

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

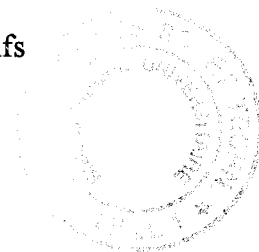
En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Discipline : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

présentée par

Gontrand LEYSSENS



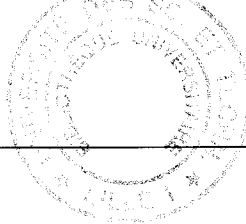
Etude de l'incorporation du benzaldéhyde et de composés phénoliques dans des solutions aqueuses : Paramètres thermo-cinétiques et implications atmosphériques.

Soutenance : le 17 Décembre 2004 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Rapporteurs	S. LE CALVE	Université Louis Pasteur de Strasbourg
	H. WORTHAM	Université de Provence.
Examineurs	F. CAZIER	Université du Littoral Côte d'Opale
	J.C. GALLOO	Ecole des Mines de Douai
	F. LOUIS	Université des Sciences et Technologies de Lille
	J.P. SAWERYSYN	Université des Sciences et Technologies de Lille





Mes remerciements s'adressent tout d'abord à M. SAWERYSYN Jean-Pierre, Professeur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui a encadré et dirigé l'ensemble de mes travaux de thèse. Je lui exprime ma plus vive reconnaissance pour la possibilité qu'il m'a offerte d'effectuer une thèse. J'ai ainsi pu apprécier sa grande culture scientifique et sa rigueur. Sa disponibilité, son écoute, ses conseils et sa patience ne me laisseront que d'agréables souvenirs de ces années de thèse.

Je n'oublierai bien sûr pas de remercier M. LOUIS Florent, co-encadrant de ma thèse, Maître de conférence de l'Université des Sciences et Technologie de Lille, pour avoir toujours été prêt à m'apporter son aide dans le domaine théorique et la totale liberté qu'il m'a laissée dans le domaine expérimental.

Je prie M. GALLOO Jean-Claude, Directeur du département « Chimie et Environnement » de l'Ecole des Mines de Douai, d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Ma gratitude va également à M. LE CALVE Stéphane, Maître de conférence à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et M. WORTHAM Henry, Professeur à l'Université de Provence, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Qu'ils reçoivent ici l'expression de mes plus sincères remerciements.

J'exprime également mes plus sincères remerciements à M. CAZIER Fabrice, Directeur du Centre Commun de Mesure de l'Université du Littoral Côte d'Opale, pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse mais également pour le plaisir que j'ai eu à travailler avec lui et tout ce dont je ne parlerai pas ici.

L'ensemble de ces travaux a été mené au sein du laboratoire PC2A/UMR8522 de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens à ce titre à remercier très chaleureusement M. PAUWELS Jean-François, Directeur de ce laboratoire, qui de par son accueil, sa disponibilité, et son écoute a fait en sorte que ce travail se déroule dans les meilleures conditions possibles.

Un grand merci à l'ensemble des personnes des laboratoires de l'USTL avec qui j'ai pris plaisir de travailler, et plus particulièrement, M. CLEMENT Michel, M. MAILLOT Paul et M. TRULLART Hervé pour leurs aides techniques.

Je tiens à remercier et à associer à ce travail un certain nombre de personnes qui de par leurs actions proches ou lointaines m'ont permis de mener à bien ces travaux et sans qui rien n'aurait été faisable:

- Mes parents pour leur soutien sans faille et tout le reste.... A toute ma famille.
- Isabelle qui est de loin ma plus belle découverte de cette thèse, toute sa famille pour leur soutien.
- Agnès MERCIER, Dorothée DEWAELE, Fabrice et Francine CAZIER, François DELATTRE, Habiba NOUALI, Marc et Sophie FOURMENTIN, Patrice WOISEL, Saad BOUSHINA pour avoir donné envie et permis à un « gamin » de découvrir le monde de la recherche.... Avec une mention spéciale à Dorothée pour l'option « correctrice d'orthographe ».
- Julio, Nono, Wazaaaa, Steph, Mich, Francis et Daisy Duviller pour leurs amitiés et mes moments de détente passés ensemble jamais bien loin de la plage.
- Coralie SHOEMAECKER (super tomato), Laure PILLIER (mamie), Christelle BRIOIS (DV), Guillaume VANHOVE (mon I _ _ _ _ _ R préféré), Nicolas VISEZ, Benoîte LEFORT, Eric DELBOS, pour tous les bons et mauvais moments passés ensemble et tout ce que je ne peux évoquer ici.
- Valérie VILAIN (Valou), Sylvie GOSSELIN, Jean-jacques LEDEE (JJ), Gabriel MAILLE (Tio Bello), Pascal DEMAUX (Tio poulet), Thierry VITSE, Mareska LEMENU, Patrick BARTIER (Pat), Béatrice LECRENIER (La vieille) et Marc MARTEL pour leurs contributions à ces travaux, mais aussi et surtout leur sympathie et bonne humeur qui ont grandement contribué à la bonne ambiance de travail.

TABLE DES MATIERES

<u>Avant propos</u>	1
<u>Chapitre I : L'atmosphère et les Composés Organiques Volatils</u>	
<u>I. L'ATMOSPHERE TERRESTRE</u>	5
1. Structure verticale de l'atmosphère	5
2. Composition chimique de l'atmosphère	6
3. Principaux polluants gazeux	8
a. Les oxydes de carbone (CO/CO ₂)	8
b. Le dioxyde soufre (SO ₂)	9
c. Les oxydes d'azote	9
d. Les composés organiques volatils	10
4. Transport des polluants dans l'atmosphère	15
a. Transport des composés	15
b. Caractérisation de la capacité oxydante de la troposphère	16
5. Les aérosols	17
a. Caractéristiques physico-chimiques	18
b. Sources des aérosols atmosphériques	18
c. Devenir des aérosols dans l'atmosphère	21
d. Effets des aérosols sur l'environnement	22
6. La chimie multiphasique dans la troposphère	22
<u>II. LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS AROMATIQUES</u>	25
1. Sources des COV aromatiques	25
a. Les transports	25
b. Les procédés industriels	26
c. La végétation	27
2. Rôles atmosphériques des COV aromatiques	27
a. Réactions photochimiques	27
b. Formation d'aérosols secondaires	28
c. Influence sur le cycle naturel de l'ozone	29
3. Teneurs observées en COVO	30
<i>Bibliographie</i>	32

Chapitre II : Description théorique de l'incorporation d'un gaz dans une phase liquide

<u>I. GRANDEURS PHYSIQUES REGISSANT L'INCORPORATION</u>	35
<u>II. APPROCHE THERMODYNAMIQUE</u>	36

III. <u>APPROCHE CINETIQUE</u>	39
1. Définition du flux effectif	39
2. Le coefficient de diffusion en phase gazeuse D_g	42
3. Le coefficient de diffusion en phase aqueuse D_a	44
4. Le modèle des résistances	45
a. Le coefficient de capture γ	45
b. Simplification du modèle des résistances	48
IV. <u>MODELISATION DU PROCESSUS D'INCORPORATION</u>	49
1. Le processus d'accommodation	49
2. Le modèle des cavités	52
3. La théorie de la nucléation	54
a. Application de la théorie de la nucléation à l'incorporation d'un gaz-trace dans une solution liquide aqueuse.	54
b. Détermination de la taille critique N^*	57
c. Conclusion	57
<i>Bibliographie</i>	58
<u>Chapitre III : Dispositifs expérimentaux</u>	
I. <u>MESURE D'UN COEFFICIENT DE CAPTURE</u>	62
1. Choix de la technique	62
2. Le dispositif expérimental dans son ensemble	63
3. Le dispositif d'alimentation	64
a. Dispositif d'alimentation du film liquide	64
b. La source de COVO	66
c. Validation d'une source de benzaldéhyde	67
4. Le réacteur à film liquide tombant	68
a. Dispositif de création du film et d'introduction du gaz dans le réacteur.	70
b. La zone réactionnelle	71
c. Le dispositif de prélèvement de la phase gazeuse et de récupération du film liquide	72
5. Le film liquide tombant	72
a. Epaisseur	72
b. Vitesse de chute	73
c. Régime d'écoulement du film liquide tombant	73
6. Détection et quantification des COVO en phase gazeuse	74
7. Mise en œuvre pratique	75
8. Caractéristiques des COVO étudiés	76
9. Acquisition et traitement de données	77
a. Détermination des conditions expérimentales	77
b. Protocole opératoire	77
c. Principe de détermination du coefficient de capture	78

II. <u>ETUDE DES REACTIONS EN PHASE LIQUIDE AQUEUSE</u>	79
1. Choix de la technique	79
2. Le dispositif expérimental	80
3. Détection et quantification des produits et des réactifs	81
a. Analyse des NO _x	81
b. Analyse des composés organiques dissous dans la phase liquide	81
4. Préparation des solutions liquides	84
5. Génération des radicaux OH	84
a. Choix technique	84
b. Génération des radicaux OH par réaction de Fenton	85
c. Description de la préparation de la solution	85

<i>Bibliographie</i>	86
----------------------	-----------

Chapitre IV: Résultats expérimentaux

I. <u>ETUDE CINETIQUE D'INCORPORATION DE QUELQUES COVO</u>	89
1. Conditions expérimentales	89
a. Détermination de la concentration en COVO issue de la source	89
b. Conditions paramétriques appliquées au réacteur à film liquide tombant.	90
c. Détermination de la longueur d'onde d'analyse en UV/Visible	90
2. Résultats expérimentaux	91
3. Détermination du coefficient d'accommodation massique des composés phénoliques	92
a. Identification des processus limitants	92
b. Etude de l'influence de la température sur la valeur du coefficient d'accommodation des composés phénoliques	96
4. Détermination du coefficient d'accommodation du benzaldéhyde	99
a. Identification des processus limitants	99
b. Détermination du coefficient d'accommodation massique à 293 K	99
5. Modélisation de l'incorporation	101

II. <u>ETUDE DES REACTIONS EN PHASE LIQUIDE AQUEUSE</u>	105
1. Etude de la réactivité aqueuse du p-crésol vis-à-vis de NO₂	105
a. Protocole opératoire	105
b. Présentation et interprétation des résultats expérimentaux	106
2. Etude de la réactivité aqueuse du p-crésol vis-à-vis des radicaux hydroxyle	107
a. Protocole opératoire	107
b. Présentation et interprétation des résultats expérimentaux	107

<i>Bibliographie</i>	116
----------------------	------------

Chapitre V : Implications atmosphériques

I. <u>DEVENIR DES COVO DANS LA TROPOSPHERE : PROCESSUS GLOBAL</u>	118
II. <u>DEGRADATION DES COVO PAR REACTION EN PHASE GAZEUSE</u>	119
III. <u>ELIMINATION DES COMPOSES OXYGENES DE L'ATMOSPHERE VIA LES PRECIPITATIONS</u>	120
1. Etude de la répartition des composés entre les phases gazeuse et aqueuse	121
2. Etude de l'influence de la diffusion	122
3. Etude du temps d'accommodation massique	123
4. Détermination de la durée de vie multiphasique	124
5. Comparaison des durées de vie obtenues par les deux scénarii	126
6. Elimination des COVO par dépôts humides	127
 <i>Bibliographie</i>	 130
 <u>Conclusion générale</u>	 131
 ANNEXE 1	 135
ANNEXE 2	140

AVANT PROPOS

Le problème de la pollution de l'air date de l'apparition même de la vie sur notre planète. Mais cette pollution n'a atteint un caractère réellement préoccupant que depuis quelques décennies, avec le développement industriel, qui s'accompagne de la croissance démesurée et incontrôlée des agglomérations urbaines. Ce sont les habitants de ces métropoles, voire mégapoles, qui d'une manière générale, sont les plus affectés par le phénomène, à l'image de Mexico. Mais la prise de conscience de la population ne s'accompagne pas nécessairement d'une connaissance réelle du problème, ni des techniques à mettre en œuvre pour contribuer efficacement à la lutte qui s'impose.

Une conséquence importante de la pollution atmosphérique réside dans la détérioration de la qualité de vie. Or l'air est indispensable pour un être humain qui en consomme quelques 15 kg par jour, alors que dans le même temps il se contente d'environ 2 kg d'aliments solide ou liquide. Il est alors facile de comprendre que si l'on peut demeurer durant plusieurs jours sans manger, au prix de quelques précautions, on ne peut rester plus de quelques minutes sans respirer. On s'étonne alors que l'on ait mis tant de temps à réaliser qu'il était dangereux voire criminel de traiter l'atmosphère qui nous entoure comme un dépotoir.

Tout le monde est maintenant bien conscient qu'il est indispensable de sauvegarder le patrimoine naturel et la médiatisation croissante des termes pollution, nuisance et environnement y contribue grandement. La pollution de l'air par des émissions de gaz, de poussières, d'odeurs sont des formes de nuisances visuelles ou olfactives à laquelle l'opinion publique est le plus sensible.

Pour protéger la qualité de l'air, il est nécessaire de connaître la nature des polluants, les mécanismes chimiques qui régissent leurs réactivités atmosphériques et leurs devenir. Longtemps, on a considéré au vu de la nature de l'atmosphère constituée majoritairement de gaz, que les mécanismes les plus importants étaient en phase gazeuse. Cependant, bien que la fraction volumique de matière condensée, 10^{-7} à 10^{-6} pour des nuages troposphériques, soit minime, des phénomènes tels que le trou de la couche d'ozone, les pluies acides et l'apparition de « brouillard photochimique », inexplicables par les seules réactions en phase gazeuse, mettent en évidence la nature hétérogène de réactions dont l'atmosphère est le siège.

La contribution à ces phénomènes des Composés Organiques Volatils (COV), et plus particulièrement ceux possédant une fonction oxygénée, appelés COVO, est maintenant reconnue et admise.

Les Composés Organiques Volatils (COV) constituent dans l'industrie l'un des principaux facteurs de la pollution atmosphérique. Les COV interviennent dans le phénomène de pollution photochimique en réagissant avec les oxydes d'azote sous l'action des rayons ultraviolets pour former l'ozone troposphérique (O_3). Outre les combinaisons polluantes qu'ils peuvent donner dans l'atmosphère, ils peuvent également avoir une action directe sur l'Homme à des degrés divers (action irritante, cancérigène, mutagène...).

Malgré leur nocivité reconnue, il est difficile de les remplacer dans la plupart des processus industriels. En effet, ils sont largement employés pour leur capacité à s'évaporer après utilisation, à des fins de nettoyage, comme solvants... Les principaux secteurs d'activité concernés sont : l'industrie automobile, chimique, textile, la métallurgie et l'imprimerie.

Les interactions des COV avec les particules liquides aqueuses d'aérosols troposphériques pourraient conduire à leur capture par la phase liquide. Cette capture pourrait avoir une influence sur la capacité oxydante de la troposphère. Afin d'étudier cette influence, il est nécessaire de connaître l'ensemble des grandeurs régissant la cinétique de transfert entre les phases gazeuse et liquide de ces composés. Nous avons ainsi étudié six COVO issus de différentes sources d'émissions ou de dégradation troposphérique du toluène.

Dans cette étude, nous commencerons, dans le premier chapitre, par rappeler les principales caractéristiques de l'atmosphère et des composés sélectionnés. Le second chapitre présente les différents aspects théoriques régissant l'incorporation d'un gaz dans un liquide. Dans le troisième chapitre sont décrits les dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour caractériser l'incorporation des COVO dans une solution liquide aqueuse et étudier leur devenir en présence de certains polluants atmosphériques. Le chapitre 4 présente et discute les résultats obtenus, au niveau de l'incorporation et de la transformation des composés. Enfin, un dernier chapitre examine les impacts potentiels des phénomènes étudiés sur la capacité oxydante de la troposphère.

CHAPITRE I

**L'ATMOSPHERE
ET
LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS**

I. L'ATMOSPHERE TERRESTRE

Dans l'esprit de chacun, l'atmosphère terrestre s'apparente à une enveloppe, presque transparente, de gaz entourant le globe terrestre qui nous fournit l'air respiré chaque jour. L'atmosphère, du grec *atmos* (vapeur) et *sphaira* (sphère), est composée de plusieurs couches distinctes qui diffèrent par leurs caractéristiques physico-chimiques (composition chimique, température...).

1. Structure verticale de l'atmosphère

La définition de la stratification verticale type de l'atmosphère a été recommandée par l'Union Internationale de Géodésie et de Géophysique à Helsinki en 1960, puis par le Comité Exécutif de l'Organisation Météorologique Mondiale en 1962. La caractérisation des différentes « régions » de l'atmosphère est basée sur le profil vertical de température.

En fonction de l'altitude, on constate que la température varie. Son profil vertical s'infléchit trois fois. L'altitude de ces points d'inflexion définit les limites des couches de l'atmosphère. En admettant que la limite supérieure se trouve à une altitude d'environ 1000 km par rapport à la surface terrestre, quatre « régions » peuvent être ainsi définies. (Figure 1.1)

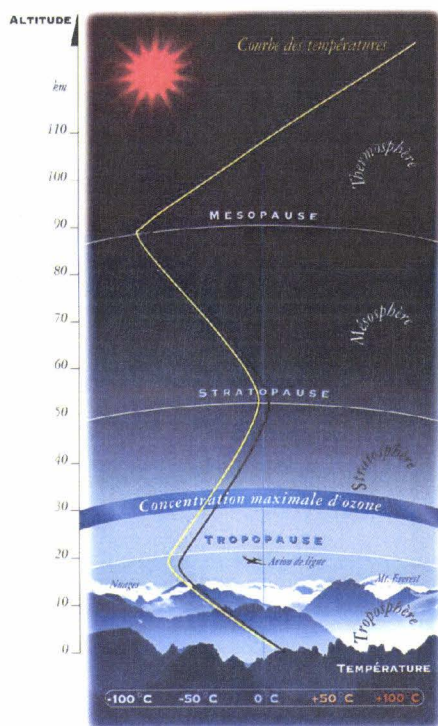


Figure 1.1 : Structure verticale de l'atmosphère (APPA)

- **La troposphère** est la partie de l'atmosphère située entre la surface terrestre et une altitude d'environ 8 à 15 kilomètres, selon la latitude du point d'observation. A notre latitude, la troposphère s'étend jusqu'à environ 12 kilomètres d'altitude. La température diminue avec l'altitude pour atteindre environ 213 K à l'altitude maximum. Elle contient l'air que nous respirons, soit environ 85% de la masse totale de l'atmosphère et quasiment toute la vapeur d'eau, principalement sous forme de nuages. Par conséquent la météorologie et le climat sont pour l'essentiel contrôlés par des processus troposphériques. La partie basse de la troposphère, située entre 0 et 1 à 3 kilomètres, est appelée plus spécifiquement « couche limite », en opposition à la partie supérieure appelée « troposphère libre ». C'est dans la couche limite que s'effectue principalement la dispersion des polluants. La troposphère libre est, à grande échelle, beaucoup plus homogène du point de vue de la composition en gaz traces.
- **La stratosphère** est délimitée par la tropopause et la stratopause, limites se situant respectivement à des altitudes de 15 et 50 kilomètres environ. Entre ces deux limites, la température augmente régulièrement de 223 à 273 K. Cette région contient environ 90% de l'ozone atmosphérique. Cet ozone stratosphérique, communément appelé « couche d'ozone », absorbe une grande partie du rayonnement UV émis par le soleil. Cette absorption entraîne l'apparition d'une énergie de désactivation des molécules d'ozone sous forme d'émission de chaleur, qui est à l'origine du profil de température observé pour cette couche.
- **La mésosphère et la thermosphère** sont les deux couches supérieures de l'atmosphère. La température d'inversion la plus basse (environ 173 K) est rencontrée au niveau de la mésopause, zone de séparation entre les deux régions.

2. Composition chimique de l'atmosphère

L'air atmosphérique n'est pas uniquement constitué d'espèces gazeuses : il contient également des particules liquides ou solides en suspension. Nous détaillerons ultérieurement cet aspect hétérogène. L'air que nous respirons, et qui occupe la partie basse de l'atmosphère, est composé principalement de 78% de diazote et de 21% de dioxygène. Le 1% restant regroupe tous les autres gaz présents en quantités infimes tels que le dioxyde de carbone, les gaz rares, la vapeur d'eau, les oxydes d'azote, etc... Le tableau 1.1 donne les principales espèces présentes dans l'atmosphère, avec leur contribution volumique (%) et leur temps moyen de résidence.

Tableau 1.1 : Composition de la troposphère (Molina *et al*, 1996; Seinfeld, 1986; Seinfeld et Pandis, 1998)

Gaz	Symbole	Volume (%)	Temps moyen de résidence
Diazote	N ₂	78	10 ⁶ ans
Dioxygène	O ₂	21	10 ans
Argon	Ar	0,93	-
Eau	H ₂ O	1 – 0,005	10 jours
Dioxyde de carbone	CO ₂	0,0365	15 ans
Néon	Ne	0,0018	-
Ozone	O ₃	1 - 0,0001	?
Hélium	He	0,00052	10 ans
Méthane	CH ₄	0,00017	7 ans
Krypton	Kr	0,00011	-
Xénon	Xe	0,00009	-
Dihydrogène	H ₂	0,00005	10 ans
Oxyde nitreux	N ₂ O	0,000032	120 ans
Monoxyde de carbone	CO	0,00002 – 0,00003	65 jours
Dioxyde de soufre	SO ₂	10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁸	40 jours

En perturbant les équilibres chimiques, ces gaz-traces jouent un rôle important dans divers phénomènes tels que l'effet de serre, le trou de la couche d'ozone et les pluies acides. La présentation des gaz-traces dans le tableau 1.1 n'est cependant pas complète : en effet la composition gazeuse de la troposphère est directement influencée par les activités se produisant à la surface terrestre. Ces émissions peuvent être d'origine naturelle (végétation, volcans, océans, etc...) ou d'origine anthropique (transports, industries, agriculture, etc...). Quelle que soit la nature de la source, la concentration de ces composés dépend de certains paramètres tels que la situation géographique et les conditions climatiques. Nous allons rappeler plus spécifiquement les propriétés caractérisant un certain nombre de ces composés qui contribuent à la pollution de l'atmosphère.

3. Principaux polluants gazeux

D'après la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE) de 1996, la pollution atmosphérique se définit 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 » (www.ademe.fr). Cependant cette définition ne prend pas en compte les émissions d'origine naturelle, contrairement à une définition antérieure du Conseil de l'Europe, dans sa déclaration de mars 1968 où il est dit : « il y a pollution de l'air lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante de la proportion de ses constituants est susceptible de provoquer un effet nuisible, compte tenu des connaissances scientifiques du moment ou de créer une gêne ».

Nous présentons ici les polluants les plus fréquemment rencontrés dans la troposphère qu'ils soient d'origine anthropique ou naturelle.

- a. Les oxydes de carbone CO/CO₂* : Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz inodore et incolore, non irritant, toxique pour les êtres vivants, de densité très voisine de l'air sec (0,967). Il est insoluble dans l'eau. Son émission est généralement due à des combustions incomplètes. Les sources principales sont : le transport automobile (37 % en baisse régulière), et le chauffage urbain (28%) (CITEPA, 2003). Au niveau atmosphérique, en présence de Composés Organiques Volatils (COV), il participe à la formation de l'ozone troposphérique.

Le dioxyde de carbone (CO₂) ou gaz carbonique a un très long temps de vie dans l'atmosphère. Il est réparti de façon presque uniforme dans la troposphère et la stratosphère. C'est le plus important des gaz-traces, avec une concentration de l'ordre de 359 ppmv. (www.oma.be).

