRE III.

#### I.4. Analyse de la phase particulaire par compteur à noyaux de condensation (SMPS) et analyseur différentiel de mobilité électrique (DMA)

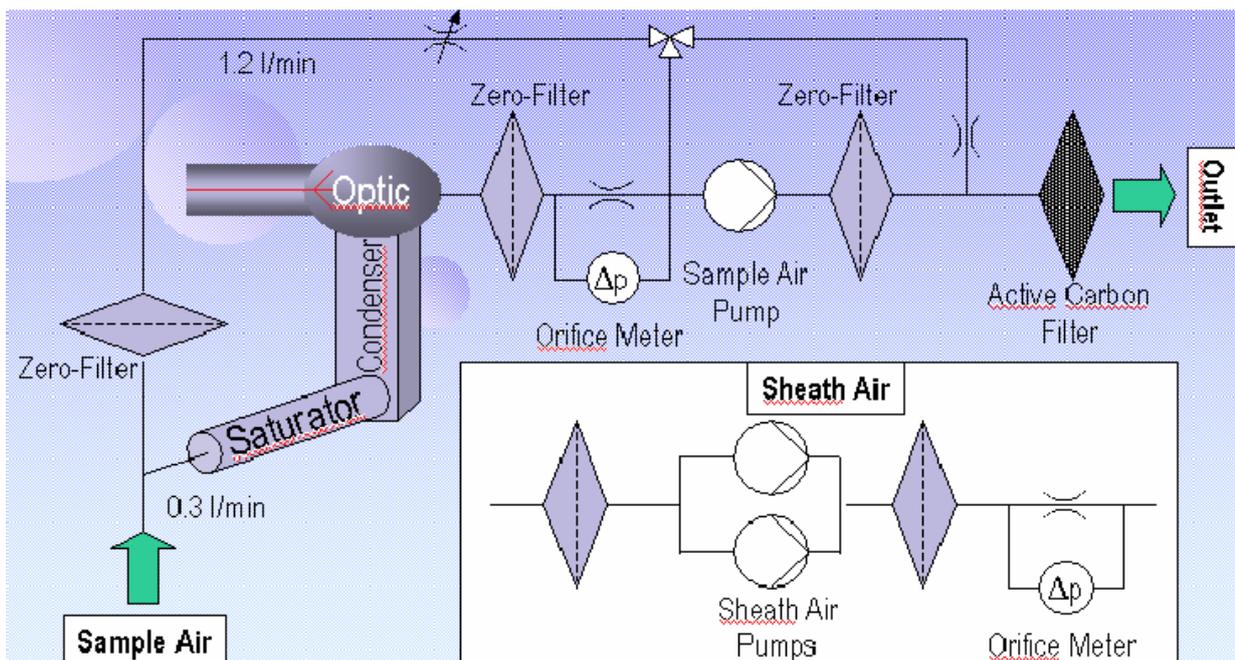
Les réactions d'ozonolyse de monoterpènes peuvent engendrer une formation importante d'AOS. La compréhension des mécanismes de formation de ces AOS nécessite la détermination de paramètres tels que le seuil de nucléation, la distribution granulométrique ou le rendement en AOS. Pour déterminer ces paramètres, un analyseur différentiel de mobilité électrique et compteur à noyaux de condensation (SMPS+C) a été utilisé. Le SMPS+C (SMPS pour « scanning mobility particle sizer », C pour « counter) utilisé (Grimm 5403) est constitué d'un compteur de particules à noyaux de condensation CPC (Condensation Particle Counter) et d'un

analyseur différentiel de mobilité DMA (Differential Mobility Analyser), également appelé classificateur. Nous disposons de deux colonnes DMA interchangeables, selon la taille de particules que l'on souhaite mesurer (5,5 - 350,4 nm ou 11,1 - 1083,3 nm).

L'appareil est relié à la voie centrale de sortie du réacteur par une ligne en inox et échantillonne le mélange réactionnel à un débit de  $0,3 \text{ L min}^{-1}$ . Les données collectées par le SMPS+C sont transmises à un ordinateur par un câble RS232. Les mesures sont enregistrées avec une fréquence de 1 Hz en mode CPC (sans classificateur) et d'un scan (44 canaux) toutes les 4 min en mode SMPS+C.

#### I.4.i. Le compteur à noyaux de condensation CPC

Le CPC permet de déterminer le nombre total de particules d'un échantillon d'aérosols. Les particules sont comptées en traversant un faisceau laser. Si elles sont plus petites que la longueur d'onde du laser, elles ne peuvent pas être détectées. C'est pourquoi un procédé de condensation est utilisé pour augmenter la taille des particules. Le cheminement des particules au sein du CPC est décrit en Figure 11.



**Figure 11. Circulation schématique de l'échantillon gazeux (sample air) dans le CPC (manuel d'utilisation GRIMM SMPS+C, Octobre 2006)**

L'aérosol est aspiré par la pompe interne du CPC ('sample air pump' sur la Figure 11) via l'entrée échantillon. Les particules passent d'abord à travers un saturateur dans lequel du butanol est chauffé et s'évapore. Ce saturateur est maintenu à une température de  $35^{\circ}\text{C}$ . Ensuite, l'aérosol et les vapeurs d'alcool traversent le condenseur qui est refroidi à  $10^{\circ}\text{C}$  dans lequel les vapeurs

condensent autour des aérosols, augmentant leur taille jusqu'à environ 10 µm. Ainsi toutes les particules de diamètre supérieur ou égal à 5 nm peuvent être comptées dans la cellule de mesure. La condensation des noyaux et leur grossissement sont dus à la chute de température entre le saturateur et le condenseur. Le CPC peut compter les particules jusqu'à une concentration maximale de  $10^7$  particules  $\text{cm}^{-3}$ .

Le CPC peut également être utilisé avec un classificateur, permettant de classer les particules comptées par gamme de tailles.

#### I.4.ii. Le classificateur électrique DMA

Le classificateur sépare un échantillon d'aérosols polydispersés en différentes fractions de tailles d'aérosols monodispersés. L'échantillon d'air rencontre d'abord un impacteur qui élimine les particules de diamètre aérodynamique supérieur à 1082 nm (diamètre de coupure de l'impacteur), puis est dirigé vers un neutraliseur : il s'agit d'une source radioactive scellée d'Américium 241 fixée en haut de la colonne DMA. Il est utilisé comme un chargeur bipolaire afin d'obtenir une distribution de charge bien définie sur les particules. Les particules pénètrent ensuite dans la colonne électrostatique dans laquelle une haute tension variable (0 – 10 000 V) permet de séparer les aérosols en fonction de leur mobilité électrique. Lorsqu'une taille de particule est sélectionnée, la tension appropriée à ce diamètre est automatiquement calculée à partir de la taille et de la charge des particules, du débit d'échantillonnage, de la température et de la pression. Seules les particules possédant la charge et la taille appropriées atteignent la sortie pour rentrer dans le CPC sous la forme d'un aérosol monodispersé. En fonction de la colonne DMA utilisée, il est possible de séparer la gamme de taille des particules en 44 canaux : de 5,5 à 350,4 nm (petite colonne) ou de 11,1 à 1083,3 nm (grande colonne).

L'analyse des particules dont le diamètre de mobilité électrique est compris entre 5,5 et 1083,3 nm est donc rendue possible par l'utilisation du SMPS+C, qui permet de les compter et de les classer par taille. Les informations fournies par cet instrument permettent d'étudier la distribution granulométrique de ces particules et de déterminer des paramètres tels que le seuil de nucléation ou le rendement en aérosols.

#### I.5. Détermination des coefficients de vitesse

La réaction d'ozonolyse d'un COV peut être symbolisée par la réaction suivante :



En absence de réactivité secondaire de l'ozone avec d'autres produits que le COV, la loi de vitesse de cette réaction est régie par l'équation suivante :

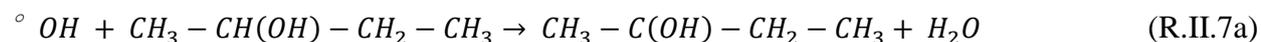
$$\frac{-d[O_3]_t}{dt} = k_{COV} \times [O_3]_t \times [COV]_t + k_{wall} \times [O_3]_t \quad (\text{Eq.II.11})$$

Avec  $k_{COV}$  : le coefficient de vitesse de la réaction d'ozonolyse du COV ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;  
 $k_{wall}$  : la perte d'ozone aux parois du réacteur en absence de COV, mesurée dans une expérience séparée.

Afin de pouvoir déterminer le coefficient de vitesse d'une réaction d'ozonolyse d'un COV, nous nous sommes placés dans des conditions de pseudo-premier ordre. Pour cela, nous avons introduit dans chaque expérience une concentration en COV au moins dix fois supérieure à celle de l'ozone. La concentration en COV est alors supposée constante au cours de l'ozonolyse, à condition qu'il n'y ait pas de réaction compétitive à celle de l'ozonolyse, qui pourrait contribuer de manière significative à la consommation du COV. Or, la formation de radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  par les réactions d'ozonolyse de COV est très fréquente, et ces radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  peuvent ensuite réagir avec le réactif en excès et ainsi réduire le rapport des concentrations initiales en réactifs. Même si dans notre cas, la production de  $^{\circ}\text{OH}$  est limitée par l'utilisation d'un excès de COV (et donc une consommation limitée de ce réactif), nous avons utilisé un piègeur de radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ , le monoxyde de carbone ou le 2-butanol, avec lequel les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  vont préférentiellement réagir, selon les réactions suivantes :



$$k_{\text{II.6}} = 1,49 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Chen and Marcus 2006)}$$



$$k_{\text{II.7}} = 8,30 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Jimenez, Lanza et al. 2005)}$$

Le piégeage des  $^{\circ}\text{OH}$  par le CO engendre donc la formation de  $\text{CO}_2$  (espèce inerte pour notre système réactionnel) et de  $\text{HO}_2^{\circ}$ , tandis que le piégeage par le 2-butanol engendre la formation d'eau et également de  $\text{HO}_2^{\circ}$ , en plus faibles quantités que les  $^{\circ}\text{OH}$ , ainsi que d'un composé stable, la 2-butanone. La chimie secondaire engendrée par ces produits consiste alors

principalement en réactions inter-radicalaires influençant le rapport  $\text{HO}_2^\circ/\text{RO}_2^\circ$  au sein du système réactionnel et l'éventuelle formation d'AOS (Gutbrod, Meyer et al. 1997; Docherty and Ziemann 2003; Keywood, Kroll et al. 2004; Jonsson, Hallquist et al. 2008). La chimie secondaire liée à la 2-butanone implique principalement sa réaction avec les  $^\circ\text{OH}$  (Chew and Atkinson 1996; Aschmann, Arey et al. 2002).

Le piégeage des  $^\circ\text{OH}$  entraîne donc une chimie secondaire qui n'impacte pas sur la consommation des réactifs initiaux ni sur la formation des produits gazeux. On peut alors simplifier l'équation précédente en définissant  $k_{\text{COV}} \times [\text{COV}]_0 = k'_{\text{COV}}$ , ce qui nous donne la loi de vitesse :

$$\frac{-d[\text{O}_3]_t}{dt} = (k'_{\text{COV}} + k_{\text{wall}}) \times [\text{O}_3]_t \quad (\text{Eq.II.12})$$

L'intégration de cette équation nous conduit à l'équation :

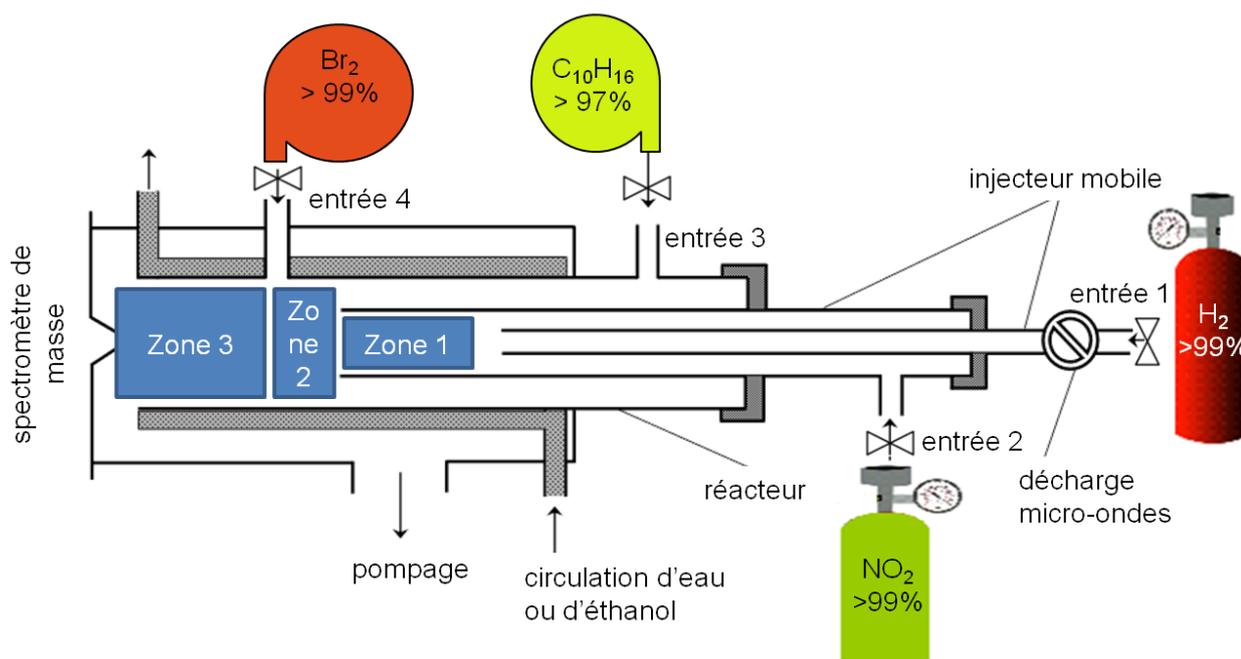
$$\ln\left(\frac{[\text{O}_3]_0}{[\text{O}_3]_t}\right) = (k'_{\text{COV}} + k_{\text{wall}}) \times t \quad (\text{Eq.II.13})$$

En mesurant la décroissance de l'ozone en fonction du temps lors d'une réaction d'ozonolyse, on peut alors déterminer le coefficient de pseudo-premier ordre  $k'_{\text{COV}}$ . Expérimentalement, la hauteur du réacteur est ajustée pour faire varier le temps de la réaction. En déterminant ce coefficient pour différentes concentrations initiales en COV, on peut alors déterminer le coefficient de vitesse de la réaction d'ozonolyse  $k_{\text{COV}}$ .

## II. Réacteur à écoulement et à décharge, à basse pression (ICARE)

### II.1. Description du réacteur (ICARE)

Les expériences ont été menées dans un réacteur à écoulement et à décharge en utilisant un spectromètre de masse à faisceau moléculaire modulé comme méthode de détection (Bedjanian, Riffault et al. 1999). Le réacteur principal, représenté sur la Figure 12 est constitué d'un tube en Pyrex (45 cm de long et 2,4 cm de diamètre interne) avec une double paroi pour la circulation de liquide thermostaté (eau ou éthanol) et d'un injecteur mobile pour les réactifs. Les parois du réacteur ainsi que celles de l'injecteur ont été recouvertes de cire halogénée dans le but de minimiser les pertes hétérogènes d'espèces actives.



**Figure 12. Schéma du réacteur à écoulement basse pression (ICARE)**

On peut distinguer trois zones au sein du réacteur où se rencontrent les espèces introduites par les différentes entrées. La zone 1 correspond à la zone de production de radicaux via la réaction des espèces introduites par les entrées 1 et 2 situées au niveau de l'injecteur mobile. La zone 2, de longueur variable, correspond à la zone réactionnelle dans laquelle les radicaux produits dans la zone 1 réagissent avec les espèces introduites par l'entrée 3. Enfin la zone 3 correspond à une zone de conversion des radicaux par réaction avec les espèces introduites par l'entrée 4 afin d'être détectés par le spectromètre de masse.

L'hélium est utilisé comme gaz vecteur et les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques. Le flux gazeux s'écoule de manière stationnaire vers le cône de prélèvement du

spectromètre de masse. La pression totale dans le réacteur est mesurée à l'aide d'un capteur 0 - 10 torr et est maintenu à pression constante à l'aide d'une pompe à palettes d'un débit de  $60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ .

### II.1.i. Caractérisation de l'écoulement

Comme avec le dispositif précédent, le régime d'écoulement au sein du réacteur peut être caractérisé par le nombre de Reynolds, calculé par l'équation II. 1 citée au §I.1 Dans le cas de cette étude, le fluide utilisé est principalement composé d'hélium. On utilisera donc la masse volumique de l'hélium, égale à  $2,35 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-3}$  à 298 K et  $P = 1 \text{ Torr}$ , ainsi que sa viscosité dynamique, soit  $1,94 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à 298 K. Le diamètre interne du cylindre est égal à 0,024 m, et sa section interne est calculée selon l'expression II.2 à une valeur de  $4,52 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ .

Comme dans le cas précédent, le seul paramètre variable de l'équation (II.1) est le débit volumique total. Celui-ci est égal à la somme du débit volumique d'hélium ( $D_{\text{He}}$ ) et des débits volumiques des mélanges (réactif X + hélium) ( $D_x$ ). Les débits n'étant pas ici régulés par des RDM, leurs valeurs sont déterminées en utilisant la loi des gaz parfaits. Si on considère le mélange (réactif X + hélium) comme un gaz parfait, alors  $PV = nRT$ , et par dérivation par rapport au temps, il vient :

$$\text{dans le réacteur, } D_x = \frac{dV}{dt} = \frac{Tr}{Pr} \times R \times \frac{dn}{dt} \quad (\text{Eq. II.14})$$

$$\text{et dans le ballon, } \frac{dP}{dt} = \frac{T}{V} \times R \times \frac{dn}{dt} \quad (\text{Eq. II.15})$$

$$\text{d'où l'expression : } D_x = \frac{Tr}{Pr} \times \frac{V}{T} \times \frac{dP}{dt} \quad (\text{Eq. II.16})$$

avec T : température dans le ballon dans lequel est stocké le réactif X (K)

Tr : température dans le réacteur (K)

Pr : pression dans le réacteur (Torr)

dP / dt : chute de pression dans le ballon ( $\text{Torr s}^{-1}$ )

V : volume du ballon dans lequel est stocké le réactif X ( $\text{cm}^3$ )

Le signal Y du débitmètre, exprimé en volts, est tel que 1 V correspond à un débit de  $0,1 \text{ L min}^{-1}$ , à 760 Torr et 273 K. On peut donc exprimer le débit volumique de l'hélium (en  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) comme :

$$D_{\text{He}} = 0,1 \times Y \times \frac{760}{Pr} \times \frac{Tr}{273} \times \frac{1000}{60} \quad (\text{Eq. II.17})$$

Considérant les débits totaux extrêmes ( $1,27 \times 10^{-2}$  et  $1,40 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) utilisés au cours de cette thèse, on peut déterminer un nombre de Reynolds  $8 < Re < 10$ , conférant là encore un caractère laminaire à l'écoulement ( $Re < 2000$ ).

### II.1.ii. Calcul du temps de réaction

Comme indiqué précédemment, dans le cas d'un écoulement piston, le temps de réaction peut être calculé comme le rapport entre le volume de réaction et le débit volumique total en entrée, soit le rapport entre la hauteur et la vitesse d'écoulement (Eq. II.5).

Or, lors d'un écoulement laminaire, le profil de vitesse est de type parabolique, avec une consommation du réactif plus importante près de la paroi qu'au centre du réacteur. Cependant dans le cas d'espèces dont la diffusion radiale est rapide, le gradient radial de concentration est compensé par transfert de réactif du centre d'écoulement vers la paroi du réacteur. Cette hypothèse est vérifiée quand l'inégalité suivante s'applique :

$$\frac{k' \times R^2}{D} \leq 2 \quad \text{Eq. (II.18)}$$

avec  $k'$  : coefficient de pseudo premier ordre ( $\text{s}^{-1}$ ) ;

$R$  : rayon du réacteur (cm) ;

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce minoritaire ( $^{\circ}\text{OH}$ ) dans l'hélium ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Au cours de cette étude, l'inégalité était satisfaite et l'écoulement a donc pu être assimilé à un écoulement de type piston, avec une vitesse d'écoulement uniforme le long du diamètre réacteur. Le temps de réaction peut donc être directement calculé par l'équation (II.5).

## II.2. Génération des réactifs gazeux

### II.2.i. Génération des espèces radicalaires

Les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  sont produits par réaction rapide de dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) avec des atomes d'hydrogène, produits par une décharge micro-onde d'un mélange  $\text{H}_2/\text{He}$  :



De la même façon, les radicaux °OD sont produits par réaction de NO<sub>2</sub> avec des atomes de deutérium, produits par une décharge micro-onde d'un mélange D<sub>2</sub>/He :



### II.2.ii. Génération du flux de COV

Le limonène et le diméthylsulfure (pour les expériences de cinétique relative) sont introduits à l'état gazeux dans le réacteur à écoulement en faisant passer de l'hélium à travers un bulleur thermostaté en verre contenant le composé liquide.

### II.2.iii. Génération d'autres espèces

Le dibrome, l'hexane, le dioxyde d'azote et le dihydrogène sont préparés dans des ballons de stockage sous vide puis dilués par de l'hélium.

## II.3. Analyse de la phase gazeuse

Les espèces gazeuses présentes au sein du réacteur sont analysées par spectromètre de masse (Balzers type QMA 400 alimenté par un ensemble QMG 420). Un système de pompage entraîne les gaz sortant du réacteur vers la chambre d'ionisation à travers un cône de prélèvement. Les ions sont créés par impact électronique et sont ensuite déviés vers le filtre de masse quadripolaire.

La plupart des espèces sont détectées à la masse apparente de leur ion parent, comme indiqué dans le Tableau 11. Les radicaux °OH et °OD, en revanche, sont détectés sous la forme HOBr<sup>+</sup> et DOBr<sup>+</sup>, respectivement, après piégeage par un excès de Br<sub>2</sub> ajouté à la fin du réacteur (5 cm avant le cône d'échantillonnage) par les réactions :



Cette méthode de détection pour °OH et °OD a été préférée à la détection directe de ces radicaux à  $m/z = 17$  (OH<sup>+</sup>) et  $m/z = 18$  (OD<sup>+</sup>), respectivement, à cause de contributions significatives de traces de vapeur d'eau à ces pics. La même procédure de conversion chimique de °OH (°OD) en HOBr (DOBr) a été utilisée pour les mesures de concentrations absolues : [°OH] = [HOBr] = Δ[Br<sub>2</sub>] (ou [°OD] = [DOBr] = Δ[Br<sub>2</sub>]). Les concentrations en °OH (°OD) sont déterminées à

partir de  $\Delta[\text{Br}_2]$ .  $[\text{Br}_2]$  est déterminée à partir du rapport de son débit moléculaire sur le débit volumique total des gaz dans le réacteur et en considérant  $\text{Br}_2$  comme un gaz parfait.

$$[\text{Br}_2] = \alpha \times \frac{dn/dt}{Q_t} = \alpha \times \frac{N_A \times V}{Q_t \times R \times T} \times \frac{dP}{dt} \quad (\text{Eq.II.19})$$

avec  $\alpha$  : facteur de dilution de  $\text{Br}_2$  dans le ballon

$dn/dt$  : débit moléculaire du mélange ( $\text{Br}_2$  + hélium) ( $\text{molécules s}^{-1}$ )

$Q_t$  : débit volumique total des gaz ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  molécules  $\text{mol}^{-1}$ )

$V$  : volume du ballon dans lequel est stocké le  $\text{Br}_2$  (L)

$T$  : température du ballon dans lequel est stocké le  $\text{Br}_2$  (K)

$dP/dt$  : chute de pression dans le ballon ( $\text{atm s}^{-1}$ )

$R$  : 0,082 L atm  $\text{K}^{-1}$

L'influence possible d'une chimie secondaire sur cette méthode de détection de HOBr (DOBr) et la méthode de calibration absolue ont été discutées en détail par ailleurs (Bedjanian, Le Bras et al. 1999a; Bedjanian, Le Bras et al. 1999b). La calibration absolue du signal du spectromètre de masse pour le limonène a été réalisée en injectant des quantités connues (quelques  $\mu\text{L}$ ) de limonène liquide dans le réacteur à écoulement, et en enregistrant l'intensité du pic à la masse de l'ion parent de  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  à  $m/z = 136$ . Le facteur de calibration est déterminé en reportant l'aire intégrée des signaux du spectromètre de masse en fonction du nombre total de molécules de limonène injectées dans le réacteur. Des résultats similaires ont été obtenus quand le limonène était introduit à partir du ballon avec un mélange connu  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}/\text{He}$  et sa concentration calculée à partir de la mesure du débit d'écoulement. Les concentrations des espèces stables dans le réacteur étaient calculées à partir des débits d'écoulement obtenus par les mesures de chute de pression des mélanges des espèces avec l'hélium dans des ballons de volume calibré.

**Tableau 11. Rapports m/z des espèces détectées dans cette étude**

Nom de l'espèce détectée	ion parent	m/z
Eau	$\text{H}_2\text{O}^+$	18
Eau semi-lourde	$\text{HOD}^+$	19
Monoxyde d'azote	$\text{NO}^+$	30
Dioxyde d'azote	$\text{NO}_2^+$	46
Hexane	$\text{C}_6\text{H}_{14}^+$	86
DMDS	$\text{CH}_3\text{SSCH}_3^+$	94
Limonène	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}^+$	136
Dibrome	$\text{Br}_2^+$	160
<b>Espèce convertie</b>	<b>Ion détecté</b>	<b>m/z</b>
Radical °OH	$\text{HOBr}^+$	96
Radical °OD	$\text{DOBr}^+$	97

Pour chaque espèce, il a été vérifié qu'aucune contribution additionnelle au ratio m/z correspondant n'était apportée par une autre espèce. Dans un seul cas, à  $m/z = 94$ , le signal du DMDS portait une contribution du limonène lorsque les deux espèces étaient présentes simultanément dans le système réactionnel. Préalablement aux mesures cinétiques, une expérience était donc effectuée afin de déterminer la contribution du limonène au signal 94, contribution qui était ensuite soustraite afin de déterminer le signal ne correspondant qu'au DMDS.

#### II.4. Détermination des coefficients de vitesse

Lors de l'étude menée au laboratoire ICARE, les coefficients de vitesse ont été déterminés par plusieurs méthodes cinétiques, absolues et relatives.

##### II.4.i. Détermination des coefficients de vitesse par méthode absolue

La méthode de détermination des coefficients de vitesse par méthode absolue est similaire à celle présentée en I.5 dans le présent chapitre.

Deux types d'expériences ont été menés pour mesurer les coefficients de vitesse des réactions de °OH et °OD avec le limonène, soit en suivant les cinétiques de consommation de °OH (°OD) par un excès de limonène, soit en suivant les cinétiques de décroissance du limonène en excès de radicaux °OH (°OD).

Dans les expériences menées en excès de limonène, les concentrations en radicaux °OH (°OD) et en limonène étaient mesurées simultanément en fonction du temps de réaction. On a pu alors définir un coefficient de pseudo 1<sup>er</sup> ordre :

$$k' = k_{IV.1} \times [C_{10}H_{16}] + k_w \quad (\text{Eq.II.20})$$

avec

$[C_{10}H_{16}]$  : représentant la concentration de limonène ;

$k_w$  : la pente de la décroissance de °OH (°OD) en absence de limonène dans le réacteur, mesurée dans une expérience séparée.

Toutes les valeurs de  $k'$  mesurées ont été corrigées pour prendre en compte la diffusion axiale et radiale (Kaufman 1984) des radicaux °OH. Le coefficient de diffusion de °OH dans l'hélium a été calculé en utilisant l'expression suivante :

$$D_0 = 640 \times \left(\frac{T}{298}\right)^{1.85} \text{ Torr cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{Eq.II.21})$$

(Bertram, Ivanov et al. 2001; Ivanov, Trakhtenberg et al. 2007; Bedjanian, Nguyen et al. 2010)

Les corrections apportées étaient inférieures à 12%.

Dans les expériences en excès de radicaux °OH et °OD, les coefficients de vitesse ont été obtenus à partir des cinétiques de consommation du limonène. Les profils temporels des radicaux °OH (°OD) étaient également suivis simultanément. Une consommation significative, jusqu'à 70 %, des radicaux °OH (°OD) a été observée. La consommation de ces radicaux était principalement causée par la perte hétérogène de radicaux et à leurs réactions avec le limonène et avec les produits primaires de la réaction. Les valeurs des coefficients de vitesse  $k$  ont donc été dérivées de la simulation numérique (via le logiciel FACSIMILE) des décroissances de limonène ( $k$  étant l'unique paramètre varié), en utilisant les profils temporels de  $[^{\circ}\text{OH}]$  ( $[^{\circ}\text{OD}]$ ) observés.

L'utilisation des deux méthodes absolues n'ayant permis la détermination des coefficients de vitesse que dans une gamme de températures réduite (300 – 360 K) en raison de la contribution importante des réactions hétérogènes due à des phénomènes d'adsorption du limonène aux parois, des expériences complémentaires ont été conduites en ayant recours à des méthodes relatives pour accéder à des coefficients de vitesse à  $T < 300$  K.

#### II.4.ii. Détermination des coefficients de vitesse par méthode relative

Les coefficients de vitesse des réactions du limonène avec  $^{\circ}\text{OH}$  ( $^{\circ}\text{OD}$ ) ont été mesurés en utilisant deux réactions de référence :  $^{\circ}\text{OH}$  ( $^{\circ}\text{OD}$ ) +  $\text{Br}_2$  et  $^{\circ}\text{OH}$  ( $^{\circ}\text{OD}$ ) + DMDS (diméthylsulfure).

Dans l'étude relative avec  $\text{Br}_2$  comme composé de référence :



la consommation rapide de la concentration initiale en radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ ,  $[\text{OH}]_0$ , par un mélange en excès de limonène et  $\text{Br}_2$  a été réalisée et le rendement de HOBr en fonction du rapport  $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]/[\text{Br}_2]$  a été mesuré. La concentration de HOBr formé est définie par la fraction de  $[\text{OH}]_0$  réagissant avec  $\text{Br}_2$  :

$$[\text{HOBr}] = \frac{k_{\text{II.12}}[\text{Br}_2]}{k_{\text{II.12}}[\text{Br}_2] + k[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]} \times [\text{OH}]_0 \quad (\text{Eq.II.22})$$

Considérant l'expression dérivée,

$$\frac{[\text{OH}]_0}{[\text{HOBr}]} - 1 = \frac{k[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]}{k_{\text{II.12}}[\text{Br}_2]} \quad (\text{Eq.II.23})$$

$k/k_{\text{II.12}}$ , et donc  $k$ , peut être obtenu en représentant  $([\text{OH}]_0/[\text{HOBr}] - 1)$  en fonction du rapport  $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]/[\text{Br}_2]$ . On peut noter que cette méthode ne nécessite pas de calibration absolue des signaux du spectre de masse des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  et de HOBr puisque la concentration initiale en  $^{\circ}\text{OH}$  peut être exprimée comme le signal de HOBr en absence de limonène, quand les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  sont titrés par un excès de  $\text{Br}_2$ . Ainsi, lors des expériences, seul le signal de HOBr est détecté, d'abord dans un milieu en absence de limonène, correspondant à  $[\text{OH}]_0$ , ensuite dans un milieu en présence de  $\text{Br}_2$  et  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , correspondant à la fraction de  $[\text{OH}]_0$  qui a réagi avec  $\text{Br}_2$ .