Les éruptions volcaniques, la respiration des êtres vivants, les feux de forêt, de brousse, etc. sont les principales sources d'émissions naturelles. Dans un même temps, il disparaît par dissolution dans les océans et par consommation dans le processus de photosynthèse de la végétation. Les activités humaines (transports, centrales thermiques, chauffages domestiques utilisant des combustibles, etc.) contribuent à l'augmentation croissante de sa concentration atmosphérique. En l'absence de pollution atmosphérique, le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz (33%) à

effet de serre « naturel » juste après la vapeur d'eau (50%). Les émissions d'origine anthropique de dioxyde de carbone contribuent de façon importante (60%) à l'effet de serre « additionnel ».

b. Le dioxyde de soufre (SO_2) : Le dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux est un gaz incolore, d'odeur piquante très irritante, plus lourd que l'air. Il peut entraîner des troubles respiratoires plus ou moins graves selon la teneur d'exposition. Il est hydrosoluble. C'est le plus abondant des composés soufrés. Il est directement émis par la combustion des combustibles fossiles (charbons, fiouls), par les transports et les procédés industriels (fabrication de l'acide sulfurique et des plastiques, raffinage du pétrole, grillage et frittage de minerais sulfureux tels que blende, galène, pyrites, etc.). Sous l'action du rayonnement solaire, le dioxyde de soufre dissous dans les aérosols aqueux peut être oxydé en anhydride sulfurique (SO_3) puis en acide sulfurique (H_2SO_4). À ce titre, il intervient de manière prépondérante dans le phénomène des pluies acides qui contribue à l'appauvrissement des milieux naturels et participe à la détérioration des bâtiments (DRIRE NPDC, 2003).

c. Les oxydes d'azote : Les oxydes d'azote jouent un rôle important dans la pollution atmosphérique. Il s'agit de l'oxyde nitrique ou monoxyde d'azote (NO), des peroxydes d'azote (NO_2 ou son dimère N_2O_4) et le protoxyde d'azote (N_2O). Bien que leurs effets soient différents, il est fréquent de raisonner sur leur somme exprimée en équivalent NO_2 , que l'on caractérise par le terme NO_x .

L'oxyde nitrique est un gaz incolore qui se forme à haute température, notamment dans les phénomènes de combustion. Il est assez stable à haute température, mais s'oxyde lentement en NO_2 après émission dans l'atmosphère.

Le peroxyde d'azote est un gaz brun-orange, à l'odeur caractéristique. À des températures inférieures à 262 K, il est présent sous forme de dimère N_2O_4 . Au fur et à mesure que la température augmente, le dimère se dissocie en monomère. Au delà de 331 K, le peroxyde d'azote se trouve totalement sous forme de monomère.

Les oxydes d'azote sont principalement émis par les véhicules automobiles, les installations de combustion et certaines installations industrielles telles que les ateliers de fabrication d'acide nitrique, ou encore la galvanoplastie (attaque nitrique de métaux cuivreux).

Puissant oxydant et corrosif, le peroxyde d'azote est irritant et très toxique, notamment par action directe sur les poumons, où il pénètre profondément en accroissant la sensibilité des bronches aux agents broncho-constricteurs. Les valeurs d'exposition indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail ont été fixées par le Ministère du Travail à :

- 3 ppmV (6mg/m^3) pour le peroxyde d'azote (valeur limite d'exposition),
- 15 ppmV (30 mg/m^3) pour le monoxyde d'azote (valeur limite de moyenne d'exposition).

Le protoxyde d'azote est l'un des principaux gaz contribuant à l'effet de serre, avec CO_2 , CH_4 , O_3 et les chlorofluorocarbures (CFC). Par ailleurs, les oxydes d'azote sont parmi les principaux précurseurs de la pollution photochimique. Il est à noter qu'ils contribuent pour près d'un tiers au phénomène des pluies acides sur le continent européen. (DRIRE NPDC, 2003)

d. Les Composés Organiques Volatils :

- Définitions

Selon l'arrêté ministériel du 1^{er} mars 1993, relatif aux établissements classés pour la protection de l'environnement : « est considéré comme COV tout composé qui, à l'exclusion du méthane, contient du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote ou le phosphore, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates. Ces composés se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions normales de température et de pression »

La directive du 11 Mars 1999 (Directive n° 1999/13/CE) classe également tout produit organique ayant une pression de vapeur supérieure à 10 Pa (environ 0,075 mm Hg) dans les conditions de température et de pression totale suivantes : 293 K et 10^5 Pa , comme un composé organique volatil (LE CLOIREC, 1998).

- Principales familles

Les COV regroupent un grand nombre de familles de composés chimiques, de nature diverse. Ainsi on y retrouve non seulement des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, des composés organiques oxygénés (aldéhydes, alcools, esters, cétones...) mais également

des composés halogénés, des Composés Organiques Soufrés (COS), etc.... Certains de ces composés sont regroupés sous une désignation plus spécifique, par exemple les BTX (Benzène, Toluène, Xylènes) qui sont des COV aromatiques monocycliques, et les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques).

- Législation

Les ministres européens de l'environnement ont adopté, le 11 mars 1999, la Directive 1999/13/CE relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations (Directive 1999/13/CE ; Faber, 1999). Pour son application sur le territoire français, cette directive a été transcrite par l'arrêté ministériel du 29 mai 2000. Elle devrait conduire à diminuer de 67% les émissions de COV provenant d'usines utilisant des solvants d'ici 2007, par rapport aux niveaux de 1990.

Parallèlement, la Directive Européenne du 23 octobre 2001 qui fixe le plafond d'émission, pour la France, à 1050 kt d'ici 2010 (Directive 2001/81/CE), et qui découle du Protocole de Göteborg de 1999, est en cours de révision. L'objectif est de réévaluer le plafond d'Emission afin de tenir l'engagement de -40% d'émissions entre 1999 et 2010.

Associée à d'autres mesures-clés prises par l'Union Européenne, telles que la Directive sur les Carburants Moteurs et la Directive pour le Contrôle Intégré pour la Prévention de la Pollution (IPPC), la Directive sur les émissions de solvants contribuera de manière importante à atteindre les objectifs globaux de l'Union Européenne en matière de qualité de l'air.

De plus, depuis l'arrêté du 3 mai 1995, les installations classées rejetant des composés organiques volatils dans l'atmosphère se voient imposer la taxe générale sur les activités polluantes. Cette taxe s'élève à 38,11 €·t⁻¹ de COV émise au delà de 150 t.an⁻¹(www.ineris.fr).

- Sources d'émission

- Sources directes

Les sources d'émission directes de COV peuvent être réparties en deux catégories : les émissions naturelles et les émissions anthropiques. A l'échelle planétaire, les émissions naturelles excèdent largement les émissions dues à l'activité humaine. L'émission totale représente 10⁶ kt par an. De même, les émissions sont plus faibles dans l'hémisphère sud que dans l'hémisphère nord.

Les émissions naturelles sont essentiellement dues à la végétation dont certaines essences d'arbres émettent des isoprènes et des terpènes. A cela il faut ajouter les émissions

dues aux gisements d'énergie fossile (charbon, pétrole et gaz naturel) mais aussi celles dues à l'activité volcanique.

La nature des sources d'émission d'origine anthropique est beaucoup plus diversifiée. Globalement, 30% des émissions proviennent de l'industrie manufacturière, 28% des transports et 24% du résidentiel et du tertiaire. La figure 1.2 donne une répartition de ces émissions pour la France en 2001, sachant que les émissions annuelles s'élèvent à 1674 kt/an. (CITEPA, mai 2003)

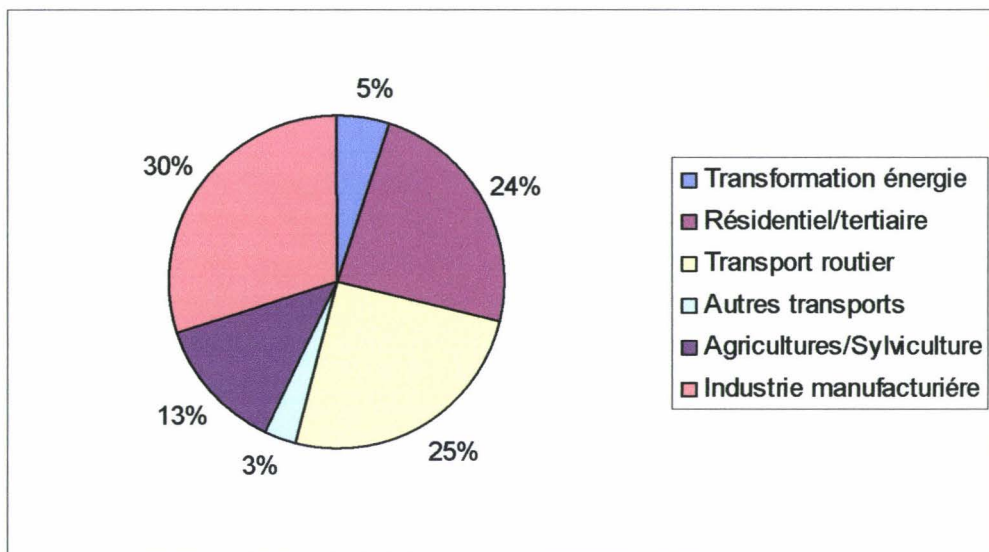


Figure 1.2 : Emissions anthropiques de COVNM dans l'air en France métropolitaine en 2001 (CITEPA, 2003).

➤ Sources indirectes

Les sources indirectes regroupent toutes les réactions photochimiques qui produisent des COV au sein même de la troposphère. Ce sont des processus complexes, variés et difficilement quantifiables.

- Effets sur l'homme et les biotopes

Les COV dans l'atmosphère, en fonction de leurs concentrations et de leurs propriétés physico-chimiques, ont des impacts directs ou indirects sur l'homme et son environnement. Ces impacts peuvent aller de la simple gêne olfactive à des effets mutagènes ou cancérigènes chez l'homme. Il est très difficile de connaître les effets toxiques de tous les COV, cela est encore plus complexe voire impossible dans le cas d'un mélange de composés. La pollution

due aux émissions de COV peut donc être approchée de manière globale suivant ses effets directs ou indirects sur l'homme et sur le milieu récepteur environnant.

➤ Impacts directs

Les émissions de COV ont un impact direct et important sur l'homme. L'un des premiers méfaits reconnus a été une relation entre l'exposition à des vapeurs de benzène et la leucémie. Mais l'action des COV sur la santé humaine se manifeste à différents degrés de gravité selon le taux d'exposition. Ces manifestations peuvent prendre la forme d'irritations de la peau, des yeux et des organes respiratoires, mais également de troubles cardiaques, rénaux, hépatiques, digestifs, du système nerveux ou encore de maux de tête. A cela, il faut ajouter des conséquences plus graves telles que des actions cancérogènes et mutagènes.

Pour ce qui est de leur impact sur le milieu naturel, les COV peuvent interférer sur les écosystèmes selon trois mécanismes classiques :

- en modifiant les biotopes donc en changeant les conditions de vie normales des populations constituant les équilibres naturels appelés biocénoses,
- en agissant directement au niveau des populations selon différents mécanismes toxiques susceptibles de conduire à la disparition progressive de certaines espèces,
- en perturbant les échanges entre les populations et en créant ainsi des déséquilibres au sein des biocénoses.

Cependant, il convient de noter qu'il existe un manque de recul dans ces études et que peu d'informations sont disponibles pour les effets à long terme.

➤ Impacts indirects

Le principal effet indirect de la présence des COV dans l'atmosphère est la modification de la capacité oxydante de la troposphère. Les COV contribuent en effet à la pollution photochimique en participant, avec les oxydes d'azote, à la formation troposphérique d'espèces oxydantes telles que O_3 , OH, HO_2 ,... Les mécanismes complexes mis en jeu conduisent également à la production d'autres espèces ayant des propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, composés organiques nitrés, acide nitrique, eau oxygénée).

Les réactions qui interviennent pour former l'ozone sont schématisées sur la figure 1.3. Dans cette figure, les COV sont assimilés à des hydrocarbures symbolisés par RH.

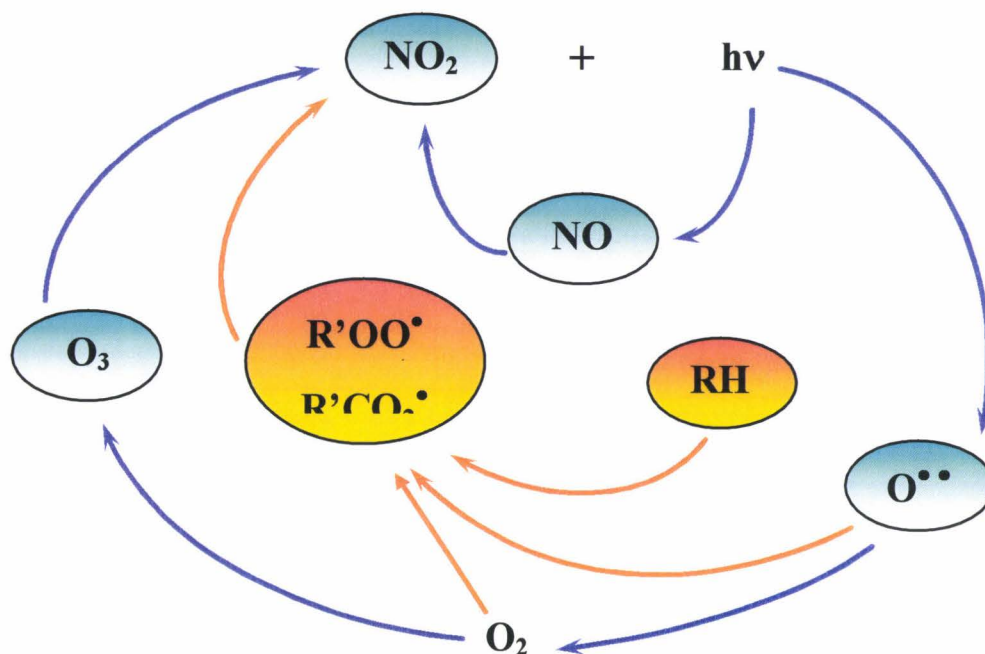


Figure 1.3 : Rôle des COV dans le cycle de production de l'ozone troposphérique.

Le dioxyde d'azote, photodissocié à une longueur d'onde inférieure à 400 nm, libère un atome d'oxygène qui réagit avec une molécule d'oxygène pour former l'ozone. Le monoxyde d'azote peut aussi réagir avec l'ozone pour reformer du dioxyde d'azote.



En absence de COV, il s'établit un état stationnaire entre NO_2 , NO et O_3 . Il n'y aura donc production nette d'ozone que lorsque le monoxyde d'azote sera converti en NO_2 sans passer par la réaction entraînant une consommation de l'ozone, ce qui est le cas, en présence d'espèces radicalaires telles que HO_2 (radical hydroperoxyde) et RO_2 (radical alkylperoxyde), puissants oxydants de NO en NO_2 . Il s'agit de processus dont le bilan peut conduire à la production de plusieurs molécules d'ozone à partir d'une seule molécule carbonée. Cette production d'ozone a un impact sur l'homme, pour ses effets indésirables à haute concentration sur les voies respiratoires, sur la chimie troposphérique et sur l'effet de serre.

4. Transport et transformation des polluants dans l'atmosphère

a. *Transport des composés*

L'évolution spatio-temporelle des COV, comme celle des autres polluants émis ou présents dans l'atmosphère, est fortement influencée par la météorologie. Les polluants sont transportés à des distances variables par les mouvements des masses d'air et les nuages. Les masses d'air sont animées à la fois de mouvements verticaux et horizontaux causés par la force de Coriolis, engendrée par la rotation de la Terre, et l'existence d'un gradient de température entre les pôles et la zone intertropicale. Cette circulation horizontale est symétrique par rapport à l'équateur dans les deux hémisphères et d'une façon simplifiée s'effectue d'Est en Ouest aux latitudes moyennes tandis qu'elle est inversée aux hautes et basses latitudes. Mais le premier phénomène de transport que subissent les polluants est un phénomène de transport vertical. Celui-ci est dû principalement à l'existence d'un gradient vertical de la température de l'air. Lorsque ce gradient est plus élevé que 0,65 K par 100 m (valeur habituelle), en raison de la chaleur du sol ou de la présence d'air froid en altitude, l'atmosphère est dite instable. Cette instabilité favorise les mouvements ascendants et donc la dispersion des polluants émis, qui sont ainsi rapidement entraînés vers le haut. A l'inverse une stabilité de l'air s'oppose à une bonne diffusion des polluants. La figure 1.4 ci-dessous présente les temps caractéristiques pour les transports verticaux d'un polluant.

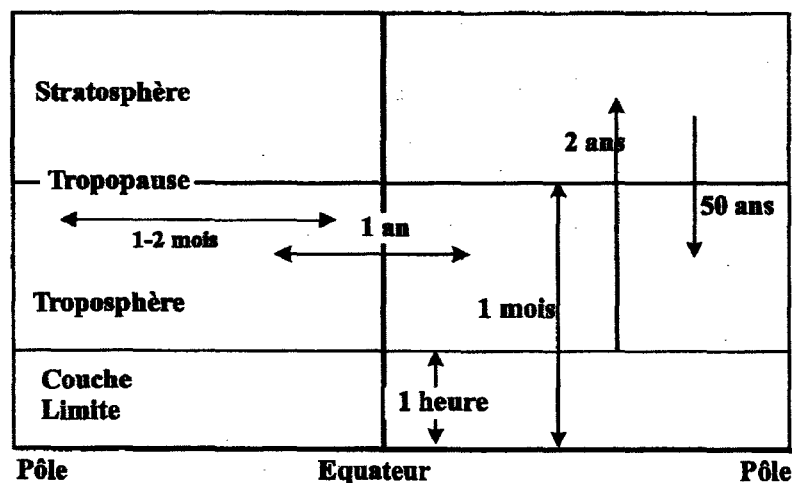
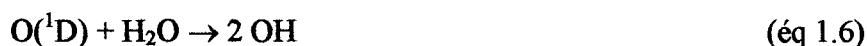


Figure 1.4 : temps de transport caractéristiques pour les échanges de masses d'air atmosphérique (Rhode *et al.*, 1992)

b. Caractérisation de la capacité oxydante de la troposphère

Au cours de leur transport dans la troposphère, les COV peuvent subir de nombreux processus de dégradation. La dégradation des composés organiques en phase gazeuse est due à la présence d'agents oxydants tels que l'ozone et les radicaux OH. Bien que présents en quantité beaucoup plus faible, les radicaux Cl et Br ont également une influence sur la capacité oxydante de la troposphère, ainsi que les radicaux NO₃ pour la chimie nocturne.

Les radicaux OH sont présents naturellement dans la troposphère à un niveau relativement faible, leur concentration moyenne est estimée à 10⁶ radicaux.cm⁻³. Cette concentration peut varier de 10⁵ à 10⁷ sous l'influence du niveau de pollution, ce qui aboutit à une augmentation d'un facteur 3 de la teneur de fond durant ce dernier siècle. (Atkinson, 2000). Le radical OH est une des clefs de la chimie troposphérique, il est appelé le « détergent de l'atmosphère ». Environ 20% de radicaux OH sont formés pour 100 atomes excités d'oxygène O(¹D), à pression atmosphérique et 298 K, avec une humidité relative de 50%, selon le mécanisme suivant :



Les radicaux OH sont formés par des réactions diurnes. Ils disparaissent de la troposphère en réagissant avec le dioxyde d'azote (NO₂) ou le radical hydroperoxyde (HO₂) :



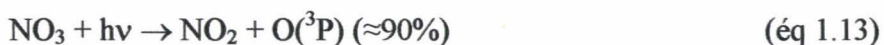
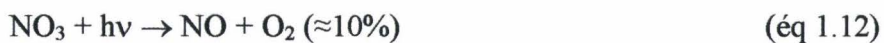
Ces réactions entraînent la disparition des radicaux OH et indirectement la réaction de recombinaison de HO₂ y contribue également:



Les radicaux nitrate NO₃ sont présents dans la troposphère suite à des émissions naturelles ou anthropiques de NO qui réagissent avec l'ozone par le mécanisme nocturne :



Toutefois, ces radicaux n'atteignent un niveau mesurable que durant la nuit car ils sont détruits par photolyse le jour (durée de vie ≈ 5s).



Leur concentration nocturne peut atteindre 10^{10} radicaux. cm^{-3} (Atkinson, 2000).

En ce qui concerne les radicaux Cl et Br, ils proviennent de façon générale de réactions hétérogènes impliquant des particules de sels. Ces particules sont émises dans la troposphère par divers phénomènes, le plus connu étant les embruns marins. La quantité de radicaux produite est fonction de la teneur respective des émissions en chlore et en brome. Sur un rivage marin, la concentration est de l'ordre de 150 ppt pour le chlore. (Oum, 1998)

La dégradation des COV émis dans la troposphère résulte donc de l'action de l'ensemble de ces agents oxydants. Toutefois le rôle des radicaux OH est nettement supérieur à celui des autres radicaux. La figure 1.5 illustre l'ensemble des réactions de dégradation ou de transformation que subissent les COV dans la troposphère. L'ensemble de ces réactions produit des composés appartenant à différentes familles telles que celle des hydroperoxydes ROOH, des composés organiques nitrés RONO₂ ou ROONO₂, des alcools ROH, des aldéhydes R'CHO et d'autres composés carbonylés.

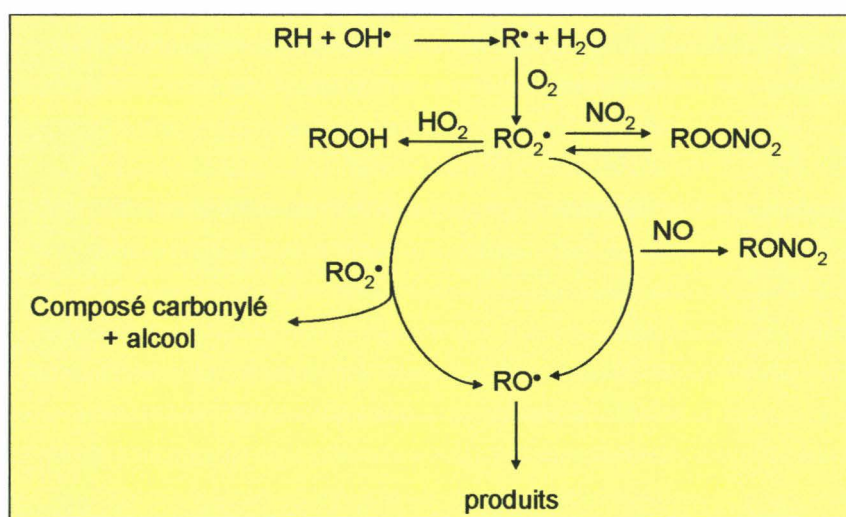


Figure 1.5: Schéma de la dégradation des COV en phase gazeuse dans la troposphère. (Atkinson, 2000)

5. Les aérosols

L'atmosphère terrestre n'est pas uniquement constituée d'une enveloppe gazeuse : l'air que nous respirons contient également de la matière particulaire.

a. Caractéristiques physico-chimiques

Les particules en suspension dans l'air sont constituées de substances solides ou liquides. L'ensemble particule/gaz définit en toute rigueur l'aérosol.

L'eau sous forme de glace constitue une partie des particules solides d'aérosols présents dans la troposphère, l'autre partie provenant d'émissions de particules solides à partir de la surface terrestre (émissions liées à des activités industrielles, phénomènes d'érosion naturelle). Les aérosols liquides sont constitués de gouttelettes d'eau encore appelées hydrométéores. On distingue deux types d'aérosols, les aérosols primaires directement émis dans l'atmosphère, et les aérosols secondaires qui sont formés *in situ* par des phénomènes de nucléation ou de coagulation.

La figure 1.6 représente les principaux modes de formation des particules d'aérosols, ainsi que leurs distributions en fonction de leurs tailles. Whitby *et al.* ont émis l'hypothèse initiale de formation selon trois modes représentés par la courbe en trait continu. Ce mécanisme a été complété par la suite avec le quatrième mode pour les particules fines, ainsi que la séparation en deux pics parfois observés au niveau du phénomène d'accumulation. (Whitby et Sverdrup, 1980)

La composition chimique des particules d'aérosols est relativement variable en fonction de leurs localisations géographiques. Les composants majeurs des particules sont le sel issu des embruns marins, le sulfate, le nitrate, la matière organique, les espèces provenant de la croûte terrestre, les métaux-traces et l'eau. Nous pouvons distinguer deux types de particules d'aérosols en fonction de leur taille. Les particules ayant un diamètre supérieur à 1 μm sont composées généralement d'espèces minérales (silicium, magnésium, calcium, aluminium...), de chlorure de sodium (sel marin), d'éléments biologiques (pollens, spores, débris d'insectes...), de cendres de charbon. Les particules de diamètre inférieur à 1 μm sont essentiellement composées d'aérosols secondaires, comme les ions sulfate, et/ou les ions nitrate, de composés contenant du carbone, et de métaux (plomb, fer, cuivre, nickel,...).

b. Sources des aérosols atmosphériques

Les émissions de poussières sont dues soit à des phénomènes naturels (érosion...), soit à des processus liés à l'activité humaine, avec les installations de combustion (combustibles fossiles) ou les processus industriels mettant en œuvre des produits solides pulvérulents (sidérurgie...).

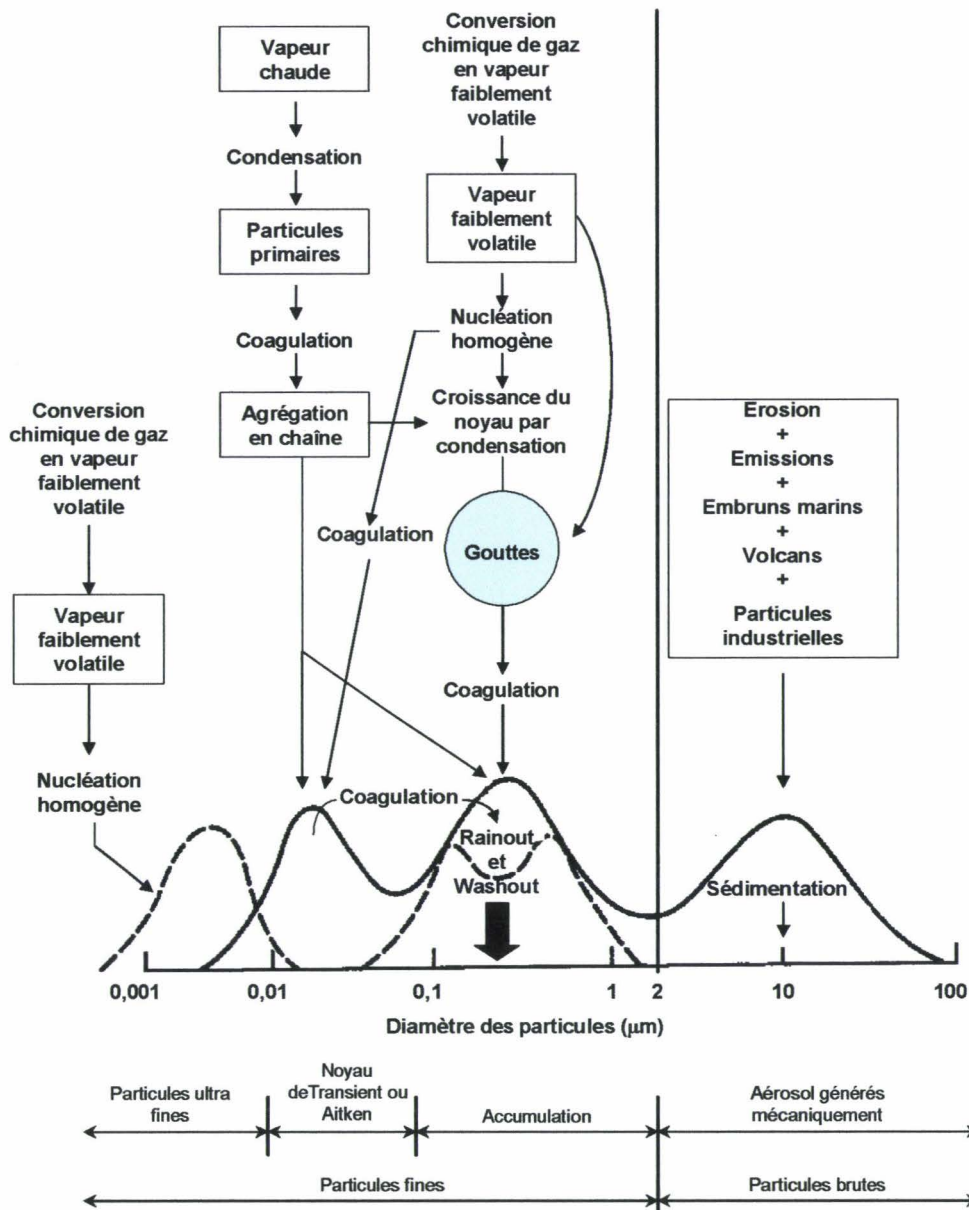


Figure 1.6 : Représentation schématique de la distribution en taille des particules d'aérosols atmosphériques. (Whitby *et al.*, 1972)

La masse volumique totale des aérosols avec une humidité relative de 50% est de l'ordre :

- $2,7 \pm 0,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ pour une masse d'air classique,
- $5,3 \pm 1,0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ pour une masse d'air soumise à des émissions anthropiques,
- $15\text{-}22 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ pour une masse d'air liée à un événement spécifique (transport de particules sahariennes, etc...).

La concentration des particules dans l'air dépend également fortement de l'endroit où se situe la masse d'air. Au milieu de l'océan, la concentration massique est d'environ $4,8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, c'est

à dire trois fois moins qu'en zone rurale ($15 \mu\text{g.m}^{-3}$). Dans les villes, les concentrations de particules peuvent être supérieures à $100 \mu\text{g.m}^{-3}$, soit un million de particules par cm^3 .

Le Tableau 1.2 regroupe une estimation des émissions globales de particules dans l'atmosphère (en Tg par an) à l'échelle planétaire en fonction de la source d'émission.

Tableau 1.2 : Estimation globale des émissions de particules dans l'atmosphère (Raes *et al.*, 2000)

	Emissions (Tg.an⁻¹)
<i>Sel marin</i>	
Globale	5900
0-2 μm	82,1
2-20 μm	2460
<i>Particules minérales</i>	
<1 μm	250
1-10 μm	1000
0,2-2 μm	250
2-20 μm	4875
<i>Carbone organique</i>	
Globale	69
Combustion de biomasse	54,3
Energies fossiles	28,8
Oxydation de terpène	18,5
<i>Black carbone</i>	
Globale	12
Combustion de biomasse	5,6
Combustibles fossiles	6,6
<i>Sulfate (tel que H₂SO₄)</i>	
Global	150
Naturel	32
Anthropique	111
<i>Nitrate</i>	11,3
<i>Ammonium</i>	33,6

c. Devenir des aérosols dans l'atmosphère

L'air bougeant et changeant continuellement, les caractéristiques d'une particule ont tendance à évoluer durant son séjour dans l'atmosphère. Au cours de ce séjour, elle subit un certain nombre de transformations qui affectent ses propriétés physiques et chimiques.

Etant continuellement en mouvement, les particules peuvent se percuter et par suite s'agglomérer et former ainsi de plus grosses particules. Ce processus de nucléation homogène conduit à un remplacement continu des petites particules par de plus grosses. La vapeur d'eau peut également condenser sur les particules et augmenter ainsi leur taille. Ce processus est appelé nucléation hétérogène, en opposition avec la nucléation homogène décrite précédemment. Dans le cas de processus de nucléation, deux types de mélange existent : le mélange interne et le mélange externe. Dans un mélange externe, les particules de sources différentes restent séparées, elles ne s'unissent pas les unes aux autres, tandis que dans le cas d'un mélange interne, les différents composants chimiques se sont mélangés pour former une particule. Ainsi, plus une masse d'air est "âgée", plus il y aura de mélanges internes.

Au terme de ces différents mécanismes physiques et chimiques, les particules d'aérosols sont éliminées de l'atmosphère en retombant au sol (dépôts sec ou humide).

Le processus le plus simple de disparition des particules est le dépôt sec, aussi appelé sédimentation : c'est la chute de la particule sous l'effet de la gravité. Ceci concerne essentiellement les particules les plus lourdes. C'est pourquoi on trouve souvent les grosses particules près de leur source d'émission. Dans une atmosphère sèche et calme, la taille limite maximale des particules est déterminée par la sédimentation. Le dépôt sec est cependant fortement dépendant des mouvements atmosphériques : le vent peut transporter les particules à de très longues distances de leur source.

Le dépôt humide a lieu en présence d'eau atmosphérique, dans les nuages ou au-dessous d'eux. Une partie des particules sert de noyaux de condensation nuageuse sur lesquels l'eau condense pour former des gouttelettes. Lorsque le nuage précipite, les particules situées à l'intérieur des gouttes sont donc éliminées. De plus, les gouttes dans le nuage peuvent capter les particules qui les entourent, et ces particules collectées sont elles aussi éliminées par la pluie. Ce type de dépôt est très efficace pour "lessiver" l'atmosphère. Ces deux phénomènes sont désignés respectivement par les termes « wash-out » et « rain-out »

d. Effets des aérosols sur l'environnement

L'émission d'aérosols dans l'atmosphère n'est pas sans effet au niveau de la santé humaine ou sur l'environnement.

Les particules sont nocives pour la santé humaine. Leur toxicité varie suivant leur composition chimique et leur taille : plus les particules sont petites, plus elles peuvent pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire. Les particules sont classées en deux gammes de tailles : les PM 10 et les PM 2,5, représentant des particules dont le diamètre dynamique apparent est respectivement inférieur à 10 μm et 2,5 μm . Les PM 2,5 sont les plus nocives pour la santé car elles peuvent être inhalées très profondément dans les poumons et atteindre les alvéoles pulmonaires causant des problèmes respiratoires, des irritations, des inflammations et même des cancers.

Au niveau de l'environnement, les effets des aérosols se manifestent essentiellement par des phénomènes influençant le bilan radiatif de la terre. Le bilan radiatif est l'équilibre entre l'énergie solaire arrivant sur la Terre, et celle réémise par la planète. Cette énergie peut être directement renvoyée vers l'espace, essentiellement par les nuages et la surface terrestre, ou bien elle peut être absorbée puis réémise sous la forme de chaleur. Les particules absorbant et diffusant la lumière, modifient non seulement la visibilité mais elles peuvent également réduire la quantité d'énergie solaire atteignant le sol d'où une modification du bilan radiatif global.

6. La chimie multiphasique dans la troposphère

Un polluant émis dans l'atmosphère ne subit pas uniquement des processus de dégradation en phase gazeuse. Il peut être également soumis à des processus hétérogènes dus à la présence d'aérosols. A l'heure actuelle, il est entendu que les processus hétérogènes jouent un rôle fondamental dans la chimie troposphérique et notamment ceux qui font intervenir les constituants mineurs de l'atmosphère (gaz-traces) et les hydrométéores. Nous allons présenter l'ensemble de ces processus et voir quelle est la place de la chimie hétérogène dans la chimie troposphérique.

L'étude des phénomènes d'oxydation des composés organiques dans la troposphère s'est longtemps limitée au domaine de la phase gazeuse homogène. Pourtant, il semble que la prise en compte des interactions multiphasiques et hétérogènes des composés organiques ait un impact important sur la capacité oxydante de la troposphère et sur les temps de vie

atmosphérique des COV. En effet, les processus faisant intervenir les aérosols jouent un rôle fondamental dans la chimie troposphérique : les composés peuvent être adsorbés à la surface des particules solides ou incorporés dans des particules aqueuses. Les polluants sont alors éliminés de l'atmosphère par dépôts secs ou humides, comme l'indique la figure 1.7 qui représente une vision générale de la vie des polluants dans l'atmosphère.

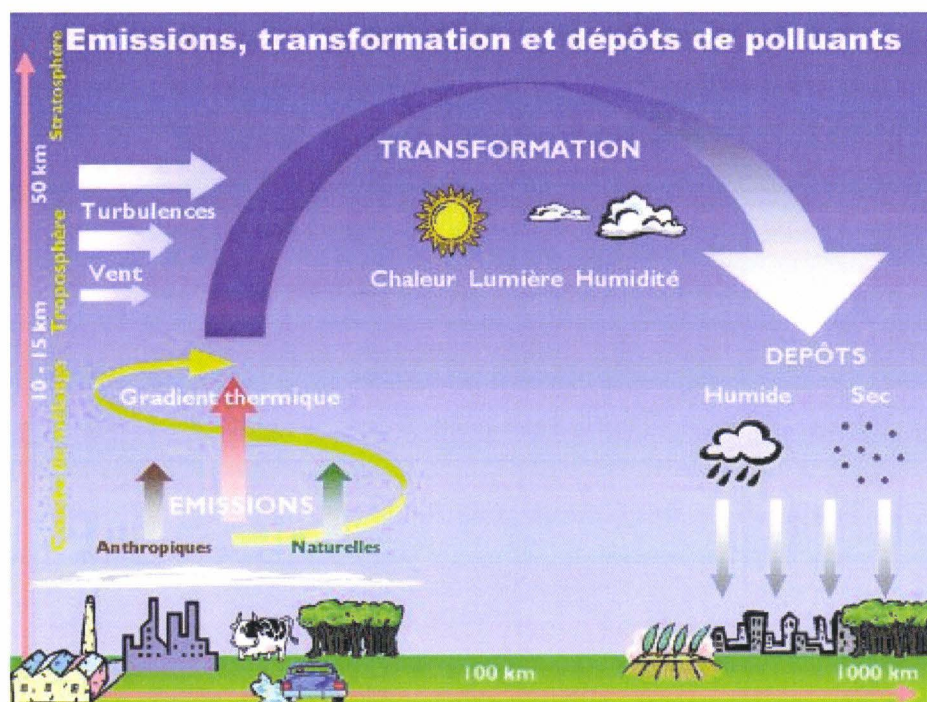
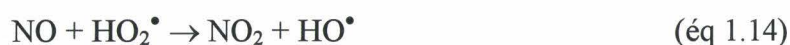


Figure 1.7 : Cycle de vie atmosphérique des polluants (CITEPA)

Au niveau de la troposphère, la proportion d'hydrométéores présents aboutit à l'apparition ou à la modification de différents processus. L'existence d'une différence dans la solubilité des composés dans la phase aqueuse peut induire des modifications dans la cinétique de la réaction d'oxydation homogène de NO par les radicaux HO₂.

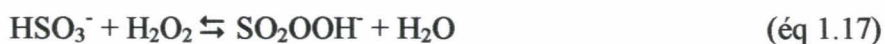


NO étant moins soluble que HO₂, un déficit de ce dernier composé défavorise la réaction en phase gazeuse. Pour les composés hydrosolubles, le phénomène de solubilisation constitue un puit. Une fois incorporés, ces composés sont soit stabilisés en solution et disparaissent de l'atmosphère par le biais de la sédimentation des hydrométéores, soit ils subissent des réactions en phase aqueuse telles que des réactions d'hydrolyse ou d'oxydation. Ces réactions en phase aqueuse sont beaucoup plus rapides que celles pouvant se produire en phase gazeuse

et conduisent parfois à l'émission d'espèces secondaires de la phase liquide vers la phase gazeuse. Ce type de réactions en phase liquide est le plus important au niveau de la chimie hétérogène, il a été mis en évidence par l'étude du phénomène des pluies acides. Dans ce cas, la chimie homogène en phase gazeuse ne permet pas de transformer assez rapidement les émissions industrielles de SO_2 en H_2SO_4 , principale espèce responsable des pluies acides. Par contre, une prise en compte de l'oxydation de SO_2 par H_2O_2 et dans une moindre mesure par O_3 et O_2 dans les gouttelettes des nuages le permet. Ainsi l'oxydation du soufre d'un degré IV à un degré VI s'explique de manière générale par les réactions suivantes :



Si on applique cela à HSO_3^- :



L'ensemble du processus est schématisé sur la figure 1.8 :

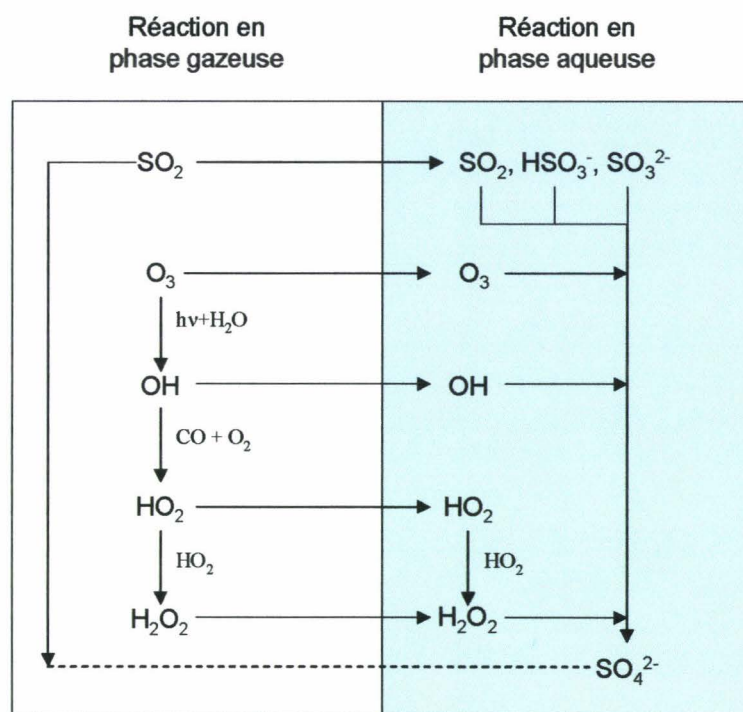


Figure 1.8 : Voies possibles d'oxydation du dioxyde de soufre en acide sulfurique/sulfates (Blieffert et Perraud, 2001)

Les processus d'interactions hétérogènes entre les constituants mineurs de l'atmosphère, dont font partie les Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO) et les hydrométéores, constituent un domaine encore peu connu mais dont la compréhension

permettra d'expliciter les mécanismes de formation de polluants secondaires et de quantifier leur devenir. Pour cela, il importe d'une part de coupler ces processus avec ceux de la chimie homogène et d'autre part de connaître un certain nombre de paramètres concernant les interactions gaz/ liquide afin de fournir des données cohérentes quant au devenir des polluants. Nous allons nous intéresser aux COV aromatiques et plus particulièrement aux COV aromatiques Oxygénés (COVO).

II. LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS AROMATIQUES

Il est difficile de définir de façon générale la part tenue par les COV aromatiques aussi bien au niveau des mesures d'émission que de leurs effets, les études étant souvent globales et ne faisant, dans ce cas, que la distinction entre le méthane et les COV non méthaniques (COVNM). Toutefois des études détaillées ponctuelles par secteur géographique ou d'activité existent, permettant ainsi d'identifier les composés majoritairement émis.

1. Sources des COV aromatiques

Dans l'ensemble, les COV aromatiques sont considérés comme des polluants pour le milieu naturel. Les principaux composés organiques aromatiques atmosphériques sont le benzène, le toluène, les xylènes et le phénol. Comme nous l'avons vu précédemment, les trois sources principales d'émission des COV sont les transports, les procédés industriels et la végétation. Nous allons donc présenter les principaux COV aromatiques qui en sont issus.

a. Les transports

Les essences, utilisées par les moteurs à allumage commandé, sont des mélanges d'hydrocarbures comportant 4 à 20 atomes de carbones (C_4 à C_{20}) dont une grande partie est constituée d'hydrocarbures aromatiques (40 à 50%). Quant au gazole utilisé dans les moteurs Diesel, la teneur en aromatique y est beaucoup plus faible (10 à 30%) que celle contenue dans les essences. Les émissions de COV aromatiques proviennent de deux sources, au niveau de chaque véhicule :

- les émissions dues au fonctionnement du moteur,
- les émissions dues au stockage et à la manutention du carburant dans le véhicule.

Le tableau 1.3 présente un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques émis par le pot d'échappement ou par évaporation, ainsi que leur pourcentage massique.

Tableau 1.3 : Composition des émissions de COV aromatiques par les véhicules à moteur (Le Cloirec, 1998)

Espèces	Pourcentage de spéciation en masse par type de source (% massique)		
	Echappement moteur à essence	Echappement moteur Diesel	Evaporation de l'essence
benzène	3,20	2,6	2,34
toluène	7,20	0,8	5,66
o-xylène	1,58	0,8	1,59
m-xylène	2,06	0,8	1,88
p-xylène	2,06	0,8	1,88
éthylbenzène	1,20	0,8	1,32
n-propylbenzène	0,16	0,5	0,41
isopropylbenzène	0,13	0,5	0,12
1,2,3-triméthylbenzène	0,40	0,5	0,31
1,2,4-triméthylbenzène	1,60	0,5	1,60
1,3,5-triméthylbenzène	0,50	0,5	0,39
benzaldéhyde	0,39	-	-

b. les procédés industriels

La majorité des émissions de COV aromatiques est due à l'emploi de solvant dans les procédés de fabrication. Les solvants sont des produits qui aident à réaliser un certain nombre d'opérations physiques (transfert de pigments, enlèvement de souillures) ou chimiques (synthèse organique) sans être détruits. Les solvants organiques mettent en jeu essentiellement des dérivés aromatiques chlorés. Cependant, l'utilisation de solvant n'est pas la seule source de COV aromatiques, la production de coke destinée à la métallurgie produit une grande quantité d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Ce ne sont que des données qualitatives, les données quantitatives étant difficiles à obtenir en raison d'un caractère confidentiel.

A titre d'exemple, la composition et les teneurs des émissions de trois entreprises, l'une de fabrication de filtres purificateurs d'eau utilisant comme agent démoulant dans son processus de fabrication un solvant à base de phénol, l'autre de production de macromolécules et la dernière d'application de peinture sur des canettes métalliques sont données dans le tableau 1.4, il nous est impossible de donner plus de détail sur les entreprises et leurs activités pour une raison de confidentialité des données :

Tableau 1.4 : composés émis dans divers process de fabrication (communication privée)

Activité de l'entreprise	Composé identifié	Concentration à l'émission
production de filtres à eau	Phénol	165 à 200 mg.m ⁻³
Fabrication de macromolécules	benzaldéhyde	16 à 20 mg.m ⁻³ (au niveau réacteur) 10 mg.m ⁻³ (locaux pompe à vide) 0,3 à 0,6 mg.m ⁻³ (chaîne de process)
application de peinture sur des canettes métalliques	méthylbenzène	0,65 mg.m ⁻³
	Ethyl-diméthylbenzène	42,67 mg.m ⁻³
	triméthylbenzène	13,37 mg.m ⁻³
	tetraméthylbenzène	0,67 mg.m ⁻³
	Naphtalène	0,08 mg.m ⁻³

c. La végétation

Nous avons vu l'importance des émissions de COV par les sources naturelles à l'échelle mondiale. Les COV aromatiques émis par la végétation appartiennent majoritairement à la famille des terpènes. Ainsi des concentrations allant de 210 à 825 ppbV ont été mesurées dans des forêts.

2. Rôles atmosphériques des COV aromatiques

a. Réactions photochimiques

En dehors des émissions directes, les COV aromatiques oxygénés (COVO) peuvent être formés par des réactions photochimiques dans l'atmosphère. Ces processus constituent la principale source dans la troposphère du benzaldéhyde, des crésols et du 2-nitrophénol,

COVO que nous étudierons dans ce travail. Le processus de photo oxydation du toluène induite par le radical OH, présenté sur la figure 1.9, en est un exemple. Il explique la formation du benzaldéhyde, du para-crésol et des radicaux peroxydes au niveau troposphérique à partir du toluène.