Une procédure similaire a été appliquée pour mesurer le coefficient de vitesse de la réaction du limonène avec °OD en utilisant la réaction de référence R.II.13 :



Les valeurs de  $k_{II.12}$  utilisées pour les calculs de  $k$  ont été déterminées à partir de l'expression d'Arrhenius  $k_{II.12} = 1,9 \times 10^{-11} \exp(235/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cette expression est basée sur deux études précédentes de la réaction R.II.12, où des valeurs similaires ont été mesurées pour le facteur d'activation,  $E/R = 235 \text{ K}$  (Bedjanian, Le Bras et al. 1999a) et  $238 \text{ K}$  (Gilles, Burkholder et al. 1999), et la différence entre les facteurs pré-exponentiels reportés était autour de 10 %. Pour le coefficient de vitesse de la réaction R.II.13 l'expression  $k_{II.13} = 1.9 \times 10^{-11} \exp(220/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Bedjanian, Le Bras et al. 1999a) a été utilisée.

Dans une deuxième série d'expériences, les coefficients de vitesses des réactions du limonène avec °OH (°OD) ont été déterminés en utilisant les réactions de référence des radicaux °OH (°OD) avec le DMDS :



Dans ce cas, la méthode relative "classique" a été employée, qui consiste à suivre la consommation de limonène et de DMDS simultanément présents dans le réacteur, lors de leurs réactions avec les radicaux °OH (°OD). Les consommations relatives de limonène et du composé de référence, DMDS, sont définies par les coefficients de vitesse de leurs réactions avec les radicaux °OH :

$$\ln\left(\frac{[C_{10}H_{16}]_0}{[C_{10}H_{16}]}\right) = \frac{k_{IV.1}}{k_{II.14}} \times \ln\left(\frac{[DMDS]_0}{[DMDS]}\right) \quad (Eq.II.24)$$

où les termes contenus dans le logarithme sont les rapports de concentration du composé en absence de °OH sur sa concentration en présence de °OH pour un temps de réaction donné.

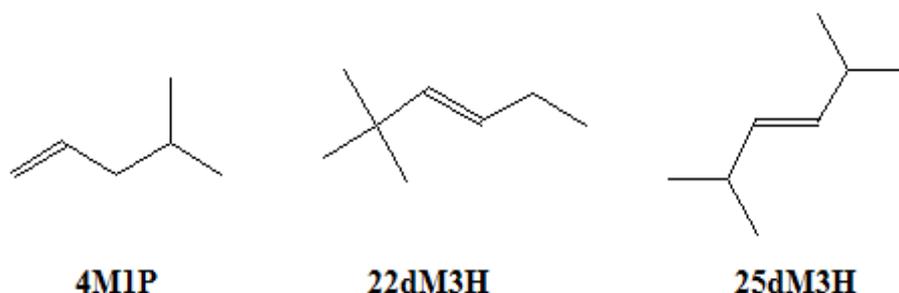
➤ **Au cours de cette thèse, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés. Ces dispositifs sont constitués d'un réacteur à écoulement laminaire à pression atmosphérique ou à basse pression permettant d'étudier les premières étapes de réactions d'oxydation de COV en phase gazeuse, et de déterminer leurs paramètres cinétiques et mécanistiques.**

**Les systèmes de génération de réactifs et les méthodes d'analyse couplées à ces réacteurs ont permis de conférer des spécificités à chacun des deux dispositifs. Le couplage du réacteur SAGE à un SMPS+C a permis l'étude de la formation d'AOS au cours de réactions d'ozonolyse. La présence d'une décharge micro-onde et le couplage du réacteur ICARE à un spectromètre de masse ont permis l'étude de réactions impliquant des espèces radicalaires.**

➤ **Le chapitre suivant présentera les résultats obtenus avec le dispositif expérimental utilisé au département SAGE pour l'étude de réactions d'ozonolyse d'alcènes méthylés en phase gazeuse.**

### CHAPITRE III. OZONOLYSE D'ALCENES METHYLES

Ce chapitre porte sur l'ozonolyse du 4-méthyl-1-pentène (4M1P), du trans-2,2-diméthyl-3-hexène (22dM3H) et du trans-2,5-diméthyl-3-hexène (25dM3H), tous trois présentant un atome d'hydrogène disponible pour le réarrangement évoqué plus haut, permettant l'étude de la pertinence de cette voie lors de l'ozonolyse d'alcènes plus longs (Figure 13).



**Figure 13. Structure moléculaire des trois alcènes étudiés**

Certains alcènes étudiés dans ce travail (le 4M1P par exemple) ont été identifiés dans des émissions de composés hydrocarbonés par les pots d'échappement de véhicules motorisés à essence (Schauer, Kleeman et al. 1999), ainsi que dans les fumées de feux de cheminée à bois (Schauer, Kleeman et al. 2001) ou des fumées de combustion de biomasse (Hays, Geron et al. 2002). A notre connaissance, un seul groupe a publié des résultats sur ces alcènes en reportant à la fois des données relatives à la cinétique et les produits de leurs réactions d'ozonolyse obtenues en chambre simulation (Grosjean and Grosjean 1996a; Grosjean and Grosjean 1996b; Grosjean and Grosjean 1996c; Grosjean and Grosjean 1997). On peut noter que dans ces études, les coefficients de vitesse sont obtenus à partir d'un nombre limité d'expériences (n = 3 expériences, dont 2 réalisées dans les mêmes conditions), que les rendements en produits carbonylés primaires dépassent parfois le rendement total de 100 %, et qu'il y a un manque important sur le rendement total des produits secondaires. Le présent travail propose de déterminer à nouveau les coefficients de vitesse afin de leur apporter plus de robustesse et de déterminer les rendements des produits pour les trois réactions en essayant de boucler un peu plus les bilans sur les produits primaires et surtout secondaires. Pour cela, le réacteur laminaire présenté au CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES (I.1 à I.3), et qui a récemment permis de proposer une nouvelle voie de transformation du biradical de Criegee par isomérisation et décomposition, a été utilisé à pression atmosphérique d'air sec (< 5 %) et température ambiante, sous lumière de la pièce.

## I. Détermination des coefficients de vitesse des réactions d'ozonolyse d'alcènes méthylés

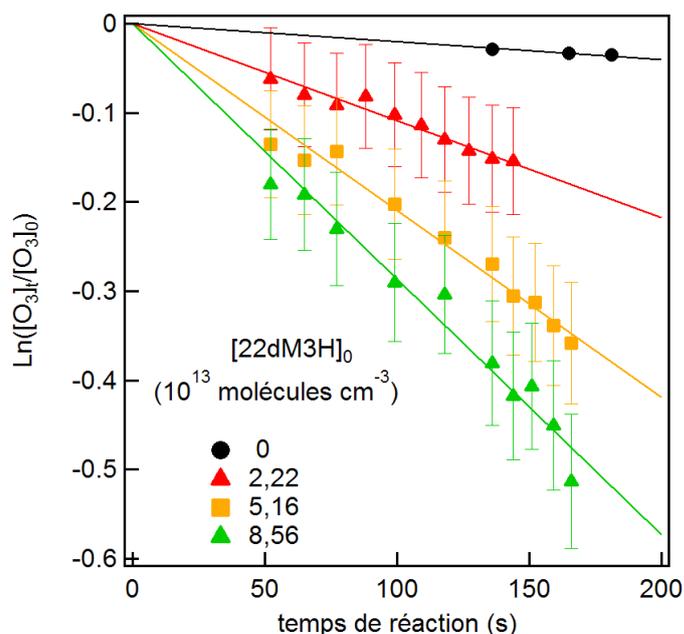
La méthode cinétique utilisée (méthode absolue) a été détaillée dans le CHAPITRE II (I.5) et seuls les résultats qui en découlent seront présentés ici.

Les études cinétiques d'ozonolyse du 22dM3H et du 25dM3H ont été menées en excès de COV avec ou sans CO comme piègeur de radicaux OH, en utilisant différentes concentrations initiales en réactif. En ce qui concerne le 4M1P, son coefficient de vitesse d'ozonolyse avait déjà été déterminé à 296 K dans une étude précédente de notre groupe, conduisant à la valeur  $k_{4M1P} = (8,23 \pm 0,50) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Duncanu, Olariu et al. 2012). Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 12.

**Tableau 12. Conditions expérimentales de l'étude cinétique de l'ozonolyse du 22dM3H et du 25dM3H**

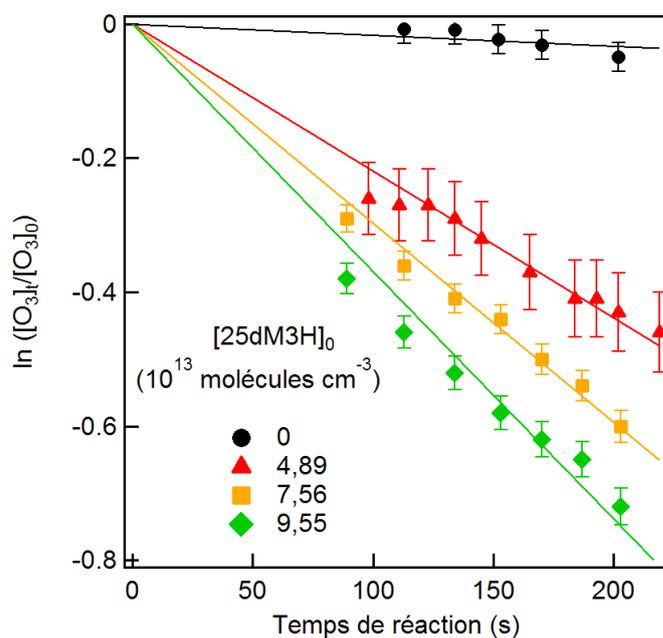
Alcène	[COV] <sub>0</sub> (10 <sup>13</sup> molécules cm <sup>-3</sup> )	[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (10 <sup>12</sup> molécules cm <sup>-3</sup> )	[CO] (10 <sup>15</sup> molécules cm <sup>-3</sup> )	n	k' (10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
22dM3H	2,19 – 8,56	1,67 – 2,39	5,74 – 7,58	17	0,55 – 2,12
25dM3H	2,87 – 10,63	1,81 – 7,53	0 – 8,61	5	0,95 – 3,08

Pour chaque concentration initiale en l'alcène, le coefficient de pseudo premier-ordre était extrait de l'équation (II.12). Des exemples de cinétiques de décroissance exponentielle de l'ozone sont présentés sur la Figure 14 pour le 22dM3H. Des tracés similaires ont été obtenus pour le 25dM3H (Figure 15).



**Figure 14. Exemples de décroissance exponentielle de l’ozone en fonction du temps de réaction lors de l’ozonolyse du 22dM3H à T = 296 K pour plusieurs concentrations initiales en 22dM3H**

Les traits pleins sont les fits linaires forcés par 0. Les incertitudes ( $1\sigma$ ) présentées sont des représentations graphiques de l’incertitude sur  $\ln([O_3]_t/[O_3]_0)$  calculés par l’équation III.1 (voir texte).



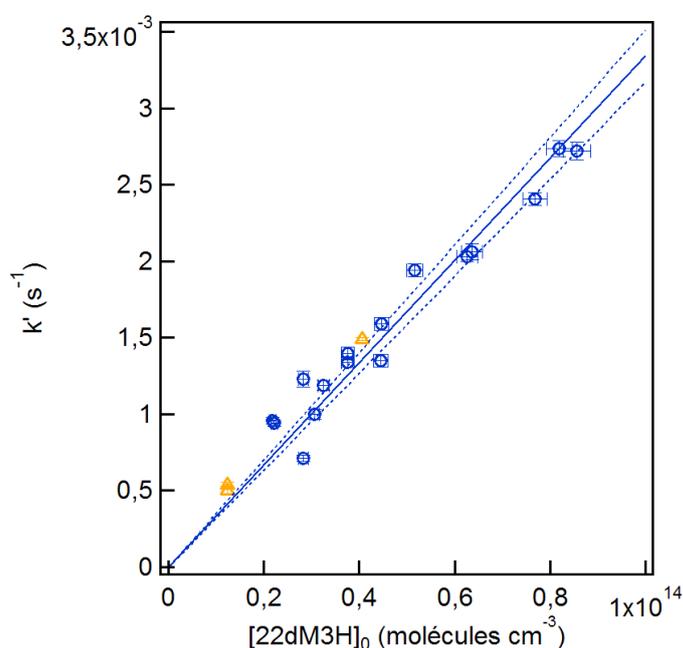
**Figure 15. Exemples de décroissance exponentielle de l’ozone en fonction du temps de réaction lors de l’ozonolyse du 25dM3H à T = 296 K pour plusieurs concentrations initiales en 25dM3H**

Les traits pleins sont les fits linaires forcés par 0. Les incertitudes ( $1\sigma$ ) présentées sont des représentations graphiques de l’incertitude sur  $\ln([O_3]_t/[O_3]_0)$  calculés par l’équation III.1 (voir texte).

Les barres d'erreur ( $1\sigma$ ) indiquées sur la Figure 14 représentent la somme des coefficients de variation ( $V \equiv \sigma_x/\bar{x}$ , où  $\sigma_x$  est l'écart type d'une série de valeurs  $x_i$  et  $\bar{x}$  sa moyenne) des séries d'enregistrement des valeurs de  $[O_3]_0$  et  $[O_3]_t$ , dérivés de l'équation :

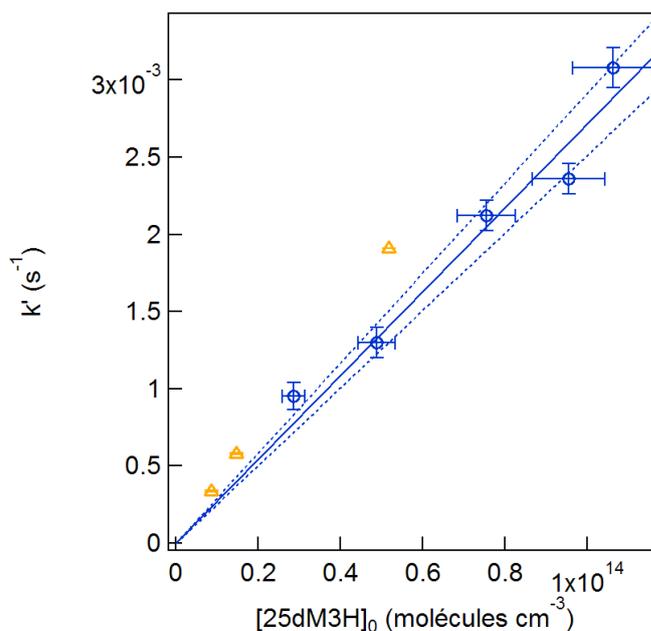
$$\sigma \left\{ \ln \left( \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} \right) \right\} = \sqrt{\left( \frac{\sigma[O_3]_0}{[O_3]_0} \right)^2 + \left( \frac{\sigma[O_3]_t}{[O_3]_t} \right)^2} + 2 \times \frac{\sigma[O_3]_0}{[O_3]_0} \times \frac{\sigma[O_3]_t}{[O_3]_t} \quad \text{Eq. III.1}$$

Les coefficients de pseudo premier-ordre ont ensuite été reportés en fonction des concentrations initiales en alcène pour déterminer le coefficient de vitesse de la réaction. Les tracés correspondants pour le 22dM3H et le 25dM3H sont présentés en Figure 16 et Figure 17, respectivement.



**Figure 16. Coefficients de pseudo premier-ordre  $k'$  en fonction de la concentration initiale en 22dM3H**

Le trait plein est le fit linéaire des données forcé par zéro et pondéré par l'incertitude sur  $k'$ , avec les pointillés représentant l'intervalle de confiance à 95 %. Les incertitudes sur  $k'$  correspondent à  $1\sigma$  sur la précision du fit et les incertitudes sur  $[22dM3H]_0$  correspondent à  $1\sigma$  d'erreur (répétabilité) sur les concentrations (3,4 % pour le 22dM3H). Les triangles oranges sont les points expérimentaux de Grosjean et Grosjean (1996), indiqués pour comparaison.



**Figure 17. Coefficients de pseudo premier-ordre  $k'$  en fonction de la concentration initiale en 25dM3H**

Le trait plein est le fit linéaire des données forcé par zéro et pondéré par l'incertitude sur  $k'$ , avec les pointillés représentant l'intervalle de confiance à 95 %. Les incertitudes sur  $k'$  correspondent à  $1\sigma$  sur la précision du fit et les incertitudes sur  $[25dM3H]_0$  correspondent à  $1\sigma$  d'erreur (répétabilité) sur les concentrations (9,2 % pour le 25dM3H). Les triangles oranges sont les points expérimentaux de Grosjean et Grosjean (1996), indiqués pour comparaison.

Des valeurs de  $k_{22dM3H+O3} = (3,38 \pm 0,12) \times 10^{-17}$  et  $k_{25dM3H+O3} = (2,71 \pm 0,26) \times 10^{-17}$   $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$  ont été obtenues. Les résultats cinétiques sont résumés dans le Tableau 13 et comparés avec des données de la littérature obtenus par (Grosjean and Grosjean 1996a) dans une chambre de simulation.

**Tableau 13. Résumé des résultats cinétiques et comparaison avec la littérature**

Alcène	T (K)	k ( $10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Dispositif expérimental <sup>a</sup>	Référence
22dM3H	296	$3,38 \pm 0,12$	RE; excès COV; AO	Ce travail
	295	$4,03 \pm 0,67$	CS; excès COV; AO	(Grosjean and Grosjean 1996a)
25dM3H	296	$2,71 \pm 0,26$	RE; excès COV; AO	Ce travail
	291	$3,83 \pm 0,50$	CS; excès COV; AO	(Grosjean and Grosjean 1996a)

<sup>a</sup>RE : réacteur à écoulement; AO : analyseur d'ozone; CS : chambre de simulation.

Les coefficients de vitesse obtenus dans ce travail sont inférieurs – de 16 % pour le 22dM3H et de 29 % pour le 25dM3H – à ceux reportés par (Grosjean and Grosjean 1996a) qui ont été déterminés comme la moyenne de valeurs de  $k_{COV}$  calculés à partir de trois mesures de coefficients de pseudo premier-ordre. Dans le cas du 22dM3H, l'accord reste satisfaisant compte tenu des incertitudes reportées dans les deux études. Pour le 25dM3H, les incertitudes n'expliquent pas à elles seules le léger désaccord. On peut noter que, dans la seule étude antérieure, la concentration en alcène n'était pas mesurée directement mais calculée à partir de la

quantité de réactif injecté et du volume de la chambre, ce qui peut induire un biais dans la valeur de  $[COV]_0$ , nécessaire pour déterminer  $k_{COV}$ , alors que la concentration initiale en COV est mesurée expérimentalement par GC-FID dans les mesures présentées ici.

Comme l'ont montré (Grosjean and Grosjean 1996a), les alcènes 1,2-disubstitués portant des substituants encombrants tels que le 22dM3H et le 25dM3H présentent une réactivité bien inférieure à celle attendue selon les seuls effets inductifs des substituants, ce qui suggère la contribution d'effets stériques. Si l'on compare les coefficients de vitesse des deux alcènes, on peut observer que le coefficient du 22dM3H est supérieur à celui du 25dM3H dans notre étude, suggérant que les deux substituants méthyles engendrent un effet stérique moins important lorsqu'ils sont positionnés sur le même atome de carbone.

## II. Mécanismes réactionnels de l'ozonolyse d'alcènes méthylés

Les études mécanistiques des réactions d'ozonolyse du 22dM3H, du 25dM3H et du 4M1P ont été réalisées dans des conditions plus proches de la stœchiométrie en présence de CO ou de 2-butanol comme piègeur de radicaux  $^{\circ}OH$ . Les conditions expérimentales en termes de concentrations et nombre de mesures sont résumées dans le Tableau 14.

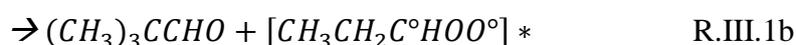
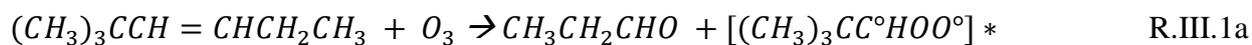
**Tableau 14. Conditions expérimentales pour les études mécanistiques des trois réactions d'ozonolyse d'alcènes**

Alcène	$[COV]_0$ ( $10^{13}$ molécules $cm^{-3}$ )	$[O_3]_0$ ( $10^{13}$ molécules $cm^{-3}$ )	[Piégeur] ( $10^{15}$ molécules $cm^{-3}$ )	n
22dM3H	3,43 – 35,50	1,51 – 5,16	7,58 – 6250 <sup>a</sup>	50
25dM3H	0,82 – 2,75	0,45 – 1,76	8,68 – 9,06 <sup>a</sup>	15
4M1P	3,31 – 21,74	1,52 – 3,26	0,04 – 3,53 <sup>b</sup>	10

<sup>a</sup> CO; <sup>b</sup> 2-butanol

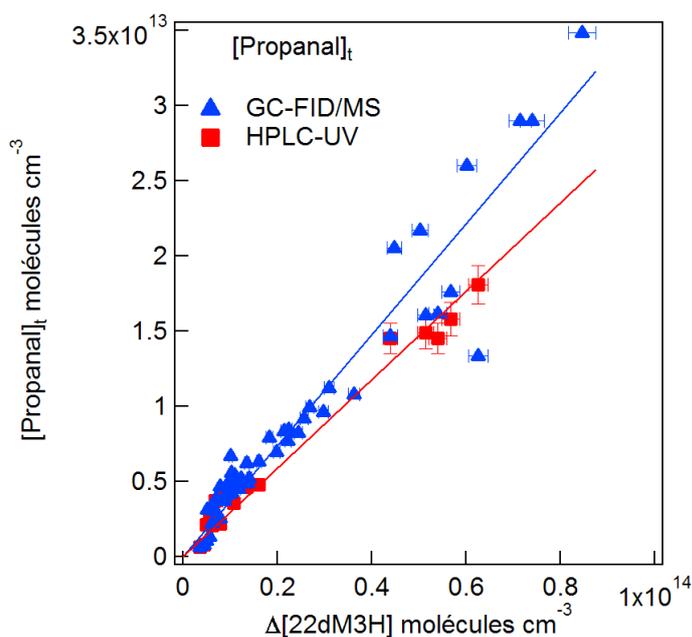
### II.1. Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du 22dM3H

Dans le cas de l'ozonolyse du 22dM3H, le propanal et le 2,2-diméthylpropanal (22dMP) sont les deux produits carbonylés primaires attendus, comme indiqué par les réactions suivantes :



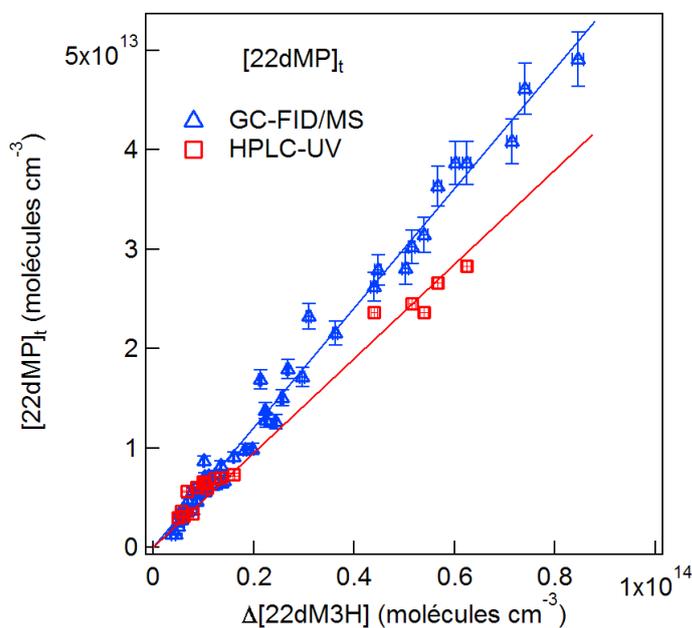
Ces deux produits ont été observés et quantifiés par GC-FID et HPLC-UV pour déterminer leurs rendements molaires, obtenus en reportant la quantité de produit formé en fonction de la quantité

de réactif consommé, comme représenté sur la Figure 18 pour le propanal et sur la Figure 19 pour le 22dMP.



**Figure 18. Formation de propanal en fonction de la consommation en 22dM3H lors de la réaction III.1a**

Les droites représentent les fits linéaires forcés par zéro des données correspondantes. Les barres d'erreurs horizontales et verticales représentent respectivement les incertitudes sur les concentrations en 22dM3H et propanal citées dans le CHAPITRE II.



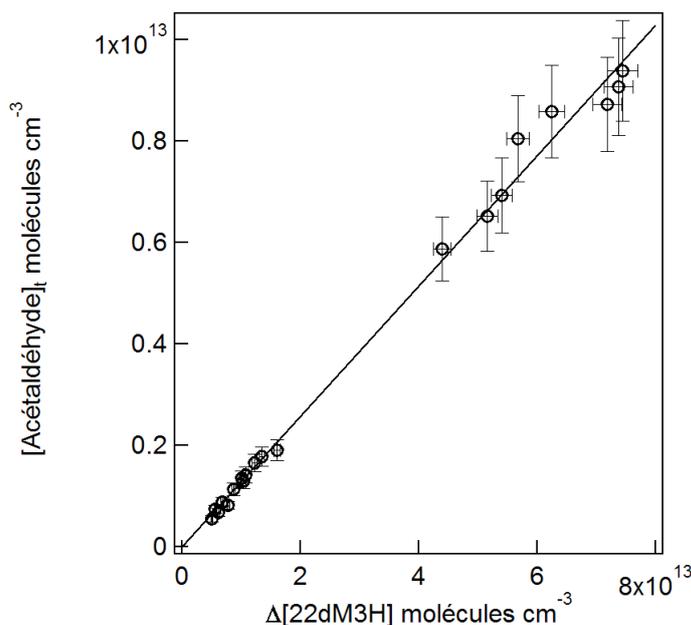
**Figure 19. Formation de 22dMP en fonction de la consommation en 22dM3H lors de la réaction III.1b**

Les droites représentent les fits linéaires forcés par zéro des données correspondantes. Les barres d'erreurs horizontales et verticales représentent respectivement les incertitudes sur les concentrations 22dM3H et 22dMP citées dans le CHAPITRE II.

Le coefficient directeur du fit donne alors directement le rendement du produit observé. Sur les Figure 18 et Figure 19, on observe que les rendements obtenus par HPLC-UV sont inférieurs de

7,4 % pour le propanal et 12,7 % pour le 22dMP aux rendements obtenus par GC-FID ( $29,4 \pm 0,8$  contre  $36,9 \pm 1,0$  % et  $47,5 \pm 1,1$  % contre  $60,2 \pm 0,7$ , respectivement). La somme des rendements de ces deux produits conduit à un rendement total en carbonylés primaires de  $97,2 \pm 1,2$  % (GC-FID), ou  $76,9 \pm 1,4$  % (HPLC-UV). Compte tenu du plus grand nombre de données disponibles, du meilleur accord avec le mécanisme réactionnel décrit par R.III.1 (rendement total en carbonylés primaires plus proche de 100 %) et de la plus faible incertitude associée à ce rendement, plus de confiance est accordée aux valeurs obtenues par GC-FID. Seuls les rendements obtenus par cette méthode seront donc conservés dans la suite de ce travail. Une possible explication de l'écart observé entre les deux méthodes sera discutée plus bas (II.4 Bilan sur les produits et comparaison avec la littérature).

De l'acétaldéhyde a aussi été observé par HPLC-UV lors de l'ozonolyse du 22dM3H avec un rendement d'environ 13% (Figure 20). La formation de ce produit est supposée provenir du réarrangement du biradical *syn*- $[CH_3CH_2C^\circ HOO^\circ]^*$  formé conjointement au 22dMP.



**Figure 20. Formation d'acétaldéhyde en fonction de la consommation en 22dM3H lors de la réaction III.1**

La droite représente le fit linéaire de l'ensemble des données forcé par zéro. Les barres d'erreurs horizontales et verticales représentent respectivement les incertitudes sur les concentrations en 22dM3H et en acétaldéhyde citées dans le CHAPITRE II.

Le mécanisme général proposé par (Johnson and Marston 2008) implique la formation d'un hydroxycarbonylé excité par le biais d'une isomérisation à cinq centres :



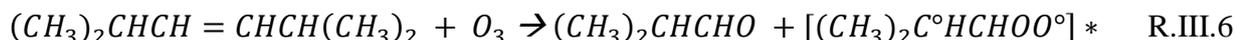


La formation de radicaux  $^{\circ}OH$  et de méthylglyoxal a également été suggérée à partir de l'isomérisation du même biradical ; cependant, seules de petites quantités ( $\leq 2,1\%$ ) de méthylglyoxal ont été observées par HPLC-UV dans ce travail, contrairement à Grosjean et Grosjean (1997), qui ont observé 7,7% de méthylglyoxal (Grosjean and Grosjean 1997). Le devenir des biradicaux *anti*-  $CH_3CH_2C^{\circ}HOO^{\circ}$  et  $(CH_3)_3CC^{\circ}HOO^{\circ}$  n'est donc pas encore clair et peut conduire à la formation d'espèces organiques (cétènes, alcools) ainsi qu'à des radicaux  $^{\circ}OH$  par la décomposition d'un acide organique excité (Johnson and Marston 2008). Enfin, une petite quantité de formaldéhyde (4,6 %) a également été observée, en accord avec Grosjean et Grosjean (1997), sans pour autant en comprendre l'origine.

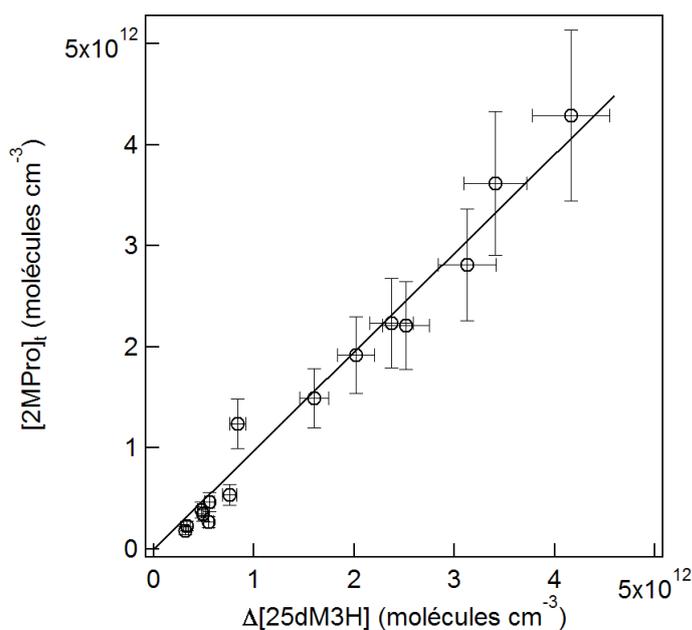
L'ensemble des rendements obtenus sont présentés et comparés avec la littérature dans le Tableau 15 dans la partie II.4 Bilan sur les produits et comparaison avec la littérature.