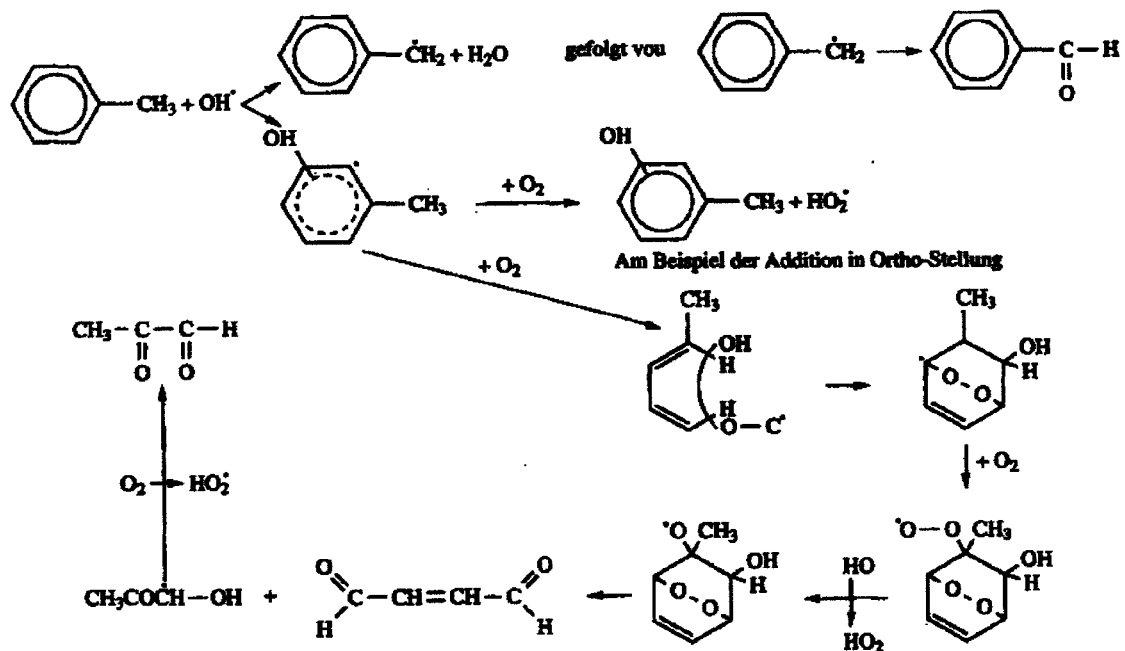


Figure 1.9 : Mécanisme de la photo-oxydation troposphérique du toluène induite par le radical OH (Le Cloirec, 1998)

b. Formation d'aérosols secondaires

Une part importante de la matière particulaire, plus particulièrement dans un environnement urbain, est constituée par les Aérosols Organiques Secondaires (AOS). Les composés organiques constituent 10 à 70% de la masse sèche totale des particules fines dans l'atmosphère. En général, les précurseurs aromatiques réagissent avec les oxydants pour former des COVO partiellement oxydés et des composés organiques sous forme condensée (COC). Ces COC sont formés de nombreux COV, à l'issue de plusieurs réactions d'oxydation, couvrant une large gamme de propriétés chimiques et thermodynamiques (Turpin *et al*, 2000). Cette diversité rend difficile la collecte et l'analyse de tels aérosols. Les phénomènes de brouillards photochimiques sont une des manifestations visibles de la formation de COC.

c. Influence sur le cycle naturel de l'ozone

L'action des produits issus de l'oxydation troposphérique des COV aromatiques sur le cycle naturel de formation de l'ozone est plus importante que celle due aux COV non aromatiques. Une méthode d'évaluation du potentiel de formation de O₃ pour un COV donné dans la troposphère a été développée par Carter et Atkinson (Carter et Atkinson, 1989). Les auteurs définissent la notion de réactivité incrémentale comme suit : (éq 1.19)

$$\text{Réactivité incrémentale d'un COV dans un épisode de pollution} = \lim_{|\text{COV}| \rightarrow 0} \frac{\left(\begin{array}{c} \text{Masse de O}_3 \text{ formé} \\ \text{due à l'ajout du COV} \\ \text{lors de l'épisode} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Masse de O}_3 \text{ formé} \\ \text{durant l'épisode} \end{array} \right)}{\left[\text{Masse de COV ajoutée} \right]}$$

La réactivité incrémentale d'un composé s'exprime en fonction de sa réactivité cinétique et de sa réactivité mécanistique en suivant la relation : (éq 1.20)

$$\text{Réactivité incrémentale d'un COV} \left(\frac{\mu\text{g de O}_3}{\mu\text{g de COV émis}} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Réactivité cinétique} \\ (\mu\text{g de COV réagi}/\mu\text{g de COV émis}) \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Réactivité mécanistique} \\ (\mu\text{g de O}_3/\mu\text{g de COV réagi}) \end{array} \right)$$

Carter a regroupé les indices MIR (Maximum Incremental Reactivities ou réactivité incrémentale maximum en français) de différents composés en une échelle d'indice MIR qui est employée pour quantifier l'impact des différents COV sur le cycle de formation photochimique de l'ozone. Le tableau 1.5 regroupe les valeurs d'indice MIR pour quelques COV appartenant à la famille des alcanes, des composés aromatiques et des COVO. Ces valeurs montrent clairement que la quantité d'ozone produite par gramme de COV émis est largement supérieure pour les composés aromatiques et les COVO que pour les alcanes. L'indice MIR des COVO est légèrement supérieur à celui des composés aromatiques.

Tableau 1.5 : estimation des limites supérieures MIR pour le mécanisme SAPRC-99
(www.cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm)

Famille	Composé	MIR estimation de limite supérieure (μg de O_3 / μg de COV émis)
Alcane	hexane	5,09
	heptane	5,20
	octane	5,22
Aromatique	benzène	4,38
	toluène	12,07
	éthyl benzène	11,53
Aromatique oxygéné	o-crésol	15,53
	benzaldéhyde	18,09
	phénol	17,71

3. Teneurs observées en COVO

Les COV ont été quantifiés dans les différentes phases de l'atmosphère aussi bien en phase aqueuse qu'en phase gazeuse. Compte tenu de la diversité des espèces possibles, il est difficile d'effectuer un inventaire précis de toutes les teneurs observées. Ces teneurs dépendent fortement de la localisation géographique et de la nature des sources d'émissions présentes dans ce secteur, comme le montre le tableau 1.6.

En ce qui concerne plus particulièrement les COVO, des teneurs de l'ordre de 100 ng.m^{-3} ont été relevées en phase gazeuse dans l'air ambiant (Leuenberger *et al.*, 1985), de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ dans les gouttelettes d'eau de pluie (Lüttke *et al.*, 1999) et de $1 - 10 \text{ mg.L}^{-1}$ dans les brouillards (Richartz *et al.*, 1990 ; Morville *et al.*, 2001)

A titre d'exemple, le tableau 1.6 indique des ordres de grandeur de concentrations mesurées dans différentes phases de l'atmosphère pour les COVO que nous avons étudiés.

Tableau 1.6: concentrations moyennes de COVO mesurées dans la troposphère

Composé observé	Phase gazeuse atmosphérique (ng.m ⁻³)	Gouttelette des brouillards (µg.L ⁻¹)	Goutte de pluie (µg.L ⁻¹)	Localisation	Références
phénol	320	52	>280	Portland	Leuenberger <i>et al.</i> , 1985
			21	Strasbourg	Morville <i>et al.</i> , 2001
			6	Los Angeles	Kawamura et Kaplan, 1983
2 nitrophénol	24		59	Portland	Leuenberger <i>et al.</i> , 1985
crésols	200	54	> 2100	Portland	Leuenberger <i>et al.</i> , 1985
			12	Strasbourg	Morville <i>et al.</i> , 2001
benzaldéhyde			12	Los Angeles	Kawamura et Kaplan, 1983

Le tableau 1.6 montre la présence de ces composés dans les phases gazeuse et aqueuse, confirmant ainsi l'intérêt d'étudier le phénomène de transfert de masse de ces composés de la phase gazeuse à une solution liquide aqueuse.

BIBLIOGRAPHIE

- APPA, **1998**, La pollution de l'air.
- Atkinson R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.* , **2000**, 34, 2063.
- Blieffert C., Perraud R., **2001**, Chimie de l'environnement Air, eau, sol, déchets, *De boeck*
- Carter W.P.L., Atkinson R., Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity, *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, 23, 864
- Citepa, **mai 2003**, Emissions dans l'air en France métropolitaine - acidification, eutrophisation, photochimie.
- Directive du Conseil n° 1999/13/CE. Journal officiel n° L85 du 29/03/1999, rect. JOCE n° L 188 du 21 juillet 1999 et rect. JOCE n° L 87 du 8 avril 2000.
- Directive 2001/81/CE, Journal officiel n° L 309 du 27/11/2001.
- DRIRE NPDC, **2003**, L'industrie au regard de l'environnement, France
- Faber C., COV : la nouvelle réglementation, *Environnement magazine*, **octobre 1999**, n°1581, p57.
- Kawamura K., Kaplan I. R., Organic compounds in the rainwater of Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.*, **1983**, 17, 497.
- Le Cloirec P., **1998**, Les composés organiques dans l'environnement, Edition Tec & Doc.
- Leuenberger C., Ligocki M.P., Pankow J.F, Trace organic compounds in rain. 4. Identities, concentrations, and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain, *Environ.Sci.Tech.*, **1985**, 19, 1053.
- Lüttke J., Levsen K., Acker K, Wieprecht W., Möller D., Phenol and nitrated phenols in clouds at Mt Brocken, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **1999**, 74, 69..
- Maincent G., COV : A l'aube d'un marché de grande ampleur, *Airplus*, **1999**, 19, 21.
- Molina M. J., Molina L. T. et Kolb C. E., Gas-phase and heterogeneous chemical kinetics of the troposphere and stratosphere, *Annual review of physical chemistry*, **1996**,47, 327.
- Morville S., Scheyer A., Mirabel P., Millet M. A, *Changing Atmosphere. 8th European Symposium on the Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*, **2001**, Torino, Italy.

- Oum K. W., Lakin M. J., Dehaan D. O., Brauers T., Finlayson-Pitts B. J., Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and aqueous Sea-salt Particles, *Science*, **1998**, 279, 74.
- Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J.P., Seinfeld J.H., Adams P., Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.*, **2000**, 34, 4215.
- Rhode H., Butcher S. S., Charlson R. J., Orians G. H. et Wolfe G. V., **1992**, Modelling biogeochemical cycles, Academic Press Inc, New York.
- Richartz H., Reischl A., Trautner F., Hutzinger O., Nitrated phenols in fog, *Atmos. Environ.*, **1990**, 24, 3067.
- Seinfeld J. H., **1986**, Atmospheric chemistry and physics of air pollution, *J. Wiley&Son ed.*, New York, USA.
- Seinfeld J. H., Pandis S. N., **1998**, Atmospheric chemistry and physics, *J. Wiley – interscience ed.*, New York, USA.
- Turpin B. J., Saxena P., Andrews E., Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.*, **2000**, 34, 2983.
- Whitby K.T., Liu B.Y.H., Husar R.B. and Barsic N.J., The minnesota aerosol-analyzing system used in the Los Angeles smog project, *J. colloid interface sci.*, **1972**, 39, 136.
- Whitby K.T., Sverdrup G.M., California aerosols: their physical and chemical characteristics, *Adv. Environ. sci. Technol.*, **1980**, 8, 477.
- www.ademe.fr
- www.oma.be/BIRA-IASB/Public/Research/Tropo/Composition2.fr.html
- www.cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm, Appendix D, estimation of upper limit maximum incremental reactivities.

CHAPITRE II

**DESCRIPTION THEORIQUE
DE L'INCORPORATION D'UN GAZ DANS UNE PHASE
LIQUIDE**

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, la troposphère est le siège de processus hétérogènes mettant en jeu les espèces présentes en phase gazeuse et les particules d'aérosols. Dans cette étude nous nous sommes intéressés uniquement à l'interaction des COVO gazeux à l'état de traces avec les particules aqueuses d'aérosols encore appelées hydrométéores. Ce phénomène est mis en évidence par la mesure d'une concentration d'un COVO, émis ou formé en phase gazeuse dans l'atmosphère, dans des gouttelettes d'eau ou de brouillard. Dans ce chapitre, nous présentons les divers aspects théoriques liés à l'incorporation d'un gaz dans une solution aqueuse.

I. GRANDEURS PHYSIQUES REGISSANT L'INCORPORATION

L'incorporation d'un composé présent à l'état de gaz-trace dans les aérosols aqueux troposphériques est un processus complexe englobant plusieurs phénomènes physiques. La figure 2.1 schématise les processus mis en jeu lors de l'incorporation d'un composé gazeux à l'état de trace dans une phase aqueuse.

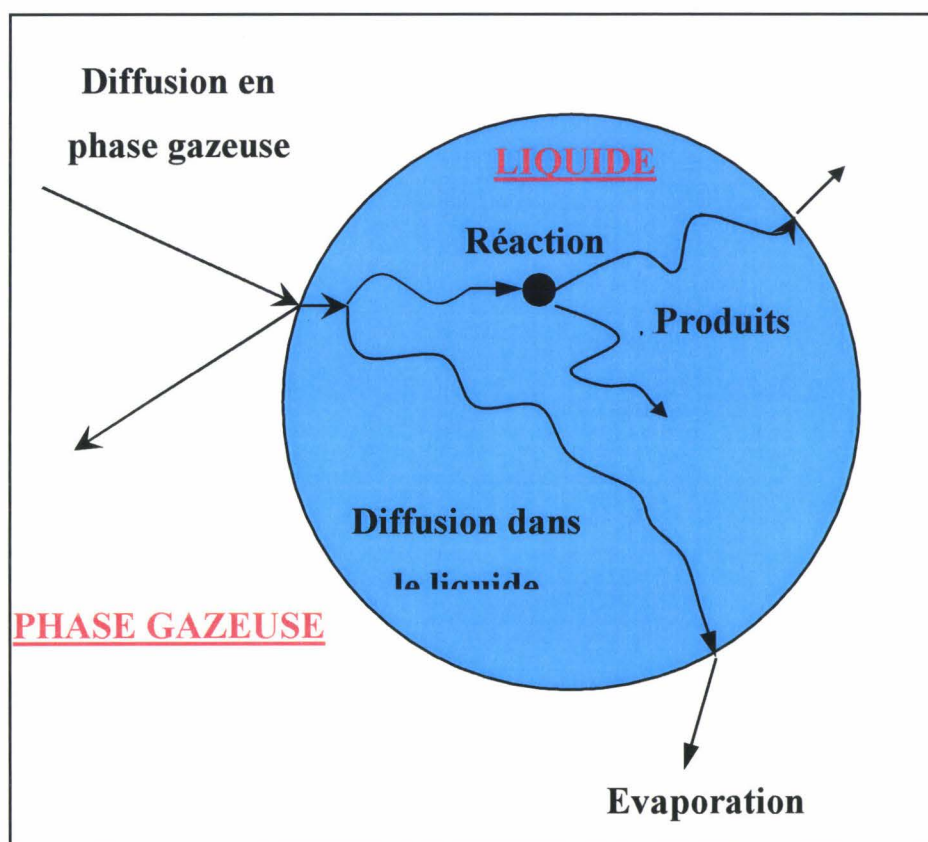


Figure 2.1 : représentation schématique de l'incorporation d'un gaz trace dans une particule liquide d'aérosol aqueux

Le mécanisme complexe de l'incorporation peut se décomposer en une succession de processus simples :

- Le composé gazeux présent à l'état de trace migre vers la surface aqueuse, c'est la diffusion en phase gazeuse,
- Un échange s'établit à l'interface gaz-liquide. Le composé présent à l'interface pénètre dans le liquide, c'est l'accommodation massique,
- Le composé incorporé diffuse vers l'intérieur de la goutte, c'est la diffusion en phase aqueuse,
- Le composé en diffusant dans la phase aqueuse peut réagir chimiquement ou être éliminé par évaporation de la phase aqueuse si sa solubilité est faible. Le composé se retrouve ainsi à nouveau en phase gazeuse.

L'ensemble de ces processus est régi par deux types de grandeurs : les grandeurs de transport et les grandeurs thermocinétiques.

Les grandeurs de transport sont représentées par le coefficient de diffusion en phase gazeuse (D_g) et le coefficient de diffusion en phase liquide aqueuse (D_a).

Les grandeurs thermocinétiques sont représentées par le coefficient d'accommodation massique (α), la constante de la loi de Henry (H) et les paramètres cinétiques des réactions éventuelles en phase liquide.

Nous allons, dans un premier temps, aborder l'aspect thermodynamique avant d'étudier l'aspect cinétique du phénomène d'incorporation.

II. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

La loi de Henry régit tous les phénomènes de dissolution des gaz dans les liquides en fonction des conditions de température, pression, surface exposée, nature du gaz etc.... La constante de Henry est la grandeur thermodynamique mise en jeu dans le processus d'accommodation d'un composé A, présent à l'état de gaz-trace, dans une solution liquide aqueuse à l'équilibre. Cette constante définie par la loi de Henry, décrit l'état d'équilibre thermodynamique qui s'établit entre la concentration du composé présent dans la phase liquide aqueuse et la phase gazeuse.



Dans le cas de solutions aqueuses diluées, la loi d'action de masse correspondant à l'équilibre chimique (éq. 2.1) peut s'écrire :

$$H_A = \frac{[A]}{P_A} \quad (\text{éq. 2.2})$$

Où H_A représente la constante de Henry du composé A (exprimée en $\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}$), $[A]$ la concentration du composé A en solution (M), et P_A la pression partielle du composé A (atm).

Dans ces conditions, la constante de Henry ne dépend que de la température. La loi de Van't Hoff prédit la variation d'une constante d'équilibre avec la température. Dans notre cas, appliquée à l'équilibre chimique d'un composé se trouvant dans les phases gazeuse et aqueuse atmosphériques, celle-ci s'exprime sous sa forme intégrée selon la relation suivante:

$$H_A = H_A^0 \times \exp - \left(\left(\frac{\Delta H_{\text{solv}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \right) \right) \quad (\text{éq. 2.3})$$

Où H_A^0 désigne la valeur de la constante de la loi de Henry dans les conditions standard de température et pression ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$), ΔH_{solv} l'enthalpie de solvation de l'espèce dans la solution ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température en Kelvin (K).

A titre d'exemple, la figure 2.2 représente la variation du logarithme de la constante de Henry en fonction de l'inverse de la température pour le 2-nitrophénol pour une gamme de températures comprises entre 278 et 303 K (Müller et Heal, 2001), mettant ainsi en évidence la dépendance négative en température de la constante de Henry (H).

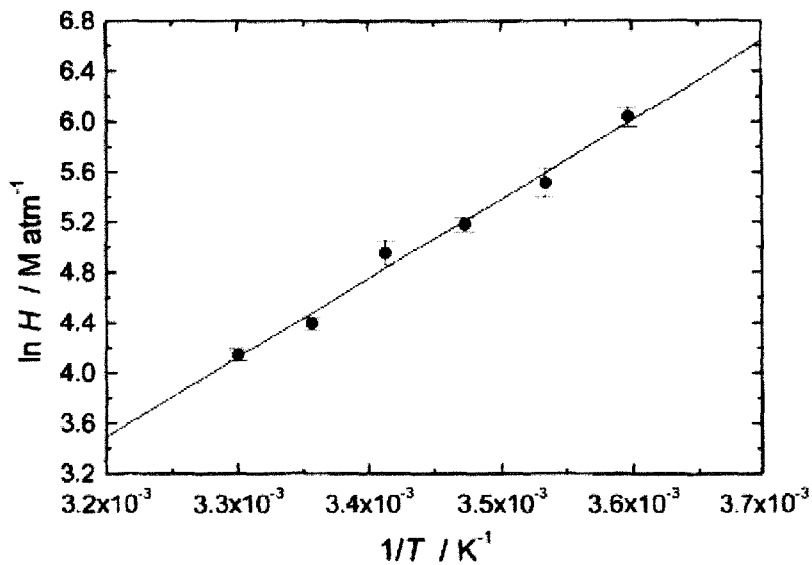


Figure 2.2 : évolution du logarithme de la constante de la loi de Henry en fonction de l'inverse de la température pour le 2-nitrophénol (Müller et Heal, 2001)

Si le composé A ne subit pas de dissociation en solution, la constante de Henry est appelée constante de Henry physique. A l'inverse, si le composé en solution subit une dissociation, on définit alors une pseudo-constante de Henry, appelée constante de Henry effective (H^*), qui prend en compte les différentes espèces en solution issues de la dissociation. Par exemple dans le cas de l'incorporation de CO_2 en solution (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000) :



En tenant compte des équations 2.4, 2.5 et 2.6, la constante de Henry effective, en fonction des paramètres thermocinétiques, s'écrit donc :

$$H^*_{\text{CO}_2} = H_1 \left(1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2 \cdot K_3}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (\text{éq. 2.7})$$

La solubilité des produits dépendant du pH, il peut donc y avoir un écart conséquent entre les valeurs de constante de Henry physique et effective, mais de manière générale la constante de Henry effective représente mieux la solubilité réelle d'un gaz dans une phase liquide.

Le Tableau 2.1 regroupe, pour les composés étudiés aux températures les plus proches de celles de notre étude, les valeurs publiées dans la littérature de la constante de Henry. Le rôle joué par la constante de Henry dans les processus atmosphériques des COVO sera abordé ultérieurement.

Tableau 2.1: valeurs de la constante de Henry

T (K)	H (M.atm ⁻¹)					
	phénol	o-crésol	m-crésol	p-crésol	2-nitrophénol	benzaldéhyde
278	9206 ⁽⁸⁾ 4138±1113 ⁽⁴⁾					
291,5	1150±309 ⁽⁴⁾ 2709 ⁽⁹⁾					
293	227 ⁽¹⁾ 1559 ⁽²⁾ 1858±491 ⁽⁵⁾ 3870 ⁽⁶⁾ 1005±270 ⁽⁴⁾	338 ⁽¹⁾ 500±116 ⁽⁵⁾ 724 ⁽²⁾ 1560 ⁽⁶⁾ 692±95 ⁽⁴⁾	630 ⁽¹⁾ 1239±199 ⁽⁵⁾ 1324±172 ⁽⁴⁾	530 ⁽¹⁾ 1351 ⁽²⁾ 1742±360 ⁽⁴⁾		
298	2900 ⁽¹⁰⁾ 647±174 ⁽⁴⁾ 190 ⁽¹⁾ 1600 ⁽²⁾	260 ⁽¹⁾ 830 ⁽³⁾ 638 ⁽⁷⁾ 424±58 ⁽⁴⁾	1168 ⁽⁷⁾ 798±102 ⁽⁴⁾ 630 ⁽¹⁾	1300 ⁽³⁾ 1025±212 ⁽⁴⁾ 4600 ⁽¹⁾	70 ⁽¹¹⁾ 74 ⁽¹²⁾ 79 ⁽²⁾	37 ⁽¹³⁾ 42 ⁽¹⁴⁾ 39 ⁽¹⁵⁾ 35 ⁽¹⁶⁾

(1) Janini et Quaddora, 1986; (2) Tremp *et al.*, 1993 ; (3) Parsons *et al.*, 1972; (4) Feigenbrugel *et al.*, 2004; (5) Sheikheldin *et al.*, 2001 ; (6) Harrison *et al.*, 2002 ; (7) Altschuh *et al.*, 1999 ; (8) Lüttke et Levsen, 1997 ; (9) Abd-El-Bary *et al.*, 1986 ; (10) Parsons *et al.*, 1971 ; (11) US EPA, 1982; (12) Schwarzenbach *et al.*, 1988 ; (13) Betterton, Hoffmann, 1988 ; (14) Zhou et Mopper, 1990 ; (15) Staudinger et Roberts, 1996. (16) Allen *et al.*, 1998.

III. APPROCHE CINÉTIQUE

1. Définition du flux effectif

D'après la théorie cinétique des gaz, le nombre total de molécules gazeuses frappant une surface par unité d'aire et de temps est égale à :

$$\frac{1}{4} \langle c \rangle [A]_g \quad (\text{éq. 2.8})$$

où $[A]_g$ représente la concentration de l'espèce A en phase gazeuse (en molécules.cm⁻³) et $\langle c \rangle$ la vitesse moyenne de déplacement (en cm.s⁻¹) des molécules en phase gazeuse due à l'agitation thermique, qui s'exprime de la façon suivante :

$$\langle c \rangle = \left[\frac{8 \times R \times T}{\pi \times M} \right]^{1/2} \quad (\text{éq. 2.9})$$

où M représente la masse molaire de A (en g.mol⁻¹)

Toutefois, parmi le nombre de collisions ayant lieu par unité d'aire et de temps entre les molécules de A et la surface exposée, seule une fraction d'entre elles conduit effectivement à une disparition de A de la phase gazeuse.

On définit :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules de A pénétrant dans la phase liquide}}{\text{nombre total de collisions moléculaires sur la surface}} \quad (\text{éq. 2.10})$$

α est appelé coefficient d'accommodation massique. Ce coefficient représente la probabilité pour qu'un choc moléculaire du gaz-trace sur l'interface gaz/liquide soit suivi de son incorporation. Il définit donc la probabilité qu'aura l'espèce A de passer de la phase gazeuse à la phase liquide. Il permet par conséquent d'estimer le flux maximum Φ_{\max} de molécules de A passant de la phase gazeuse à la phase liquide. Φ_{\max} est exprimé en molécules.cm⁻².s⁻¹.

$$\Phi_{\max} = \frac{1}{4} \langle c \rangle \alpha [A]_g \quad (\text{éq. 2.11})$$

Le flux de molécules gazeuses peut être limité par la diffusion en phase gazeuse, par la saturation partielle de la phase aqueuse dans le cas de l'étude de gaz peu soluble et par la faible réactivité de l'espèce dissoute. Le flux Φ_{\max} sera ainsi diminué. La figure 2.3 schématise le processus d'incorporation dans sa globalité en représentant le profil de concentration de deux espèces en phase gazeuse à proximité d'une interface gaz/liquide, les deux espèces possédant une solubilité très différente.

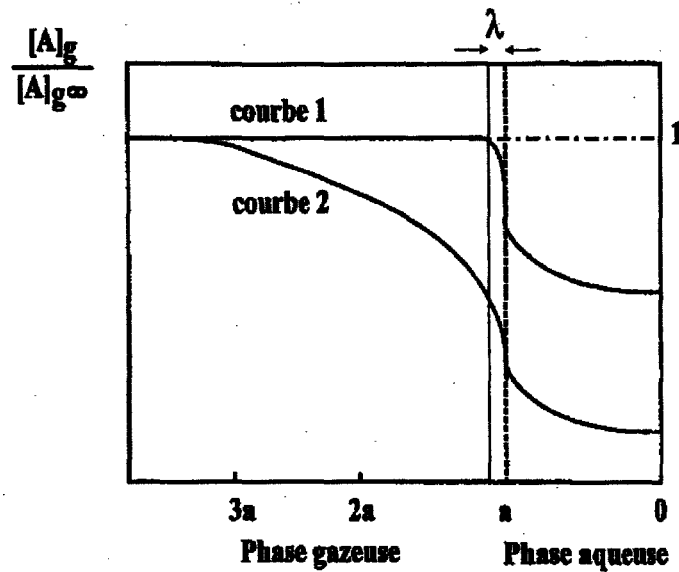


Figure 2.3 : Exemple de profils de concentration de deux espèces A ayant une solubilité différente (Schweitzer, 1999).

La courbe 1 décrit le profil dans le cas d'une espèce peu soluble et la courbe 2 celui d'une espèce fortement soluble. La grandeur a représente le diamètre d'une goutte, λ le libre parcours moyen en phase gazeuse et $[A]_{g\infty}$ la concentration de l'espèce A à une distance éloignée de l'interface. L'écart de la concentration de A existant entre un point à proximité de l'interface et un point éloigné traduit l'influence des limitations dues au transport de masse.

En raison des divers processus limitant l'incorporation, la notion de flux maximum ne représente plus correctement la réalité, elle est remplacée par la notion de flux effectif dont l'expression est la suivante :

$$\Phi_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \langle c \rangle \gamma [A]_g \quad (\text{éq. 2.12})$$

Dans la définition du flux effectif, le coefficient d'accommodation massique α est remplacé par le coefficient de capture γ , coefficient qui représente la probabilité globale de réaction de A sur la surface liquide. La prise en compte de l'ensemble des processus limitants fait que la valeur du coefficient γ sera toujours inférieure à la valeur de α , ce coefficient reflétant la cinétique réelle de capture dans les conditions expérimentales utilisées.

2. Le coefficient de diffusion en phase gazeuse D_g

La détermination expérimentale du coefficient de diffusion d'un composé gazeux à l'état de trace dans un gaz inerte utilisé comme diluant, n'est pas toujours possible. Aussi est-il nécessaire de faire appel à des estimations basées sur des méthodes théoriques et/ou semi-empiriques. La théorie décrivant la diffusion d'un composé dans un mélange binaire de gaz à basse pression par Chapman et Enskog a permis d'exprimer ce coefficient de diffusion en fonction des paramètres de Lennard-Jones (Reid *et al.*, 1987). Brokaw préconise une prise en compte des interactions dipole-dipole dans un mélange binaire et l'applique à cette méthode (Brokaw, 1969). La détermination des coefficients de diffusion binaire, par la théorie, est relativement complexe, c'est pourquoi des méthodes semi-empiriques sont présentées dans la littérature (Reid *et al.*, 1987).

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé l'ensemble des méthodes présentées par Reid (Reid *et al.*, 1987) pour estimer les coefficients binaires de diffusion $D_g(X-H_2O)$ et $D_g(X-He)$ du composé X respectivement dans l'eau et l'hélium. Les résultats obtenus par ces différentes approches sont reportés dans l'annexe 1. Des différences importantes dans les valeurs des coefficients binaires de diffusion ont été observées. Par exemple, dans le cas du 2-nitrophénol à 298 K, les valeurs obtenues par la méthode Brokaw pour $D_g(X-H_2O)$ et $D_g(X-He)$ diffèrent respectivement d'environ -40% et +7% de celles calculées par la méthode Fuller. L'utilisation de ces différentes approches ainsi que leur applicabilité aux COVO étudiés sont explicitées et discutées dans l'annexe 1. Compte tenu de cela, nous avons choisi d'utiliser la méthode Fuller qui permet en moyenne d'estimer D_g avec une incertitude de l'ordre de 5% (Reid *et al.*, 1987).

Dans la méthode semi-empirique élaborée par Fuller *et al.*, l'estimation du coefficient de diffusion du gaz A dans le gaz B, à une température T et pour une pression P, se fait par l'équation suivante :

$$D_{AB} = \frac{0,00143 \times T^{1,75}}{PM_{AB}^{1/2} \left[(\Sigma V_A)^{1/3} + (\Sigma V_B)^{1/3} \right]^2} \quad (\text{éq. 2.13})$$

avec D_{AB} : coefficient de diffusion binaire (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

T : température (en K)

ΣV_A et ΣV_B : les volumes moléculaires de diffusion des gaz A et B ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

P : pression (en bar)

$$\text{et } M_{AB} = \frac{2}{\left(\frac{1}{M_A}\right) + \left(\frac{1}{M_B}\right)} \quad (\text{éq. 2.14})$$

M_A, M_B : masses molaires de A et de B (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Les mélanges gazeux de notre étude sont constitués de composés comportant des atomes de Carbone, d'Hydrogène, d'Oxygène, et d'Azote, et de molécules d'eau et d'Hélium. Le tableau 2.2 fournit les volumes de diffusion nécessaires aux calculs des volumes de diffusion moléculaire des différents gaz.

Tableau 2.2 : Volumes de diffusion atomique ou moléculaire utilisés dans l'estimation des coefficients de diffusion par la méthode de Fuller *et al.* (Fuller *et al.*, 1969).

Atomes/Composés	Volume de diffusion atomique ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) ou moléculaire
C	15,9
H	2,31
O	6,11
N	4,54
He*	2,67
H ₂ O*	13,1
Noyau aromatique	- 18,3

* volumes de diffusion moléculaire correspondant à des exceptions. Contrairement aux gaz étudiés, ils ne correspondent pas à la somme des volumes de diffusion atomique.

Le coefficient de diffusion est dépendant de la température. La variation de la valeur du coefficient de diffusion s'exprime avec l'équation suivante :

$$D_{AB} = D_{AB}^0(T^0, P^0) \times \left(\frac{P^0}{P}\right) \times \left(\frac{T}{T^0}\right)^n \quad (\text{éq. 2.15})$$

avec $D_{AB}^0(T^0, P^0)$: coefficient de diffusion à T^0 et P^0 (en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

T, T^0 : températures (en K)

P, P^0 : pressions (en bar)

n : coefficient compris entre 1,5 et 2 selon la nature du gaz, dans notre cas $n = 1,75$.

Dans notre étude, l'ensemble des composés-traces à l'état gazeux se diffuse dans l'hélium saturé en eau utilisé en tant que gaz vecteur inerte. Le coefficient de diffusion du gaz trace est donc fonction des valeurs des coefficients binaires de diffusion des gaz traces étudiés dans l'hélium et dans l'eau pour une température et une pression données.

$$\frac{1}{D_g} = \left(\frac{P_{H_2O}}{D_{X-H_2O}} + \frac{P_{He}}{D_{X-He}} \right) \times \frac{1}{P} \quad (\text{éq. 2.16})$$

avec P_{H_2O} et P_{He} : pressions partielles de l'eau et de l'hélium (en bar)

3. Le coefficient de diffusion en phase aqueuse D_a

Le coefficient de diffusion en phase aqueuse D_a , encore noté D_{AB} , d'un soluté A dans un solvant B, est estimé à partir de la relation proposée par Wilke et Chang (1966) et présentée par Reid *et al.* (Reid *et al.*, 1987).

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\Phi M_B)^{1/2} T}{\eta_A^{0,6}} \quad (\text{éq. 2.17})$$

avec M_B : masse molaire du solvant ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

V_A : volume molaire du soluté à son point d'ébullition ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

η : viscosité (cP)

ϕ : paramètre d'association du solvant

Pour l'eau, la valeur recommandée pour ϕ est de 2,6. (Reid *et al.*, 1987). Le volume molaire V_A est estimé par la méthode d'additivité de Le Bas (1966).

Le coefficient de diffusion étant dépendant de la température, sa variation s'exprime avec l'équation suivante :

$$D_{AB} = D_{AB}(T^0, \eta(T^0)) \times \left(\frac{T}{T^0} \right) \left(\frac{\eta(T^0)}{\eta(T)} \right) \quad (\text{éq. 2.18})$$

avec $D_{AB}(T^0, \eta(T^0))$: coefficient de diffusion à T^0

T, T^0 : températures en K

4. Le modèle des résistances

a. Le coefficient de capture γ

Comme nous l'avons vu précédemment, le coefficient d'accommodation massique (α) est l'un des paramètres déterminant la cinétique de transfert d'un gaz-trace dans une solution liquide aqueuse. Toutefois, le processus d'incorporation est soumis à un certain nombre d'étapes pouvant limiter le transfert de masse entre les phases. C'est pourquoi, nous définissons le coefficient de capture (γ) d'un composé comme étant une probabilité pour qu'une collision moléculaire d'un gaz-trace sur une surface liquide soit suivie de son incorporation, mais en tenant compte des différentes étapes limitantes. L'identification de ces processus et leur déconvolution est essentielle pour accéder à la valeur du coefficient d'accommodation massique. En utilisant une analogie avec les circuits électriques, nous pouvons représenter le coefficient de capture comme étant une somme de résistances, chacune d'entre elles représentant une étape limitante au processus d'incorporation. La figure 2.4 représente de façon schématique le modèle des résistances applicable à l'incorporation d'un gaz-trace dans une solution aqueuse.

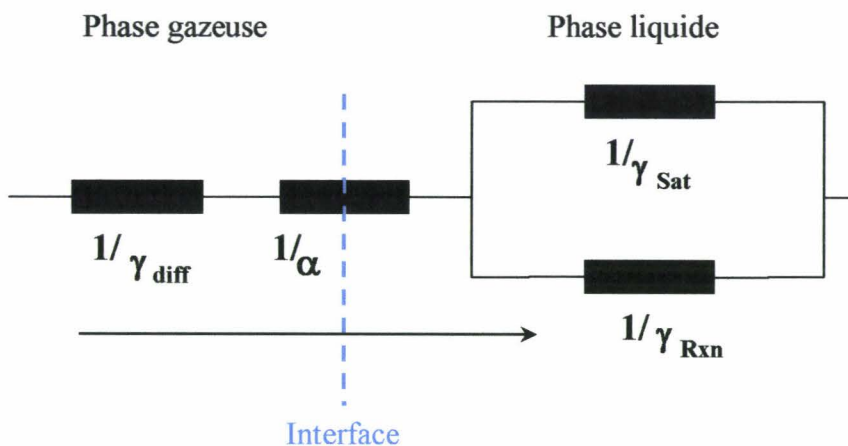


Figure 2.4 : Représentation des différentes résistances à la capture d'un gaz par une solution liquide (Kolb *et al.*, 1995)

Le coefficient de capture s'exprime par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_{diff}} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\gamma_{sat} + \gamma_{RXN}} \quad (\text{éq. 2.19})$$

avec $1/\gamma_{diff}$: résistance due à la diffusion en phase gazeuse,

$1/\alpha$: résistance due à l'accommodation à l'interface,

$1/\gamma_{sat}$: résistance due à la solubilité,

$1/\gamma_{RXN}$: résistance due à des réactions éventuelles en solution.

- Résistance due à la diffusion du gaz-trace dans la phase gazeuse

L'existence d'un gradient de concentration entre la phase gazeuse et le film liquide génère un processus de diffusion. Pour un réacteur cylindrique, le terme prenant en compte ce processus s'exprime de la façon suivante (Hanson *et al.*, 1992) :

$$\gamma_{diff} = \frac{2 (3,66 D_g)}{\langle c \rangle r} \quad (\text{éq. 2.20})$$

avec D_g : coefficient de diffusion en phase gazeuse ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

$\langle c \rangle$: vitesse moléculaire moyenne du gaz ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)

r : rayon du réacteur cylindrique (cm)

La diffusion en phase gazeuse dépend donc de la géométrie du réacteur et de la vitesse moléculaire moyenne du gaz.

- Résistance due à la saturation de l'interface

Lors de son passage de la phase gazeuse vers la phase aqueuse, le composé-trace franchit l'interface gaz-liquide matérialisée par la surface de solution liquide exposée au gaz trace. Le transfert de matière peut être limité à ce niveau par une saturation de l'interface. Le terme correspondant a été défini par Dankwert (Danckwerts, 1970) pour l'incorporation d'un

gaz-trace dans une solution liquide d'épaisseur infinie ayant une interface plane. Dans notre cas, nous utilisons l'approximation suivante (Jayne *et al.*, 1991) :

$$\gamma_{sat} = \frac{4 H R T}{\langle c \rangle} \sqrt{\frac{D_a}{\pi t}} \quad (\text{éq. 2.21})$$

avec H : la constante de Henry du composé (M.atm⁻¹)

D_a : coefficient de diffusion du composé A dans la solution liquide aqueuse (cm².s⁻¹)

T : la température (K)

t : temps de contact gaz/liquide (s)

- Résistance due à la réactivité dans la phase liquide

Le composé-trace incorporé peut réagir en solution. Le terme prenant en compte la réactivité dans la phase liquide s'écrit (Danckwerts, 1970) :

$$\gamma_{RXN} = \frac{4 H R T}{\langle c \rangle} \sqrt{D_a k} \quad (\text{éq. 2.22})$$

avec k : pseudo-constante de réaction en phase liquide du composé-trace (s⁻¹)

- Sommation de toutes les résistances

Ainsi, si nous remplaçons les différentes résistances par leur expression, l'équation exprimant le coefficient de capture devient :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{2(3,66D_g)}{\langle c \rangle r} + \frac{1}{\alpha} + \frac{\langle c \rangle}{4HRT\sqrt{D_a}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi t}} + \sqrt{k} \right)^{-1} \quad (\text{éq. 2.23})$$

Nous voyons que l'incorporation d'un composé-trace dans une solution liquide dépend des propriétés du composé (constante de Henry, coefficients de diffusion en phases gazeuse et aqueuse, et du coefficient d'accommodation massique) et des caractéristiques géométriques du réacteur. Pour accéder à la valeur du coefficient d'accommodation massique il peut être utile – pour simplifier le traitement de l'équation 2.23 – d'opérer dans des conditions particulières appelées « conditions limites ».

b. Simplification du modèle des résistances

Le modèle des résistances peut être simplifié en choisissant des conditions opératoires « limites » permettant de négliger certains termes de l'équation générale définissant γ (équation 2.23). On distingue généralement plusieurs cas :

- cas 1 : processus diffusionnel en phase gazeuse limitant.
 - cas 2 : processus diffusionnel en phase gazeuse et solubilité limitants
 - cas 3 : processus diffusionnels en phases gazeuse et aqueuse, et solubilité limitants.
- **Cas 1** : *processus diffusionnel en phase gazeuse limitant*

Dans le cas où la solubilité du composé dans la phase aqueuse est grande (H élevée), la valeur du coefficient de capture dépend du processus d'accommodation massique et de la diffusion en phase gazeuse. α est alors directement accessible (éq. 2.24).

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{2(3,66D_g)}{\langle c \rangle r} + \frac{1}{\alpha} \quad (\text{éq. 2.24})$$

- **Cas 2** : *processus diffusionnel en phase gazeuse et solubilité limitants*

Le cas d'un composé faiblement soluble mais très réactif en phase liquide aqueuse entraîne la disparition de la dépendance de γ en fonction du temps de contact en phase aqueuse. Dans le cas de réactions bimoléculaires, la pseudo-constante de vitesse de premier ordre k est définie par :

$$k = k^{\text{II}}[X] \quad (\text{éq. 2.25})$$

où k^{II} : constante de vitesse du second ordre ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$),

$[X]$: concentration du réactif « piègeur » présent en excès en phase aqueuse (M).

Le coefficient de capture (éq. 2.26) est uniquement dépendant de la concentration du réactif en solution :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{2(3,66D_g)}{\langle c \rangle r} + \frac{1}{\alpha} + \frac{\langle c \rangle}{4HRT\sqrt{k^{\text{II}}D_a}} (\sqrt{[X]})^{-1} \quad (\text{éq. 2.26})$$

A partir de la représentation graphique de $\frac{1}{\gamma} - \frac{2(3,66D_g)}{\langle c \rangle r}$ en fonction de $\left(\frac{1}{\sqrt{[X]}} \right)$, il est possible d'accéder au coefficient d'accommodation massique α à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue par régression linéaire des moindres carrés. La pente, quant à elle, permet de déterminer le produit $H\sqrt{k''}$ et d'en déduire l'un des deux paramètres thermocinétiques si l'autre est connu.

- **Cas 3 : processus diffusionnels en phases gazeuse et aqueuse, et solubilité limitants**

Le cas d'un composé faiblement soluble et peu ou pas réactif implique une dépendance de γ par rapport au temps de contact des produits en solution liquide aqueuse. Le coefficient de capture en l'absence de dépendance de la concentration du réactif dans cette phase s'exprime de la façon suivante (éq. 2.27) :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{2(3,66D_g)}{\langle c \rangle r} + \frac{1}{\alpha} + \frac{\langle c \rangle \sqrt{\pi t}}{4HRT\sqrt{D_a}} \quad (\text{éq. 2.27})$$

En portant $\frac{1}{\gamma} - \frac{2(3,66D_g)}{\langle c \rangle r}$ en fonction de \sqrt{t} , il est possible d'accéder à α par la valeur de l'ordonnée à l'origine et à H par la valeur de la pente de la droite correspondante.

IV. MODELISATION DU PROCESSUS D'INCORPORATION

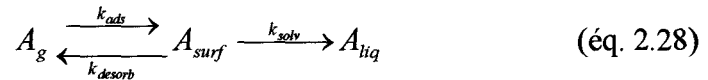
Des méthodes théoriques ont été proposées pour interpréter le processus d'accommodation à partir des données expérimentales obtenues ou disponibles dans la littérature.

1. Le processus d'accommodation

Lors du processus de transfert de masse de composés à l'état de gaz-trace de la phase gazeuse vers la phase liquide, le coefficient d'accommodation massique a une dépendance négative par rapport à la température, et cela quel que soit le composé. Cela tend à prouver que le processus d'accommodation s'effectue en plusieurs étapes, avec un passage par un état adsorbé du composé à l'état de gaz-trace sur la surface liquide avant son incorporation dans

le liquide. L'existence d'un tel processus a été mise en évidence par exemple dans le cas du SO_2 (Donaldson *et al.*, 1995) et de COVO (Katrib-Kouchnir, 2001).

Une modélisation de ce processus d'incorporation a été proposée par Davidovits *et al.* (Davidovits *et al.*, 1991). Dans ce modèle, la molécule rentre en collision avec la surface du liquide avant d'y être adsorbée (A_{surf}). A ce stade, soit la molécule est incorporée dans la phase liquide par solvation, soit elle est évacuée de sa surface par un phénomène de désorption. Nous pouvons représenter cela par l'équation suivante :



Les indices g, surf et liq désignent respectivement l'état gazeux, de surface et liquide du composé. k_{ads} , $k_{\text{désorb}}$ et k_{solv} représentent respectivement les constantes de vitesse d'adsorption, de désorption et de solvation du composé. En l'absence de saturation de la phase liquide, seule la première étape peut être réversible.

Pour accéder aux valeurs des différentes constantes cinétiques, il est nécessaire de poser une hypothèse simplificatrice. Les auteurs ont donc considéré que toutes les molécules qui frappent l'interface gaz/liquide sont adsorbées, c'est-à-dire que l'adsorption se fait avec une probabilité égale à 1. Dans ce cas, la constante d'adsorption est alors égale à :

$$k_{\text{ads}} = \frac{\langle c \rangle [A]_g}{4} \quad (\text{éq. 2.29})$$

Le flux net des molécules qui sont incorporées dans la phase liquide est donc égal à la différence entre les molécules adsorbées à l'interface et celles qui sont désorbées. Le flux net des molécules incorporées dans la solution liquide est donc défini de la façon suivante :

$$\frac{\alpha \langle c \rangle [A]_g}{4} = \frac{\langle c \rangle [A]_g}{4} - k_{\text{désorb}} \times [A]_{\text{surf}} \quad (\text{éq. 2.30})$$

En utilisant le principe de conservation des masses, nous obtenons :

$$\frac{\alpha \langle c \rangle [A]_g}{4} = k_{\text{solv}} \times [A]_{\text{surf}} \quad (\text{éq. 2.31})$$

Ainsi, nous obtenons l'expression du coefficient d'accommodation massique en fonction des constantes cinétiques :

$$\alpha = \frac{k_{solv}}{k_{solv} + k_{desorb}} \quad (\text{éq. 2.32})$$

Nous pouvons aussi l'exprimer en fonction de l'énergie libre de Gibbs :

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{k_{solv}}{k_{desorb}} = \frac{\exp(-\Delta G_{solv})}{\exp(-\Delta G_{desorb})} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{obs}^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{éq. 2.33})$$

En sachant que, k_{solv} et k_{desorb} ont une dépendance exponentielle en température puisqu'elles suivent la loi d'Arrhénius, ΔG_{obs}^\ddagger représente une variation d'énergie libre entre la solvation et la désorption de l'espèce depuis son état sur l'interface. La figure 2.5 représente les différentes variations d'énergie au cours du processus d'incorporation du gaz-trace dans un liquide.