## II.2. Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du 25dM3H

Pour le 25dM3H, alcène symétrique autour de sa double liaison, le 2-méthylpropanal (2MPro) est le seul produit carbonylé primaire attendu :



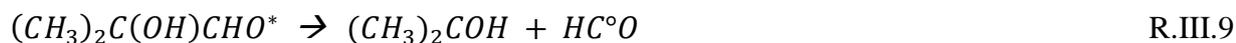
Il a été observé et quantifié par GC-FID. Le rendement de ce carbonylé a été déterminé et est présenté par la Figure 21 :

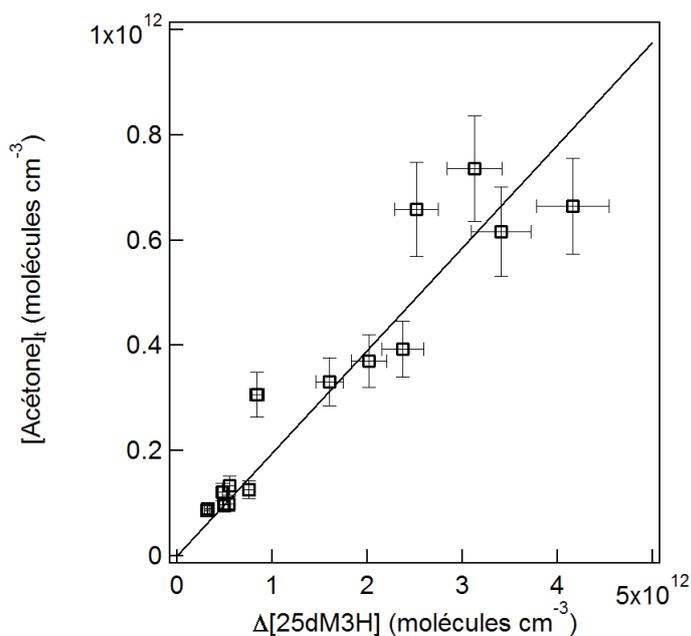


**Figure 21. Formation de 2MPro en fonction de la consommation en 25dM3H lors de la réaction III.6**

La droite représente le fit linéaire de l'ensemble des données forcé par zéro. Les barres d'erreurs horizontales et verticales représentent respectivement les incertitudes sur les concentrations en 25dM3H et 2MPro citées dans le CHAPITRE II.

L'acétone est le seul produit secondaire observé lors des expériences d'ozonolyse du 25dM3H et a été quantifié par GC-FID (Figure 22). Il pourrait être formé par un mécanisme réactionnel similaire à celui de l'acétaldéhyde (voir plus haut) par le réarrangement du biradical *syn*- $[(CH_3)_2C^\bullet HCHO^\bullet]^\ast$  formé par la réaction III.6 :

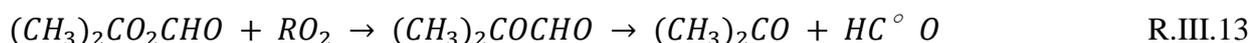




**Figure 22. Formation d'acétone en fonction de la consommation en 25dM3H lors de la réaction III.6**

La droite représente le fit linéaire de l'ensemble des données forcé par zéro. Les barres d'erreurs horizontales et verticales représentent respectivement les incertitudes sur les concentrations en 25dM3H et acétone citées dans le CHAPITRE II.

L'acétone pourrait aussi être formée à partir du vinylhydroperoxyde par perte de radicaux °OH :

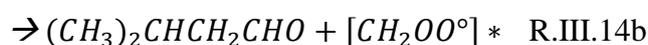
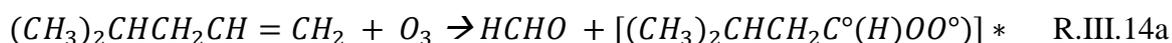


La quantité limitée d'acétone mesurée (rendement ~ 20%) suggère que les produits majeurs issus des biradicaux *anti*- et *syn*- $[(CH_3)_2C^\circ HCHOO^\circ]^*$  ne sont pas observés.

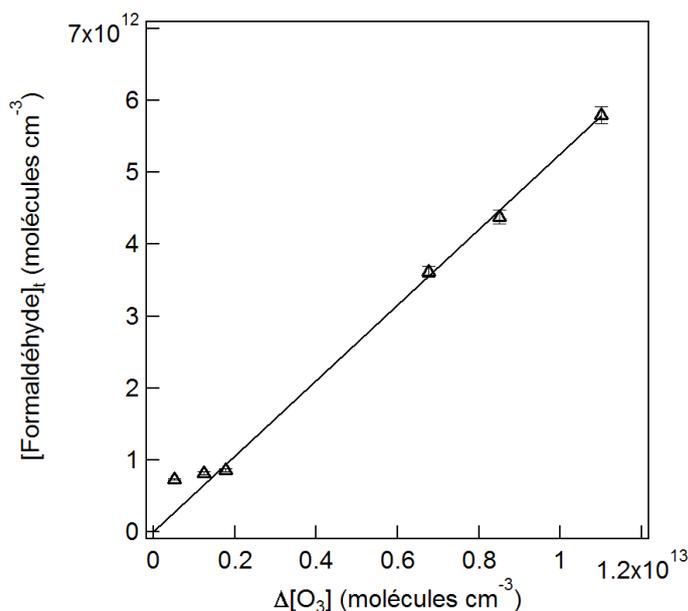
L'ensemble des rendements obtenus sont présentés et comparés avec la littérature dans le Tableau 15 dans la partie II.4 Bilan sur les produits et comparaison avec la littérature.

### II.3. Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du 4M1P

Le 3-méthylbutanal (3MBut) et le formaldéhyde sont les deux produits carbonylés primaires attendus et observés dans l'ozonolyse du 4M1P selon les réactions suivantes :

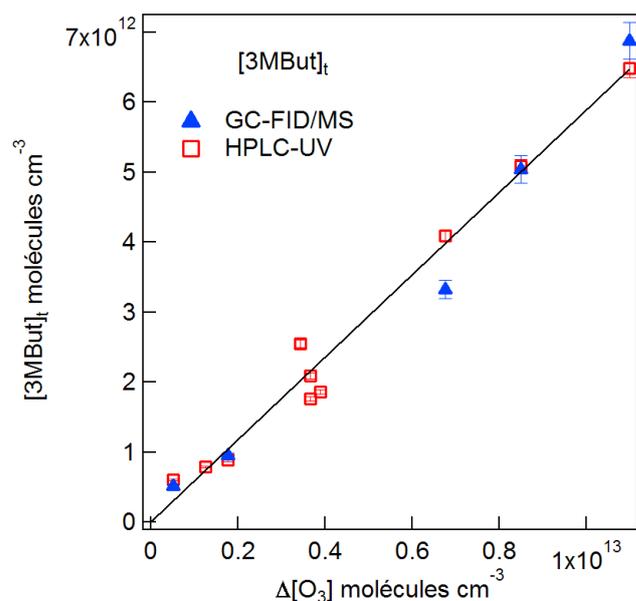


Les rendements de ces produits ont été déterminés (par GC-FID et HPLC-UV pour le 3MBut, HPLC-UV seule pour le formaldéhyde) et sont présentés sur les Figure 23 et Figure 24 qui représentent la quantité de produit formé en fonction de la quantité en ozone ayant réagi. Dans le cas de cette réaction, le rendement a été calculé en fonction de la consommation en ozone plutôt que celle en alcène en raison d'une coélution du 4M1P avec un produit de la réaction (cf. CHAPITRE 2). Les deux carbonyles primaires ont été identifiés et quantifiés par HPLC/UV. Le 3MBut a également été identifié et quantifié par GC/FID-MS.



**Figure 23. Formation de formaldéhyde en fonction de la consommation en  $O_3$  lors de la réaction III.14.a**

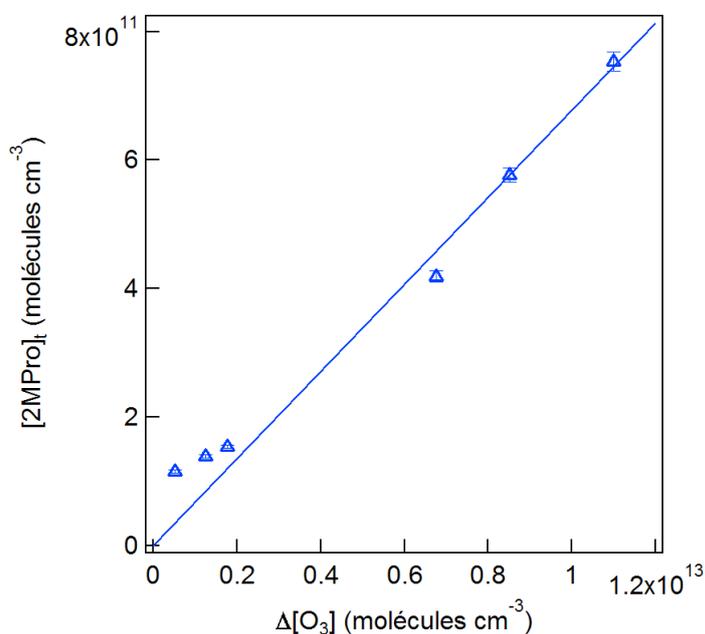
La droite représente le fit linéaire de l'ensemble des données forcé par zéro. Les barres d'erreurs verticales représentent l'incertitude sur les concentrations en formaldéhyde mesurées par HPLC-UV citées au chapitre II.



**Figure 24. Formation de 3MBut en fonction de la consommation en  $\text{O}_3$  lors de la réaction III.14.b**

La droite représente le fit linéaire de l'ensemble des données forcé par zéro. Les barres d'erreurs verticales représentent l'incertitude sur les concentrations en 3MBut mesurées par GC-FID/MS et HPLC-UV citées dans le CHAPITRE II.

Le 2-méthylpropanal (2MPro) a été observé en tant que produit carbonyle secondaire (Figure 25).



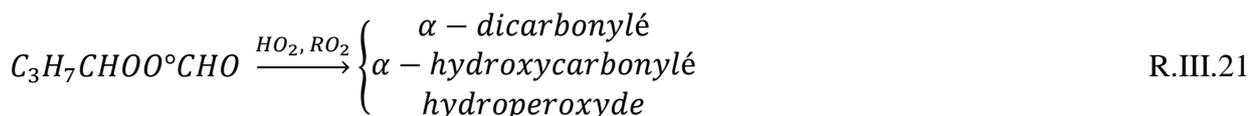
**Figure 25. Formation de 2MPro en fonction de la consommation en  $\text{O}_3$  lors de la réaction III.14**

La droite représente le fit linéaire de l'ensemble des données forcé par zéro. Les barres d'erreurs verticales représentent l'incertitude sur les concentrations en 2MPro mesurées par HPLC-UV citées dans le chapitre II.

Comme pour l'acétaldéhyde, la formation de 2MPro est supposée se faire par isomérisation du biradical  $\text{syn-}[\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{C}^\circ\text{HOO}^\circ]^*$  en vinylhydroperoxyde excité :



Le faible rendement obtenu (~ 7% par rapport à ~ 53% pour le formaldéhyde) suggère soit que la voie d'isomérisation n'est pas dominante pour l'intermédiaire de Criegee soit que les espèces vinylhydroperoxydes formées par cette voie vont principalement évoluer vers la formation de radicaux °OH et de multiples composés organiques multi-oxygénés via la réaction R.III.16 suivie de :



Le biradical *anti*-[C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>°</sup>HOO<sup>°</sup>]<sup>\*</sup> est supposé évoluer vers un acide organique excité par le biais d'un dioxirane (Johnson and Marston 2008).

La chimie unimoléculaire du biradical [C<sup>°</sup>H<sub>2</sub>OO<sup>°</sup>]<sup>\*</sup> est assez bien connue et génère des plus petits fragments tels que °OH, CO et CO<sub>2</sub>. Une partie de C<sup>°</sup>H<sub>2</sub>OO<sup>°</sup> peut devenir stable et réagir avec l'eau, l'ozone, et C<sup>°</sup>H<sub>2</sub>OO<sup>°</sup> lui-même, pour donner du formaldéhyde et d'autres produits :

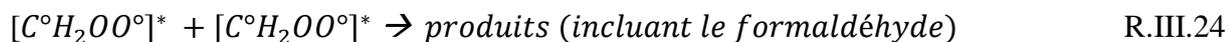


$$k_{22} = (0,2 - 4) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(Kjaergaard, Kurtén et al. 2013; Stone, Blitz et al. 2014; Welz, Eskola et al. 2014)



$$k_{23} = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Vereecken, Harder et al. 2014)}$$

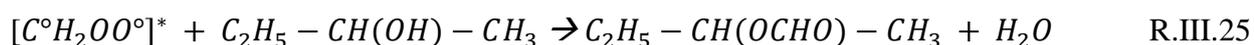


$$k_{24} = (4 - 6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

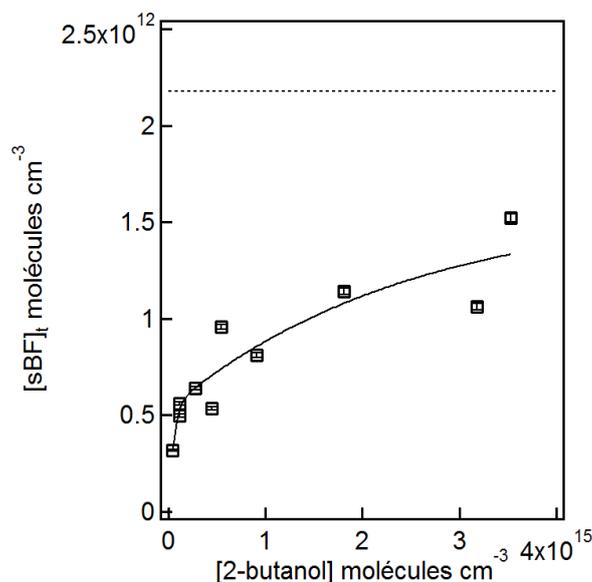
(Buras, Elsamra et al. 2014; Vereecken, Harder et al. 2014)

Dans l'atmosphère, R.III.22 domine largement sur R.III.23 et R.III.24. Dans ce travail réalisé dans des conditions sèches (l'humidité relative est inférieure à 5 %), R.III.23 et R.III.24 restent toujours négligeables. Par conséquent  $[C^{\circ}H_2OO^{\circ}]^*$  peut mener à une formation additionnelle de formaldéhyde et le rendement en formaldéhyde primaire mesuré pourrait être surestimé. Cela pourrait également expliquer l'excès de rendement en carbonylés primaires observé dans le cas de l'ozonolyse du 4M1P (somme des rendements en carbonylés primaires de 111 %), le formaldéhyde résultant dans ce cas à la fois de réactions primaires et secondaires.

En plus des carbonylés primaires et secondaires, du s-butyl formate (sBF,  $C_5H_{10}O_2$ ) a aussi été observé lors de l'étude de l'ozonolyse du 4M1P. La formation de cet ester est supposée provenir de la réaction du 2-butanol (utilisé comme piègeur de radicaux  $^{\circ}OH$  dans ces expériences) avec le biradical  $[C^{\circ}H_2OO^{\circ}]^*$  formé conjointement au 3MBut (R.III.14b) :



Pour valider cette hypothèse, on a fait varier la concentration en 2-butanol entre 0 et  $3,53 \times 10^{15}$  molécules  $cm^{-3}$  alors que la concentration en sBF formé était enregistrée à un temps de réaction fixe ( $164 \pm 2$  s). Toutes les autres conditions expérimentales (en particulier  $[4M1P]_0$  et  $[O_3]_0$ ) étaient gardées constantes. La concentration en sBF formé a été reportée en fonction de la concentration initiale en 2-butanol initiale  $[2\text{-butanol}]_0$  (Figure 26).



**Figure 26. Formation de sBF en fonction de la concentration initiale en 2-butanol lors de la réaction III.14**

Le trait plein est un fit polynomial des données forcé par zéro, uniquement utilisé pour guider l'œil. Les barres d'erreurs verticales représentent l'incertitude sur les concentrations en sBF mesurées par GC-FID/MS citées dans le CHAPITRE II. Le trait en pointillés est la concentration maximum en sBF attendue pour ces conditions expérimentales (voir texte).

Une augmentation de la concentration en sBF a été observée avec l'augmentation des concentrations en 2-butanol allant de 0 à  $2 \times 10^{15}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  en atteignant un plateau pour  $[\text{2-butanol}] > 2 \times 10^{15}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$ . Le rendement en sBF peut être calculé par le ratio de  $[\text{sBF}]_{\text{formé}}$  sur  $[\text{O}_3]_{\text{réagi}}$ . A ce plateau, un rendement maximum de 44,1 % est calculé ( $[\text{sBF}]_{\text{formé}} = 1,52 \times 10^{12}$  et  $[\text{O}_3]_{\text{réagi}} = 3,44 \times 10^{12}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$ ). Le sBF étant un co-produit du 3MBut (après réaction de  $[\text{C}^\circ\text{H}_2\text{OO}^\circ]^*$  avec le 2-butanol), un rendement maximum de ~ 59 % (égal au rendement en 3MBut mesuré dans ce travail) peut être attendu. Le rendement maximum mesuré en sBF est ainsi 15 % plus faible qu'attendu. Puisque le rendement mesuré résulte du piégeage de la partie stabilisée de  $[\text{C}^\circ\text{H}_2\text{OO}^\circ]^*$ , on peut suggérer qu'une partie du biradical formé (probablement 15 %) reste dans un état excité et subit d'autres réactions. Comme reporté par Hasson, Orzechowska et al. (2001), la détection indirecte de  $\text{C}^\circ\text{H}_2\text{OO}^\circ$  grâce à son piégeage par un composé organique (acétaldéhyde, formaldéhyde, acide méthanoïque) a déjà été utilisée dans la littérature pour déterminer des rendements en SCI (Hasson, Orzechowska et al. 2001). Une méthode similaire de détection indirecte de Criegee a déjà été reportée par (Berndt, Jokinen et al. 2014) lors de l'ozonolyse de 2,3-diméthyl-2-butène par détection de l'acide sulfurique formé par la réaction du Criegee avec le dioxyde de soufre. Ahrens, Carlsson et al. (2014) ont également utilisé la réaction  $\text{CI} + \text{SO}_2$  pour déterminer le rendement du CI stabilisé formé lors de l'ozonolyse du  $\beta$ -pinène en calculant la consommation de  $\text{SO}_2$  (Ahrens, Carlsson et al. 2014). D'une manière similaire, Sakamoto, Inomata et al. (2013) ont utilisé le méthanol comme piègeur de CI stabilisé afin de supprimer certaines voies réactionnelles et mettre en évidence le rôle clef

de C°H<sub>2</sub>OO° dans la formation d'hydroperoxydes oligomériques et d'AOS lors de l'ozonolyse de l'éthylène (Sakamoto, Inomata et al. 2013).

L'ensemble des rendements obtenus sont présentés et comparés avec la littérature dans le Tableau 15 dans la section suivante.

#### II.4. Bilan sur les produits et comparaison avec la littérature

Un seul article de la littérature a reporté des données sur les rendements en produits carbonylés primaires pour les réactions d'ozonolyse du 22dM3H, du 25dM3H et du 4M1P (Grosjean and Grosjean 1997). Nous présentons dans le Tableau 15 une synthèse des résultats obtenus comparés aux résultats de Grosjean et Grosjean.

**Tableau 15. Rendements des produits primaires et secondaires obtenus dans ce travail et comparaison avec la littérature existante**

Réaction	Produit	Rdts carbonylés primaires (%) <sup>a</sup>		Produit	Rdts produits secondaires (%) <sup>a</sup>	
		Ce travail	(Grosjean and Grosjean 1997)		Ce travail	(Grosjean and Grosjean 1997)
	22dM3H					
III.1a	Propanal	36,9 ± 1,0	33,5 ± 0,5		-	-
III.1b	22dMP	60,2 ± 0,7	84,5 ± 2,4	Acétaldéhyde	12,9 ± 0,2	18,7 ± 1,7
				Méthylglyoxal	≤ 2,1	7,7 ± 1,1
Inconnue				Formaldéhyde	4,6 ± 0,2	3,8 ± 0,1
	Σ	97,1 ± 1,2	118,0 ± 2,5	Σ	≤ 15,0	26,4 ± 2,0
	25dM3H					
III.6	2-Méthylpropanal	97,6 ± 2,7	139,8 ± 8,5	Acétone	19,5 ± 1,1	28,4 ± 5,4
	4M1P					
III.14a	Formaldéhyde	52,6 ± 1,4	44,1 ± 1,2	2-Méthylpropanal	6,8 ± 3,2	7,2 ± 0,4
III.14b	3-Méthylbutanal	58,9 ± 1,4	70,6 ± 4,9	[C°H <sub>2</sub> OO°] <sup>*b</sup>	≥ 44,1	-
	Σ	111,5 ± 2,0	114,7 ± 5,0	Σ	≥ 50,9	7,2 ± 0,4

<sup>a</sup> Les incertitudes correspondent aux erreurs statistiques sur les fits linéaires.

<sup>b</sup> Indirectement quantifié après conversion en sBF par le 2-butanol.

Dans l'ensemble, la comparaison des rendements présente un accord satisfaisant. Les rendements en propanal et en 3MBut s'accordent dans à ± 15% près alors que le rendement en formaldéhyde déterminé dans ce travail est plus élevé d'environ 20% que celui obtenu par (Grosjean and Grosjean 1997). Pour le 22dMP formé par la réaction O<sub>3</sub> + 22dM3H, un rendement 30% inférieur à celui de (Grosjean and Grosjean 1997) a été déterminé ; un rendement similairement inférieur est observé pour le 2MPro formé par la réaction O<sub>3</sub> + 25dM3H. La comparaison des sommes des rendements en carbonylés primaires montre un bilan plus proche de 100 % dans ce travail, ce qui ajoute de la confiance à nos résultats.

Pour tous les produits secondaires observés excepté le formaldéhyde (Tableau 15), nous avons mesuré des rendements inférieurs à ceux de (Grosjean and Grosjean 1997). Une explication possible peut être la présence d’ozone pendant l’échantillonnage sur cartouches DNPH, ce qui induit un biais dans la détermination des concentrations en carbonyles. Il a été montré précédemment que l’ozone pouvait réagir pendant l’échantillonnage et diminuer l’efficacité de collecte de la cartouche (Ho, Ip et al. 2013). Cela peut particulièrement être le cas ici pour la mesure d’acétaldéhyde et de méthylglyoxal dans les expériences du 22dM3H où les deux études ont utilisé un prélèvement sur cartouche DNPH suivi d’une analyse HPLC-UV, à la différence que (Grosjean and Grosjean 1997) ont débuté leur échantillonnage quand la quasi-totalité de l’ozone avait été consommée ( $[O_3] \leq 3$  ppb). Des différences d’humidité relative, qui était inférieure à 5% dans notre étude, et d’environ 55% dans celle de (Grosjean and Grosjean 1997) peuvent également (1) affecter l’efficacité de collecte sur la cartouche et donc affecter les rendements des produits (Ho, Ip et al. 2013) ; (2) augmenter la compétition entre les différentes voies réactionnelles pour le CI, comme la décomposition ou la réaction avec l’eau. S’il nous est impossible d’estimer la part d’un facteur ou de l’autre sur les rendements obtenus, la comparaison des rendements en propanal, 22dMP et 3MBut obtenus par GC-FID ou HPLC-UV et présentée plus haut renforce l’idée que la méthode de mesure peut affecter le rendement obtenu. Dans notre étude, les concentrations obtenues par HPLC-UV sont généralement inférieures à celles obtenues par GC-FID, avec un écart qui semble varier selon le composé analysé (important pour le 22dMP, intermédiaire pour le propanal, et quasiment nul pour le 3MBut). Cela peut également expliquer le fait que nous notons une différence plus importante pour les rendements en produits secondaires (principalement issus de mesures HPLC-UV) que pour les rendements en produits primaires (principalement issus de mesures GC-FID).

Les sommes des rendements en produits secondaires issus des réactions des intermédiaires de Criegee sont inférieures à 20 % pour les réactions d’ozonolyse du 22dM3H et du 25dM3H, alors qu’elle atteint environ 50 % lors de l’ozonolyse du 4M1P quand on utilise un piègeur de Criegee. Cela indique clairement une compréhension incomplète du devenir des intermédiaires de Criegee, soit à cause de perte des CI sur les parois du réacteur soit par des réactions toujours inconnues ou des produits non identifiés. Il est intéressant de remarquer, cependant, que la détection indirecte du CI par l’utilisation de 2-butanol comme piègeur de radicaux nous a permis de mesurer des rendements en produits secondaires supérieurs pour l’ozonolyse du 4M1P par rapport à ceux mesurés pour les deux autres réactions. Si l’utilisation d’un tel piègeur est un bon moyen de déterminer un rendement minimum en CI en études de laboratoire, ces réactions ne

jouent aucun rôle significatif dans l'atmosphère, où les radicaux CI réagissent préférentiellement avec d'autres espèces.

Le rôle de la conformation en position *syn*- ou *anti*- reste une question non résolue dans l'évolution du biradical de Criegee. Alors que les conformères *syn* permettent la formation d'hydroperoxydes insaturés par une isomérisation-1,5, les conformères *anti* sont supposés évoluer vers un acide carboxylique excité qui peut se décomposer suivant les quatre voies suivantes (Johnson and Marston 2008) :

(i) °OH + un radical acyle,

(ii) CO<sub>2</sub> + un alcane,

(iii) H<sub>2</sub>O + un alcénal,

(iv) CO + un alcool.

La formation de produits non-oxydés tels que celui observé par (Duncianu, Olariu et al. 2012) est possible uniquement pour les conformères *syn* mais n'a pas été observée dans ce travail, suggérant soit la prédominance de la conformation *anti* soit l'importance d'autres voies réactionnelles pour les conformères *syn*.

## CHAPITRE IV. OXYDATION DU LIMONENE PAR LES RADICAUX °OH ET °OD

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés lors d'un séjour d'un mois à l'Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité et Environnement (ICARE, Orléans) en collaboration avec Yuri Bedjanian (chargé de recherche CNRS), Manolis Romanias (post-doctorant) et Julien Morin (doctorant).

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre portent sur la réaction du limonène ( $C_{10}H_{16}$ ) avec les radicaux °OH et ont été obtenus à l'aide du réacteur à écoulement et à décharge présenté au CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES (II.1 à II.4). Cette réaction présente un intérêt cinétique et mécanistique particulier puisqu'elle procède par deux voies réactionnelles, que sont 1) l'addition du radical °OH et 2) le transfert d'un atome d'hydrogène du limonène vers le radical hydroxyle pour former une molécule d'eau :



Une connaissance précise des cinétiques et du mécanisme de chacune des voies nécessite une étude détaillée de la réaction globale en fonction de la température et de la pression. Trois études cinétiques de la réaction (IV.1) utilisant des méthodes relatives et conduites à 760 Torr de pression totale ont été publiées à ce jour, pour lesquelles le coefficient de vitesse global à température ambiante (Winer, Lloyd et al. 1976; Atkinson, Aschmann et al. 1986), et dans une gamme de températures de 298 à 362 K (Gill and Hites 2002), a été mesuré. Le rapport de branchement de la voie de transfert d'hydrogène (R.IV.1b) à  $T = 298$  K a également été reporté (Rio, Flaud et al. 2010). Dans cette étude, nous présentons des résultats complémentaires sur la réaction (IV.1), incluant des données sur la dépendance en pression et en température de  $k_1$ , dans une gamme de températures élargie ( $T = 220 - 360$  K), ainsi que sur le rapport de branchement de la voie de transfert d'hydrogène (R.IV.1b) en fonction de la température. La réaction du limonène avec les radicaux °OD a également été étudiée au cours de ce travail, notamment pour l'étude de la dépendance en température du rapport de branchement, et ce pour des raisons expérimentales (le signal de HOD étant moins impacté par un signal résiduel que  $H_2O$ ) :

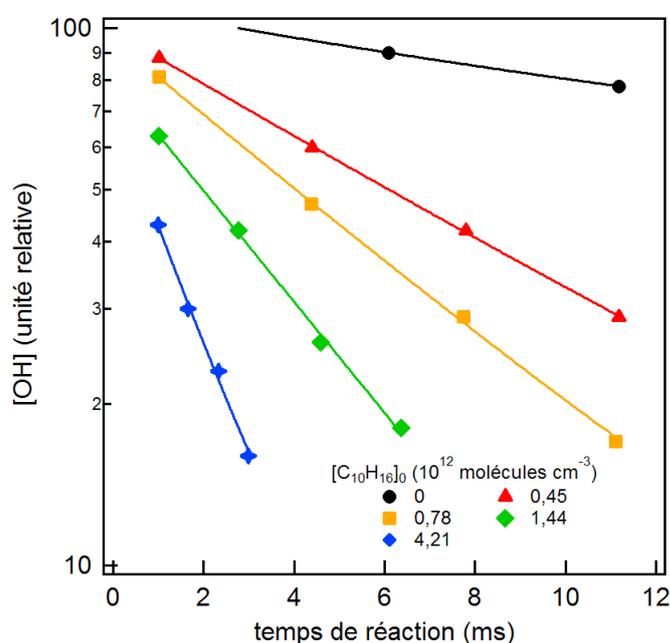


## I. Détermination des coefficients de vitesse des réactions du limonène avec °OH et °OD

Les méthodes cinétiques utilisées (absolues et relatives) ont été détaillées dans le CHAPITRE II (II.4) et seuls les résultats qui en découlent seront présentés ici.

### I.1. Détermination des coefficients de vitesse par méthode absolue

Deux types d'expériences, décrits au CHAPITRE II (II.4.i), ont été menés pour mesurer les coefficients de vitesse des réactions du limonène avec les radicaux °OH et °OD, soit en mesurant les cinétiques de décroissance de °OH (°OD) en excès de limonène, soit en suivant les cinétiques de décroissance du limonène en excès de radicaux °OH (°OD). Dans les expériences menées en excès de limonène, la concentration initiale en radicaux °OH (°OD) était de  $(0,3 - 0,6) \times 10^{12}$  molécules.cm<sup>-3</sup>, et la concentration initiale en limonène,  $[C_{10}H_{16}]_0$ , a été variée dans la gamme  $(0,4 - 4,5) \times 10^{12}$  molécules.cm<sup>-3</sup>. La vitesse d'écoulement dans le réacteur était de  $(2800 - 3100)$  cm.s<sup>-1</sup>. Les concentrations en radicaux °OH (°OD) et en limonène étaient mesurées simultanément en fonction du temps de réaction. Des exemples de cinétiques de décroissance exponentielle des radicaux °OH par la réaction (IV.1) sont présentés en Figure 27.



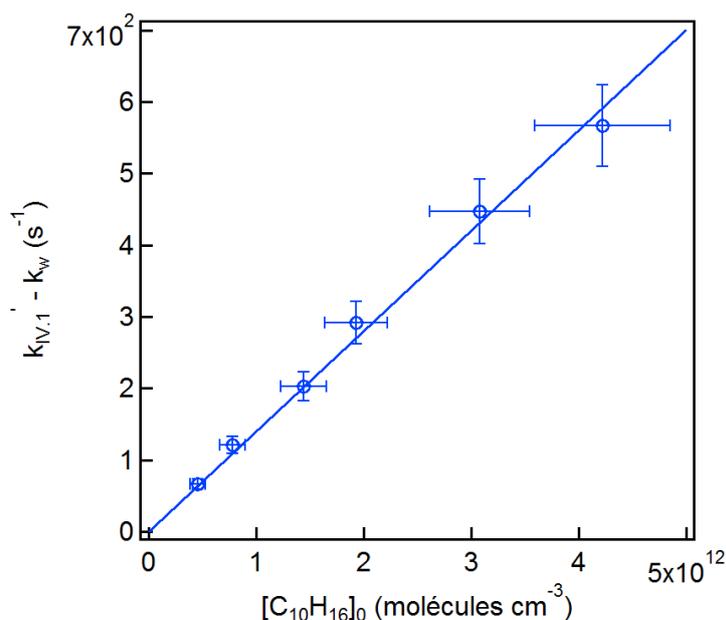
**Figure 27. Exemples de décroissance des concentrations en radicaux °OH en fonction du temps de réaction lors de la réaction (IV.1) à T = 360 K pour plusieurs concentrations initiales en limonène**

Les droites correspondent aux fits exponentiels des données correspondantes.