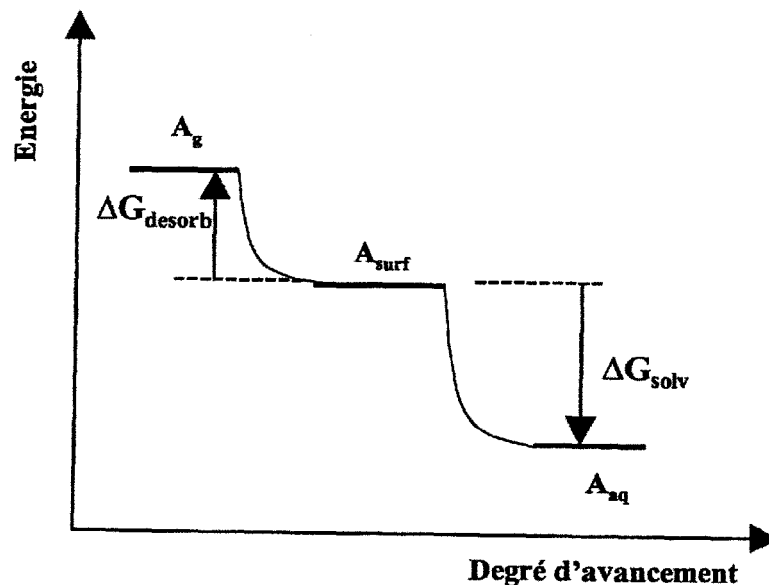


Figure 2.5 : représentation des variations d'énergie lors du processus d'incorporation (Davidovits *et al.*, 1991)

ΔG_{solv} et ΔG_{desorb} sont respectivement les enthalpies libres de solvation et de désorption depuis l'interface.

En introduisant les grandeurs d'enthalpie ΔH_{obs} et d'entropie ΔS_{obs} pour caractériser ce phénomène, ΔG_{obs}^\ddagger s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta G_{obs}^{\ddagger} = (\Delta G_{solv} - \Delta G_{desorb}) = \Delta H_{obs} - T\Delta S_{obs} \quad (\text{éq. 2.34})$$

En combinant les différentes expressions, nous obtenons :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = -\frac{1}{RT}(\Delta H_{obs} - T\Delta S_{obs}) \quad (\text{éq. 2.35})$$

Nous allons présenter deux modèles, pour donner une signification physique aux termes énergétiques qui sont ainsi déterminés et qui caractérisent le phénomène se déroulant à l'interface gaz/liquide.

2. Le modèle des cavités

Dans ce modèle, proposé en 1991 par Pollack, le processus de capture se fait par l'incorporation d'une molécule du composé présent à l'interface à l'état de gaz-trace dans une cavité qui se forme à la surface du liquide. Pour que l'incorporation soit possible, il faut que la taille de la cavité soit suffisante, comme le montre la figure 2.6.

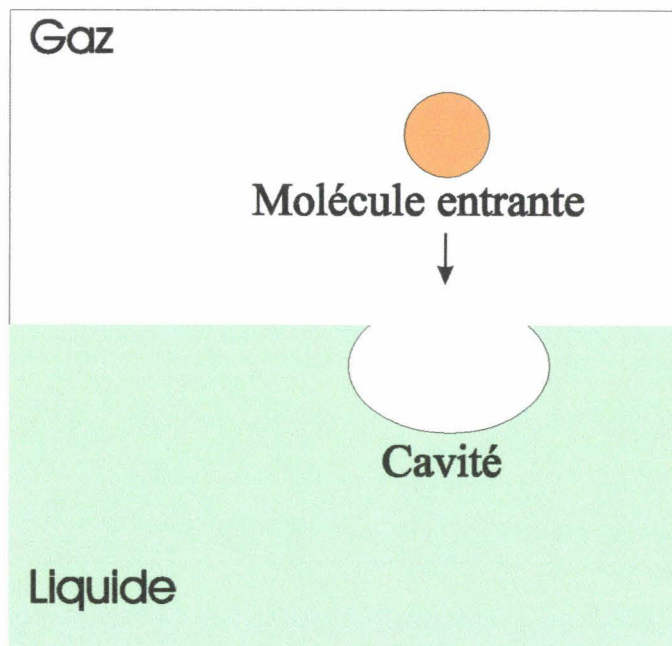


Figure 2.6 : Capture d'un gaz-trace par formation d'une cavité à la surface du liquide (George, 2001)

Ce modèle suppose donc que la probabilité de formation d'une cavité à la surface du liquide soit proportionnelle à la constante de solvation k_{solv} et donc égale à $\exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{cav}}}{RT}\right)$, où l'enthalpie libre de formation d'une cavité à la surface du liquide est égale à ΔG_{cav} . Cette enthalpie libre est définie de la façon suivante :

$$\Delta G_{\text{cav}} = 4\pi r^2 \gamma_{\text{tension}} \quad (\text{éq. 2.36})$$

avec r : rayon de la cavité (cm)

γ_{tension} : tension superficielle (dynes/cm)

Si nous considérons que le processus de capture se fait en trois étapes comme nous l'avons vu précédemment, la constante de désorption $k_{\text{désorb}}$ est inversement proportionnelle au temps de séjour de la molécule à la surface du liquide. Les paramètres thermodynamiques sont donc dépendants de la taille de la cavité formée à la surface du liquide et donc de la taille de la molécule qui y est incorporée. Ainsi, plus la cavité est grande, plus le rayon r est grand et donc plus ΔG_{cav} sera grand. Des travaux menés par Nathanson *et al.* (Nathanson *et al.*, 1996) ont montré qu'il n'existe pas de relation entre la variation du rayon et de l'enthalpie libre comme l'illustre la figure 2.7.

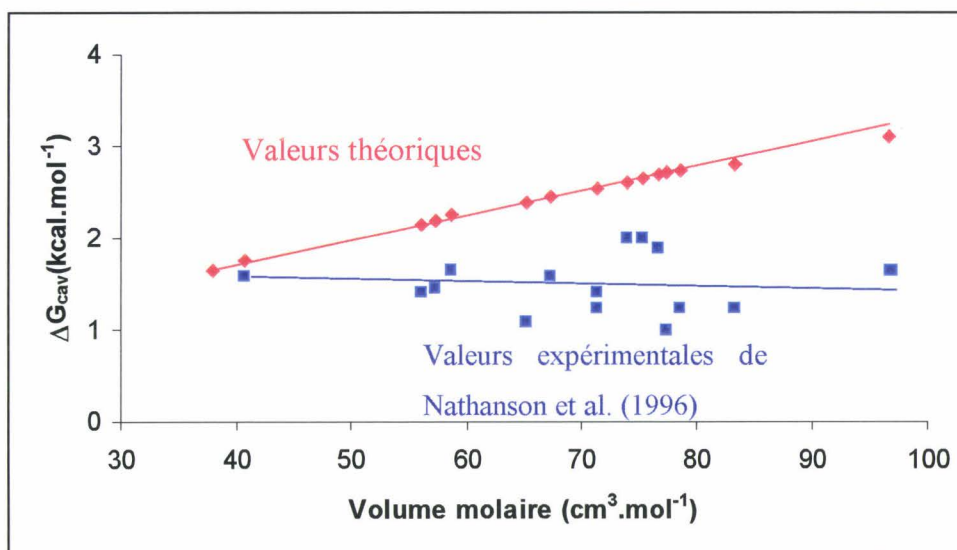


Figure 2.7 : représentation de la variation de l'enthalpie libre de formation d'une cavité en fonction du volume molaire d'une molécule (rouge) et des résultats expérimentaux de Nathanson *et al.* (bleu). (Katrib-Kouchnir, 2001)

Le coefficient d'accommodation massique d'un composé ne dépendant pas de sa taille, le modèle des cavités ne paraît donc pas adapté pour représenter correctement le processus d'incorporation d'un gaz-trace dans un liquide. C'est pourquoi, la théorie de la nucléation a été envisagée et étudiée.

3. La théorie de la nucléation

Ce modèle a été développé par Davidovits *et al.* (Davidovits *et al.*, 1991, 1995) et Nathanson *et al.* (Nathanson *et al.*, 1996). L'interface liquide, composée de molécules d'eau, possède une épaisseur équivalente à plusieurs fois le diamètre de ces molécules. La densité moléculaire y est forte mais elle est inférieure à celle de la phase liquide et supérieure à celle de la phase gazeuse. C'est pourquoi, il s'y produit un phénomène de nucléation qui se traduit par la formation et la destruction en continu d'agrégats moléculaires. (Wilson *et al.*, 1987 ; Braslau *et al.*, 1988; Matsumo et Kataoka, 1988 ; Townsend et Rice, 1991)

Un comportement identique à celui du liquide est attendu pour les agrégats les plus liés, ce qui ne sera pas le cas de ceux qui possèdent des liaisons plus faibles.

La région de l'interface est donc dynamique et la théorie de la nucléation semble donc être une bonne approche pour décrire la formation d'une nouvelle phase. Cette dernière sera constituée de molécules de gaz-trace agrégées avec des molécules d'eau et le tout sera plus ou moins faiblement adsorbé à la surface du liquide.

a. Application de la théorie de la nucléation à l'incorporation d'un gaz-trace dans une solution liquide aqueuse

La figure 2.8 (George, 2001) représente l'ensemble du processus de transfert d'une molécule d'un gaz-trace de la phase gazeuse à la phase liquide aqueuse suivant le modèle de la nucléation.

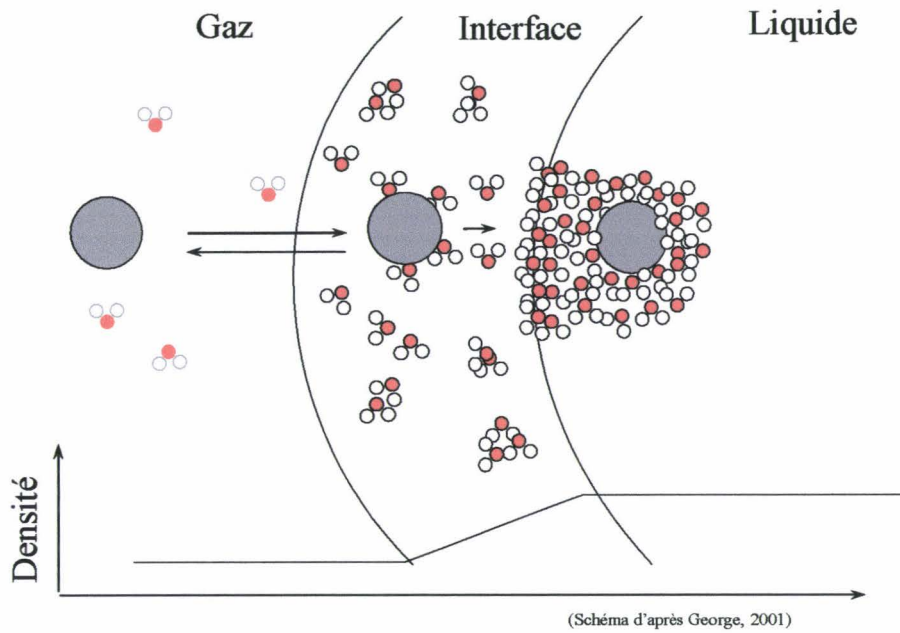


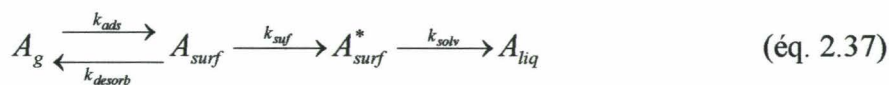
Figure 2.8 : Incorporation d'un gaz-trace dans un liquide en suivant la théorie de nucléation (George, 2001)

Dans ce modèle, la molécule de gaz-trace entre en collision avec une gouttelette d'eau. Elle y reste adsorbée à sa surface durant un temps plus ou moins bref. Pendant ce temps, elle participe au processus de nucléation qui aboutit à la formation d'un agrégat. A ce stade, deux possibilités sont à envisager, en fonction de la taille de l'agrégat :

- soit l'agrégat a atteint une taille critique de N^* molécules, c'est-à-dire une molécule de gaz-trace agrégée avec $N-1$ molécules d'eau, et il continue sa croissance en taille jusqu'à ce que le composé gazeux soit incorporé dans la solution liquide,
- soit l'agrégat n'atteint pas cette taille critique et il se désagrège. La molécule de gaz-trace adsorbée à la surface retournant alors à son état initial.

La dynamique de l'interface rend donc possible ce processus de nucléation.

L'équation 2.28 décrivant cette dynamique devient alors :



Dans cette équation, l'introduction d'une étape supplémentaire permet de prendre en compte l'état A_{surf}^* de la molécule appartenant à l'agrégat de taille critique N^* . Cette étape s'intercale

entre l'état adsorbé et l'état liquide de la molécule. D'un point de vue bilan énergétique, si ΔG^* définit la variation d'enthalpie libre associée à cette transition, il est alors possible de définir de façon simplifiée ΔG_{obs}^\ddagger de la façon suivante :

$$\Delta G_{obs}^\ddagger = \Delta G^* - \Delta G_{desorb} \quad (\text{éq 2.38})$$

avec ΔG^* : variation d'enthalpie libre de formation de l'agrégat de taille critique N^* à partir de l'état adsorbé de la molécule de gaz-trace.

ΔG_{desorb} : variation d'enthalpie libre de désorption à partir de l'état adsorbé de la molécule de gaz-trace.

L'équation 2.33 devient donc :

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{k_{solv}}{k_{desorb}} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta G_{desorb}}{RT}\right)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{obs}^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{éq 2.39})$$

La figure 2.9 regroupe les variations d'enthalpie libre pour l'ensemble du processus d'accommodation massique d'un gaz-trace dans une solution liquide en suivant le modèle de la nucléation.

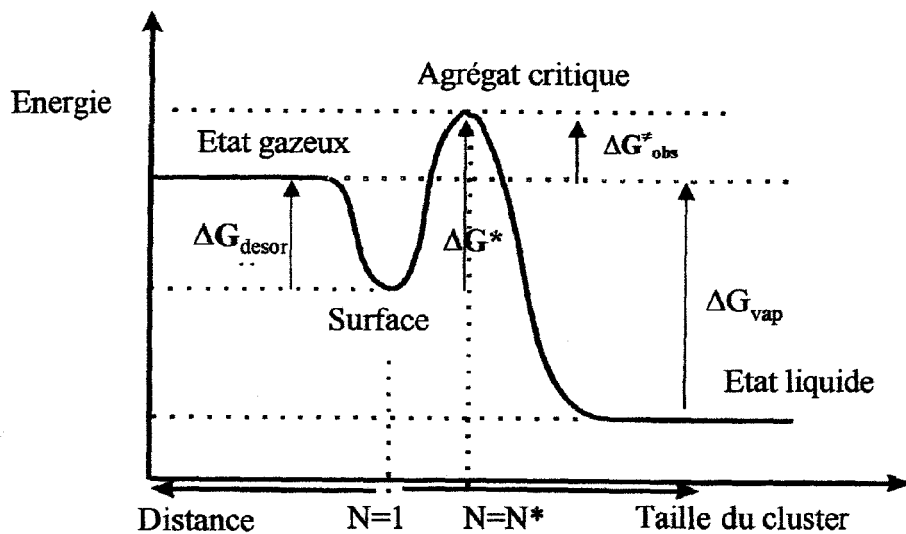


Figure 2.9 : Diagramme d'enthalpie libre du processus d'accommodation massique d'un gaz-trace dans un liquide. (Nathanson *et al.*, 1996)

Sur cette figure, l'abscisse représente la distance entre la molécule de gaz et la surface du liquide jusqu'à $N=1$. Pour des valeurs supérieures, les agrégats se formant et croissant, elle représente alors la taille des agrégats. Dans cette représentation, nous constatons la présence d'une barrière énergétique qui contrôle la cinétique d'incorporation du composé. Pour que l'agrégat de taille critique N^* soit formé il faut que le système ait acquis assez d'énergie pour franchir cette barrière.

b. Détermination de la taille critique N^*

A partir de la théorie classique de la nucléation, la taille critique de l'agrégat dépend directement des paramètres thermodynamiques ΔH_{obs} (kcal.M^{-1}) et ΔS_{obs} ($\text{cal. M}^{-1}.\text{K}^{-1}$), qui dans ce cas représentent respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation de l'agrégat à l'interface gaz/liquide.

Les relations obtenues sont les suivantes (Nathanson *et al.*, 1996) :

$$\Delta H_{obs} = -10 \times (N^* - 1) + 7,53 \times (N^{*2/3} - 1) - 0,1 \times 10 \quad (\text{éq. 2.40})$$

$$\Delta S_{obs} = -13 \times (N^* - 1) - 19 \times (N^* - 1) + 9,21 \times (N^{*2/3} - 1) - 0,1 \times 13 \quad (\text{éq. 2.41})$$

A partir de ces deux relations, il est possible de déterminer la taille critique d'un agrégat pour un composé donné en fonction des valeurs expérimentales de l'enthalpie et de l'entropie, ou bien à partir de valeurs disponibles dans la littérature.

c. Conclusion

Le modèle développé par Davidovits *et al.* sur la théorie de la nucléation représente donc bien l'ensemble du phénomène dynamique de transfert de masse à l'interface entre la phase gazeuse et la phase liquide, la taille de l'agrégat nécessaire pour une solvation complète de la molécule de gaz trace dépend de son affinité pour la phase liquide. Dans le cas de notre étude, plus une molécule aura la capacité de former des liaisons hydrogènes plus elle passera facilement en phase liquide aqueuse, avec un agrégat de taille d'autant plus petite.

BIBLIOGRAPHIE

- Abd-El-Bary M.F., Hamoda M.F., Tanisho S., Wakao N., Henry's constants for phenol over its diluted aqueous solution, *J. Chem. Eng. Data*, **1986**, 31, 229.
- Altschuh J., Brüggemann R., Santl H., Eichinger G., Piringer O.G., Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: Experimental determination and comparison of estimation methods, *Chemosphere*, **1999**, 39(11), 1871.
- Betterton E.A., Hoffmann M.R., Henry's law constants of some environmentally important aldehydes, *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22, 1415.
- Braslau A., Pershan P.S., Swislow G., Ocko B., Als-Nielsen J., Capillary waves on the surface of simple liquids measured by x-ray reflectivity, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 2457.
- Brokaw R.S., Thermal diffusion of gas mixtures in chemical equilibrium, 47, 9, 3263 (1967). *Ind. Chem. Process. Design. Develop.*, **1969**, 8, 240.
- Danckwerts P. V., **1970**, Gas-liquid reactions, Mc Graw-Hill Inc., London, Great Britain.
- Davidovits P., Jayne J.T., Duan S.X., Worsnop D.R., Zahniser M.S. Kolb C.E., Uptake of gas molecules by liquids: a model, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 6337.
- Davidovits P., Hu J.H., Worsnop D.R., Zahniser M. S., Kolb C. E., Entry of gas molecules into liquids, *Farad. Disc.*, **1995**, 100, 65.
- Donaldson D.J., Guest J.A., Gohn M.C., Evidence for Adsorbed SO₂ at the Aqueous-Air Interface, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 9313.
- Feigenbrugel V., Le Calvé S., Mirabel P., Louis F., Henry's law constant measurements for phenol, o-, m-, and p-cresol as a function of temperature, *Atmos. Environ.*, **2004**, 38, 5577.
- Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N., **2000**, Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic press.
- Fuller E.N., Ensley K., Giddings J.C., Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections, *J. Phys. Chem.*, **1969**, 73, 3679.
- George C., **2001**, Notes from COACH International Research School, « Chemical, Physical and Biogénic Processes in the Atmosphere », Geert K Moortgat, MPI-Chemie, Mainz.

- Hanson D.R., Burkholder J.B., Howard C.J., Ravishankara A.R., Measurement of hydroxyl and hydroperoxy radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces, *J.Phys.Chem.*, **1992**, 96, 4979.
- Harrison M.A.J., Cape J.N., Heal, M.R., Experimentally determined Henry's Law coefficients of phenol, 2-methylphenol and 2-nitrophenol in the temperature range 281–302 K, *Atmos. Envir.*, **2002**, 36(11), 1843.
- Janini G.M., Quaddora L.A., Determination of activity coefficients of oxygenated hydrocarbons by liquid-liquid chromatography, *J. Liq. Chromatography*, **1986**, 9, 39.
- Jayne J.T., Duan S.X., Davidovits P., Worsnop D.R., Zahniser M.S., Kolb C.E., Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces, *J.Phys.Chem.*, **1991**, 95, 6329.
- Katrib-Kouchnir Y., **2001**, Etude expérimentale et théorique de l'incorporation de COVO dans une gouttelette d'eau. Impact de la reformulation des carburants automobiles sur la chimie multiphasique, Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- Kolb, C. E.; Worsnop, D. R.; Zahniser, M. S.; Davidovits, P.; Hanson, D. R.; Ravishankara, A. R.; Keyser, L. F.; Leu, M. T.; Williams, L. R.; Molina, M. J.; Tolbert, M. A. Laboratory Studies of Atmospheric Heterogeneous Chemistry. In *Advanced Series in Physical Chemistry*; Barker, J.R., Ed.; World Scientific: Singapore, **1995**, 3, 771.
- Lüttke J., Levsen K., Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds, *Atmos. Envir.*, **1997**, 31, 2649.
- Matsumo M., Kataoka Y., Study on liquid–vapor interface of water. I. Simulational results of thermodynamic properties and orientational structure, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 3233.
- Müller B., Heal M. R., The Henry's law coefficient of 2-nitrophenol over the temperature range 278–303 K, *Chemosphere*, **2001**,45, 309.
- Nathanson G.M., Davidovits P., Worsnop D.R., Kolb C.E., Dynamics and Kinetics at the Gas-Liquid Interface, *J. Phys. Chem.*, **1996**,100, 13007.
- Parsons G.H., Rochester C.H., Wood C.E.C., *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 533.
- Parsons G.H., Rochester C.H., Rostron A., Sykes P.C., The thermodynamics of hydration of phenols, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1972**, 2 2, 136.
- Reid R. C., Prauznitz J. M., Poling B. E., **1987**, The properties of gases and liquids, fourth édition, , Mc Graw-Hill Book Compagny.
- Schwarzenbach R.P., Stierli R., Folsom B.R., Zeyer J., Compound properties relevant for assessing the environmental partitioning of nitrophenols, *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22, 83.

-
- Schweitzer F., **1999**, Chimie multiphasique troposphérique : application à la couche limite marine, Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
 - Sheikheldin S.Y., Cardwell T.J., Catrall R.W., De Castro M.D.L., Kolev S.D., Determination of Henry's Law Constants of Phenols by Pervaporation-Flow Injection Analysis, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 178.
 - Staudinger J., Roberts P.V., A Critical Review of Henry's Law Constants for Environmental Applications, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 26, 205.
 - Townsend R.M., Rice S.A., Molecular dynamics studies of the liquid-vapor interface of water, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 2207.
 - Tremp J., Mattrel P., Fingler S., Giger W., Phenols and Nitrophenols as Tropospheric Pollutants - Emissions from Automobile Exhausts and Phase-Transfer in the Atmosphere, *Water Air Soil Poll.*, **1993**, 68, 113-123.
 - US EPA Air and stream stripping of toxic pollutants, Tech. Rep., **1982**, EPA-68-03-002, industrial Environmental Research Laboratory, Cincinnati, OH, USA.
 - Wilson M. A., Pohorille A., Pratt L. R., Molecular dynamics of the water liquid-vapor interface, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 4873.
 - Zhou X., Mopper K., Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; implications for air-sea exchange, *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, 24, 1864.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude : d'une part, celles utilisées pour la mesure du coefficient de capture, et d'autre part celles concernant l'étude de la réactivité en phase liquide.

I. MESURE D'UN COEFFICIENT DE CAPTURE

1. Choix de la technique

Plusieurs techniques ont été développées pour mesurer le coefficient de capture d'un composé gazeux par une phase liquide. Le principe de base est le même pour toutes. Il repose sur la mise en contact d'un gaz-trace et d'un liquide aqueux, en faisant varier le temps de contact et divers paramètres expérimentaux tels que température, pression, composition chimique de la phase aqueuse, etc. ... L'aire de la surface de liquide exposée au gaz-trace est l'une des principales caractéristiques qui permet de distinguer les techniques les unes par rapport aux autres. On peut ainsi distinguer deux grandes familles : celles offrant une aire importante de surface liquide dites « macroscopiques » (réacteur à écoulement à film liquide tombant, colonne à bulles) et celles offrant une aire de surface liquide relativement petite dites « microscopiques » (réacteur à train de gouttelettes, réacteur à micro-jet). Dans l'ensemble, toutes ces techniques sont complémentaires, compte tenu des gammes de réactivité accessibles par chacune d'elles.

Le tableau 3.1 regroupe les principales caractéristiques des différentes techniques.

Tableau 3.1 : Caractéristiques des différentes techniques de mesure des coefficients de capture.

Technique	Train de gouttelettes	Colonne à bulles	Film liquide tombant	Micro-jet
Pression (Torr)	5-50	760	1-760	760
Temps de contact (s)	10^{-3} - 10^{-2}	1	1	10^{-4} - 10^{-2}
Aire de contact (cm ²)	$\approx 10^{-1}$		$\approx 10^2$	10^{-3} - 10^{-2}
Nature de la surface	gouttelettes liquides ou surfondues	bulles	film liquide	jet liquide
Domaine de γ accessible	$\gamma > 10^{-3}$	$10^{-4} < \gamma < 10^{-7}$	$10^{-2} < \gamma < 10^{-7}$	$10^{-2} < \gamma < 10^{-5}$

Pour choisir la technique adéquate, il faut garder à l'esprit que le processus de capture d'un gaz-trace par un liquide comporte plusieurs étapes limitantes qu'il faut prendre en compte. Dans la mesure du possible, il est souhaitable de minimiser certaines d'entre elles pour simplifier le traitement des données.

De manière générale, au cours de l'étude nous devons pouvoir connaître et modifier les grandeurs suivantes :

1. la pression totale : le coefficient de diffusion en phase gazeuse s'exprime en fonction de l'inverse de la pression, une réduction de la pression entraîne donc une augmentation de la vitesse de diffusion des espèces en phase gazeuse.
2. la saturation de l'interface : ce problème peut être résolu par le renouvellement en continu de l'interface.
3. la géométrie de l'interface : l'utilisation d'une technique où l'interface est géométriquement caractérisable résoudra ce problème.

Par ailleurs, notre étude expérimentale étant consacrée aux interactions COVO/solutions aqueuses, et sachant que ces composés sont relativement peu solubles dans l'eau (cf. tableau 3.3), il paraît raisonnable de penser que les cinétiques de capture seront lentes. Dans ce cas, la mesure des coefficients de capture ne peut être envisagée qu'au moyen d'une technique offrant une aire importante de contact. La technique du réacteur à film liquide tombant répond à ce critère.

2. Le dispositif expérimental dans son ensemble

Le dispositif expérimental mis en place au laboratoire pour la mesure des coefficients de capture d'un COVO sous forme de gaz-trace par une solution liquide aqueuse est construit autour d'un réacteur à film liquide tombant. Pour la réalisation de ce dispositif, nous avons utilisé des matériaux inertes vis-à-vis des différents composés étudiés : le verre pour le réacteur et les différentes réserves, les connections étant assurées par des tuyaux en Téflon. La figure 3.1 représente de façon simplifiée l'ensemble du dispositif.

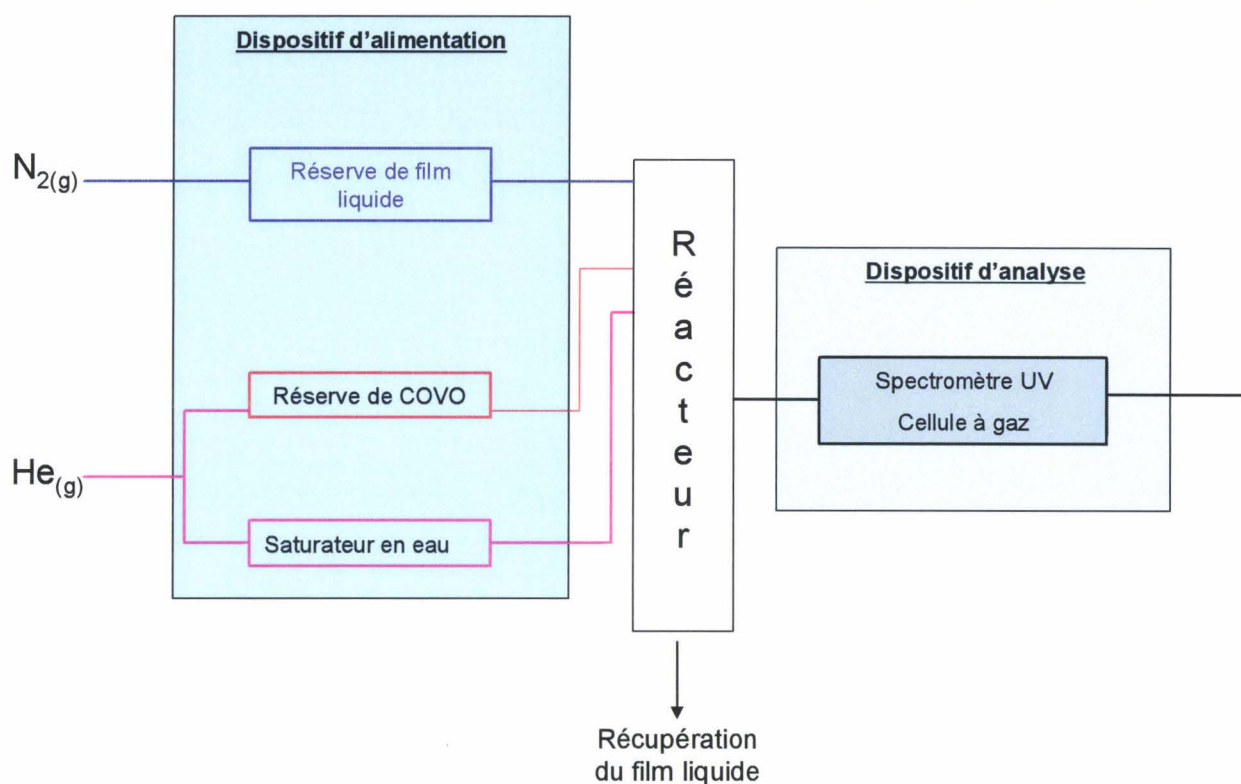


Figure 3.1 : représentation schématique simplifiée du dispositif expérimental de mesure des coefficients de capture.

Comme le montre le schéma de la figure 3.1, le dispositif expérimental peut être décomposé en trois sous-ensembles : le dispositif d'alimentation en flux du réacteur à film liquide tombant, le réacteur lui-même et les techniques analytiques qui permettent de caractériser le flux gazeux en amont et en aval du réacteur. Nous allons maintenant aborder ces différentes parties de façon détaillée.

3. Le dispositif d'alimentation

Le réacteur à film liquide tombant ayant pour principe d'assurer la mise en contact d'un film liquide avec un écoulement gazeux, il est nécessaire de générer et contrôler ces deux types d'écoulements. Pour cela nous avons développé deux dispositifs distincts.

a. Dispositif d'alimentation du film liquide

Le dispositif d'alimentation du film liquide permet un approvisionnement régulier et constant, ces deux caractéristiques étant déterminantes pour la cinétique de capture. Plusieurs méthodes ont été employées dans la littérature pour alimenter le film liquide : à l'aide d'une

pompe péristaltique (Fickert *et al.*, 1999), ou par pression sur un liquide (Schweitzer *et al.*, 1998). Après avoir testé ces deux méthodes, nous avons choisi la seconde, car elle permet d'éviter les vagues dues aux mouvements de la pompe, si minimes qu'ils soient. Le liquide, placé dans une réserve en verre fermée hermétiquement (capacité de 3,5 l), est poussé par pression à l'aide d'un gaz inerte (l'azote). Sous l'effet de la pression, il progresse vers le réacteur dans une tubulure téflon de diamètre interne 6,4 mm. Afin de pouvoir caractériser le débit de liquide, la pression exercée sur le liquide dans la réserve est mesurée à l'aide d'un capteur électronique de type « BARATRON » de gamme 0 - 1000 Torr. Le débit volumique de liquide utilisé est visualisé par le flotteur d'un rotamètre tout Téflon de gamme 0 - 100 ml.min⁻¹ placé en sortie de la réserve. La figure 3.2 montre une représentation détaillée de l'ensemble du dispositif.

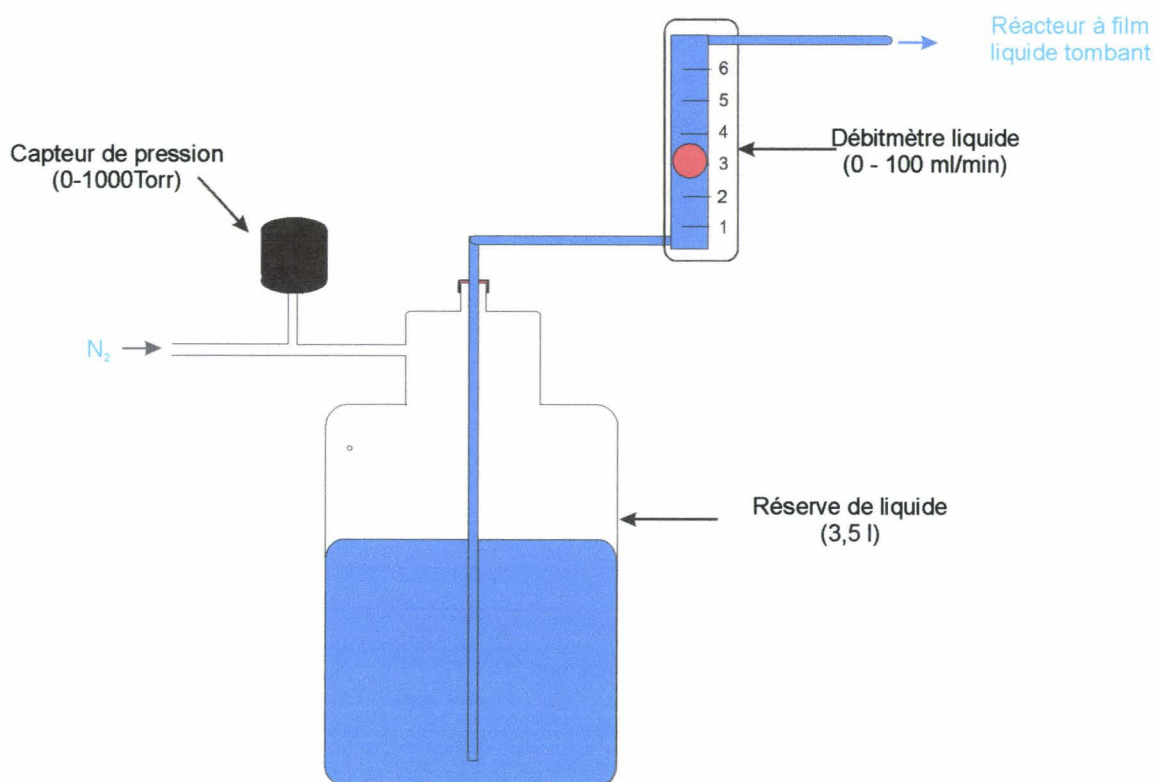


Figure 3.2 : Dispositif d'alimentation en liquide du réacteur à film liquide tombant

L'ensemble des tubulures et des raccords en contact avec le liquide est en Téflon, afin d'éviter tout problème de réactivité. La solution est réalisée avec de l'eau déionisée de résistivité 18 MΩ.cm à laquelle sont ajoutés ou non des composés chimiques en fonction des conditions expérimentales. La solution peut être oxydante en fonction de sa nature chimique. La réserve de solution liquide n'est pas thermostatée. Elle se trouve à température ambiante, dans une enceinte de confinement pour parer au risque d'explosion dû à une surpression éventuelle

dans la réserve. L'influence de la température de la réserve du film liquide sera traitée un peu plus loin dans ce chapitre, lors de la description du réacteur à film liquide tombant.

b. La source de COVO

L'écoulement gazeux contenant le COVO à étudier est obtenu par entraînement de la vapeur saturante du COVO stocké dans sa réserve à l'aide d'un gaz inerte (hélium). Cette méthode est en général utilisée pour des composés possédant une tension de vapeur faible.

La source doit répondre à deux exigences principales : une stabilité de la concentration délivrée au cours du temps et la possibilité de faire varier cette concentration en fonction de l'étude envisagée.

L'ensemble du dispositif est représenté sur la figure 3.3 :

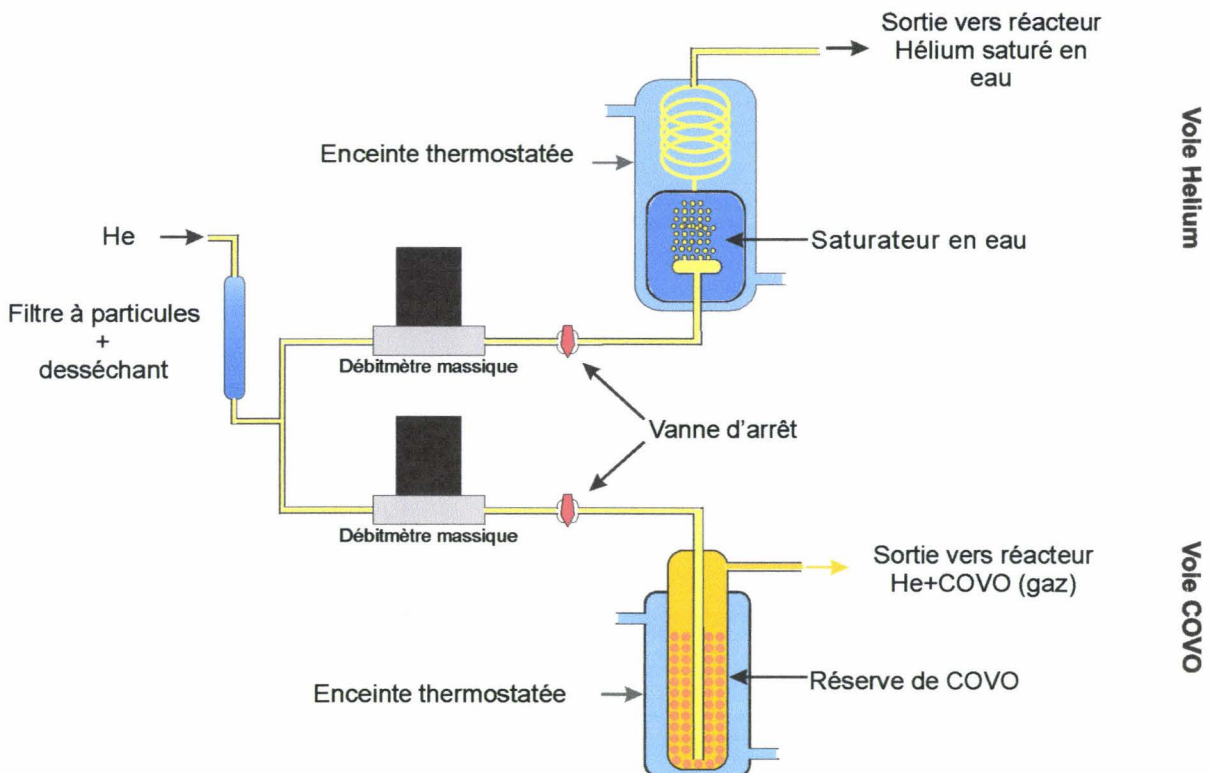


Figure 3.3 : Représentation détaillée du dispositif d'alimentation en effluent gazeux

Le fonctionnement de la source est relativement simple. Elle se compose de deux voies distinctes, chacune d'elles étant contrôlée par un débitmètre massique de marque Tylan. Ces débitmètres assurent une régulation de la quantité d'hélium traversant les voies et contribuent ainsi à la stabilité de la concentration délivrée.

La voie COVO assure l'entraînement de la vapeur saturante en équilibre avec le COVO liquide ou solide contenu dans une enceinte thermostatée et opaque. Le contrôle de la

température permet de faire varier la tension de vapeur saturante du COVO et par conséquent sa concentration dans l'effluent gazeux. L'enceinte contenant le COVO est opacifiée et maintenue sous atmosphère inerte afin d'éviter toutes dégradations éventuelles du COVO par réactions photochimiques et/ou d'oxydation.

La voie Hélium assure, à son niveau, la saturation en eau de l'hélium utilisé pour la dilution. La nécessité de cette étape sera abordée ultérieurement lors de la description du réacteur.

La concentration du COVO délivrée au réacteur à film liquide tombant dépend des proportions relatives entre les débits de chaque voie. Quant au temps de contact, il est déterminé par le débit total résultant de ces deux voies. Par ailleurs, chaque voie comporte une vanne d'arrêt afin de pouvoir l'isoler et de réaliser des mesures indépendantes.

Le dispositif de génération des effluents gazeux a été validé en étudiant la stabilité et la concentration émise par une source de benzaldéhyde.

c. Validation d'une source de benzaldéhyde

Des mesures de concentration de benzaldéhyde dans l'effluent gazeux à la sortie de la source ont été effectuées à l'aide de trois techniques analytiques distinctes : la spectrométrie UV/visible équipée d'une cellule à gaz, la Chromatographie en Phase Gazeuse équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (CPG/DIF) et une troisième technique, basée sur le piégeage sur cartouche DNPH suivi d'une analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP). Cette dernière mesure a été réalisée au Centre Commun de Mesure (CCM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) dirigé par F. CAZIER, qui a mis à notre disposition l'équipement et la technique nécessaire. Le détail de cette étude est présenté en annexe 2.

Les concentrations obtenues par les trois techniques de dosage sont présentées dans le tableau 3.2. Les valeurs obtenues sont en bon accord, les légères différences observées sont dues à l'incertitude et à la sensibilité propre à chaque technique. Nous pouvons conclure que ces résultats sont cohérents et du même ordre de grandeur. Dans nos conditions expérimentales, la concentration délivrée par la source en benzaldéhyde est de l'ordre de 20 ppmV. L'ensemble des mesures réalisées, sur la durée de cette étude (trois semaines), prouve que la concentration et la composition de l'effluent gazeux délivré par la source de COVO est constante dans le temps.

Tableau 3.2 : récapitulatif des valeurs de concentration

Technique analytique	Concentration (ppmv)
GC/FID	20 ± 1
UV	$23 \pm 3,5$ (Sokolowski N., communication privée)
	$16 \pm 2,4$ (Villenave E., communication privée)
HPLC/Cartouche	$14,2 \pm 0,5$

4. Le réacteur à film liquide tombant

La technique du réacteur à film liquide tombant a été développée pour la première fois par Danckwerts en 1970 (Danckwerts, 1970). Cette technique a été utilisée dans de nombreux travaux pour l'étude de la cinétique de capture de divers composés (Utter *et al.*, 1992 ; Rudich *et al.*, 1996 (a),(b) ; Imamura *et al.*, 1997 ; Schweitzer *et al.*, 1998 ; Fickert *et al.*, 1998 ; Fickert *et al.*, 1999; Müller et Heal, 2002 (a),(b)). Cette technique repose sur un concept relativement simple qui consiste à exposer une surface liquide à un gaz-trace et de suivre la variation de concentration du composé dans la phase gazeuse. D'un point de vue pratique, la mise en contact s'effectue dans un tube vertical parcouru par le gaz-trace et sur les parois duquel s'écoule la solution liquide.

Le réacteur que nous avons installé, (figure 3.4), entièrement réalisé en verre, permet de mesurer des coefficients de capture en faisant varier la température et la pression. Pour cela, le réacteur comporte une enceinte thermostatée, dont la température est mesurée par deux thermocouples disposés en entrée et en sortie. Son alimentation en fluide caloporteur se fait par un cryostat. La pression est mesurée à l'aide d'une jauge de type « Baratron » de gamme 0-1000 Torr. Dans le cas des expériences conduites à pression réduite, le pompage est assuré soit par une pompe à membrane pour une gamme de pression comprise entre 760 et 350 Torr au niveau du réacteur, soit par une pompe à vide pour des pressions inférieures à 350 Torr.

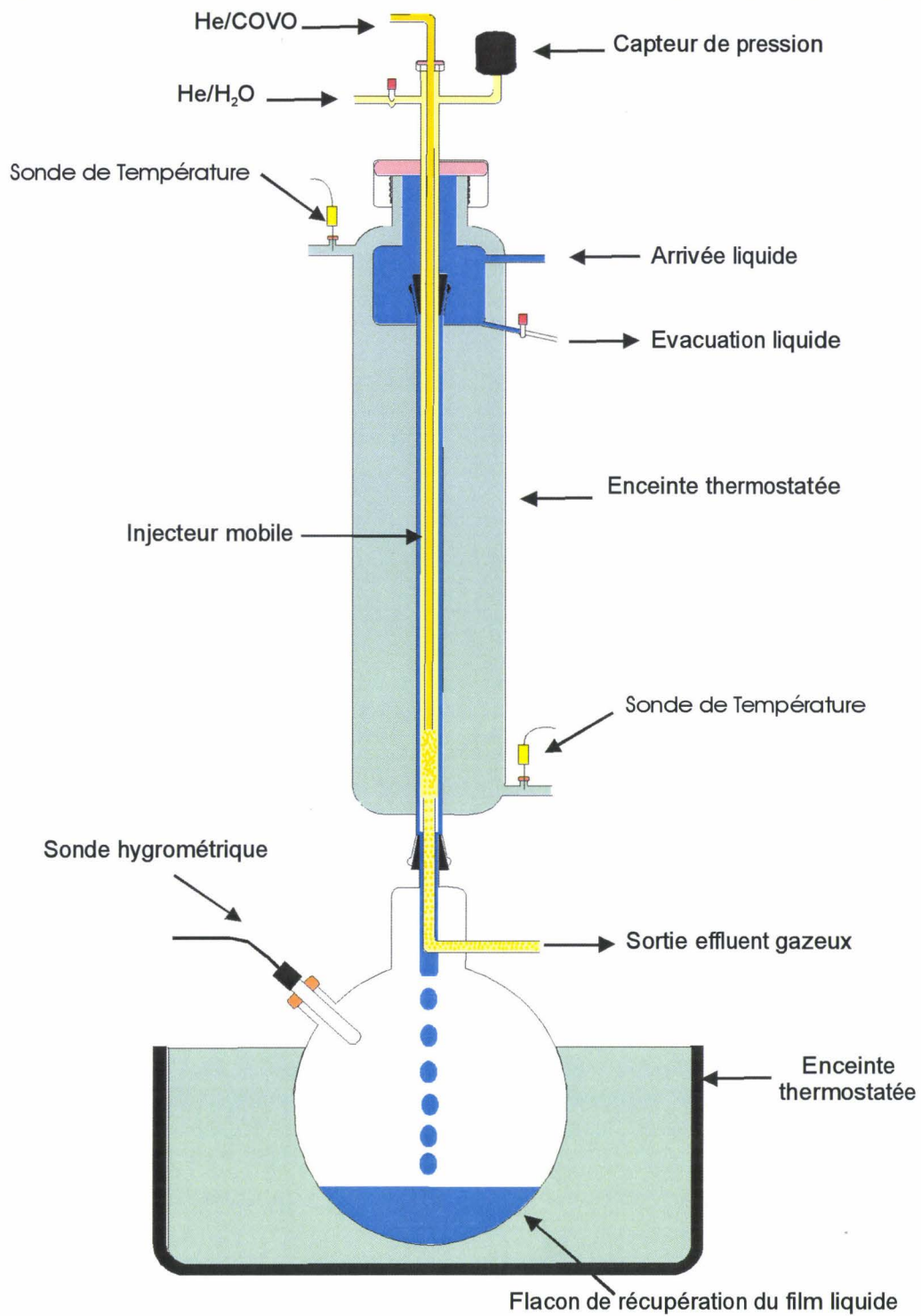


Figure 3.4 : Schéma détaillé du réacteur à film liquide tombant

En dehors de ces caractéristiques générales, le réacteur est composé de trois parties essentielles.

a. Dispositif de création du film et d'introduction du gaz dans le réacteur.