Le limonène est également partiellement consommé en raison d'un excès insuffisant par rapport aux radicaux °OH (°OD). Dans la plupart des cas, cette consommation était inférieure à 15 %, cependant dans quelques séries de mesures cinétiques, elle était beaucoup plus importante (jusqu'à 50 %). L'utilisation d'un excès insuffisant de limonène par rapport aux radicaux dans certaines expériences était due au coefficient de vitesse très élevé et à la sensibilité limitée de la détection des °OH (°OD). Pour les calculs de coefficients de vitesse, nous avons donc utilisé dans ce cas les valeurs moyennes de  $[C_{10}H_{16}]$  sur le temps de réaction des cinétiques de °OH (°OD) comme valeur de concentration initiale en limonène. Une simulation numérique des cinétiques de décroissance des °OH (°OD), en utilisant les profils temporels observés pour le limonène, a donné les mêmes valeurs (dans un rayon de 5 %) de  $k_{IV.1}$  et  $k_{IV.2}$ . La Figure 28 montre le coefficient de pseudo premier ordre,  $k_{IV.1}' = k_{IV.1} \times [C_{10}H_{16}] + k_w$ , en fonction de la concentration en limonène,  $k_w$  représente la perte des °OH à la paroi du réacteur en absence de limonène et a été mesuré dans des expériences séparées. Toutes les valeurs mesurées de  $k_{IV.1}'$  ont été corrigées de la diffusion axiale et radiale (Kaufman 1984) des radicaux °OH. Le coefficient de diffusion de °OH dans l'hélium,  $D_0$  ( $Torr.cm^2.s^{-1}$ ), a été calculé en utilisant l'expression suivante (Bertram, Ivanov et al. 2001; Ivanov, Trakhtenberg et al. 2007; Bedjanian, Nguyen et al. 2010) :

$$D_0 = 640 \times \left(\frac{T}{298}\right)^{1,85} \quad \text{Eq. (IV.1)}$$

Les corrections apportées au coefficient de pseudo premier ordre  $k_1'$  étaient inférieures à 12 %.



**Figure 28. Coefficients de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale en limonène pour la réaction (IV.1) à T = 360 K**

La droite correspond au fit linéaire des données forcé par zéro et les barres d'erreurs horizontales correspondent à une incertitude de 10 % sur les valeurs de  $k_{IV,1}$ . Les barres d'erreurs verticales correspondent à une incertitude de 15 % sur la détermination de  $[C_{10}H_{16}]_0$ .

La pente de la droite présentée sur la Figure 28 donne une valeur de  $k_{IV,1}$  à T = 360 K. Tous les résultats obtenus pour  $k_{IV,1}$  et  $k_{IV,2}$  par cette approche et à différentes températures sont présentés dans le Tableau 16 et le Tableau 17, respectivement.

Le limonène est une molécule qui peut s'adsorber sur les surfaces, ce qui complique son étude en réacteur à écoulement, particulièrement à basse température. En effet, nous avons observé une croissance anormale du coefficient de vitesse pour les températures inférieures à 300 K, qui a été attribuée à des réactions hétérogènes des radicaux °OH (°OD) avec le limonène adsorbé en surface. Pour cette raison, les mesures absolues des coefficients de vitesse ont été menées à des températures relativement élevées (> 300 K avec °OH, > 253 K avec °OD) (Tableau 16 et Tableau 17).

**Tableau 16. Résumé des coefficients de vitesse mesurés pour la réaction limonène + °OH**

T, K	$k_{IV.1}$ , $10^{-10}$ cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> <sup>a</sup>	Méthode <sup>b</sup>
220	3,23	MR/DMDS
230	3,13	MR/DMDS
240	2,58	MR/DMDS
253	2,15	MR/DMDS
263	1,96	MR/DMDS
266	1,97	MR/DMDS
278	1,85	MR/Br <sub>2</sub>
278	1,85	MR/DMDS
293	1,65	MR/DMDS
295	1,72	MR/Br <sub>2</sub>
300	1,65	MA/excès °OH
303	1,61	MR/DMDS
308	1,62	MR/Br <sub>2</sub>
313	1,41	MR/DMDS
315	1,58	MR/Br <sub>2</sub>
325	1,49	MA/excès C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
336	1,46	MA/excès C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
342	1,33	MA/excès °OH
348	1,36	MA/excès C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
355	1,22	MR/Br <sub>2</sub>
360	1,37	MA/excès C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>

<sup>a</sup> L'incertitude sur les mesures de  $k_{IV.1}$  a été estimée entre 15 et 20 %, prenant en compte l'erreur statistique et les incertitudes sur les mesures de débits, de température et de concentration absolue des espèces impliquées.

<sup>b</sup> MR/DMDS et MR/Br<sub>2</sub>: méthode relative avec le DMDS et le Br<sub>2</sub> comme composés de référence, respectivement; MA/excès C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> et MA/excès °OH: mesures absolues du coefficient à partir des décroissances de °OH et C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> en excès de limonène et de °OH, respectivement.

**Tableau 17. Résumé des coefficients de vitesse mesurés pour la réaction limonène + °OD**

T, K	$k_{IV.2}$ , $10^{-10}$ cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> <sup>a</sup>	Méthode <sup>b</sup>
233	3,21	MR/DMDS
243	2,58	MR/DMDS
253	2,36	MA/excès °OD
258	2,17	MR/Br <sub>2</sub>
258	2,16	MR/DMDS
263	2,26	MA/excès °OD
273	2,23	MR/DMDS
283	2,01	MR/Br <sub>2</sub>
293	1,76	MA/excès °OD
300	1,69	MR/DMDS
300	1,50	MR/DMDS
320	1,48	MR/DMDS
323	1,43	MR/Br <sub>2</sub>
330	1,54	MA/excès C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
338	1,33	MR/DMDS
348	1,29	MR/DMDS
353	1,32	MA/excès C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>

<sup>a</sup> L'incertitude sur  $k_{IV.2}$  a été estimée entre 15 et 20 %, prenant en compte l'erreur statistique et les incertitudes sur les mesures de débits, de température et de concentration absolue des espèces impliquées.

<sup>b</sup> MR/DMDS et MR/Br<sub>2</sub>: méthode relative avec le DMDS et Br<sub>2</sub> comme composés de référence, respectivement; MA/excès C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> et AM/excès °OD: mesures absolues à partir des décroissances de °OD et C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> en excès de limonène et des °OD, respectivement.

Comme indiqué dans le CHAPITRE II (II.3), les radicaux °OH (°OD) étaient convertis par un excès de Br<sub>2</sub> à la fin du réacteur pour être détectés sous la forme HOBr (DOBr) (réactions (II.12) et (II.13)). Cela conduit à la production simultanée d'atomes Br, qui peuvent réagir avec le limonène. Cependant, les réactions de ces atomes Br ne conduisent ni à la formation, ni à la

consommation de HOBr et ne modifient donc pas la concentration de cette espèce. La présence d'atomes Br n'a donc aucun impact sur les cinétiques de °OH observées. De plus, la réaction Br + limonène a un impact négligeable sur le limonène : lors de l'addition de Br<sub>2</sub>, une diminution négligeable de la concentration en limonène (moins de quelques pourcents) a été observée. Les réactions secondaires des radicaux °OH avec les produits primaires de la réaction (IV.1), °C<sub>10</sub>H<sub>15</sub> et C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>OH, peuvent aussi être considérées comme négligeables, compte tenu de la valeur élevée du coefficient de vitesse de la réaction primaire, k<sub>IV.1</sub>, et de l'excès suffisant de limonène par rapport aux radicaux °OH dans la plupart des expériences.

Dans quelques expériences, les coefficients de vitesse des réactions (IV.1) et (IV.2) ont été extraits des cinétiques de décroissance du limonène en excès de radicaux °OH et °OD, respectivement. Les profils temporels de °OH (°OD) ont été suivis simultanément aux cinétiques de décroissance du limonène. Une consommation significative, jusqu'à 70 %, des radicaux °OH (°OD) a été observée. La consommation des °OH (°OD) était principalement due à une perte hétérogène des radicaux et à leurs réactions avec le limonène ainsi qu'avec les produits de la réaction primaire. Pour ces expériences, les valeurs des coefficients de vitesse k<sub>IV.1</sub> (k<sub>IV.2</sub>) sont fournies par un programme informatique (FACSIMILE) qui résout des équations différentielles et ajuste les paramètres cinétiques pour obtenir le meilleur accord entre les cinétiques observées et simulées. Un résumé des conditions expérimentales et des résultats obtenus pour k<sub>IV.1</sub> et k<sub>IV.2</sub> est présenté en Tableau 18 et Tableau 19.

**Tableau 18. Conditions expérimentales et résultats des mesures absolues de  $k_1$  en excès de radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  sur le limonène**

N°	$[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_0$ $10^{11}$ molécules $\text{cm}^{-3}$	$[^{\circ}\text{OH}]_0$ $10^{12}$ molécules $\text{cm}^{-3}$	$k_{IV,1}^a$ $10^{-10}$ $\text{cm}^3$ molécule $^{-1}$ $\text{s}^{-1}$
<b>T = 300 K</b>			
1	1,61	0,42	$1,84 \pm 0,22$
2	1,52	0,56	$1,37 \pm 0,52$
3	1,29	1,04	$1,83 \pm 0,27$
4	1,30	1,12	$1,96 \pm 0,28$
5	1,05	1,71	$1,59 \pm 0,24$
6	0,91	2,22	$1,47 \pm 0,21$
7	0,87	2,43	$1,46 \pm 0,01$
			Moyenne <sup>b</sup> : <b><math>1,65 \pm 0,23</math></b>
<b>T = 342 K</b>			
1	2,14	0,51	$1,39 \pm 0,10$
2	2,03	0,92	$1,59 \pm 0,19$
3	1,66	1,80	$1,26 \pm 0,14$
4	1,34	2,67	$1,22 \pm 0,07$
5	1,04	3,32	$1,20 \pm 0,06$
			Moyenne <sup>b</sup> : <b><math>1,33 \pm 0,16</math></b>

<sup>a</sup>intervalle de confiance à 95% sur la détermination de chaque valeur.

<sup>b</sup>moyenne arithmétique assortie d'un écart-type.

**Tableau 19. Conditions expérimentales et résultats des mesures absolues de  $k_1$  en excès de radicaux  $^{\circ}\text{OD}$  sur le limonène**

No.	$[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_0$ $10^{11}$ molécules $\text{cm}^{-3}$	$[^{\circ}\text{OD}]_0$ $10^{12}$ molécules $\text{cm}^{-3}$	$k_{IV,2}^a$ $10^{-10}$ $\text{cm}^3$ molecule $^{-1}$ $\text{s}^{-1}$
<b>T = 293 K</b>			
1	4,76	0,60	$1,75 \pm 1,20$
2	4,65	1,22	$1,44 \pm 0,60$
3	4,06	2,47	$1,91 \pm 0,36$
4	3,61	3,39	$1,86 \pm 0,22$
5	2,96	4,46	$1,84 \pm 0,26$
			Moyenne <sup>b</sup> : <b><math>1,76 \pm 0,19</math></b>
<b>T = 263 K</b>			
1	4,55	1,23	$2,55 \pm 0,10$
2	4,32	2,33	$2,03 \pm 0,19$
3	2,87	3,08	$2,07 \pm 0,14$
4	2,65	4,95	$2,41 \pm 0,07$
			Moyenne <sup>b</sup> : <b><math>2,27 \pm 0,26</math></b>
<b>T = 253 K</b>			
1	4,55	1,40	$2,40 \pm 0,10$
2	4,32	2,18	$2,63 \pm 0,19$
3	2,87	4,05	$2,04 \pm 0,14$
			Moyenne <sup>b</sup> : <b><math>2,36 \pm 0,30</math></b>

<sup>a</sup>intervalle de confiance à 95% sur la détermination de chaque valeur.

<sup>b</sup>moyenne arithmétique assortie d'un écart-type.

## I.2. Détermination des coefficients de vitesse par méthode relative

Deux méthodes, présentées en CHAPITRE II (II.4.ii), ont été utilisées pour déterminer les coefficients de vitesse des réactions (IV.1) et (IV.2) de façon relative, soit en utilisant le Br<sub>2</sub>, soit en utilisant le diméthylsulfure (DMDS), comme composé de référence.

Dans les expériences menées en utilisant les réactions de référence :



la concentration initiale en radicaux <sup>o</sup>OH (<sup>o</sup>OD) était dans la gamme  $(2 - 5) \times 10^{12}$  molécules cm<sup>-3</sup>. Les gammes de concentration en limonène et en Br<sub>2</sub> utilisées dans ces expériences sont présentées en Tableau 20 et Tableau 21.

**Tableau 20. Conditions expérimentales et résultats des mesures relatives de k<sub>IV.1</sub> en utilisant la réaction Br<sub>2</sub> + <sup>o</sup>OH (k<sub>II.10</sub>) comme référence**

n <sup>a</sup>	T (K)	[C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	[Br <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	[C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ] <sub>0</sub> /[Br <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	k <sub>IV.1</sub> /k <sub>II.10</sub>	k <sub>IV.1</sub> <sup>c</sup>
14	278	0,1 – 3,0	1,7 – 6,9	0,02 – 1,13	4,19	1,85
6	295	0,2 – 2,9	2,8 – 6,0	0,04 – 1,01	4,09	1,72
18	308	0,2 – 4,6	2,7 – 8,2	0,05 – 1,09	3,98	1,62
6	315	0,2 – 2,9	2,0 – 4,4	0,07 – 1,33	3,94	1,58
7	355	0,2 – 2,2	2,1 – 4,0	0,06 – 1,03	3,32	1,22

<sup>a</sup> Nombre de points expérimentaux ; <sup>b</sup> unité : 10<sup>13</sup> molécules cm<sup>-3</sup>; <sup>c</sup> unité : 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

**Tableau 21. Conditions expérimentales et résultats des mesures relatives de k<sub>IV.2</sub> en utilisant la réaction Br<sub>2</sub> + <sup>o</sup>OD (k<sub>II.11</sub>) comme référence**

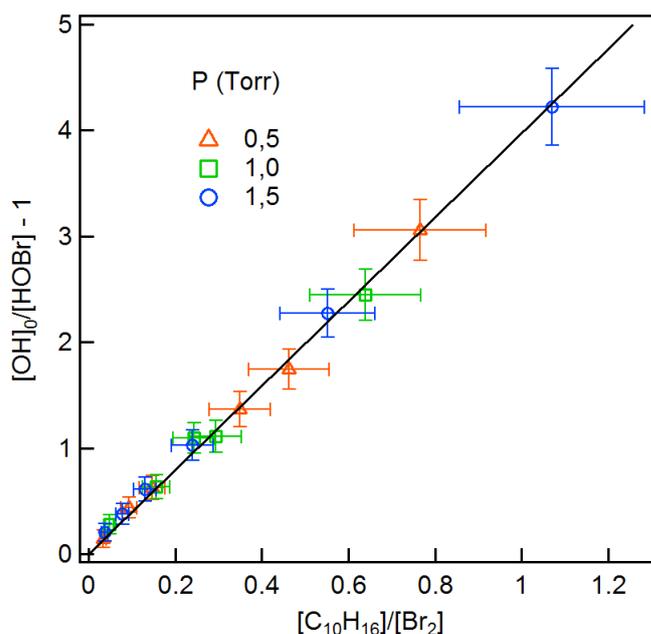
n <sup>a</sup>	T (K)	[C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	[Br <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	[C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ] <sub>0</sub> /[Br <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	k <sub>IV.2</sub> /k <sub>II.11</sub>	k <sub>IV.2</sub> <sup>c</sup>
10	258	0,6 – 0,9	0,4 – 11,5	0,07 – 2,13	4,86	2,17
5	283	1,0 – 1,1	0,4 – 8,6	0,12 – 2,71	4,88	2,01
6	323	0,9 – 1,0	0,5 – 7,9	0,11 – 1,59	3,81	1,43

<sup>a</sup> Nombre de points expérimentaux ; <sup>b</sup> unités : 10<sup>13</sup> molécules cm<sup>-3</sup>; <sup>c</sup> unités : 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

Le temps de réaction était fixe et généralement autour de  $5 \times 10^{-3}$  s. Un exemple de données expérimentales obtenues à T = 308 K pour différentes pressions dans le réacteur est présenté en Figure 29. Selon l'équation (II.23), rappelée ci-dessous, la pente de la régression linéaire en Figure 29 donne le rapport k<sub>IV.1</sub>/k<sub>II.12</sub>.

$$\frac{[OH]_0}{[HOBr]} - 1 = \frac{k_{IV.1}[C_{10}H_{16}]}{k_{II.12}[Br_2]} \quad (\text{Eq.II.23})$$

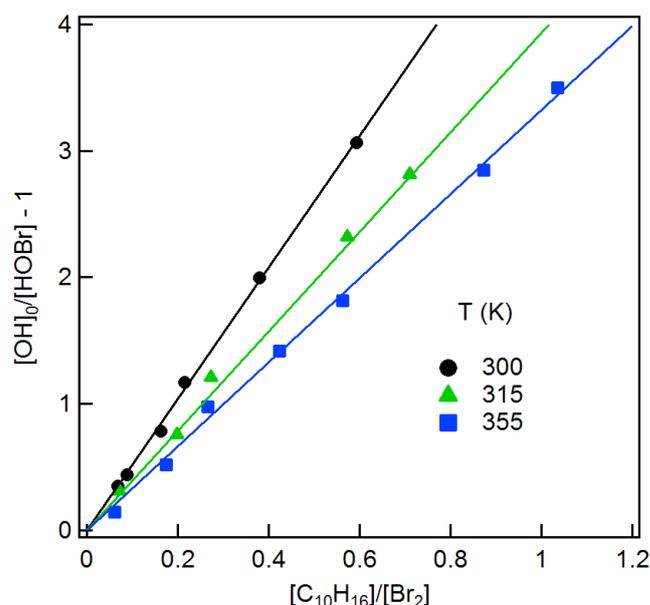
Les données présentées montrent que le coefficient de vitesse de la réaction (IV.1) est indépendant de la pression dans la gamme (0,5 – 5) Torr, étant donné que le coefficient de vitesse de la réaction bimoléculaire de référence °OH + Br<sub>2</sub> ne dépend pas lui-même de la pression. Cela indique qu'à 0,5 Torr, le régime de haute pression est déjà atteint.



**Figure 29. Rendement en HOBr déterminé par le titrage des °OH par des mélanges limonène + Br<sub>2</sub> (voir Eq. II.23 dans le texte), à T = 308 K et différentes pressions dans le réacteur**

La droite représentée est le fit linéaire forcé par 0 de l'ensemble des données. Les barres d'erreurs verticales et horizontales correspondent à (9 – 28) % et environ 20 % d'incertitudes, respectivement.

La Figure 30 montre des données similaires observées à différentes températures et avec une pression totale dans le réacteur de 1 Torr. Tous les résultats obtenus par cette méthode pour  $k_{IV.1}/k_{II.12}$  et  $k_{IV.2}/k_{II.13}$  ainsi que les résultats finaux obtenus pour  $k_{IV.1}$  et  $k_{IV.2}$  sont présentés en Tableau 20 et Tableau 21, respectivement.



**Figure 30. Rendement en HOBr déterminé par le titrage des °OH par des mélanges limonène + Br<sub>2</sub> (voir Eq. II.20 dans le texte), à P = 1 Torr et différentes températures**

Les droites représentées sont les fits linéaires forcés par 0 de chaque série de données.

Les valeurs de  $k_{II.12}$  utilisées pour les calculs de  $k_{IV.1}$  ont été déterminées à partir de l'expression d'Arrhenius  $k_{II.12} = 1,9 \times 10^{-11} \exp(235/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette dernière expression est basée sur deux études précédentes de la réaction (II.12) (Gilles, Burkholder et al. 1999; Bedjanian, Le Bras et al. 1999a), pour lesquelles des valeurs similaires ont été mesurées pour le facteur d'activation,  $E/R = 235$  (Bedjanian, Le Bras et al. 1999a) et 238 (Gilles, Burkholder et al. 1999) K, et la différence entre les facteurs pré-exponentiels était autour de 10 %. Pour le coefficient de vitesse de la réaction (II.13), l'expression  $k_{II.13} = 1,9 \times 10^{-11} \exp(220/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , déterminée précédemment (Bedjanian, Le Bras et al. 1999a), a été utilisée.

Dans d'autres séries d'expériences, les coefficients de vitesse des réactions (IV.1) et (IV.2) ont été mesurés en utilisant les réactions de référence des radicaux °OH (°OD) avec le DMDS :

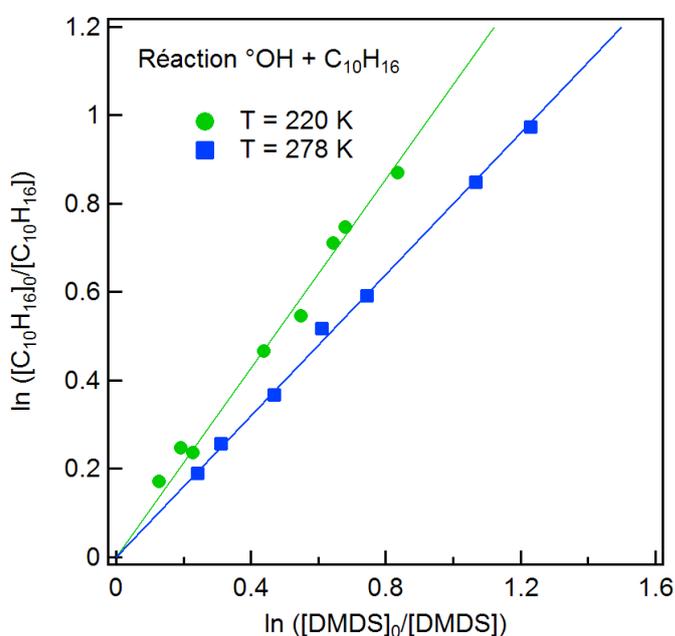


Les expériences ont été menées à une pression totale de 1 Torr. Les concentrations initiales en limonène et en DMDS étaient dans la gamme  $(3,8 - 9,4) \times 10^{11}$  et  $(0,14 - 2,1) \times 10^{13}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$ , respectivement, et celles des radicaux °OH (°OD) variaient entre  $(0,4-6) \times 10^{12}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$ . Le temps de réaction a également été varié dans la gamme (4 – 16) ms. Des exemples de dépendance de  $\ln ([C_{10}H_{16}]_0/[C_{10}H_{16}]) / \ln ([DMDS]_0/[DMDS])$ , observés en présence des

radicaux °OH et °OD, sont présentés en Figure 31 et Figure 32, respectivement. Selon l'expression (II.24), rappelée ci-dessous, les pentes des droites de ces figures représentent les rapports  $k_{IV.1}/k_{II.14}$  et  $k_{IV.2}/k_{II.15}$ .

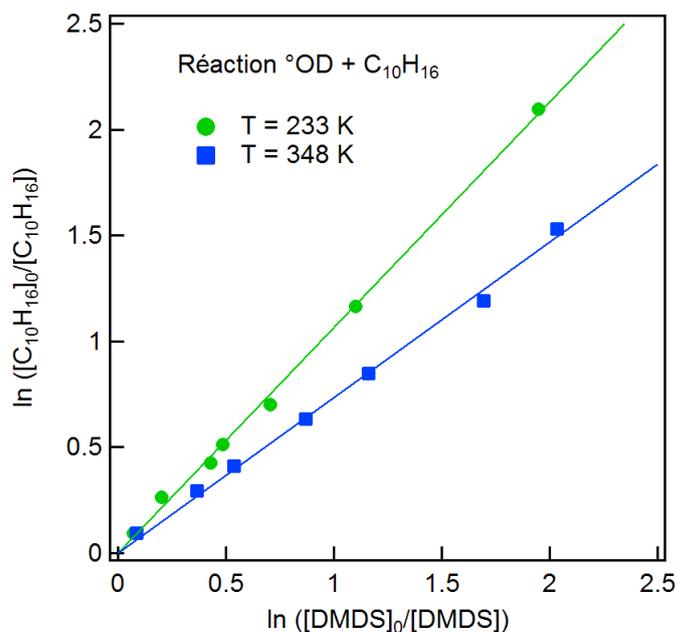
$$\ln\left(\frac{[C_{10}H_{16}]_0}{[C_{10}H_{16}]}\right) = \frac{k_{IV.1}}{k_{II.14}} \times \ln\left(\frac{[DMDS]_0}{[DMDS]}\right) \quad (\text{Eq.II.24})$$

On peut noter que les variations des concentrations initiales en limonène et en DMDS, et du temps de réaction, n'ont pas d'impact sur les résultats obtenus pour  $k_{IV.1}/k_{II.14}$  ( $k_{IV.2}/k_{II.15}$ ). Cela indique le rôle négligeable de réactions secondaires possibles qui pourraient mener à une consommation additionnelle de limonène et de DMDS. Pour le coefficient de vitesse de la réaction de référence (II.14), nous avons utilisé l'expression d'Arrhenius,  $k_{II.14} = 5,9 \times 10^{-11} \exp(380/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , déterminée par la seule étude connue de dépendance en température de la réaction (Wine, Kreutter et al. 1981). Aucune donnée pour le coefficient de vitesse de la réaction (II.15) n'est disponible. Pour les calculs de  $k_{IV.2}$ , nous avons donc considéré  $k_{II.15} = k_{II.14}$ . Cette hypothèse semble raisonnable étant donné que (1) l'effet isotopique secondaire est généralement négligeable ; (2) les valeurs de  $k_{IV.2}$  calculées avec  $k_{II.15} = k_{II.14}$  sont en bon accord avec celles obtenues plus haut par d'autres méthodes (Tableau 16 et Tableau 17).



**Figure 31. Expression logarithmique du rapport de concentrations en limonène en fonction de l'expression logarithmique du rapport de concentrations en DMDS pour la réaction limonène + °OH, pour deux températures**

Les droites représentées sont les fits linéaires forcés par 0 de chaque série de données.

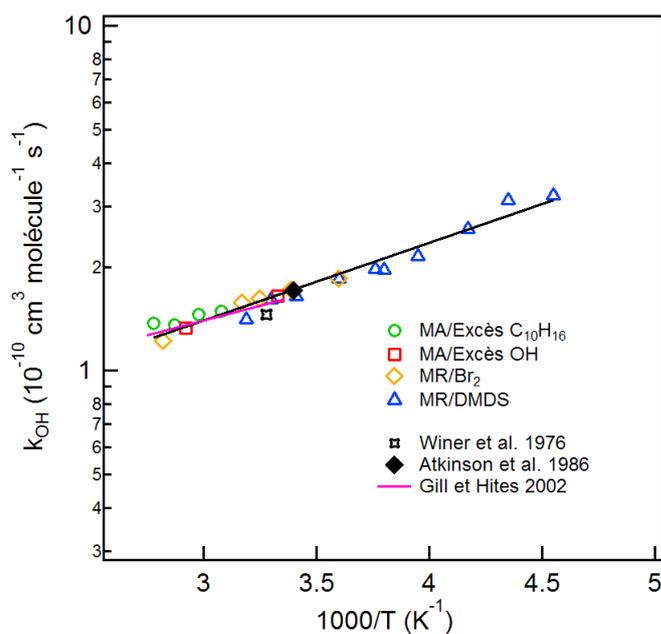


**Figure 32. Expression logarithmique du rapport de concentrations en limonène en fonction de l'expression logarithmique du rapport de concentrations en DMDS pour la réaction limonène + °OH, pour deux températures**

Les droites représentées sont les fits linéaires forcés par 0 de chaque série de données.

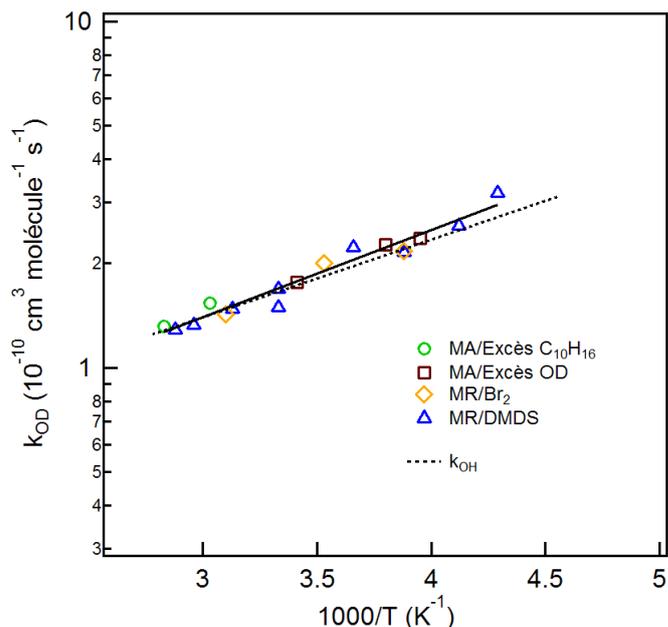
### I.3. Dépendance en température de $k_{IV.1}$ et $k_{IV.2}$

Tous les résultats obtenus pour  $k_{IV.1}$  et  $k_{IV.2}$  dans la présente étude sont résumés dans les Tableau 16 et Tableau 17 ainsi que sur les Figure 33 et Figure 34.



**Figure 33. Résumé des coefficients de vitesse mesurés pour la réaction limonène + °OH : comparaison de cette étude aux données de la littérature**

La droite noire représente un fit exponentiel non pondéré sur l'ensemble des données obtenues dans cette étude.



**Figure 34. Dépendance en température du coefficient de vitesse de la réaction limonène + °OD**

La droite en trait plein représente un fit exponentiel non pondéré sur l'ensemble des données obtenues. La droite en pointillés représente le fit obtenu pour la réaction limonène + °OH, à titre de comparaison.

Les fits exponentiels tracés en Figure 33 et Figure 34 respectivement pour  $k_{IV.1}$  et  $k_{IV.2}$ , conduisent aux expressions d'Arrhenius suivantes :

$$k_{IV.1} = (3,0 \pm 0,5) \times 10^{-11} \exp((515 \pm 50)/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{IV.2} = (2,5 \pm 0,6) \times 10^{-11} \exp((575 \pm 60)/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

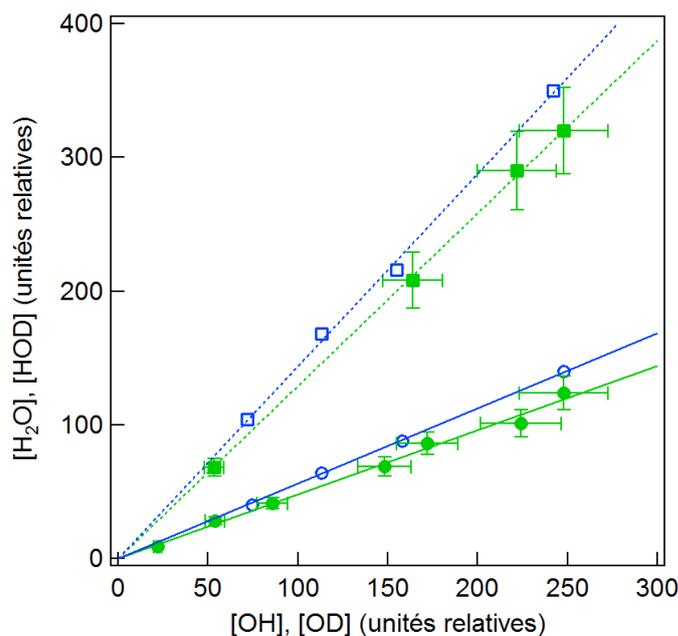
où les incertitudes citées sont des erreurs statistiques correspondant à  $2\sigma$ . Même si les deux équations sont quelque peu différentes, les coefficients de vitesse des réactions des radicaux °OH et °OD avec le limonène peuvent être considérés comme identiques dans la gamme de température investiguée dans la présente étude : la ligne en pointillés en Figure 34, présentée à titre de comparaison, correspond en effet à l'équation d'Arrhenius obtenue pour  $k_{IV.1}$ .

A notre connaissance, le coefficient de vitesse de la réaction des radicaux °OH avec le limonène a été mesuré lors de trois études précédentes, en utilisant une méthode cinétique relative et à 760 Torr de pression totale (Winer, Lloyd et al. 1976; Atkinson, Aschmann et al. 1986; Gill and Hites 2002). Winer et al. et Atkinson et al. ont reporté des valeurs à température proche de l'ambient  $k_{IV.1} = (1,45 \pm 0,23) \times 10^{-10}$  à  $T = 305$  K en utilisant l'isobutène comme composé de référence ( $k = 3,05 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et  $(1,69 \pm 0,50) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $T =$

294 K en utilisant le 2,3-diméthyl-2-butène comme composé de référence ( $k = 1,12 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), respectivement. Gill et Hites ont reporté la seule mesure, à ce jour, de la dépendance en température du coefficient de vitesse  $k_{IV.1} = (4,2 \pm 0,5) \times 10^{-11} \exp(401 \pm 43)/T$  sur la gamme de températures 295 – 364 K et en utilisant trois composés de référence : le 1-butène ( $k = 3,14 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ; le 2-méthylpropène ( $k = 5,14 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ; et le *trans*-2-butène ( $k = 6,40 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Tous ces résultats sont présentés sur la Figure 33 avec les données de la présente étude. On peut observer un accord excellent entre toutes les études : l'écart maximum entre les données précédentes et la présente expression d'Arrhenius (droite en Figure 33) est d'environ 12 %. Par ailleurs, les études précédentes ont été menées à une pression totale de 1 atm, alors que les données présentées ici ont été obtenues à environ 1 Torr de pression. Le bon accord entre les résultats obtenus à différentes pressions ainsi que l'indépendance en pression de  $k_{IV.1}$  dans la gamme (0,5 – 5,0) Torr observée au cours de cette étude indiquent clairement que le régime de la limite haute pression pour  $k_1$  est valable jusqu'à une pression au moins aussi basse que  $P = 0,5$  Torr. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné la taille et la complexité de l'adduit  $C_{10}H_{16}OH$  formé.

## II. Mécanisme réactionnel de l'oxydation du limonène par les radicaux °OH (°OD)

La réaction entre le limonène et les radicaux °OH (°OD) peut se faire par deux voies : l'addition du radical sur une des doubles liaisons du limonène (réactions (IV.1a) et (IV.2a)) et le transfert d'un atome d'hydrogène du limonène vers le radical (réactions (IV.1b) et (IV.2b)), conduisant à la formation de  $H_2O$  (HOD). Dans cette étude, nous avons mesuré le rapport de branchement de la voie de transfert d'hydrogène pour les réactions (IV.1) et (IV.2). Les expériences consistaient à déterminer la concentration initiale en °OH (ou °OD dans la plupart des expériences) en excès de limonène et à détecter directement le produit de réaction,  $H_2O$  (HOD). Le rendement en  $H_2O$  dans la réaction du limonène avec les °OH est mesuré de manière relative par rapport à celui obtenu pour la réaction de l'hexane avec les °OH, qui procède uniquement par la voie de transfert d'hydrogène (Kwok and Atkinson 1995; Reisen, Aschmann et al. 2005). En conséquence, au cours des expériences, la même concentration de °OH est successivement consommée par le limonène et par l'hexane et la concentration en  $H_2O$  formé est suivie. L'avantage de cette approche est qu'elle ne nécessite pas de connaître les concentrations absolues en  $H_2O$  (HOD) ni celles en radicaux °OH (°OD). Un exemple de données observées à  $T = 300$  K est présenté en Figure 35.



**Figure 35. Formation de H<sub>2</sub>O (symboles creux) et HOD (symboles pleins) lors des réactions du limonène (ronds) et de l'hexane (carrés) avec les °OH et °OD en fonction de la consommation en °OH (°OD)**

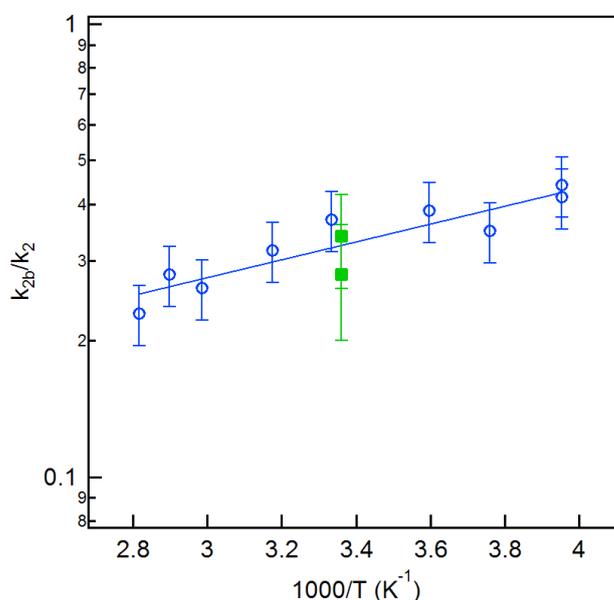
Les droites représentées sont les fits linéaires forcés par 0 pour chaque série de données. Les barres d'erreur correspondent à une incertitude maximum de 10 % sur la détermination des concentrations relatives.

Le rapport de la pente de la droite correspondant au limonène sur celle correspondant à l'hexane fournit le rapport de branchement de la voie de transfert d'hydrogène des réactions (IV.1) et (IV.2) : 0,39 et 0,37, respectivement. Pour étudier la dépendance en température de la voie de transfert d'hydrogène, nous avons choisi la réaction des radicaux °OD avec le limonène essentiellement pour des raisons pratiques : la concentration résiduelle en HOD dans le réacteur à écoulement est largement inférieure à celle de H<sub>2</sub>O. Tous les résultats obtenus pour  $k_{IV.2b}/k_{IV.2}$  sont présentés dans le Tableau 22 et sur la Figure 36.

**Tableau 22. Résumé des mesures de rapport de branchement pour la voie de formation de HOD par la réaction limonène + °OD**

$n^a$	T (K)	$[^{\circ}\text{OD}]_0, 10^{12} \text{ moléculés cm}^{-3}$	$k_{\text{IV.2b}}/k_{\text{IV.2}}$
7	253	0,43 – 2,93	0,416
5	253	0,88 – 3,52	0,442
5	266	0,28 – 3,26	0,350
5	278	0,62 – 6,40	0,388
7	300	0,35 – 3,97	0,370
6	315	0,50 – 5,38	0,317
6	335	0,27 – 4,16	0,262
5	345	0,44 – 4,70	0,280
6	355	0,41 – 3,78	0,230

<sup>a</sup> Nombre de points expérimentaux



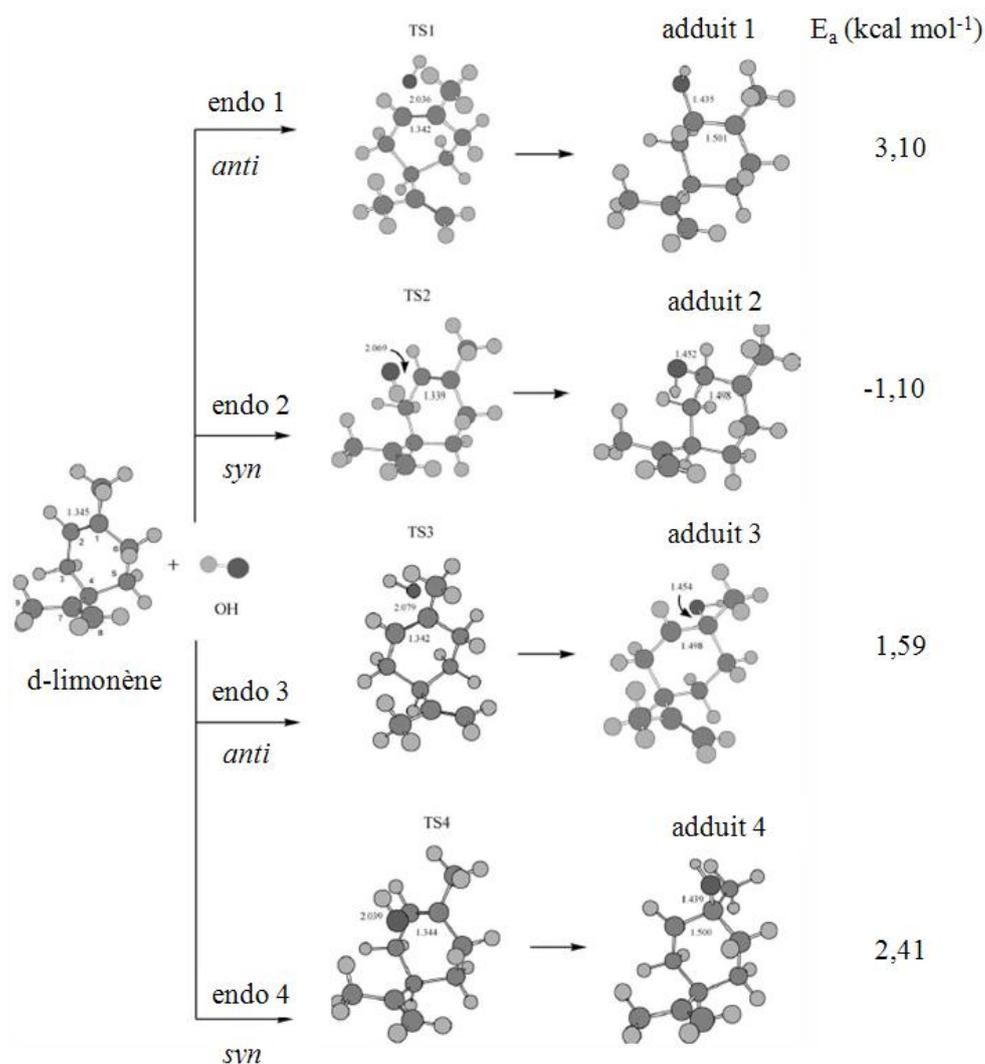
**Figure 36. Rapport de branchement de la voie de transfert d'hydrogène (IV.2b) de la réaction (IV.2) en fonction de la température**

La droite représente le fit linéaire sur l'ensemble des données de cette étude (ronds bleus). Les barres d'erreur correspondent à une incertitude estimée à environ 15 % sur les mesures de  $k_{2b}/k_2$ , comprenant l'erreur statistique et l'incertitude sur la détermination des concentrations relatives. Les données de (Rio, Flaud et al. 2010) pour la réaction °OH + limonène sont également présentées (carrés verts) à titre de comparaison.

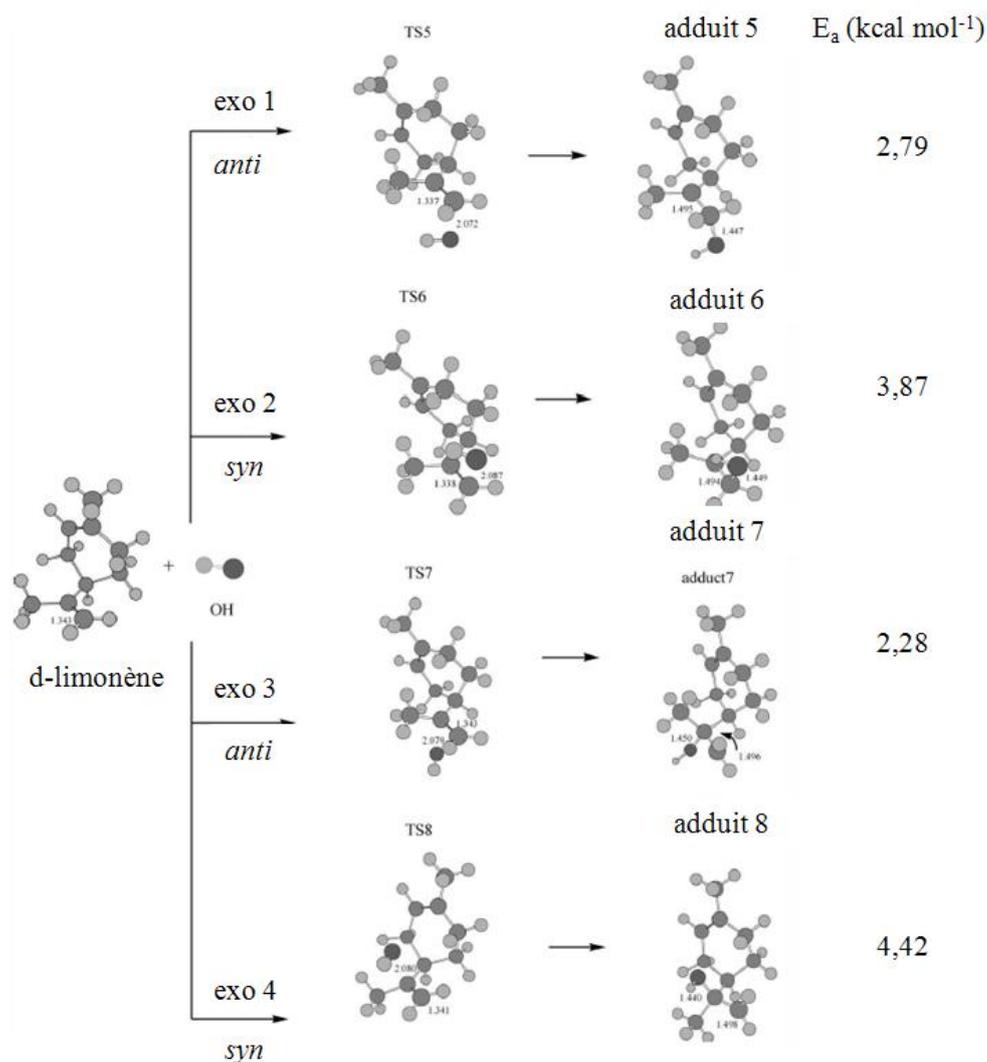
On peut observer que le rapport  $k_{\text{IV.2b}}/k_{\text{IV.2}}$  mesuré semble quasiment indépendant de la température entre 300 et 253 K, mais semble décroître au-dessus de  $T = 300$  K. Toutes les données peuvent cependant être représentées convenablement avec une légère dépendance négative en température pour  $T = 253 - 355$  K (fit représenté sur la Figure 36) :

$$k_{\text{IV.2b}}/k_{\text{IV.2}} = (0,07 \pm 0,03) \times \exp((460 \pm 140)/T)$$

La modélisation correcte de l'oxydation atmosphérique des COV insaturés par les radicaux °OH nécessite de connaître les cinétiques de chacune des voies réactionnelles, ainsi que les sites d'attaques propices à chacune des voies d'addition de °OH ou de transfert d'hydrogène. Par le moyen de calculs ab initio, (Ramirez-Ramirez and Nebot-Gil 2005) ont étudié l'addition de °OH sur les doubles liaisons endocycliques et exocycliques du *d*-limonène en testant différentes configurations, représentées sur les Figure 37 et Figure 38.



**Figure 37. Voies d'addition endocycliques possibles des radicaux °OH sur le limonène, géométrie des adduits formés et énergies d'activation associée à chaque voie (Ramirez-Ramirez and Nebot-Gil 2005)**



**Figure 38. Voies d'addition exocycliques possibles des radicaux °OH sur le limonène, géométrie des adduits formés et énergies d'activation associée à chaque voie (Ramirez-Ramirez and Nebot-Gil 2005)**

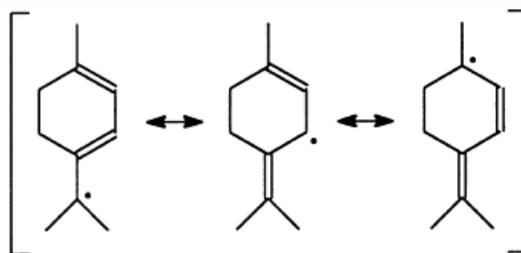
Ainsi, ces auteurs ont montré que, même si les deux voies d'addition sont significatives, il y a une orientation préférentielle pour l'addition endocyclique de °OH sur l'atome de carbone substitué d'un H du côté *syn* du groupe isopropényle (voie 2,  $E_a = -1,10$  kcal mol<sup>-1</sup>).

Par ailleurs, (Peeters, Boullart et al. 2007) ont développé une relation de structure-activité (SAR) pour l'addition de radicaux °OH spécifique aux sites de (poly)alcènes à 298 K. Dans cette SAR, le coefficient de vitesse total pour la réaction d'addition est approximativement égal à la somme des contributions individuelles spécifiques à un site donné pour l'addition sur les doubles liaisons. Le coefficient de vitesse total de l'addition de °OH sur le limonène, calculé dans ce cadre ( $T = 298$  K), est  $k_{IV.1a} = 1,45 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, avec une contribution majeure de l'addition endocyclique de °OH sur l'atome de carbone substitué d'un atome H et sur l'atome de carbone externe de la double liaison exocyclique. La valeur calculée de  $k_{IV.1a}$  est en bon accord avec la valeur expérimentale de la présente étude,  $k_{IV.1a} = 1,14 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>,

calculée comme étant égale à  $k_{IV.1} - k_{IV.2b}$ , en utilisant les expressions d'Arrhenius pour  $k_{IV.1}$  et  $k_{IV.2b}/k_{IV.2}$ .

Même s'il est généralement considéré que la réaction des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  avec les alcènes procède principalement par l'addition du radical sur la double liaison, il a été montré que le transfert d'hydrogène est une voie importante pour les réactions des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  avec certains composés biogéniques cycliques. En mesurant directement la quantité d'eau formée par les réactions de l' $\alpha$ -terpinène et l' $\alpha$ -phellandrène avec  $^{\circ}\text{OH}$ , (Peeters, Vandenberg et al. 1999) ont déterminé des rapports de branchement de la voie de transfert d'hydrogène de  $(30 \pm 7) \%$  et  $(27 \pm 10) \%$ , respectivement. Il a été supposé que dans certains cas particuliers, la voie de transfert d'hydrogène est facilitée par la stabilisation du radical organique produit à cause d'une forte délocalisation d'un électron en dehors du cycle (sur trois atomes de carbone). Plus récemment, (Rio, Flaud et al. 2010) ont montré que les contributions de la voie de transfert d'hydrogène lors des réactions des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  avec le  $\gamma$ -terpinène et le *d*-limonène étaient, respectivement, de  $(31 \pm 9) \%$  et  $(34 \pm 8) \%$  à pression atmosphérique, et de  $(28 \pm 6) \%$  et  $(28 \pm 8) \%$  à  $(0,5 - 2,8)$  Torr de pression totale. Le rapport de branchement de la voie de transfert d'hydrogène dans la réaction  $^{\circ}\text{OH} + \text{limonène}$  est en excellent accord avec les données présentées ici (Figure 36).

Les relations de structure-activité (Kwok and Atkinson 1995), qui décrivent assez bien les voies de transfert d'hydrogène pour les alcanes, sous-estiment largement cette voie pour les réactions de  $^{\circ}\text{OH}$  avec des (poly)alcènes complexes (Rio, Flaud et al. 2010). Vereecken et Peeters (Vereecken and Peeters 2001; Vereecken and Peeters 2012) ont essayé de relier qualitativement les coefficients de vitesse des voies de transfert d'hydrogène vers les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  avec les forces des liaisons C-H, et ont proposé des valeurs prédictives pour le coefficient de vitesse de cette voie selon ce paramètre (Vereecken and Peeters 2012). Cependant, il a été observé que pour la stabilisation de la résonance allyle et super-allyle, ce qui est le cas des (poly)alcènes cycliques biogéniques (exemple montré en Figure 39), les données existantes sont insuffisantes pour vérifier la robustesse de la corrélation (Vereecken and Peeters 2012).



**Figure 39. Résonance super-allyle du radical organique produit par la réaction de l' $\alpha$ -terpinène avec les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ . L'électron se délocalise sur trois atomes de carbone ( $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\varepsilon$ ) facilitant la stabilisation du radical et le transfert d'hydrogène (Vereecken and Peeters 2001)**

Des études systématiques de la voie de transfert d'hydrogène lors des réactions de  $^{\circ}\text{OH}$  avec des (poly)alcènes de différentes structures sont clairement nécessaires pour développer une SAR pour le transfert d'un atome d'hydrogène spécifique à un site. En ce qui concerne la réaction  $^{\circ}\text{OH} + \text{limonène}$ , le transfert de l'hydrogène tertiaire – favorisé par la stabilisation de la résonance allyle du radical produit – peut être attendue comme la voie de transfert majoritaire. En combinant les expressions d'Arrhenius obtenues dans cette étude pour  $k_{\text{IV.2}}$  (ou  $k_{\text{IV.1}}$ ) et  $k_{\text{IV.2b}}/k_{\text{IV.2}}$ , on obtient une énergie d'activation négative ( $\approx -8,368 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) pour la voie de transfert d'hydrogène. Ce résultat quelque peu inattendu est une indication sur le fait que cette réaction procède principalement par un mécanisme d'addition-élimination et non par une abstraction directe de l'atome d'hydrogène. A cet égard, dans le but d'établir un mécanisme détaillé et de mieux prendre en compte les différentes voies réactionnelles, des études complémentaires aussi bien théoriques qu'expérimentales dans une gamme de température étendue (à des températures plus hautes et plus basses) seraient vraiment bénéfiques.

➤ **Compte tenu du coefficient de vitesse important du limonène avec les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ , ce processus d'oxydation est dominant dans la troposphère par rapport aux réactions avec d'autres oxydants (temps de vie du limonène par rapport aux radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  environ deux fois plus court que par rapport à l'ozone, par exemple). A ce titre, des données cinétiques et mécanistiques intéressantes concernant les réactions du limonène avec les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  et  $^{\circ}\text{OD}$  ont été recueillies dans ce chapitre IV. L'importance de la voie de transfert d'hydrogène a ainsi été mise en évidence. S'il serait intéressant d'étudier le rôle des produits d'oxydation formés par cette voie lors de la formation d'AOS biogéniques, ce sont généralement les réactions d'ozonolyse qui présentent le plus d'intérêt concernant l'étude de la phase particulaire (Bonn et Moorgat 2002). Des résultats préliminaires sur la formation d'AOS lors de l'ozonolyse du limonène en réacteur à écoulement seront présentés dans le CHAPITRE V.**

## CHAPITRE V. OZONOLYSE DU LIMONENE

Dans le présent chapitre, la réaction d'ozonolyse du limonène a été étudiée à température ambiante et pression atmosphérique dans le réacteur à écoulement laminaire décrit dans le CHAPITRE II (I.1). Même si le mécanisme réactionnel n'a pas été directement étudié dans ce travail, il est tout de même présenté (à partir de données issues de la littérature) afin de mieux comprendre la formation d'AOS par cette réaction. Le coefficient de vitesse a été mesuré dans des conditions de pseudo premier ordre en excès de limonène selon la méthode décrite dans le CHAPITRE II (I.5). Des expériences complémentaires ont été réalisées pour étudier la formation d'AOS en termes de seuil de nucléation et de rendement en AOS en utilisant un compteur de particules et un SMPS, respectivement. Les résultats sont présentés et comparés avec la littérature.

### I. Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du limonène

Le limonène est un alcène cyclique ayant la particularité de contenir une double liaison éthylénique endocyclique et une autre exocyclique. L'ozone peut donc s'additionner sur l'une ou l'autre de ces doubles liaisons pour former deux ozonides primaires qui se décomposeront rapidement pour former quatre intermédiaires de Criegee (CI) et deux produits stables : le formaldéhyde et le 4-acétyl-1-méthylcyclohexène, aussi appelé kéto-limonène (Figure 40).

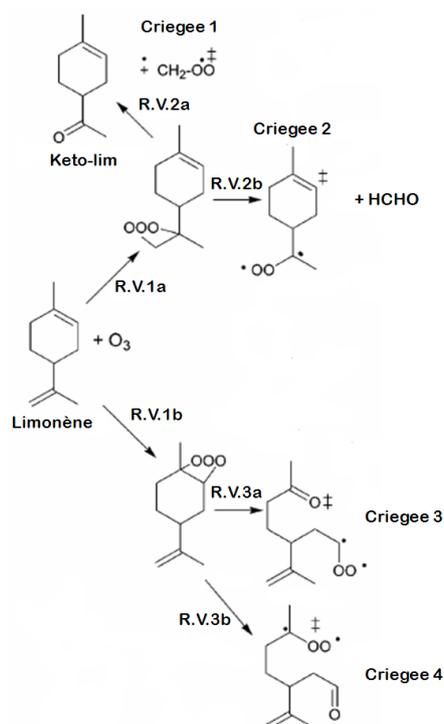


Figure 40. Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du limonène (Leungsakul, Jaoui et al. 2005)

Il a été démontré dans la littérature (Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Zhang, Hartz et al. 2006; Walser, Desyaterik et al. 2008; Baptista, Pfeifer et al. 2011) que l'addition de l'ozone se faisait principalement sur la double liaison endocyclique (voie V.1b de la Figure 40) pour deux raisons :

- La comparaison des coefficients de vitesse d'ozonolyse de deux produits d'ozonolyse du limonène dont l'un ne contient plus que la double liaison endocyclique (le kéto-limonène,  $C_9H_{14}O$ ), et l'autre la double liaison exocyclique (le limononaldéhyde,  $C_{10}H_{16}O_2$ ) :

$$k(\text{kéto-limonène}+O_3) = (1,5 - 3,51) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(Atkinson and Aschmann 1993; Jiang, Xu et al. 2012)

$$k(\text{limononaldéhyde}+O_3) = (8,3 \pm 2,2) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(Calogirou, Larsen et al. 1999)

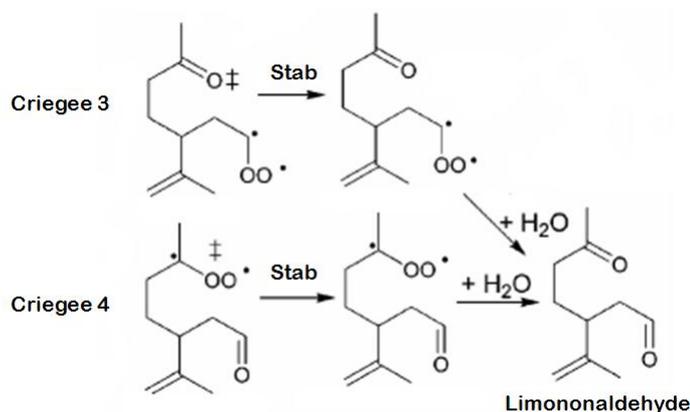
montre que la réaction avec la double liaison endocyclique est plus rapide que celle avec la double liaison exocyclique. Cette tendance est également confirmée par la comparaison des coefficients de vitesse d'autres composés similaires tels que le 1-hexène et le cyclohexène :

$$k(\text{1-hexène}+O_3) = (9,7 \pm 1,4) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(\text{cyclohexène}+O_3) \sim 8,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

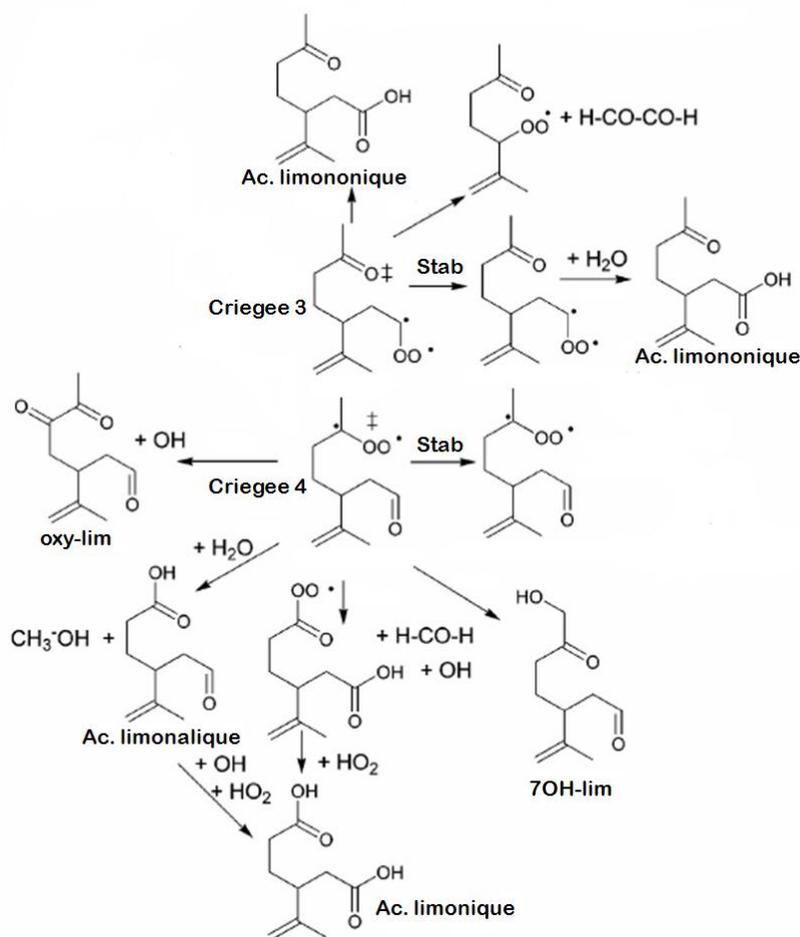
(Atkinson 1997)

- Le produit majeur observé lors de l'ozonolyse du limonène est le limononaldéhyde (Calogirou, Larsen et al. 1999; Glasius, Lahaniati et al. 2000), et il est issu de la stabilisation des CI 3 et 4 présentés sur la Figure 40, suivie de leur réaction avec l'eau (Figure 41).



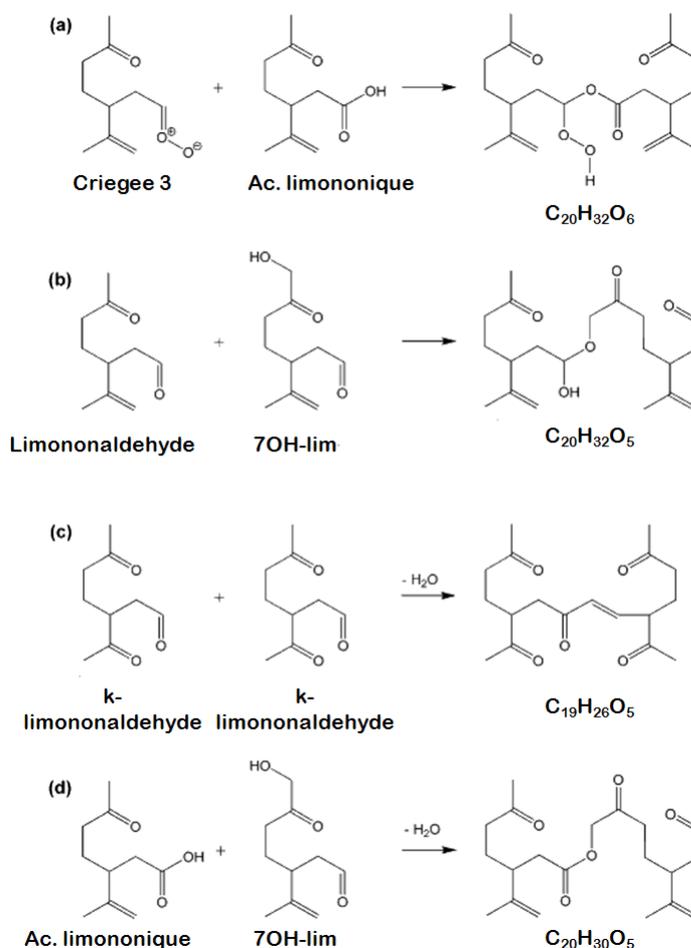
**Figure 41.** Formation du limononaldéhyde par réaction de l'eau avec les intermédiaires de Criegee formés lors de l'ozonolyse du limonène et stabilisés (Leungsakul, Jaoui et al. 2005)

En plus du limononaldéhyde et du kéto-limonène, de nombreux autres produits multi-oxygénés sont formés par les réactions d'isomérisation, de décomposition ou de recombinaison des intermédiaires de Criegee (Figure 42).



**Figure 42.** Formation de composés multi-oxygénés par réactions des intermédiaires de Criegee (CI3 et CI4) formés lors de l'ozonolyse du limonène (Leungsakul, Jaoui et al. 2005)

Parmi les composés formés par les réactions de réarrangement des intermédiaires de Criegee, on retrouve donc plusieurs acides, ainsi que du limononaldéhyde substitué d'un atome d'hydrogène (oxy-lim sur la Figure 42) ou d'un groupement hydroxyle (7OH-lim sur la Figure 42). Tous ces produits contenant des groupes fonctionnels -C=O, -OH, et -COOH ont des pressions de vapeurs plus faibles que la molécule initiale de limonène et peuvent servir de molécules précurseurs à la formation d'AOS. Bateman et al. (2009) ont ainsi montré que certains de ces produits participaient à des réactions d'oligomérisation (Figure 43) (Bateman, Nizkorodov et al. 2009).



**Figure 43. Réactions d'oligomérisation. (a) Réaction entre un intermédiaire de Criegee et un acide ou un alcool ; (b) formation d'un hémiacétal à partir d'un aldéhyde et d'un alcool ; (c) condensation de deux aldéhydes pour former un aldol ; (d) réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool (Bateman, Nizkorodov et al. 2009)**

Le mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du limonène est donc assez bien documenté dans la littérature et de nombreux produits ont été observés (Grosjean, Williams et al. 1993; Feltham, Almond et al. 2000; Glasius, Lahaniati et al. 2000; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Bateman, Nizkorodov et al. 2009; Forester and Wells 2009; Carslaw 2013; Rossignol, Rio et al. 2013) tant dans la phase gazeuse (formaldéhyde, kéto-limonène, etc.) que dans la phase particulaire (limononaldéhyde, acide limonique, etc.). Les produits majeurs de cette réaction que sont le

kéto-limonène (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O) et le limononaldéhyde (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) n'ont pas pu être détectés avec les techniques expérimentales utilisées dans ce travail compte tenu de leur taille, les molécules les plus lourdes analysées par la méthode HPLC allant jusqu'à six (hexanal) ou sept (benzaldéhyde) atomes de carbone.

## II. Détermination du coefficient de vitesse de la réaction du limonène avec l'ozone

La méthode cinétique utilisée (méthode absolue) a été détaillée dans le CHAPITRE II (I.5) et seuls les résultats qui en découlent seront présentés ici.

L'étude cinétique d'ozonolyse du limonène a été menée en excès de COV en utilisant différentes concentrations initiales en réactif. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 23.

**Tableau 23. Conditions expérimentales de l'étude cinétique de l'ozonolyse du limonène**

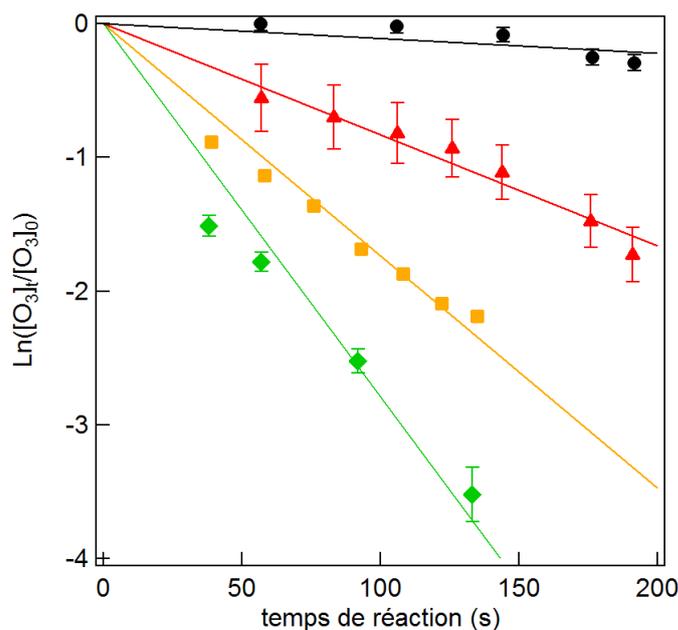
$[C_{10}H_{16}]_0$ (10 <sup>13</sup> molécules cm <sup>-3</sup> )	$[O_3]_0$ (10 <sup>12</sup> molécules cm <sup>-3</sup> )	n*	k' (10 <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
2,05 – 8,70	1,86 – 8,24	6	0,62 – 1,84

\* nombre de déterminations de k'

Pour des raisons techniques (GC hors-service au moment des expériences), la concentration initiale en limonène à l'entrée dans le réacteur a été calculée à partir de sa concentration dans la bouteille et du rapport de débits :

$$[C_{10}H_{16}]_0 = \frac{[C_{10}H_{16}]_{bouteille} \times D(C_{10}H_{16})}{D(total)} \quad (Eq.V.1)$$

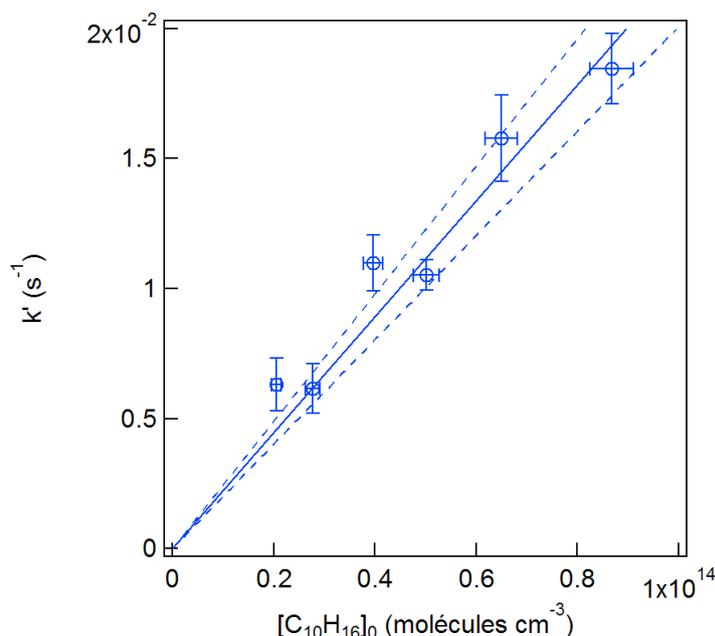
Pour chaque concentration initiale en alcène, le coefficient de pseudo premier-ordre était extrait de l'équation (II.12). Des exemples de cinétiques de décroissance exponentielle de l'ozone sont présentés sur la Figure 44 :



**Figure 44. Exemples de décroissance exponentielle de l’ozone en fonction du temps de réaction lors de l’ozonolyse du limonène à  $T = 296$  K pour plusieurs concentrations initiales en  $C_{10}H_{16}$  :  $[C_{10}H_{16}]_0$  ( $10^{13}$  molécules  $cm^{-3}$ ) = 0 (ronds noirs) ; 2,05 (triangles rouges) ; 5,01 (carrés oranges) ; 8,68 (losanges verts)**

Les droites sont les fits linéaires respectifs forcés par 0. Les incertitudes ( $1\sigma$ ) présentées sont des représentations graphiques de l’incertitude sur  $\ln([O_3]_t/[O_3]_0)$  calculée par l’équation III.1.

Les coefficients de pseudo premier-ordre ont ensuite été reportés en fonction des concentrations initiales en limonène pour déterminer le coefficient de vitesse de la réaction (Figure 45).



**Figure 45. Coefficients de pseudo premier-ordre  $k'$  en fonction de la concentration initiale en  $C_{10}H_{16}$**

Le trait plein est le fit linéaire des données forcé par zéro et pondéré par l’incertitude sur  $k'$ , avec les pointillés représentant l’intervalle de confiance à 95 %. Les incertitudes sur  $k'$  correspondent à  $1\sigma$  sur la précision du fit et les incertitudes sur  $[C_{10}H_{16}]_0$  correspondent à l’incertitude sur la concentration de la bouteille de limonène (5 %).

Le fit donne une valeur de  $k = (2,23 \pm 0,08) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Le Tableau 24 compare cette valeur avec celles reportées dans la littérature.

**Tableau 24. Comparaison du coefficient de vitesse obtenu pour l'ozonolyse du limonène avec ceux de la littérature**

T (K)	k ( $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Dispositif expérimental <sup>a</sup>	Référence
296	2,23 ± 0,08	RE ; MA excès C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ; AO	<b>Ce travail</b>
297	3,8 ± 0,3	RE ; MA excès C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ; AO	(Bernard, Fedioun et al. 2012)
303	2,0 ± 0,4	CS ; MR (cis-cyclooctène/cyclohexène) ; FT-IR	(Bernard, Fedioun et al. 2012)
295	2,5 ± 0,3	RE ; MR (2-méthyl-2-butène) ; GC-FID	(Witter, Berndt et al. 2002)
298	2,13 ± 0,15	CS ; MR (cis-2-butène/2-méthylpropène/1-butène) ; SM	(Khamaganov and Hites 2001)
298	2,0 ± 0,5	Revue	(Calvert, Atkinson et al. 2000)

<sup>a</sup>RE : réacteur à écoulement ; MA : méthode absolue ; AO : analyseur d'ozone ; CS : chambre de simulation ; MR : méthode relative (composés de référence) ; FT-IR : spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier ; GC-FID : chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme ; SM : spectromètre de masse.

Compte tenu des incertitudes de chaque étude, le coefficient de vitesse déterminé dans ce travail est en très bon accord avec ceux obtenus dans la littérature, qu'ils aient été déterminés en réacteur à écoulement (Witter, Berndt et al. 2002) ou en chambre de simulation (Khamaganov and Hites 2001; Bernard, Fedioun et al. 2012). Ce coefficient est également en très bon accord avec la valeur proposée dans la revue de Calvert et al. (2000) (Calvert, Atkinson et al. 2000). La seule exception est le coefficient déterminé par Bernard et al. (2012) en réacteur à écoulement, supérieur d'un facteur 1,7 au coefficient déterminé dans le présent travail (Bernard, Fedioun et al. 2012). Cependant, ce coefficient est également supérieur au coefficient déterminé en chambre de simulation dans la même étude, sans que les auteurs aient pu trouver de raison évidente pour expliquer la différence observée.

### III. Etude de la formation d'AOS par la réaction d'ozonolyse du limonène

#### III.1. Seuil de nucléation

Des phénomènes de nucléation ont été observés dans de nombreux environnements atmosphériques (Kulmala, Vehkamäki et al. 2004; Curtius 2006; Zhang, Khalizov et al. 2012) ou intérieurs (Hovorka and Braniš 2011). S'il est couramment admis que la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère est principalement due à la réaction de l'acide sulfurique avec l'eau (Kulmala 2003), des études de laboratoire ont montré que les produits issus de réactions d'oxydation de COV et notamment de terpènes pouvaient également subir une conversion de la phase gazeuse vers la phase particulaire (Bonn and Moortgat 2002; Bonn, Schuster et al. 2002;

Bonn and Moortgat 2003; Lee and Kamens 2005; Nojgaard, Bilde et al. 2006; Bernard, Fedioun et al. 2012). Le seuil de nucléation est défini comme la quantité d'un composé ayant réagi au moment de la formation des premières particules. La détermination de ce paramètre permet alors de prédire si un évènement de nucléation peut se produire dans une atmosphère donnée à partir de l'oxydation d'un composé et de sa concentration dans la dite atmosphère. Dans la présente étude, le seuil de nucléation du limonène a été déterminé. Les expériences ont été réalisées à  $T = 296 \text{ K}$  et  $P = 1 \text{ atm}$  (air zéro) en atmosphère sèche ( $HR \leq 5 \%$ ), en absence de particules préexistantes. Comme indiqué par les mécanismes réactionnels présentés plus haut (Figure 40 à Figure 43), l'ozonolyse du limonène conduit à la formation de radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ , avec un rendement compris entre 33 et 90 % (Atkinson, Aschmann et al. 1992; Paulson, Chung et al. 1999; Aschmann, Arey et al. 2002; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Atkinson, Baulch et al. 2006). Pour éviter toute consommation du limonène par ces radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ , les expériences ont été réalisées en présence d'une quantité suffisante de monoxyde de carbone comme piègeur. Le débit total était compris entre 2,0 et 4,5  $\text{L min}^{-1}$  pour un temps de réaction oscillant entre 39 et 93 s. Les conditions expérimentales notamment en termes de concentrations sont résumées dans le Tableau 25.

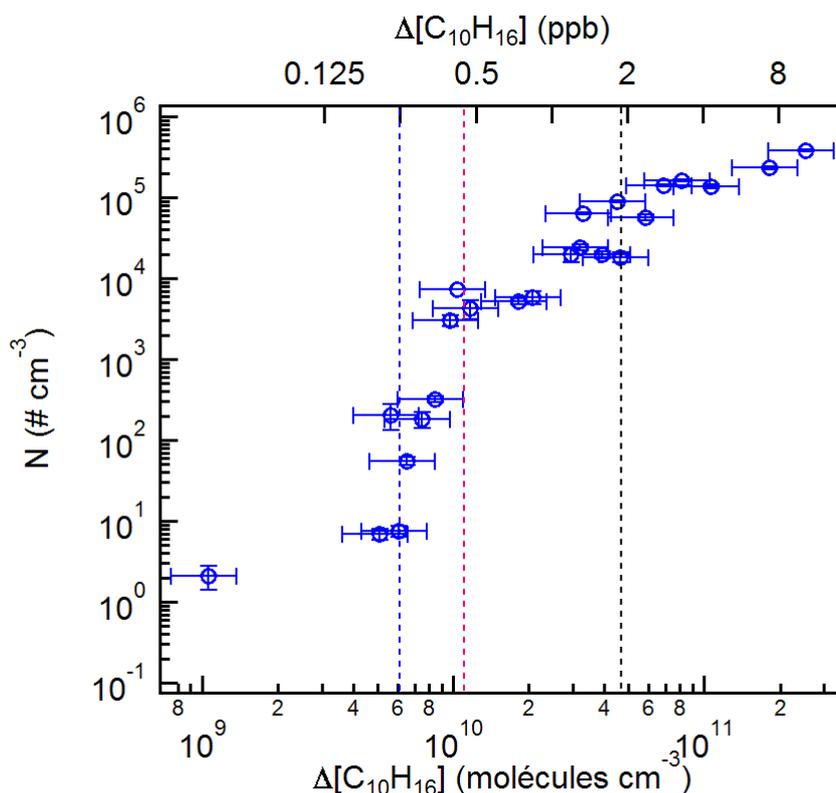
**Tableau 25. Conditions expérimentales de l'étude du seuil de nucléation du limonène lors de sa réaction d'ozonolyse**

$[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_0$ ( $10^{12} \text{ molécules cm}^{-3}$ )	$[\text{O}_3]_0$ ( $10^{12} \text{ molécules cm}^{-3}$ )	$[\text{CO}]_0$ ( $10^{16} \text{ molécules cm}^{-3}$ )	n	N (# $\text{cm}^{-3}$ )
1,40 – 1,68	0,03 – 8,85	1,07 – 2,44	24	7 – 378 000

L'ozone était mesuré en continu par la voie latérale de sortie du réacteur. Le nombre total de particules était également mesuré en continu par le CPC avec un débit de  $300 \text{ mL min}^{-1}$  par la voie centrale de sortie du réacteur. La concentration en limonène au temps  $t$  a été estimée par la relation cinétique suivante, considérant des conditions de pseudo-premier ordre (en excès d'ozone) :

$$[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_t = [\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_0 \times \exp(-k \times [\text{O}_3]_0 \times t) \quad (\text{Eq.V.2})$$

Le nombre de particules formées présenté dans le Tableau 25 résulte d'une moyenne de mesures effectuées pendant 5 min. La concentration consommée de limonène oscillait entre  $1,06 \times 10^9$  et  $2,54 \times 10^{11} \text{ molécules cm}^{-3}$ . La Figure 46 présente le nombre total de particules mesurées par le CPC en fonction de la concentration consommée de limonène.



**Figure 46. Nombre de particules formées en fonction de la concentration en limonène consommé par sa réaction avec l'ozone et comparaison avec la littérature**

Les ronds bleus représentent l'ensemble des points expérimentaux. Les barres d'erreur horizontales et verticales représentent respectivement les incertitudes sur la consommation en limonène (29% estimée par la méthode des extrêmes à partir de l'équation V.2, prenant en compte les incertitudes sur  $[C_{10}H_{16}]_0$ , sur  $k$  et sur  $[O_3]_0$ ) et sur le nombre total de particules (un écart type sur la moyenne). Les traits verticaux en pointillés représentent les seuils de nucléation déterminés par : notre étude (bleu) ; (Bernard, Fedioun et al. 2012) (rouge) ; (Bonn and Moortgat 2003) (noir).

On peut observer une croissance du nombre de particules avant d'atteindre rapidement (à partir d'une consommation de 2 ppb en limonène) un plateau du nombre maximum de particules formés autour de  $200\,000\text{ cm}^{-3}$ , en accord avec les plateaux généralement observés dans la littérature lors de l'ozonolyse de monoterpènes, compris entre  $10^5$  et  $10^6\text{ cm}^{-3}$  (Bernard, Fedioun et al. 2012). Cette figure nous permet de déterminer le seuil de nucléation, à savoir la quantité de limonène consommée la plus basse observée au moment de l'apparition des particules. Dans cette étude, ce seuil est atteint pour  $\Delta[C_{10}H_{16}] = 0,25\text{ ppb}$ . Ce seuil est donné comme une valeur limite haute étant donné que des particules de diamètre inférieur à 5,5 nm ont pu se former plus tôt sans pouvoir être mesurées par le CPC. Cette valeur est comparée avec les valeurs de la littérature obtenues en atmosphère sèche ( $HR \leq 1\%$ ) pour le limonène et pour d'autres composés biogéniques dans le Tableau 26.

**Tableau 26. Comparaison du seuil de nucléation déterminé dans cette étude avec ceux de la littérature, pour le limonène et pour d'autres composés biogéniques**

Composé	Dispositif	Seuil de nucléation (ppb)	Référence
Limonène	RE	0,25	Cette étude
	RE	0,45	(Bernard, Fedioun et al. 2012)
	CS	1,9	(Bonn and Moortgat 2003)
$\alpha$ -Pinène	RE	1,56	(Bernard, Fedioun et al. 2012)
	CS	2,1	(Bonn and Moortgat 2003)
	RE	12	(Berndt, Boge et al. 2003)
Sabinène	RE	0,26	(Bernard, Fedioun et al. 2012)
	CS	1,3	(Bonn and Moortgat 2003)
$\beta$ -Pinène	CS	2,0	(Bonn and Moortgat 2003)
$\Delta^3$ -Carène	CS	2,3	(Bonn and Moortgat 2003)
Myrcène	RE	0,83	(Bernard, Fedioun et al. 2012)
$\beta$ -Caryophyllène	RE	0,00015	(Bonn and Moortgat 2003)

On peut observer que le seuil de nucléation du limonène que nous avons déterminé est proche de celui déterminé par (Bernard, Fedioun et al. 2012) dans un réacteur à écoulement similaire au nôtre, et inférieur à celui calculé par (Bonn and Moortgat 2003) à partir de mesures effectuées en chambre de simulation par (Koch, Winterhalter et al. 2000). Ce résultat met en avant la pertinence de l'utilisation du réacteur à écoulement pour la détermination de paramètres tels que le seuil de nucléation, qui nécessite de travailler à des taux d'avancement de réaction très faibles, ce qui est rendu possible avec ce dispositif par l'accès à des temps de réactions très courts.

La comparaison des seuils de nucléation du limonène avec ceux d'autres composés terpéniques indique que le limonène est un composé au fort potentiel de formation en AOS. Parmi les seuils de nucléation rencontrés dans la littérature, seul celui d'un composé de la famille des sesquiterpènes – le  $\beta$ -caryophyllène – a un seuil de nucléation plus faible que le limonène. Au sein des monoterpènes, le limonène apparaît donc bien comme un composé d'intérêt majeur au regard de son potentiel de formation en AOS.

Comme indiqué en introduction, le limonène est un composé à double intérêt : environnement intérieur/environnement atmosphérique. En ce qui concerne le phénomène de nucléation, l'environnement d'intérêt est plutôt intérieur, où des concentrations en limonène de 4 à 80 ppb ont déjà été observées (Seifert, Mailahn et al. 1989; Fellin and Otson 1994; Weschler and Shields 1996; Li, Turpin et al. 2002; Wolkoff, Wilkins et al. 2006; Chen and Hopke 2010), pouvant même dépasser plusieurs centaines de ppb lors d'épisodes marqués par l'utilisation de produits contenant du limonène (Wainman, Zhang et al. 2000; Singer, Destailats et al. 2006). L'ozone est également présent dans les environnements intérieurs du fait du transfert de masses d'air extérieures vers l'intérieur et/ou d'émissions directes de sources intérieures telles que les imprimantes et photocopieurs (Lee, Lam et al. 2001; Singer, Destailats et al. 2006). Des

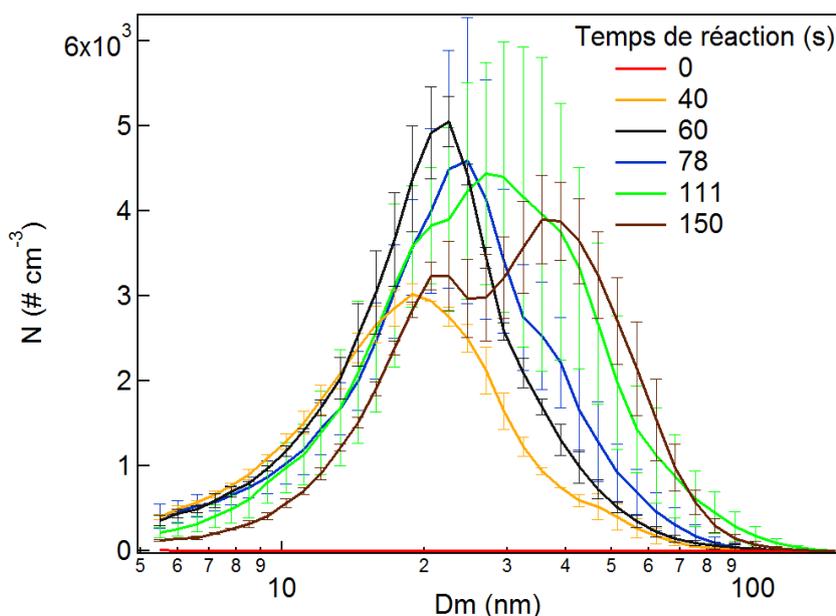
concentrations de 20 à 40 ppb d'ozone sont couramment mesurées, et peuvent également dans certains cas extrêmes dépasser 100 ppb (Sabersky, Sinema et al. 1973; Weschler, Shields et al. 1989; Weschler 2000). Les concentrations en limonène mesurées en air intérieur étant supérieures au seuil de nucléation déterminé en laboratoire en présence de concentrations en ozone réalistes, le phénomène de conversion des produits gazeux peu volatils en phase particulaire sera donc rendu possible.

Le phénomène de nucléation en environnement atmosphérique sera plus limité, compte tenu de la plus faible concentration moyenne de limonène dans l'atmosphère, comprise entre 0 et 63 ppt (Yu, Griffin et al. 1999; Hakola, Laurila et al. 2000), et sera plus souvent un phénomène résultant de la combinaison de l'oxydation de plusieurs COV précurseurs d'AOS, même si le seuil n'est pas atteint pour chaque COV pris individuellement.

### III.2. Distribution granulométrique

*Note : les résultats présentés dans les parties III.2 et III.3 ont un caractère préliminaire et seront à confirmer lors d'expériences complémentaires. Les conclusions qui en sont tirées sont donc à considérer avec précaution.*

La combinaison du CPC à une colonne DMA permet d'étudier la distribution granulométrique des AOS formés au cours de la réaction. La distribution granulométrique, c'est-à-dire la représentation du nombre de particules en fonction de leur taille, permet de déterminer le mode de formation des particules : mode de nucléation (diamètre  $< 0,01 \mu\text{m}$ ) ; mode d'Aitken ( $0,01 \mu\text{m} < \text{diamètre} < 0,1 \mu\text{m}$ ) ; mode d'accumulation ( $0,1 \mu\text{m} < \text{diamètre} < 2 \mu\text{m}$ ) ; et mode grossier (diamètre  $> 2 \mu\text{m}$ ). Dans notre étude, la distribution granulométrique des particules formées par l'ozonolyse du limonène a été étudiée en présence de différentes quantités de CO comme piègeur de  $^{\circ}\text{OH}$  et pour différents temps de réaction. La distribution en taille était mesurée par le SMPS sur la gamme 5,5 - 350,4 nm. Un exemple de distributions obtenues est présenté sur la Figure 47.



**Figure 47. Distributions en taille des particules pour différents temps de réaction**

Les traits pleins représentent les valeurs moyennes de quatre distributions pour un temps de réaction donné, et les barres d'incertitudes représentent l'écart-type sur ces distributions.

On observe tout d'abord la formation de particules avec un mode fin centré sur 18,9 nm entre 0 et 40 s. La formation de ces particules peut être associée au mode d'Aitken, constitué de particules à peine vieilles issues de la conversion des produits de la réaction de la phase gazeuse vers la phase particulaire. Entre 40 et 60 s, on note une augmentation du nombre de particules, passant de  $3,0 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  à  $4,9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  et un léger grossissement de celles-ci, avec un mode se décalant de 18,9 à 20,7 nm. Compte tenu des incertitudes, on peut ensuite considérer que le nombre de particules ne varie quasiment pas entre 60 et 111s. En revanche, on peut noter un léger grossissement des particules vers des modes centrés sur 24,7 nm (78s) puis 27,1 nm (111s). Enfin, on observe l'apparition d'un double mode centré sur 22,6 ( $3,2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ ) et 35,6 nm ( $3,9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ ) à 150 s. Le fait de présenter deux modes pourrait être le signe :

- 1) d'une condensation de produits semi-volatils sur les particules préalablement formées. Comme indiqué en début de ce chapitre, la structure moléculaire du limonène présente deux doubles liaisons. Maksymiuk, Gayahtri et al. (2008), ont montré que dans des conditions pauvres en  $\text{NO}_x$  (ce qui est le cas dans cette étude), la double liaison endocyclique était oxydée en phase gazeuse et qu'un excès d'ozone (ce qui est également le cas ici) permettait une oxydation hétérogène de la double liaison exocyclique (Maksymiuk, Gayahtri et al. 2009). On peut donc imaginer que les produits semi-volatils formés par la première voie condensent sur les particules formées par la seconde, entraînant la formation de particules de diamètre supérieur.

2) de l'agrégation de particules entre elles. Si dans l'atmosphère le mode d'accumulation est généralement associé aux particules de diamètres compris entre 100 et 200 nm, la plus forte probabilité de rencontre dans le volume restreint du réacteur pourrait expliquer l'observation de ce phénomène d'agrégation pour des particules de plus petits diamètres.

Les particules formées au cours de cette expérience présentent un mode centré vers des diamètres compris entre 18,9 et 35,6 nm, proches de ceux observés par Heaton, Dreyfus et al. (2007) mais plus faibles que ceux observés Nojgaard, Bilde et al. (2006) pour la réaction d'ozonolyse du limonène avec des conditions expérimentales différentes présentées dans le Tableau 27.

**Tableau 27. Conditions expérimentales utilisées dans cette étude et comparaison avec celles utilisées dans la littérature**

	Ce travail	(Heaton, Dreyfus et al. 2007)	(Nojgaard, Bilde et al. 2006)
Type de réacteur*	RE	RE	CS
T (°C)	23 ± 2	25	21 ± 2
HR (%)	< 5	< 5	< 1
[C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	52	~ 13000 - 21000	49 ± 3
[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	330	1000	6 - 81
Piégeur de °OH	CO	Aucun	Aucun
Temps de réaction	40 - 150 s	3 - 22 s	60 min
Gamme de mesure de Dm (nm)	5,5 - 350,4	4 - 150	10 - 290
Diamètre du mode (nm)	18,9 - 35,6	23 - 46	95
N <sub>total</sub> ( cm <sup>-3</sup> )	~ 6 × 10 <sup>4</sup>	(6,75 - 8,08) × 10 <sup>6</sup>	~ 1,1 × 10 <sup>5</sup>

\*RE : réacteur à écoulement ; CS : chambre de simulation

Malgré des concentrations initiales en réactifs et des conditions en humidité relatives proches, l'observation d'un nombre total de particules plus élevé et à un mode centré sur de plus grosses particules (95 nm) dans l'étude de Nojgaard, Bilde et al. (2006) par rapport à notre étude peut s'expliquer par (1) la formation de particules par la réaction du limonène avec les radicaux °OH qui ne sont pas piégés (2) un avancement de réaction plus important. Avec des temps de réaction et des conditions d'humidité relatives proches, Heaton, Dreyfus et al. (2008) ont observé des particules à un mode centré sur des diamètres similaires aux nôtres compris entre 23 et 46 nm. Dans leur étude, l'observation d'un nombre de particules plus élevé peut également s'expliquer par l'absence de piégeur de °OH.

### III.3. Rendement en AOS

Le rendement en aérosol,  $Y$ , défini par l'Eq.V.3, est également un indicateur couramment utilisé pour évaluer le potentiel de formation en AOS d'un composé (Odum, Hoffmann et al. 1996; Hoffmann, Odum et al. 1997; Griffin, Cocker et al. 1999; Pankow, Seinfeld et al. 2001).

$$Y = \frac{M_0}{\Delta[C_{10}H_{16}]} \quad (\text{Eq.V.3})$$

avec  $M_0$  : concentration massique de matière organique particulaire (MOP) formée ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) ;  
 $\Delta[C_{10}H_{16}]$  : quantité de limonène consommée au cours de la réaction ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

Le rendement en aérosol  $Y$  est également relié à la concentration en MOP formée par la relation semi-empirique décrite par (Odum, Hoffmann et al. 1996) :

$$Y = M_0 \sum \left( \frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} M_0} \right) \quad (\text{Eq.V.4})$$

où  $\alpha_i$  est le rendement massique (sans unité) et  $K_{om,i}$  le coefficient de partage ( $\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$ ) d'une espèce semi-volatile  $i$  qui se partage entre la phase gazeuse et la phase particulaire.  $K_{om,i}$  est une constante représentative de la volatilité d'un produit (ou de plusieurs produits de même volatilité). On peut alors représenter l'évolution du rendement en AOS calculé à partir de l'équation V.3 en fonction de la concentration en MOP formée et déterminer les paramètres  $\alpha_i$  et  $K_{om,i}$  selon un modèle à un ou plusieurs produits utilisant l'équation V.4.

Dans notre étude, le rendement en AOS de la réaction d'ozonolyse du limonène a été étudié en présence de CO comme piègeur de  $^{\circ}\text{OH}$  et en mesurant  $M_0$  pour différents temps de réaction. La concentration en limonène était mesurée par GC-FID, l'ozone était mesuré continuellement par l'analyseur et  $M_0$  a été calculé en convertissant en concentrations massiques les mesures par SMPS (colonne DMA 5,5 - 350,4 nm) des concentrations en nombre de particules et en faisant l'hypothèse de particules sphériques de masse volumique  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ , valeur recommandée par (Hallquist, Wenger et al. 2009) :

$$M_0 = \sum_i (N_i \times 10^6 \times \frac{\pi \times (D_{m,i} \times 10^{-9})^3}{6} \times d \times 10^{12}) \quad (\text{Eq.V.5})$$

avec  $N_i$  : concentration en nombre de particules dans le canal  $i$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) ;  
 $D_{m,i}$  : valeur moyenne du diamètre de mobilité électrique du canal  $i$  (nm) ;  
 $d$  : masse volumique des particules ( $\text{g cm}^{-3}$ ).

Pour le calcul de  $M_0$ , la somme des concentrations massiques en particules de tous les canaux était calculée et une moyenne sur 4 distributions était effectuée. Les conditions et résultats expérimentaux sont présentés dans le Tableau 28.

**Tableau 28. Conditions expérimentales et résultats obtenus pour le rendement en AOS lors de l'ozonolyse du limonène**

Temps de réaction (s)	$[C_{10}H_{16}]_0$ (ppb)	$[O_3]_0$ (ppb)	$[CO]_0$ (ppm)	$M_0^a$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\Delta[C_{10}H_{16}]^b$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$Y^c$
40				$0,53 \pm 0,05$	$18 \pm 5,22$	$0,029 \pm 0,009$
60				$0,87 \pm 0,13$	$27 \pm 7,83$	$0,032 \pm 0,010$
78	$52^a$	330	824	$1,27 \pm 0,44$	$34 \pm 9,86$	$0,037 \pm 0,017$
111				$2,78 \pm 0,76$	$48 \pm 13,92$	$0,058 \pm 0,023$
150				$2,70 \pm 0,35$	$62 \pm 17,98$	$0,043 \pm 0,014$

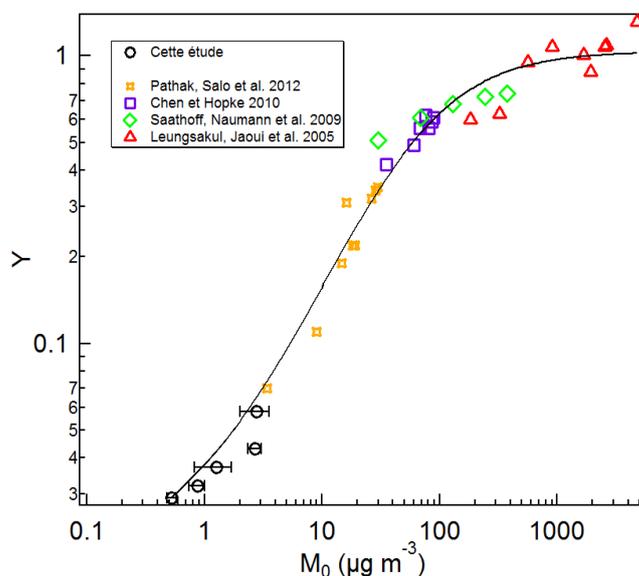
<sup>a</sup> valeur moyenne de quatre distributions à laquelle est assortie une incertitude d'un écart type.

<sup>b</sup> valeurs calculées à partir des équations V.1 et V.2 assorties d'une incertitude de 29 %.

<sup>c</sup> valeur calculée par l'équation V.3 assortie d'une incertitude déterminée par la méthode de propagation des

incertitudes :  $\sigma(Y) = Y \times \sqrt{\left(\frac{\sigma(M_0)}{M_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(\Delta[C_{10}H_{16}])}{\Delta[C_{10}H_{16}]}\right)^2}$ .

Les rendements en aérosols déterminés dans cette étude sont compris entre 0,029 et 0,058. Ces résultats sont comparés avec les rendements obtenus dans la littérature pour le limonène et pour l' $\alpha$ -pinène dans le Tableau 30 et sont exprimés en fonction de  $M_0$  sur la Figure 48.



**Figure 48. Rendement en AOS en fonction de  $M_0$ . Comparaison des données obtenues avec celles de la littérature. L'ensemble de ces données peut être simulé correctement en utilisant l'équation V.4 avec un modèle à deux produits en utilisant les paramètres  $\alpha$  et  $K$  présentés dans le Tableau 29 et comparés avec les paramètres utilisés dans la littérature.**

**Tableau 29. Comparaison des paramètres utilisés pour la simulation de l'ensemble des données dans cette étude avec ceux de la littérature**

$\alpha_1$	$K_1$ ( $m^3 \mu g^{-1}$ )	$\alpha_2$	$K_2$ ( $m^3 \mu g^{-1}$ )	Référence
1,009	0,015	0,025	9,327	Cette étude
0,556	0,041	0,171	4,7	(Saathoff, Naumann et al. 2009)
0,969	0,023	-	-	(Chen and Hopke 2010)
n.d <sup>a</sup>	0,000058 <sup>b</sup>	n.d <sup>a</sup>	0.0016 <sup>b</sup>	(Leungsakul, Jaoui et al. 2005)
n.d <sup>a</sup>	0,011 <sup>c</sup>	n.d <sup>a</sup>	0,033 <sup>c</sup>	(Pathak, Salo et al. 2012)

<sup>a</sup> non déterminé.

<sup>b</sup> moyenne de 3 valeurs déterminées par la relation :  $K = C_{part} / C_{gaz}$  [TSP] avec  $C_{part}$  et  $C_{gaz}$  les concentrations d'un produit semi-volatile en phase particulaire et en phase gazeuse ; [TSP] la concentration totale de particules en suspension ("total suspended particles",  $\mu g m^{-3}$ ).

<sup>c</sup> valeur déterminée pour le limononaldéhyde et le kéto-limononaldéhyde par la relation  $K = 1 / \exp(\log C_i^\circ)$  avec  $C_i^\circ$  : la concentration d'un produit à saturation ( $\mu g m^{-3}$ ).

**Tableau 30. Comparaison des rendements en AOS déterminés dans cette étude avec ceux de la littérature lors de l'ozonolyse du limonène**

Dispositif exp.	Temps de réaction (s)	[C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	M <sub>0</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	Δ[C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ] (μg m <sup>3</sup> )	Y	Référence
RE - SMPS	0 – 150	52	330	0,53 - 2,78	114 - 152	0,03 - 0,06	Cette étude
CS - SMPS	Maximal (~ 7h)	32 - 102	36 -113	35 - 88	84 - 145	0,42 - 0,62	(Chen and Hopke 2010)
CS - SMPS	Maximal (~ 2h)	13 - 40	100 - 300	30 – 374 <sup>a</sup>	77 - 222	0,51 - 0,74 <sup>a</sup>	(Saathoff, Naumann et al. 2009) <sup>b</sup>
RE - SMPS	238	15	215 - 1760	3 - 30	46 - 85	0,07 - 0,35	(Pathak, Salo et al. 2012)
CS - SMPS	Maximal (2 - 20 min)	90 - 650	20 - 810	182 - 4746 <sup>a</sup>	300 - 3590	0,60 - 1,32 <sup>a</sup>	(Leungsakul, Jaoui et al. 2005)

<sup>a</sup> Résultats recalculés avec une masse volumique de 1,4 g cm<sup>-3</sup>

<sup>b</sup> En ne considérant que les valeurs obtenues dans les conditions les plus proches de notre étude (T = 293 K et atmosphère sèche).

La présente étude effectuée en réacteur à écoulement a permis d'obtenir des rendements en AOS pour une gamme de  $M_0$  encore non étudiée à notre connaissance ( $0,53 - 2,78 \mu\text{g m}^{-3}$ ), présentant des valeurs ( $0,03 - 0,06$ ) complémentaires à celles disponibles dans la littérature pour cette réaction ( $0,07 - 1,32$ ). Pour trois des quatre publications (Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Saathoff, Naumann et al. 2009; Chen and Hopke 2010), les expériences ont été réalisées en chambre de simulation et les rendements en AOS ont été déterminés en fin d'expérience, quand l'avancement de réaction est maximal. Une oxydation plus complète de la matière organique est donc attendue, ce qui entraîne une diminution de la volatilité des produits et une augmentation du transfert gaz-particule, d'où des valeurs plus élevées de  $M_0$  et  $Y$ . Dans le cas de l'étude de Pathak, Salo et al. (2012), les expériences en réacteur à écoulement ont impliqué des humidités relatives élevées (40 %), ce qui expliquerait les valeurs de rendements plus importantes (Pathak, Salo et al. 2012), les réactions de l'eau avec les SCI constituant des voies additionnelles de formation d'AOS (Jiang, Lan et al. 2013). Ce résultat souligne la pertinence de l'utilisation du réacteur à écoulement pour l'étude des premières étapes de formation en AOS ainsi que la complémentarité avec les résultats obtenus pour des temps de réaction plus élevés en chambres de simulation. D'autres expériences complémentaires dans des conditions expérimentales variées (notamment  $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_0$  et  $[\text{O}_3]_0$ ) sont toutefois nécessaires pour améliorer notre compréhension des processus de nucléation et d'évolution des AOS formés dans l'ozonolyse du limonène.

**Dans ce chapitre, la réaction d'ozonolyse du limonène a été étudiée dans le réacteur à écoulement du laboratoire SAGE. Un coefficient de vitesse de  $(2,23 \pm 0,08) 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a été déterminé à température et pression ambiantes, en accord avec les valeurs rencontrées dans la littérature. Les premières étapes de formation d'AOS ont été caractérisées et ont apporté des données complémentaires à celles disponibles dans la littérature. Ainsi, la détermination du seuil de nucléation, le plus bas rencontré jusqu'à présent pour l'ozonolyse du limonène, a confirmé l'intérêt d'étudier ce composé, tant en environnement intérieur qu'atmosphérique. Les résultats préliminaires présentés sur la distribution granulométrique et le rendement en AOS formés au cours de cette réaction soulignent la pertinence de l'utilisation du réacteur à écoulement pour l'étude des premières étapes de formation des AOS.**

## CONCLUSION

**Contexte.** L'oxydation de COV d'origine biogénique ou anthropique au sein d'environnements intérieurs ou atmosphériques conduit à la formation de produits gazeux plus ou moins volatils et réactifs, entraînant des effets sur la santé, le climat, et l'environnement. Dans le cas de l'ozonolyse des alcènes, l'évolution des intermédiaires de Criegee formés conduit notamment à enrichir l'environnement réactionnel en espèces radicalaires ( $^{\circ}\text{OH}$ ), acides carboxyliques, et AOS. Parmi les espèces précurseurs de ces AOS, les terpènes sont les plus importants. La détection des CI étant difficile, de nombreuses questions subsistent sur leur devenir et les mécanismes réactionnels auxquels ils participent pour former les espèces citées plus haut. Ces questions peuvent par exemple se manifester dans le cas des AOS par l'observation d'écart entre les niveaux mesurés (en laboratoire ou sur le terrain) avec ceux prédits par les modèles. Les premières étapes de réaction sont alors cruciales pour la compréhension de ces mécanismes.

**Objectifs.** A travers l'étude de cinétiques et mécanismes d'oxydation de plusieurs COV en réacteur à écoulement, le présent travail tente d'éclaircir quelques-unes de ces zones d'ombre et apporte de nouvelles données sur les réactions impliquées. L'étude des réactions d'ozonolyse du 4-méthyl-1-pentène, du 2,2-diméthyl-3-hexène et du 2,5-diméthyl-3-hexène avait pour but de compléter le bilan sur le devenir des CI formés par ces réactions à travers la détermination des rendements en produits gazeux. L'étude de l'oxydation du limonène - un précurseur important d'AOS - par deux oxydants de l'atmosphère (les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  et l'ozone) visait à améliorer nos connaissances sur le mécanisme réactionnel (et l'influence de paramètres environnementaux tels que la température et la pression sur celui-ci) et sur la caractérisation des AOS formés.

**Résultats.** Dans le chapitre III, les réactions des trois alcènes méthylés (4M1P, 22dM3H, et 25dM3H) avec l'ozone ont été étudiées dans le réacteur à écoulement du laboratoire SAGE. Les coefficients de vitesse ont été déterminés à pression et température ambiantes et les produits gazeux primaires et secondaires analysés. Si les coefficients obtenus se trouvent légèrement inférieurs à la seule étude de la littérature, la contribution d'effets stériques à la réactivité du 22dM3H et du 25dM3H (Grosjean and Grosjean 1996a) a en revanche été confirmée. Les rendements obtenus pour les carbonyles primaires sont en accord satisfaisant avec ceux de la littérature. La comparaison des sommes des rendements en carbonyles primaires montre un bilan plus proche de 100 % dans ce travail, ce qui ajoute de la confiance à nos résultats. Les écarts sur les rendements en produits secondaires (issus des réactions faisant intervenir les CI) sont en

revanche plus importants, suggérant l'influence d'artéfacts créés par la présence d'ozone ou d'eau lors des prélèvements sur cartouches DNPH sur les rendements de ces produits. Les sommes des rendements en produits secondaires restent largement inférieures à 100 % (< 20 %), mettant en évidence les efforts qui restent à fournir pour mieux comprendre le devenir des CI. Dans le cas de l'ozonolyse du 4M1P, l'utilisation de 2-butanol comme piègeur de radicaux nous a permis d'augmenter ce rendement à environ 50 %, soulignant l'utilité de ce genre de piègeurs pour les études de laboratoire, à défaut d'avoir des résultats transposables à l'atmosphère. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication acceptée dans « The International Journal of Chemical Kinetics » (A paraître, *Ozonolysis of a series of methylated alkenes: reaction rate coefficients and gas-phase products*, Tristan Braure ; Véronique Riffault ; Alexandre Tomas ; Romeo Iulian Olariu ; Cecilia Arsene ; Yuri Bedjanian ; Patrice Coddeville).

Dans le chapitre IV, la réaction d'oxydation du limonène par les radicaux °OH et °OD a été étudiée dans le réacteur à écoulement du laboratoire ICARE. Les coefficients de vitesse ont été déterminés en fonction de la température (220 - 360 K) et de la pression (0,5 - 5 Torr) ainsi que le rapport de branchement de la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène. Le coefficient de vitesse déterminé est en accord avec ceux de la littérature mais la gamme de températures du domaine d'étude a été élargie à des températures inférieures à celles déjà rencontrées dans les études précédentes et présente les premières données pour la gamme 258 - 295 K. Le rapport de branchement de la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène déterminée dans cette étude en fonction de la température est en excellent accord avec celui déterminé dans la littérature à température ambiante et confirme l'importance non négligeable par rapport à la voie majoritaire d'addition. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication parue dans « The Journal of Physical Chemistry A » (2014, 118, 9482–9490 ; DOI : 10.1021/jp507180g).

Dans le chapitre V, la réaction d'ozonolyse du limonène a été étudiée dans le réacteur à écoulement du laboratoire SAGE. Le coefficient de vitesse a été déterminé à température et pression ambiantes et les premières étapes de formation d'AOS ont été caractérisées. Le coefficient de vitesse de cette étude est en accord avec les valeurs rencontrées dans la littérature. La détermination du seuil de nucléation, le plus bas rencontré jusqu'à présent pour l'ozonolyse du limonène, a confirmé l'intérêt d'étudier ce composé, tant en environnement intérieur qu'atmosphérique. Les résultats préliminaires présentés sur la distribution granulométrique et le rendement en AOS formés au cours de cette réaction soulignent la pertinence de l'utilisation du réacteur à écoulement pour l'étude des premières étapes de formation des AOS.

**Perspectives.** Le bilan sur les rendements en CI formés par l'ozonolyse des trois alcènes méthylés étudiés reste largement incomplet. L'étude de ces réactions par d'autres techniques d'analyse, méthodes directes par exemple, ainsi que l'utilisation du 2-butanol comme piègeur de radicaux °OH pour l'ozonolyse du 22dM3H et du 25dM3H pourraient apporter de nouveaux éléments de réponse sur la nature et le devenir de ces CI.

L'étude de l'oxydation du limonène par les radicaux °OH a montré que la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène pouvait représenter 39 % du mécanisme réactionnel, plus que ce qui est actuellement considéré par les modèles, qui jugent cette voie négligeable et ne prennent en considération que la voie d'addition. L'intégration des données sur la voie d'arrachement dans les modèles pourrait ainsi s'avérer bénéfique. Des études portant sur la réactivité du radical °C<sub>10</sub>H<sub>15</sub> formé par cette voie pourraient également être utiles, notamment pour déterminer s'il peut avoir un rôle ou non dans la formation d'AOS.

Les résultats préliminaires sur la caractérisation des AOS formés lors de l'ozonolyse du limonène mériteront d'être confirmés. Ils pourront également être enrichis par l'étude de l'influence de paramètres environnementaux tels que la présence de polluants anthropiques sur la formation d'AOS lors de l'ozonolyse du limonène.

## REFERENCES

- Ahrens, J., P. T. M. Carlsson, et al. (2014). "Infrared detection of Criegee intermediates formed during the ozonolysis of  $\beta$ -pinene and their reactivity towards sulfur dioxide." Angewandte Chemie - International Edition **53**(3): 715-719.
- Ait-Helal, W. (2013). "Les Composés Organiques Gazeux en périphérie de deux Mégapoles, Paris et Los Angeles : Sources, Variabilité et Impact sur l'Aérosol Organique Secondaire." Thèse, Université de Lille 1.
- Albrecht, B. A. (1989). "Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness." Science **245**(4923): 1227-1230.
- Ancellet, G., J. Pelon, et al. (1991). "Ground-based lidar studies of ozone exchanges between the stratosphere and the troposphere." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **96**(D12): 22401-22421.
- Andreae, M. O. and P. J. Crutzen (1997). "Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry." Science **276**(5315): 1052-1058.
- Andreae, M. O. and P. Merlet (2001). "Emission of trace gases and aerosols from biomass burning." Global Biogeochemical Cycles **15**(4): 955-966.
- Andreae, M. O., R. W. Talbot, et al. (1988). "Formic and acetic-acid over the central amazon region, Brazil.1.Dry season." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **93**(D2): 1616-1624.
- Anglada, J. M., P. Aplincourt, et al. (2002). "Atmospheric formation of OH radicals and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from alkene ozonolysis under humid conditions." ChemPhysChem **3**(2): 215-221.
- Anttila, T. and V. M. Kerminen (2003). "Condensational growth of atmospheric nuclei by organic vapours." Journal of Aerosol Science **34**(1): 41-61.
- Aschmann, S. M., J. Arey, et al. (2002). "OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes." Atmospheric Environment **36**(27): 4347-4355.
- Atkinson, R. (1994). "Gas-phase tropospheric chemistry of organic-compounds." Journal of Physical and Chemical Reference Data: R1-&
- Atkinson, R. (1997). "Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds .1. Alkanes and alkenes." Journal of Physical and Chemical Reference Data **26**(2): 215-290.
- Atkinson, R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>." Atmospheric Environment **34**(12-14): 2063-2101.
- Atkinson, R. and J. Arey (2003). "Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review." Atmospheric Environment **37**, **Supplement 2**(0): 197-219.
- Atkinson, R. and S. M. Aschmann (1993). "OH radical production from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of alkenes under atmospheric conditions." Environmental Science & Technology **27**(7): 1357-1363.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, et al. (1992). "Formation of OH radicals in the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **97**(D5): 6065-6073.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, et al. (1986). "Rate constants for the gas-phase reactions of the OH-radical with a series of monoterpenes at 294 +/- 1 K." International Journal of Chemical Kinetics **18**(3): 287-299.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, et al. (2006). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species." Atmospheric Chemistry and Physics **6**: 3625-4055.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, et al. (1997). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI - IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry." Journal of Physical and Chemical Reference Data **26**(6): 1329-1499.

- Atkinson, R., A. M. Winer, et al. (1986). "Estimation of nighttime  $N_2O_5$  concentrations from ambient  $NO_2$  and  $NO_3$  radical concentrations and the role of  $N_2O_5$  in nighttime chemistry." Atmospheric Environment **20**(2): 331-339.
- Baltensperger, U., J. Dommen, et al. (2008). "Combined determination of the chemical composition and of health effects of secondary organic aerosols: The POLYSOA project." Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery **21**(1): 145-154.
- Baptista, L., R. Pfeifer, et al. (2011). "Kinetics and Thermodynamics of Limonene Ozonolysis." Journal of Physical Chemistry A **115**(40): 10911-10919.
- Barsanti, K. C., A. G. Carlton, et al. (2013). "Analyzing experimental data and model parameters: implications for predictions of SOA using chemical transport models." Atmos. Chem. Phys. **13**(23): 12073-12088.
- Bateman, A. P., S. A. Nizkorodov, et al. (2009). "Time-resolved molecular characterization of limonene/ozone aerosol using high-resolution electrospray ionization mass spectrometry." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(36): 7931-7942.
- Bates, T. S., T. L. Anderson, et al. (2006). "Aerosol direct radiative effects over the northwest Atlantic, northwest Pacific, and North Indian Oceans: estimates based on in-situ chemical and optical measurements and chemical transport modeling." Atmospheric Chemistry and Physics **6**: 1657-1732.
- Bates, T. S., B. K. Lamb, et al. (1992). "Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources." Journal of Atmospheric Chemistry **14**(1-4): 315-337.
- Bedjanian, Y., G. Le Bras, et al. (1999a). "Kinetic study of the reactions of  $Br_2$  with OH and OD." International Journal of Chemical Kinetics **31**(10): 698-704.
- Bedjanian, Y., G. Le Bras, et al. (1999b). "Kinetic Study of OH + OH and OD + OD Reactions." Journal of Physical Chemistry A **103**(35): 7017-7025.
- Bedjanian, Y., M. L. Nguyen, et al. (2010). "Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radicals." Atmospheric Environment **44**(14): 1754-1760.
- Bedjanian, Y., V. Riffault, et al. (1999). "Kinetic study of the reactions of OH and OD with HBr and DBr." Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry **128**(1-3): 15-25.
- Bernard, F. O., I. Fedioun, et al. (2012). "Thresholds of secondary organic aerosol formation by ozonolysis of monoterpenes measured in a laminar flow aerosol reactor." Journal of Aerosol Science **43**(1): 14-30.
- Berndt, T., O. Boge, et al. (2003). "Gas-phase ozonolysis of alpha-pinene: gaseous products and particle formation." Atmospheric Environment **37**(28): 3933-3945.
- Berndt, T., T. Jokinen, et al. (2012). "Gas-phase ozonolysis of selected olefins: The yield of stabilized criegee intermediate and the reactivity toward  $SO_2$ ." Journal of Physical Chemistry Letters **3**(19): 2892-2896.
- Berndt, T., T. Jokinen, et al. (2014).  $H_2SO_4$  formation from the gas-phase reaction of stabilized Criegee Intermediates with  $SO_2$ : Influence of water vapour content and temperature. **89**: 603-612.
- Bertram, A. K., A. V. Ivanov, et al. (2001). "The Reaction Probability of OH on Organic Surfaces of Tropospheric Interest." The Journal of Physical Chemistry A **105**(41): 9415-9421.
- Bonn, B. and G. K. Moortgat (2002). "New particle formation during alpha- and beta-pinene oxidation by  $O_3$ , OH and  $NO_3$ , and the influence of water vapour: particle size distribution studies." Atmospheric Chemistry and Physics **2**: 183-196.
- Bonn, B. and G. K. Moortgat (2003). "Sesquiterpene ozonolysis: Origin of atmospheric new particle formation from biogenic hydrocarbons." Geophysical Research Letters **30**(11): 4.
- Bonn, B., G. Schuster, et al. (2002). "Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis." Journal of Physical Chemistry A **106**(12): 2869-2881.

- Bonsang, B., C. Polle, et al. (1992). "Evidence for marine production of isoprene." Geophysical Research Letters **19**(11): 1129-1132.
- Buras, Z. J., R. M. I. Elsamra, et al. (2014). "Direct Determination of the Simplest Criegee Intermediate (CH<sub>2</sub>OO) Self Reaction Rate." The Journal of Physical Chemistry Letters: 2224-2228.
- Calogirou, A., B. R. Larsen, et al. (1999). "Gas-phase terpene oxidation products: a review." Atmospheric Environment **33**(9): 1423-1439.
- Calvert, J. G., R. Atkinson, et al. (2000). "The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes." Oxford University Press: New York.
- Carslaw, N. (2013). "A mechanistic study of limonene oxidation products and pathways following cleaning activities." Atmospheric Environment **80**(0): 507-513.
- Charlson, R. J., S. E. Schwartz, et al. (1992). "Climate forcing by anthropogenic aerosols." Science **255**(5043): 423-430.
- Chen, F., D. Tholl, et al. (2003). "Biosynthesis and emission of terpenoid volatiles from Arabidopsis flowers." Plant Cell **15**(2): 481-494.
- Chen, W. C. and R. A. Marcus (2006). "On the theory of the reaction rate of vibrationally excited CO molecules with OH radicals." Journal of Chemical Physics **124**(2): 5.
- Chen, X. and P. K. Hopke (2010). "A chamber study of secondary organic aerosol formation by limonene ozonolysis." Indoor Air **20**(4): 320-328.
- Chen, X., P. K. Hopke, et al. (2011). "Secondary Organic Aerosol from Ozonolysis of Biogenic Volatile Organic Compounds: Chamber Studies of Particle and Reactive Oxygen Species Formation." Environmental Science & Technology **45**(1): 276-282.
- Cheung, K. L., A. Polidori, et al. (2009). "Chemical Characteristics and Oxidative Potential of Particulate Matter Emissions from Gasoline, Diesel, and Biodiesel Cars." Environmental Science & Technology **43**(16): 6334-6340.
- Chew, A. A. and R. Atkinson (1996). "OH radical formation yields from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with alkenes and monoterpenes." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **101**(D22): 28649-28653.
- Chuang, C. C., J. E. Penner, et al. (2002). "Cloud susceptibility and the first aerosol indirect forcing: Sensitivity to black carbon and aerosol concentrations." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **107**(D21): 23.
- Chung, S. H. and J. H. Seinfeld (2002). "Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **107**(D19): 33.
- CITEPA (2014). "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Format SECTEN."
- Cohen, A. J., H. R. Anderson, et al. (2005). "The global burden of disease due to outdoor air pollution." Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues **68**(13-14): 1301-1307.
- Crehuet, R., J. M. Anglada, et al. (2001). "Tropospheric formation of hydroxymethyl hydroperoxide, formic acid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and OH from carbonyl oxide in the presence of water vapor: A theoretical study of the reaction mechanism." Chemistry - A European Journal **7**(10): 2227-2235.
- Criegee, R. (1975). "Mechanism of ozonolysis." Angewandte Chemie-International Edition in English **14**(11): 745-752.
- Curtius, J. (2006). "Nucleation of atmospheric aerosol particles." Comptes Rendus Physique **7**(9-10): 1027-1045.
- de Kok, T., H. A. L. Driese, et al. (2006). "Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies." Mutation Research-Reviews in Mutation Research **613**(2-3): 103-122.
- Delfino, R. J., N. Staimer, et al. (2008). "Circulating biomarkers of inflammation, antioxidant activity, and platelet activation are associated with primary combustion aerosols in

- subjects with coronary artery disease." Environmental Health Perspectives **116**(7): 898-906.
- Docherty, K. S. and P. J. Ziemann (2003). "Effects of stabilized Criegee intermediate and OH radical scavengers on aerosol formation from reactions of  $\beta$ -pinene with O<sub>3</sub>." Aerosol Science and Technology **37**(11): 877-891.
- Donahue, N. M., G. T. Drozd, et al. (2011). "Adventures in ozoneland: down the rabbit-hole." Physical Chemistry Chemical Physics **13**(23): 10848-10857.
- Duncanu, M. (2012). "Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils : développement analytique, validation cinétique et ozonolyse d'un composé biogénique." Thèse, Université de Lille 1.
- Duncanu, M., R. I. Olariu, et al. (2012). "Development of a new flow reactor for kinetic studies. Application to the ozonolysis of a series of alkenes." Journal of Physical Chemistry A **116**(24): 6169-6179.
- Edwards, R. D., J. Jurvelin, et al. (2001). "VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland." Atmospheric Environment **35**(28): 4829-4841.
- Fellin, P. and R. Otson (1994). "Assessment of the influence of climatic factors on concentration levels of volatile organic compounds (VOCs) in Canadian homes." Atmospheric Environment **28**(22): 3581-3586.
- Feltham, E. J., M. J. Almond, et al. (2000). "Reactions of alkenes with ozone in the gas phase: A matrix-isolation study of secondary ozonides and carbonyl-containing reaction products." Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **56**(13): 2605-2616.
- Fenske, J. D., K. T. Kuwata, et al. (2000). "OH radical yields from the ozone reaction with cycloalkenes." Journal of Physical Chemistry A **104**(31): 7246-7254.
- Forester, C. D. and J. R. Wells (2009). "Yields of Carbonyl Products from Gas-Phase Reactions of Fragrance Compounds with OH Radical and Ozone." Environmental Science & Technology **43**(10): 3561-3568.
- Freijer, J. I. and H. J. T. Bloemen (2000). "Modeling relationships between indoor and outdoor air quality." Journal of the Air & Waste Management Association **50**(2): 292-300.
- Gantt, B., N. Meskhidze, et al. (2010). "The effect of marine isoprene emissions on secondary organic aerosol and ozone formation in the coastal United States." Atmospheric Environment **44**(1): 115-121.
- Gaschen, A., D. Lang, et al. (2010). "Cellular Responses after Exposure of Lung Cell Cultures to Secondary Organic Aerosol Particles." Environmental Science & Technology **44**(4): 1424-1430.
- Geron, C., R. Rasmussen, et al. (2000). "A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States." Atmospheric Environment **34**(11): 1761-1781.
- Geyer, A., R. Ackermann, et al. (2001). "Long-term observation of nitrate radicals in the continental boundary layer near Berlin." Atmospheric Environment **35**(21): 3619-3631.
- Gill, K. J. and R. A. Hites (2002). "Rate constants for the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with isoprene,  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene, and limonene as a function of temperature." Journal of Physical Chemistry A **106**(11): 2538-2544.
- Gilles, M. K., J. B. Burkholder, et al. (1999). "Rate coefficients for the reaction of OH with Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, and I<sub>2</sub> from 235 to 354 K." International Journal of Chemical Kinetics **31**(6): 417-424.
- Glasius, M., M. Lahaniati, et al. (2000). "Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone." Environmental Science & Technology **34**(6): 1001-1010.
- Goldan, P. D., W. C. Kuster, et al. (1993). "The observation of a C5 alcohol emission in a north-american pine forest." Geophysical Research Letters **20**(11): 1039-1042.

- Goldstein, A. H. and I. E. Galbally (2007). "Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere." Environmental Science & Technology **41**(5): 1514-1521.
- Grahame, T. J. and R. B. Schlesinger (2007). "Health effects of airborne particulate matter: Do we know enough to consider regulating specific particle types or sources?" Inhalation Toxicology **19**(6-7): 457-481.
- Griffin, R. J., D. R. Cocker, et al. (1999). "Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **104**(D3): 3555-3567.
- Griffin, R. J., D. R. Cocker, et al. (1999). "Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons." Geophysical Research Letters **26**(17): 2721-2724.
- Grosjean, D., E. L. Williams, et al. (1993). "Atmospheric oxidation of biogenic hydrocarbons - reaction of ozone with beta-pinene, d-limonene and trans-caryophyllene." Environmental Science & Technology **27**(13): 2754-2758.
- Grosjean, E. and D. Grosjean (1996a). "Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with 1,2-disubstituted alkenes." International Journal of Chemical Kinetics **28**(6): 461-466.
- Grosjean, E. and D. Grosjean (1996b). "Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with 1-alkenes." Atmospheric Environment **30**(24): 4107-4113.
- Grosjean, E. and D. Grosjean (1996c). "Carbonyl products of the gas phase reaction of ozone with symmetrical alkenes." Environmental Science & Technology **30**(6): 2036-2044.
- Grosjean, E. and D. Grosjean (1997). "Gas phase reaction of alkenes with ozone: Formation yields of primary carbonyls and biradicals." Environmental Science & Technology **31**(8): 2421-2427.
- Guenther, A., C. N. Hewitt, et al. (1995). "A global-model of natural volatile organic-compound emissions." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **100**(D5): 8873-8892.
- Guenther, A., T. Karl, et al. (2006). "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)." Atmospheric Chemistry and Physics **6**: 3181-3210.
- Guenther, A. B., X. Jiang, et al. (2012). "The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions." Geoscientific Model Development **5**(6): 1471-1492.
- Gutbrod, R., S. Meyer, et al. (1997). "On the use of CO as scavenger for OH radicals in the ozonolysis of simple alkenes and isoprene." International Journal of Chemical Kinetics **29**(9): 717-723.
- Hakola, H., T. Laurila, et al. (2000). "The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern European, boreal site." Atmospheric Environment **34**(29-30): 4971-4982.
- Hallquist, M., J. C. Wenger, et al. (2009). "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(14): 5155-5236.
- Hansen, J. E., M. Sato, et al. (1998). "Climate forcings in the Industrial era." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **95**(22): 12753-12758.
- Hasson, A. S., G. Orzechowska, et al. (2001). "Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes 1. Ethene, trans-2-butene, and 2,3-dimethyl-2-butene." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **106**(D24): 34131-34142.
- Hays, M. D., C. D. Geron, et al. (2002). "Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels." Environmental Science & Technology **36**(11): 2281-2295.
- Hayward, S., R. J. Muncey, et al. (2001). "Monoterpene emissions from soil in a Sitka spruce forest." Atmospheric Environment **35**(24): 4081-4087.
- Heald, C. L., D. J. Jacob, et al. (2005). "A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models." Geophysical Research Letters **32**(18): 1-4.

- Heaton, K. J., M. A. Dreyfus, et al. (2007). "Oligomers in the Early Stage of Biogenic Secondary Organic Aerosol Formation and Growth." Environmental Science & Technology **41**(17): 6129-6136.
- Heiden, A. C., T. Hoffmann, et al. (1999). "Emission of volatile organic compounds from ozone-exposed plants." Ecological Applications **9**(4): 1160-1167.
- Hein, R., P. J. Crutzen, et al. (1997). "An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle." Global Biogeochemical Cycles **11**(1): 43-76.
- Henze, D. K. and J. H. Seinfeld (2006). "Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation." Geophysical Research Letters **33**(9).
- Hiram, L., II (1972). "Photochemistry of the lower troposphere." Planetary and Space Science **20**(6): 919-935.
- Ho, S. S. H., H. S. S. Ip, et al. (2013). "Technical note: Concerns on the use of ozone scrubbers for gaseous carbonyl measurement by DNPH-coated silica gel cartridge." Aerosol and Air Quality Research **13**(4): 1151-1160.
- Hoffmann, T., J. R. Odum, et al. (1997). "Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons." Journal of Atmospheric Chemistry **26**(2): 189-222.
- Holst, T., A. Arneth, et al. (2010). "BVOC ecosystem flux measurements at a high latitude wetland site." Atmospheric Chemistry and Physics **10**(4): 1617-1634.
- Hovorka, J. and M. Braniš (2011). "New particle formation and condensational growth in a large indoor space." Atmospheric Environment **45**(16): 2736-2749.
- Hu, R., D. Wang, et al. (2014). "Diode laser cavity ring down spectroscopy for atmospheric NO<sub>3</sub> radical measurement." Acta Phys. Sin.: 0-0.
- Huang, Y., S. S. H. Ho, et al. (2011). "Characterization of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in cleaning reagents and air fresheners in Hong Kong." Atmospheric Environment **45**(34): 6191-6196.
- Hyspler, R., S. Crhova, et al. (2000). "Determination of isoprene in human expired breath using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography B **739**(1): 183-190.
- IPCC (2014). "Fifth Assessment Report: Climate Change 2014 (AR5)."
- Ivanov, A. V., S. Trakhtenberg, et al. (2007). "OH, HO<sub>2</sub>, and ozone gaseous diffusion coefficients." Journal of Physical Chemistry A **111**(9): 1632-1637.
- Jang, M., A. J. Ghio, et al. (2006). "Exposure of BEAS-2B cells to secondary organic aerosol coated on magnetic nanoparticles." Chemical Research in Toxicology **19**(8): 1044-1050.
- Jang, M. and R. M. Kamens (1999). "Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of  $\alpha$ -pinene with ozone." Atmospheric Environment **33**(3): 459-474.
- Jiang, L., R. Lan, et al. (2013). "Reaction of stabilized criegee intermediates from ozonolysis of limonene with water: ab initio and DFT study." International journal of molecular sciences **14**(3): 5784-805.
- Jiang, L., Y. S. Xu, et al. (2012). "Theoretical study on the reaction mechanism of ozone addition to the double bonds of keto-limonene." Journal of Environmental Sciences-China **24**(1): 147-151.
- Jimenez, E., B. Lanza, et al. (2005). "Atmospheric degradation of 2-butanol, 2-methyl-2-butanol, and 2,3-dimethyl-2-butanol: OH kinetics and UV absorption cross sections." Journal of Physical Chemistry A **109**(48): 10903-10909.
- Johnson, D. and G. Marston (2008). "The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere." Chemical Society Reviews **37**: 699-716.
- Johnson, D. and G. Marston (2008). "The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere." Chemical Society Reviews **37**(4): 699-716.
- Jones, A. W., V. Lagesson, et al. (1995). "Determination of isoprene in human breath by thermal-desorption gas-chromatography with ultraviolet detection." Journal of Chromatography B-Biomedical Applications **672**(1): 1-6.

- Jonsson, Å. s. M., M. Hallquist, et al. (2008). "Influence of OH Scavenger on the Water Effect on Secondary Organic Aerosol Formation from Ozonolysis of Limonene,  $\Delta^3$ -Carene, and  $\alpha$ -Pinene." Environmental Science & Technology **42**(16): 5938-5944.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, et al. (2005). "Organic aerosol and global climate modelling: a review." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 1053-1123.
- Karl, T. G., T. J. Christian, et al. (2007). "The Tropical Forest and Fire Emissions Experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning." Atmos. Chem. Phys. **7**(22): 5883-5897.
- Kaufman, F. (1984). "Kinetics of elementary radical reactions in the gas phase." The Journal of Physical Chemistry **88**(21): 4909-4917.
- Kelly, F. J. and J. C. Fussell (2012). "Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter." Atmospheric Environment **60**(0): 504-526.
- Keywood, M. D., J. H. Kroll, et al. (2004). "Secondary organic aerosol formation from cyclohexene ozonolysis: Effect of OH scavenger and the role of radical chemistry." Environmental Science & Technology **38**(12): 3343-3350.
- Khalil, M. A. K. and R. A. Rasmussen (1992). "Forest hydrocarbon emissions - Relationships between fluxes and ambient concentrations." Journal of the Air & Waste Management Association **42**(6): 810-813.
- Khamaganov, V. G. and R. A. Hites (2001). "Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with isoprene, alpha- and beta-pinene, and limonene as a function of temperature." Journal of Physical Chemistry A **105**(5): 815-822.
- Kiehl, J. T., T. L. Schneider, et al. (2000). "Radiative forcing due to sulfate aerosols from simulations with the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model, Version 3." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **105**(D1): 1441-1457.
- Kjaergaard, H. G., T. Kurtén, et al. (2013). "Criegee intermediates react with ozone." Journal of Physical Chemistry Letters **4**(15): 2525-2529.
- Koch, S., R. Winterhalter, et al. (2000). "Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes." Atmospheric Environment **34**(23): 4031-4042.
- Kroll, J. H., J. S. Clarke, et al. (2001). "Mechanism of HOx formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 1. Direct, pressure-dependent measurements of prompt OH yields." Journal of Physical Chemistry A **105**(9): 1554-1560.
- Kroll, J. H., T. F. Hanisco, et al. (2001). "Accurate, direct measurements of OH yields from gas-phase ozone-alkene reactions using an in situ LIF instrument." Geophysical Research Letters **28**(20): 3863-3866.
- Kroll, J. H., S. R. Sahay, et al. (2001). "Mechanism of HOx formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. Prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form OH." Journal of Physical Chemistry A **105**(18): 4446-4457.
- Kulmala, M. (2003). "How Particles Nucleate and Grow." Science **302**(5647): 1000-1001.
- Kulmala, M., K. Hameri, et al. (2001). "Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR)." Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology **53**(4): 324-343.
- Kulmala, M., H. Vehkamäki, et al. (2004). "Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations." Journal of Aerosol Science **35**(2): 143-176.
- Kwok, E. S. C. and R. Atkinson (1995). "Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update." Atmospheric Environment **29**(14): 1685-1695.
- Lamb, B., A. Guenther, et al. (1987). "A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions." Atmospheric Environment (1967) **21**(8): 1695-1705.
- Lane, T. E., N. M. Donahue, et al. (2008). "Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model." Atmospheric Environment **42**(32): 7439-7451.

- Larstad, M. A. E., K. Toren, et al. (2007). "Determination of ethane, pentane and isoprene in exhaled air - effects of breath-holding, flow rate and purified air." Acta Physiologica **189**(1): 87-98.
- Lathiere, J., D. A. Hauglustaine, et al. (2005). "Past and future changes in biogenic volatile organic compound emissions simulated with a global dynamic vegetation model." Geophysical Research Letters **32**(20): 4.
- Lathiere, J., D. A. Hauglustaine, et al. (2006). "Impact of climate variability and land use changes on global biogenic volatile organic compound emissions." Atmospheric Chemistry and Physics **6**: 2129-2146.
- Leather, K. E., M. R. McGillen, et al. (2012). "Acid-yield measurements of the gas-phase ozonolysis of ethene as a function of humidity using Chemical Ionisation Mass Spectrometry (CIMS)." Atmospheric Chemistry and Physics **12**(1): 469-479.
- Lee, S. and R. M. Kamens (2005). "Particle nucleation from the reaction of alpha-pinene and O<sub>3</sub>." Atmospheric Environment **39**(36): 6822-6832.
- Lee, S. C., S. Lam, et al. (2001). "Characterization of VOCs, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber." Building and Environment **36**(7): 837-842.
- Leff, J. W. and N. Fierer (2008). "Volatile organic compound (VOC) emissions from soil and litter samples." Soil Biology and Biochemistry **40**(7): 1629-1636.
- Lerdau, M. and M. Keller (1997). "Controls on isoprene emission from trees in a subtropical dry forest." Plant Cell and Environment **20**(5): 569-578.
- Leungsakul, S., M. Jaoui, et al. (2005). "Kinetic mechanism for predicting secondary organic aerosol formation from the reaction of d-limonene with ozone." Environmental Science & Technology **39**(24): 9583-9594.
- Levis, S., C. Wiedinmyer, et al. (2003). "Simulating biogenic volatile organic compound emissions in the Community Climate System Model." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres **108**(21): ACH 2-1 - ACH 2-9.
- Li, T. H., B. J. Turpin, et al. (2002). "Indoor hydrogen peroxide derived from ozone/d-limonene reactions." Environmental Science and Technology **36**(15): 3295-3302.
- Liousse, C., J. E. Penner, et al. (1996). "A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **101**(D14): 19411-19432.
- Logan, J. A. (1985). "Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence." Journal of Geophysical Research **90**(D6): 10463-10482.
- Macdonald, R. C. and R. Fall (1993). "Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere." Atmospheric Environment Part a-General Topics **27**(11): 1709-1713.
- Mahmud, A. and K. Barsanti (2013). "Improving the representation of secondary organic aerosol (SOA) in the MOZART-4 global chemical transport model." Geoscientific Model Development **6**: 961-980.
- Makela, J. M., P. Aalto, et al. (1997). "Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest." Geophysical Research Letters **24**(10): 1219-1222.
- Maksymiuk, C. S., C. Gayahtri, et al. (2009). "Secondary organic aerosol formation from multiphase oxidation of limonene by ozone: mechanistic constraints via two-dimensional heteronuclear NMR spectroscopy." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(36): 7810-7818.
- Mauderly, J. L. and J. C. Chow (2008). "Health effects of organic aerosols." Inhalation Toxicology **20**(3): 257-288.
- McDonald, J. D., M. Doyle-Eisele, et al. (2010). "Cardiopulmonary response to inhalation of biogenic secondary organic aerosol." Inhalation Toxicology **22**(3): 253-265.
- Mihelcic, D., D. Klemp, et al. (1993). "Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland." Journal of Atmospheric Chemistry **16**(4): 313-335.

- Monson, R. K., M. T. Lerdau, et al. (1995). "Biological aspects of constructing volatile organic compound emission inventories." Atmospheric Environment **29**(21): 2989-3002.
- Naeher, L. P., M. Brauer, et al. (2007). "Woodsmoke health effects: A review." Inhalation Toxicology **19**(1): 67-106.
- Nojgaard, J. K., M. Bilde, et al. (2006). "The effect of nitrogen dioxide on particle formation during ozonolysis of two abundant monoterpenes indoors." Atmospheric Environment **40**(6): 1030-1042.
- Novakov, T. and C. E. Corrigan (1996). "Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles." Geophysical Research Letters **23**(16): 2141-2144.
- Novakov, T. and J. E. Penner (1993). "Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations." Nature **365**(6449): 823-826.
- Odum, J. R., T. Hoffmann, et al. (1996). "Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields." Environmental Science & Technology **30**(8): 2580-2585.
- Orzechowska, G. E., H. T. Nguyen, et al. (2005). "Photochemical sources of organic acids. 2. Formation of C-5-C-9 carboxylic acids from alkene ozonolysis under dry and humid conditions." Journal of Physical Chemistry A **109**(24): 5366-5375.
- Pankow, J. F. (1987). "Review and comparative-analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere." Atmospheric Environment **21**(11): 2275-2283.
- Pankow, J. F. (1994). "An absorption-model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol." Atmospheric Environment **28**(2): 189-193.
- Pankow, J. F. (1994). "An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere." Atmospheric Environment **28**(2): 185-188.
- Pankow, J. F., J. H. Seinfeld, et al. (2001). "Modeling the formation of secondary organic aerosol. 1. Application of theoretical principles to measurements obtained in the alpha-pinene/, beta-pinene/, sabinene/, Delta(3)-carene/, and cyclohexene/ozone systems." Environmental Science & Technology **35**(6): 1164-1172.
- Papież, M. R., M. J. Potosnak, et al. (2009). "The impacts of reactive terpene emissions from plants on air quality in Las Vegas, Nevada." Atmospheric Environment **43**(27): 4109-4123.
- Pathak, R. K., K. Salo, et al. (2012). "Influence of Ozone and Radical Chemistry on Limonene Organic Aerosol Production and Thermal Characteristics." Environmental Science & Technology **46**(21): 11660-11669.
- Paulson, S. E., M. Y. Chung, et al. (1999). "OH radical formation from the gas-phase reaction of ozone with terminal alkenes and the relationship between structure and mechanism." Journal of Physical Chemistry A **103**(41): 8125-8138.
- Paulson, S. E. and J. J. Orlando (1996). "The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOx in the boundary layer." Geophysical Research Letters **23**(25): 3727-3730.
- Peeters, J., W. Boullart, et al. (2007). "Structure-Activity Relationship for the Addition of OH to (Poly)alkenes: Site-Specific and Total Rate Constants." The Journal of Physical Chemistry A **111**(9): 1618-1631.
- Peeters, J., S. Vandenberk, et al. (1999). H-atom abstraction in reactions of cyclic polyalkenes with OH. Chemosphere. **38**: 1189-1195.
- Pokorska, O., J. Dewulf, et al. (2012). "Isoprene and terpenoid emissions from *Abies alba*: Identification and emission rates under ambient conditions." Atmospheric Environment **59**: 501-508.
- Poole, C. F. (2003). Chapter 3 - Instrumental Aspects of Gas Chromatography. The Essence of Chromatography. Amsterdam, Elsevier Science: 171-266.
- Prahalad, A. K., J. Inmon, et al. (2000). "Enhancement of 2'-deoxyguanosine hydroxylation and DNA damage by coal and oil fly ash in relation to particulate metal content and availability." Chemical Research in Toxicology **13**(10): 1011-1019.

- Prinn, R. G., J. Huang, et al. (2001). "Evidence for substantial variations of atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades." Science **292**(5523): 1882-1888.
- Prinn, R. G., R. F. Weiss, et al. (1995). "Atmospheric trends and lifetime of CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> and global OH concentrations." Science **269**(5221): 187-192.
- Pye, H. O. T. and J. H. Seinfeld (2010). "A global perspective on aerosol from low-volatility organic compounds." Atmospheric Chemistry and Physics **10**(9): 4377-4401.
- Quaas, J., Y. Ming, et al. (2009). "Aerosol indirect effects - general circulation model intercomparison and evaluation with satellite data." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(22): 8697-8717.
- Ramanathan, V. and A. M. Vogelmann (1997). "Greenhouse effect, atmospheric solar absorption and the earth's radiation budget: From the Arrhenius-Langley era to the 1990s." AMBIO **26**(1): 38-46.
- Ramirez-Ramirez, V. M. and I. Nebot-Gil (2005). "Theoretical study of the OH addition to the endocyclic and exocyclic double bonds of the d-limonene." Chemical Physics Letters **409**(1-3): 23-28.
- Reisen, F., S. M. Aschmann, et al. (2005). "1,4-Hydroxycarbonyl products of the OH radical initiated reactions of C 5-C 8 n-alkanes in the presence of NO." Environmental Science and Technology **39**(12): 4447-4453.
- Rio, C., P. M. Flaud, et al. (2010). "Experimental Revaluation of the Importance of the Abstraction Channel in the Reactions of Monoterpenes with OH Radicals." Chemphyschem **11**(18): 3962-3970.
- Rohr, A. C., C. K. Wilkins, et al. (2002). "Upper airway and pulmonary effects of oxidation products of (+)- $\alpha$ -pinene, d-limonene, and isoprene in BALB/c mice." Inhalation Toxicology **14**(7): 663-684.
- Rossignol, S., C. Rio, et al. (2013). "The use of a housecleaning product in an indoor environment leading to oxygenated polar compounds and SOA formation: Gas and particulate phase chemical characterization." Atmospheric Environment **75**: 196-205.
- Saathoff, H., K. H. Naumann, et al. (2009). "Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of alpha-pinene and limonene." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(5): 1551-1577.
- Sabersky, R. H., D. A. Sinema, et al. (1973). "Concentrations, decay rates, and removal of ozone and their relation to establishing clean indoor air." Environmental Science and Technology **7**(4): 347-353.
- Sakamoto, Y., S. Inomata, et al. (2013). "Oligomerization Reaction of the Criegee Intermediate Leads to Secondary Organic Aerosol Formation in Ethylene Ozonolysis." Journal of Physical Chemistry A **117**(48): 12912-12921.
- Schauer, J. J., M. J. Kleeman, et al. (1999). "Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C-1 through C-30 organic compounds from medium duty diesel trucks." Environmental Science & Technology **33**(10): 1578-1587.
- Schauer, J. J., M. J. Kleeman, et al. (2001). "Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C-1-C-29 organic compounds from fireplace combustion of wood." Environmental Science & Technology **35**(9): 1716-1728.
- Seagrave, J., J. D. McDonald, et al. (2006). "Lung toxicity of ambient particulate matter from southeastern US sites with different contributing sources: Relationships between composition and effects." Environmental Health Perspectives **114**(9): 1387-1393.
- Seifert, B., W. Mailahn, et al. (1989). "Seasonal variation of concentrations of volatile organic compounds in selected German homes." Environment International **15**(1-6): 397-408.
- Seinfeld, J. H. and J. F. Pankow (2003). "Organic atmospheric particulate material." Annual Review of Physical Chemistry **54**: 121-140.
- Shrivastava, M., J. Fast, et al. (2011). "Modeling organic aerosols in a megacity: Comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(13): 6639-6662.

- Singer, B. C., H. Destailats, et al. (2006). "Cleaning products and air fresheners: Emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids." *Indoor Air* **16**(3): 179-191.
- Singsaas, E. L., M. Lerda, et al. (1997). "Isoprene increases thermotolerance of isoprene-emitting species." *Plant Physiology* **115**(4): 1413-1420.
- Stone, D., M. Blitz, et al. (2014). "Kinetics of CH<sub>2</sub>OO reactions with SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>CHO as a function of pressure." *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**(3): 1139-1149.
- Stutz, J., K. W. Wong, et al. (2010). "Nocturnal NO<sub>3</sub> radical chemistry in Houston, TX." *Atmospheric Environment* **44**(33): 4099-4106.
- Taatjes, C. A., G. Meloni, et al. (2008). "Direct Observation of the Gas-Phase Criegee Intermediate (CH<sub>2</sub>OO)." *Journal of the American Chemical Society* **130**(36): 11883-11885.
- Taatjes, C. A., D. E. Shallcross, et al. (2014). "Research frontiers in the chemistry of Criegee intermediates and tropospheric ozonolysis." *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**(5): 1704-1718.
- Taatjes, C. A., O. Welz, et al. (2013). "Direct measurements of conformer-dependent reactivity of the Criegee intermediate CH<sub>3</sub>CHOO." *Science* **340**(6129): 177-180.
- Tani, A., D. Tozaki, et al. (2011). "Effect of drought stress on isoprene emission from two major Quercus species native to East Asia." *Atmospheric Environment* **45**(34): 6261-6266.
- Theloke, J. and R. Friedrich (2007). "Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe." *Atmospheric Environment* **41**(19): 4148-4160.
- Thompson, A. M. (1992). "The oxidizing capacity of the earth's atmosphere - probable past and future changes." *Science* **256**(5060): 1157-1165.
- Tsigaridis, K. and M. Kanakidou (2003). "Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis." *Atmospheric Chemistry and Physics* **3**: 1849-1869.
- Tsigaridis, K. and M. Kanakidou (2007). "Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere." *Atmospheric Environment* **41**(22): 4682-4692.
- Turpin, B. J., P. Saxena, et al. (2000). "Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: Problems and prospects." *Atmospheric Environment* **34**(18): 2983-3013.
- Valorso, R., B. Aumont, et al. (2011). "Explicit modelling of SOA formation from Î±-pinene photooxidation: sensitivity to vapour pressure estimation." *Atmos. Chem. Phys.* **11**(14): 6895-6910.
- Vereecken, L. and J. S. Francisco (2012). "Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere." *Chemical Society Reviews* **41**(19): 6259-6293.
- Vereecken, L., H. Harder, et al. (2014). "The reactions of Criegee intermediates with alkenes, ozone, and carbonyl oxides." *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**(9): 4039-4049.
- Vereecken, L. and J. Peeters (2001). H-atom abstraction by OH-radicals from (biogenic) (poly)alkenes: C-H bond strengths and abstraction rates. *Chemical Physics Letters*. **333**: 162-168.
- Vereecken, L. and J. Peeters (2012). "A theoretical study of the OH-initiated gas-phase oxidation mechanism of β-pinene (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>): first generation products." *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**(11): 3802-3815.
- Volkamer, R., J. L. Jimenez, et al. (2006). "Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected." *Geophysical Research Letters* **33**(17): 4.
- Vuorinen, T., G. V. P. Reddy, et al. (2004). "Monoterpene and herbivore-induced emissions from cabbage plants grown at elevated atmospheric CO<sub>2</sub> concentration." *Atmospheric Environment* **38**(5): 675-682.
- Wainman, T., J. Zhang, et al. (2000). "Ozone and limonene in indoor air: A source of submicron particle exposure." *Environmental Health Perspectives* **108**(12): 1139-1145.

- Walser, M. L., Y. Desyaterik, et al. (2008). "High-resolution mass spectrometric analysis of secondary organic aerosol produced by ozonation of limonene." Physical Chemistry Chemical Physics **10**(7): 1009-1022.
- Wang, M. and J. E. Penner (2009). "Aerosol indirect forcing in a global model with particle nucleation." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(1): 239-260.
- Wang, Y., H. Kim, et al. (2011). "Hydrogen peroxide generation from  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene and toluene secondary organic aerosols." Atmospheric Environment **45**(18): 3149-3156.
- Waring, M. S., J. R. Wells, et al. (2011). "Secondary organic aerosol formation from ozone reactions with single terpenoids and terpenoid mixtures." Atmospheric Environment **45**(25): 4235-4242.
- Welz, O., A. J. Eskola, et al. (2014). "Rate coefficients of C1 and C2 criegee intermediate reactions with formic and acetic acid near the collision limit: Direct kinetics measurements and atmospheric implications." Angewandte Chemie - International Edition **53**(18): 4547-4550.
- Welz, O., J. D. Savee, et al. (2012). "Direct kinetic measurements of criegee intermediate (CH<sub>2</sub>OO) formed by reaction of CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> with O<sub>2</sub>." Science **335**(6065): 204-207.
- Weschler, C. J. (2000). "Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry." Indoor Air **10**(4): 269-288.
- Weschler, C. J. and H. C. Shields (1996). "Production of the hydroxyl radical in indoor air." Environmental Science & Technology **30**(11): 3250-3258.
- Weschler, C. J., H. C. Shields, et al. (1989). "Indoor ozone exposures." Journal of the Air and Waste Management Association **39**(12): 1562-1568.
- Wine, P. H., N. M. Kreutter, et al. (1981). "Kinetics of hydroxyl radical reactions with the atmospheric sulfur compounds hydrogen sulfide, methanethiol, ethanethiol, and dimethyl disulfide." The Journal of Physical Chemistry **85**(18): 2660-2665.
- Winer, A. M., A. C. Lloyd, et al. (1976). "Relative rate constants for reaction of hydroxyl radical with selected ketones, chloroethenes, and monoterpene hydrocarbons." Journal of Physical Chemistry **80**(14): 1635-1639.
- Witter, M., T. Berndt, et al. (2002). "Gas-phase ozonolysis: Rate coefficients for a series of terpenes and rate coefficients and OH yields for 2-methyl-2-butene and 2,3-dimethyl-2-butene." International Journal of Chemical Kinetics **34**(6): 394-403.
- WMO (1994). "Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994." Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 37.
- WMO (2014). "Assessment for Decision-Makers: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014." Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 56.
- Wolkoff, P., C. K. Wilkins, et al. (2006). "Organic compounds in office environments - Sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry." Indoor Air **16**(1): 7-19.
- Yu, J. Z., R. J. Griffin, et al. (1999). "Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres." Geophysical Research Letters **26**(8): 1145-1148.
- Zhang, D., W. Lei, et al. (2002). "Mechanism of OH formation from ozonolysis of isoprene: Kinetics and product yields." Chemical Physics Letters **358**(3-4): 171-179.
- Zhang, J. Y., K. E. H. Hartz, et al. (2006). "Secondary organic aerosol formation from limonene ozonolysis: Homogeneous and heterogeneous influences as a function of NO<sub>x</sub>." Journal of Physical Chemistry A **110**(38): 11053-11063.
- Zhang, Q., J. L. Jimenez, et al. (2007). "Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes." Geophysical Research Letters **34**(13).
- Zhang, R., A. Khalizov, et al. (2012). "Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere." Chemical Reviews **112**(3): 1957-2011.

Zimmerman, P. R., J. P. Greenberg, et al. (1988). "Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon Boundary layer." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **93**(D2): 1407-1416.

## RESUME / ABSTRACT

Ce travail visait à améliorer la compréhension des premières étapes des processus menant à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) lors de l'oxydation de composés organiques volatils biogéniques. Les intermédiaires de Criegee (CI) formés au cours des réactions d'ozonolyse étant soupçonnés de jouer un rôle important dans la formation d'AOS, leur devenir a d'abord été étudié à travers l'ozonolyse d'alcènes méthylés en phase gazeuse.

Les coefficients de vitesse et les rendements en produits carbonylés primaires ou produits de réarrangement des CI ont ainsi été déterminés pour l'ozonolyse du 4-méthyl-1-pentène, du trans-2,2-diméthyl-3-hexène et du trans-2,5-diméthyl-3-hexène à pression et température ambiantes.

De plus, les réactions d'oxydation du limonène par les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  et par l'ozone ont été étudiées en déterminant leurs coefficients de vitesse et en caractérisant, pour la réaction d'ozonolyse, la phase particulaire (seuil de nucléation ; granulométrie des aérosols formés ; rendement en aérosol formé).

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour ces travaux étaient constitués de réacteurs à écoulement laminaire permettant d'étudier les premières étapes de la réaction (de quelques millisecondes à quelques minutes) couplés à un ensemble de techniques analytiques complémentaires pour les phases gazeuse et particulaire. En particulier, la détection indirecte d'un CI a été mise en évidence par l'utilisation d'un piègeur organique ; le coefficient de vitesse de la réaction d'oxydation du limonène par  $^{\circ}\text{OH}$  ainsi que son mécanisme réactionnel ont été étudiés pour un intervalle de températures étendu par rapport à la littérature ; et les premières étapes de formation de l'AOS par l'ozonolyse du limonène ont été caractérisées.

**Mots clés :** oxydation, COV, alcènes, limonène, ozone, radicaux hydroxyles, intermédiaires de Criegee, AOS, réacteur.

This work aimed at improving our knowledge on the first steps of secondary organic aerosol (SOA) formation through the study of some biogenic volatile organic compounds (bVOC) oxidation reactions. Criegee intermediates which are formed in ozonolysis reactions are suspected to be involved in SOA formation and thus, their fate has first been studied through ozonolysis reactions of methylated alkenes in the gas phase.

Rate coefficients and yields of the primary carbonyl and Criegee rearrangement products were determined for the ozonolysis reactions of 4-methyl-1-pentene, trans-2,2-dimethyl-3-hexene and trans-2,5-dimethyl-3-hexene at ambient temperature and pressure.

Besides, limonene oxidation reactions by  $^{\circ}\text{OH}$  radicals and ozone have been studied by determining their rate coefficients and by characterizing the particulate phase (nucleation thresholds; size distribution; aerosol yield) in the case of ozonolysis.

The experimental setups consisted of laminar flow reactors which enable to study the first reaction steps (reaction times ranging from a few milliseconds to a few minutes) coupled with several analytical techniques for both the gas and particulate phases. In particular, the indirect detection of a Criegee intermediate was evidenced by the use of an organic scavenger ; rate coefficient and branching ratios for the limonene oxidation by  $^{\circ}\text{OH}$  were studied over an extended temperatures range compared to literature data ; and the first steps of SOA formation during limonene ozonolysis were characterized.

**Keywords:** oxidation, VOC, alkenes, limonene, ozone, hydroxyl radicals, Criegee intermediates, SOA, reactor.