La création du film aqueux est obtenue par passage de la solution liquide issue de la source entre les parties mâle/femelle d'un rodage conique en verre 19/26. Ce rodage est situé en tête de réacteur dans une enceinte hermétique et son écartement est contrôlé par une vis micrométrique. L'épaisseur du film liquide aqueux, dans nos conditions opératoires, est de l'ordre de 200 μm . Cette enceinte se trouvant dans une enceinte thermostatée (cf. figure 3.4) assure la mise à température de la solution liquide aqueuse du film. Ce dernier s'écoule ainsi, en continu de façon uniforme, par gravitation le long des parois du tube de la zone réactionnelle. Grâce à ce dispositif (cf. photo 3.1), le film est reproductible d'une série de mesures à l'autre et aisément caractérisable.

L'injection, dans le réacteur, des gaz issus du dispositif d'alimentation en effluents gazeux se fait au moyen de deux tubes Téflon $\frac{1}{4}$ de pouce au niveau de la tête de création du film pour l'hélium saturé en eau et via la sonde d'injection mobile en verre pour le gaz-trace. La saturation préalable de l'hélium en eau permet de prévenir tout phénomène d'évaporation de la solution liquide du film et d'éviter ainsi son altération par assèchement. En accord avec les conclusions de Hanson *et al.* (Hanson, 1992), nous n'utilisons pas les quinze premiers centimètres de la partie supérieure de la zone réactionnelle, permettant ainsi d'assurer l'homogénéisation, au contact du film liquide tombant, du flux gazeux préalablement saturé en eau. Dans ces conditions, la vitesse du flux gazeux peut être estimée à partir de l'équation suivante (Hanson, 1992):

$$c = \frac{760 F T}{273 \pi \times r^2 \times (P - p_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (\text{éq. 3.1})$$

avec F : débit total des gaz sec ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

T : température (K)

r : rayon du réacteur (cm)

P : pression totale dans le réacteur à la température T (Torr)

$p_{\text{H}_2\text{O}}$: pression partielle de la vapeur d'eau à la température T (Torr)

La pression partielle de la vapeur d'eau est déterminée à partir du taux d'humidité relative mesuré, celle des COVO étant considérée comme négligeable.

Afin de limiter au maximum les perturbations à la surface du film liquide engendrées par l'introduction des gaz et permettre l'équilibre rapide entre le flux gazeux et le film, il est nécessaire d'optimiser les débits d'effluents gazeux. Dans notre dispositif, les débits optimaux de gaz, en tenant compte des contraintes liées à la technique d'analyse de l'effluent gazeux, sont de l'ordre de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la voie COVO et de l'ordre de $650 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la voie hélium, leur variation éventuelle d'une série de mesures à l'autre sont prises en compte dans les différents calculs. Dans nos conditions, le régime d'écoulement gazeux est laminaire, le nombre de Reynolds correspondant étant compris entre 5 et 20 (Utter *et al.*, 1992). La cinétique de capture est obtenue par variation de la position de l'injecteur dans le réacteur.

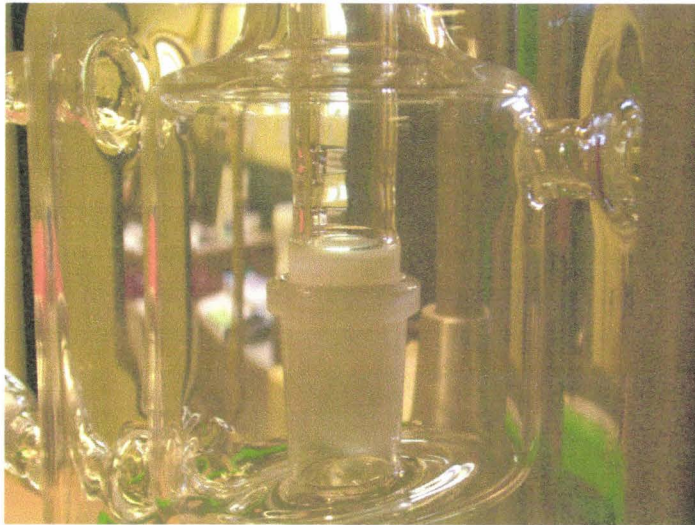


Photo 3.1 : dispositif de création du film.

b. La zone réactionnelle

La zone réactionnelle est constituée d'un tube en verre de diamètre intérieur de 14 mm et d'une longueur de 60 cm, entouré par une enceinte thermostatée par circulation d'eau. La qualité et l'absence de vagues du film dépendent de façon cruciale de la propreté des parois du tube. Dans ce but, elles sont nettoyées avec une solution de potasse 1 M par remplissage complet du tube entre chaque série de mesures. Pour cela nous obturons la partie inférieure du tube à l'aide d'un bouchon en verre qui vient en remplacement du ballon de récupération du film liquide. Nous laissons le réacteur ainsi pendant une nuit avant chaque série de mesures, les parois sont ensuite rincées avec la solution liquide servant à créer le film.

c. Le dispositif de prélèvement de la phase gazeuse et de récupération du film liquide

Ce dispositif est constitué d'un ballon en verre de 6 litres, surmonté d'un rodage mâle, au centre duquel se trouve un tube en verre de 8 mm de diamètre externe qui assure le recueil de la phase gazeuse exposée au film liquide. Ainsi, le film liquide qui s'écoule sur les parois du tube continue à ruisseler sur les parois du ballon, tandis que le gaz-trace est prélevé par la sonde et acheminé vers le dispositif d'analyse de la phase gazeuse. L'ensemble du ballon est immergé dans un bain réfrigéré à basse température (278 K) ce qui limite au maximum toute évaporation du gaz-trace à partir du liquide collecté. Ce dispositif permet donc d'analyser en temps réel l'effluent gazeux exposé au film liquide. Toutefois il ne permet pas de faire de même pour le film liquide sans perturber le régime de pression du réacteur. Le taux d'humidité de l'effluent gazeux est mesuré à l'aide d'une sonde hygrométrique placée dans la partie supérieure du ballon. Un rodage équipé d'un bouchon et d'un joint permet de garantir l'étanchéité du dispositif.

5. Le film liquide tombant

a. Épaisseur

Le film liquide tombant est caractérisé par deux grandeurs essentielles : son épaisseur et sa vitesse de chute. L'épaisseur est définie par l'équation suivante:

$$f = \sqrt[3]{\frac{3 \times \eta \times F_1}{\pi \times g \times D_{\text{tube}} \times \rho}} \quad (\text{éq. 3.2})$$

avec η : viscosité du liquide ($1,00 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour de l'eau à 293 K),

ρ : masse volumique de la solution aqueuse ($0,99821 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour de l'eau à 293 K),

g : accélération due à la gravité ($980 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$),

D_{tube} : diamètre interne du tube (1,4 cm),

F_1 : débit du liquide ($0,3 - 0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Dans nos conditions expérimentales, pour un débit de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, nous obtenons une épaisseur de film voisine de $140 \mu\text{m}$.

b. Vitesse de chute

La vitesse moyenne de chute est définie par :

$$v_{moy} = \frac{\rho \times g \times f^2}{3\eta} \quad (\text{éq. 3.3})$$

Pour le débit liquide utilisé précédemment, la vitesse moyenne de chute est de $3,95 \text{ cm.s}^{-1}$. Cependant, il s'agit d'une vitesse moyenne car la vitesse varie entre la paroi de verre et la surface du film. La vitesse en un point du film est donc définie par :

$$v = \frac{3}{2} \left(\frac{F_1}{\pi \times D_{tube}} \right)^{2/3} \left(\frac{g\rho}{3\eta} \right)^{1/3} \left(1 - \frac{x^2}{f^2} \right) \quad (\text{éq. 3.4})$$

avec F_1 : débit du liquide,

x : distance par rapport à la paroi du tube.

Ainsi dans nos conditions expérimentales, la vitesse maximale de chute du film liquide est voisine de 10 cm.s^{-1} .

c. Régime d'écoulement du film liquide tombant

Dans un réacteur à film liquide tombant, l'écoulement du film sur les parois doit impérativement être de type laminaire, afin qu'en l'absence de turbulences sur le film, le transport de masse en phase gazeuse ne dépende que de la diffusion en phase gazeuse. La moindre vague à la surface du film entraîne une augmentation de la surface de contact, et par suite amplifie le transport de la phase gazeuse vers la phase aqueuse.

Le nombre de Reynolds (N_{RE}) est la grandeur qui permet de caractériser le régime de l'écoulement. Il est défini de la façon suivante (Danckwerts, 1970):

$$N_{RE} = \frac{F_1 \times \rho}{\pi \times D_{tube} \times \eta} \quad (\text{éq. 3.5})$$

Il est admis que le régime d'écoulement d'un liquide est laminaire pour une valeur inférieure à 250 environ. Dans nos conditions expérimentales, nous obtenons $N_{RE} = 10$, qui est une

valeur largement inférieure à la limite d'apparition d'un régime turbulent. En conclusion, l'écoulement du liquide dans le réacteur se fait donc en régime laminaire.

6. Détection et quantification des COVO en phase gazeuse

L'évolution de la concentration du COVO issu du réacteur est suivie par spectrométrie d'absorption dans le domaine UV/Visible. Le banc de mesure est placé en ligne, à la sortie des effluents gazeux.

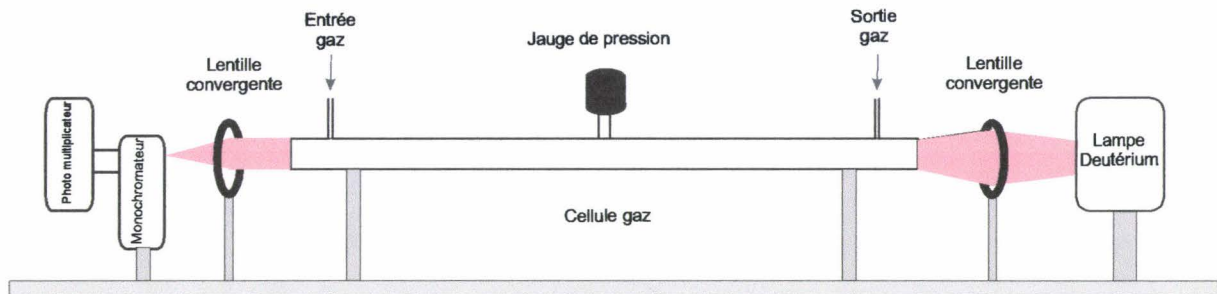


Figure 3.5 : représentation schématique du banc de mesure UV/visible

Le banc (figure 3.5) se compose d'une lampe au Deutérium de marque « Hamamatsu » de type L7295 pouvant travailler dans la gamme 240-600 nm. En sortie de la lampe, une lentille convergente permet de focaliser le faisceau lumineux sur la fenêtre d'entrée de la cellule à gaz. Cette dernière est constituée d'un tube en verre, d'une longueur d'un mètre et de diamètre externe 20 mm. Les deux extrémités sont fermées par des fenêtres en quartz collées. La cellule est équipée en son centre d'une jauge de pression de type « Baratron » de gamme 0-1000 Torr. La gamme de travail de la cellule se situe typiquement entre 0 et 700 Torr. A la sortie de la cellule, une lentille convergente est placée de façon à focaliser le maximum d'énergie lumineuse transmise sur la fente d'entrée du monochromateur. Ce monochromateur est équipé d'un réseau à 1200 fentes/mm de type Jobin Yvon H10, qui permet de sélectionner la longueur d'onde en entrée du photomultiplicateur de marque « Hamamatsu » (type R212). Cet ensemble est asservi via une interface à un ordinateur qui permet de piloter le monochromateur à une longueur d'onde voulue et de transcrire sous forme de signal la quantité d'énergie lumineuse reçue par le monochromateur. A l'issue du traitement informatique, nous obtenons une valeur numérique d'intensité de signal proportionnelle à la concentration du COVO.

7. Mise en œuvre pratique

Dans ce paragraphe, nous présentons les difficultés que nous avons rencontrées dans notre étude et les solutions que nous y avons apportées. En effet, même si dans la littérature, la technique du réacteur à film liquide tombant est souvent utilisée pour la mesure de coefficient de capture de gaz-trace par un liquide, cela n'a pas été aisé de la mettre en place au laboratoire. Cette étape de développement et de validation du dispositif expérimental était essentielle pour le bon déroulement de l'étude. Elle a mobilisé notre énergie durant une période que nous trouvons toujours trop longue.

La première contrainte à laquelle nous avons dû nous soumettre est de n'utiliser que des matériaux inertes vis-à-vis des composés étudiés. Les parties essentielles du dispositif sont donc en verre et reliées entre elles par des tuyaux et raccords en Téflon. Le réacteur est fixé à un bâti entièrement métallique pourvu d'un dispositif de déplacement de l'injecteur sur la longueur de la zone réactionnelle. Pour permettre ce déplacement, les contraintes exercées sur la verrerie sont nombreuses et peuvent constituer une source de casses fréquentes.

La deuxième difficulté réside dans l'alimentation et la génération du film liquide. Le film doit être le plus régulier possible avec une absence quasi-totale de vagues. Après avoir testé une alimentation au moyen d'une pompe péristaltique, nous avons constaté que les à-coups, aussi minimes soient ils, de la pompe entraînaient la formation de vagues importantes à la surface du film. Nous avons alors opté pour le dispositif d'alimentation par pression sur un liquide, le contrôle de la pression facilitant la reproductibilité du débit.

Pour ce qui est de la génération du film, nous avons, dans un premier temps, mis en place un réacteur inspiré de celui employé à Strasbourg (Schweitzer *et al.*, 1998). Dans ce réacteur, de façon simplifiée, la génération du film s'effectuait par passage du liquide entre un tuyau Téflon et les parois du tube en verre de la zone réactionnelle. Les résultats obtenus n'étant en général pas reproductibles, nous avons opté pour une technique où la création du film se fait par passage du liquide dans un interstice entre les parties mâle et femelle d'un rodage conique de verrerie 19/26 (Fickert *et al.*, 1999). La taille de cet interstice peut être modifiée mécaniquement à l'aide d'une vis micrométrique. Pour pallier à tout problème de blocage éventuel des deux parties du rodage, nous avons équipé le rodage mâle d'un rodet en Téflon, qui n'altère en rien les caractéristiques du film.

Une autre difficulté à laquelle nous avons dû apporter une solution fut d'adapter le dispositif de récupération des effluents afin que le réacteur puisse travailler en dépression. La contrainte est de pouvoir récupérer l'effluent gazeux à analyser sans perturber le régime de pression. Pour ce faire, nous avons mis en place un ballon récupérateur de volume 6 litres

plongeant dans un bain thermostaté afin de le refroidir pour empêcher l'évaporation du gaz-trace dissous dans la solution liquide. L'encombrement et le poids de cet ensemble constituent le point délicat de l'installation expérimentale avant chaque série de mesures.

Enfin, un des derniers points importants fut le choix de la technique analytique à employer lors de l'étude. La technique la plus couramment utilisée pour analyser un gaz-trace organique est la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). Nous avons dans un premier temps utilisé cette technique en la mettant en ligne en sortie du réacteur au moyen d'une boucle d'injection. Nous avons obtenu de bons résultats au niveau analytique, mais dans notre cas, la technique chromatographique avait deux inconvénients majeurs : elle imposait un temps d'analyse relativement long entre chaque point de mesure (environ dix minutes pour une mesure) et elle ne permettait pas d'opérer à basse pression dans le réacteur car le débit de pompage des effluents gazeux à travers la boucle d'injection était particulièrement limité par le faible diamètre de la boucle. C'est pourquoi, nous lui avons préféré la spectrométrie d'absorption UV/visible qui permet une lecture en temps réel des concentrations de l'effluent gazeux et permet de travailler en dépression. Ces deux techniques ont toutefois été utilisées pour la validation de la source de COVO.

8. Caractéristiques des COVO étudiés

Le programme de notre étude comportait six composés qui appartiennent tous à la famille des COVO. Le tableau 3.3 regroupe les principales propriétés physico-chimiques des composés :

Tableau 3.3 : Propriétés physico-chimiques des COVO étudiés

COVO	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹) ^(a)	Point de fusion (K) ^(a)	Volume de diffusion moléculaire (cm ³ .mol) ^(b)	Pression de vapeur (Torr) ^(c)	Solubilité à 298 K (mg.l ⁻¹)
2 nitrophénol	C ₆ H ₅ O ₃ N	139,10	318	111,52	1,000 (à 322 K)	2100 ^(c)
o-crésol	C ₇ H ₈ O	108,13	304	117,59	0,299 (à 298 K)	25900 ^(d)
m-crésol	C ₇ H ₈ O	108,13	284	117,59	0,138 (à 298 K)	22700 ^(d)
p-crésol	C ₇ H ₈ O	108,13	308	117,59	0,110 (à 298 K)	21520 ^(d)
phénol	C ₆ H ₆ O	94,11	314	97,07	0,408 (à 298 K)	77500 ^(e)
benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	106,12	247	103,02	0,975 (à 299 K)	4000 ^(c)

^(a) Handbook of chemistry, ^(b) estimé par la méthode de Lebas (Reid *et al.*, 1987), ^(c) fiche de sécurité du produit, ^(d) Yalkowsky et Dannenfelser, 1992, ^(e) Frier, 1976.

9. Acquisition et traitement de données

Le dispositif expérimental que nous venons de décrire permet de faire varier la concentration du gaz-trace en fonction du temps de contact avec le film liquide. Ces données une fois traitées, permettent d'accéder au coefficient de capture et par la suite au coefficient d'accommodation massique de l'espèce. Nous allons aborder dans ce paragraphe l'acquisition et le traitement des données.

a. Détermination des conditions expérimentales

Pour chaque composé il est nécessaire de déterminer les conditions de concentration et d'analyse appropriées. Pour cela, nous procédons de la façon suivante. Après avoir placé le composé dans la source, nous réglons la température de l'enceinte à 298 K. Nous réalisons un spectre UV/visible complet entre 240 et 600 nm. Nous relevons ensuite la valeur de la longueur d'onde pour laquelle l'intensité du signal est maximale. A partir de ce maximum d'intensité nous calculons la concentration de l'effluent en COVO. Une fois le maximum de concentration déterminé, nous ajustons la valeur de la concentration afin qu'elle soit détectable. La concentration de COVO peut être modifiée en variant la température appliquée à la source. Dans le cas d'un COVO liquide, une agitation mécanique du composé stocké dans la réserve favorise son évaporation. La température de la réserve de COVO ne dépasse pas 303 K afin d'éviter la condensation des vapeurs de COVO dans les tubulures de Téflon.

b. Protocole opératoire

Pour chaque composé, nous mesurons la concentration du COVO à différents temps de contact. Nous commençons par mesurer la concentration maximale du COVO c'est-à-dire sa concentration initiale. Concrètement, cette mesure s'effectue en plaçant l'injecteur directement dans le tube de collecte des effluents gazeux, le gaz-trace n'étant plus exposé au film liquide. Puis à partir de cette position zéro, nous effectuons une mesure de concentration tous les 2 à 2,5 cm. Cela équivaut, dans nos conditions expérimentales, à une augmentation de la durée d'exposition de 0,05 seconde. La durée maximum d'exposition est de l'ordre de 0,4 seconde.

c. Principe de détermination du coefficient de capture

C'est l'exploitation des mesures à l'aide de la théorie cinétique des gaz qui permet de déterminer le coefficient de capture du COVO par une solution liquide. La variation de concentration est définie de la façon suivante :

$$\frac{d[A]_g}{dt} = -\Phi_{eff} \times \frac{S}{V} \quad (\text{éq. 3.6})$$

avec $[A]_g$: concentration du COVO en phase gazeuse,
 S : surface de film liquide exposée au gaz-trace,
 V : volume de la zone réactionnelle,
 ϕ_{eff} : flux effectif pénétrant dans la solution.

L'équation 3.7 rappelle l'expression du flux effectif définie dans le chapitre II :

$$\Phi_{eff} = \frac{1}{4} \langle c \rangle \gamma [A]_g \quad (\text{éq. 3.7})$$

L'expression de la variation de concentration devient alors:

$$\frac{d[A]_g}{[A]_g} = -\frac{S \langle c \rangle \gamma}{4V} dt \quad (\text{éq. 3.8})$$

Le réacteur à film liquide tombant étant de section circulaire, nous avons :

$$S = 2\pi \times r \times h \text{ et } V = \pi \times r^2 \times h$$

$$\text{d'où } \frac{S}{V} = \frac{2}{r} \quad (\text{éq. 3.9})$$

L'équation 3.8 peut donc s'écrire :

$$\frac{d[A]_g}{[A]_g} = -\frac{\langle c \rangle \gamma}{2r} dt \quad (\text{éq. 3.10})$$

En posant $k = \frac{\gamma \langle c \rangle}{2r}$, la constante de vitesse de disparition globale de l'espèce A:

$$\frac{d[A]_g}{[A]_g} = -k \times dt \quad (\text{éq. 3.11})$$

Soit, après intégration :

$$\ln \frac{[A]_g^t}{[A]_g^0} = -kt \quad (\text{éq. 3.12})$$

La constante de vitesse k est donc égale à la pente de la droite obtenue en portant le logarithme népérien des rapports de concentration en fonction du temps de contact. Sachant

que $\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}}$, où T est la température du réacteur et M la masse molaire du COVO, le

coefficient de capture est déterminé à partir de la valeur de la pente de la représentation graphique et des paramètres expérimentaux par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{2 \times k \times r}{\sqrt{\frac{8RT}{M\pi}}} \quad (\text{éq. 3.13})$$

II. ETUDE DES REACTIONS EN PHASE LIQUIDE AQUEUSE

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le dispositif expérimental mis en place pour étudier les réactions des COVO en solution aqueuse avec un certain nombre d'espèces gazeuses d'intérêt atmosphérique. Ce dispositif a pour but de mettre en contact une solution aqueuse de COVO, avec les composés gazeux qui peuvent être présents sous forme dissoute dans les aérosols aqueux liquides troposphériques.

1. Choix technique

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les espèces gazeuses dissoutes dans les particules liquides d'aérosols troposphériques sont essentiellement des radicaux OH et des NO_x, c'est pourquoi nous avons développé un dispositif expérimental permettant la mise en contact de ces composés avec une solution aqueuse contenant des COVO dissous et le suivi analytique de leurs réactions.

2. Le dispositif expérimental

Ce dispositif se compose d'une alimentation de gaz régulée par des débitmètres massiques de marque Tylan de type FC 260 de gamme $0-500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. La mise en place de deux voies d'alimentation en gaz distinctes équipées chacune d'un débitmètre permet d'obtenir la concentration désirée du gaz par une dilution éventuelle. Cette alimentation est reliée à deux réacteurs disposés en série et équipés d'un doigt fritté pour assurer la mise en contact du gaz avec le liquide. Un analyseur de NO_x Cosma Topaze 2020 monté en ligne en sortie de réacteur permet de mesurer la concentration de l'effluent gazeux après barbotage dans la solution. L'analyse de la phase liquide est réalisée par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP). L'appareil, de marque Thermofinigan, est équipé d'un détecteur Spectra system UV 6000 LP. L'ensemble des canalisations reliant les différentes parties du dispositif est constitué de tuyaux Téflon $\frac{1}{4}$ de pouce, le raccordement étant assuré au moyen de raccords Swagelock en inox. Afin de favoriser la mise en contact, les deux réacteurs sont équipés d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté recouvert de Téflon.

La figure 3.6 représente le dispositif utilisé pour étudier les réactions en phase aqueuse des COVO avec les radicaux OH et/ou les NO_x .

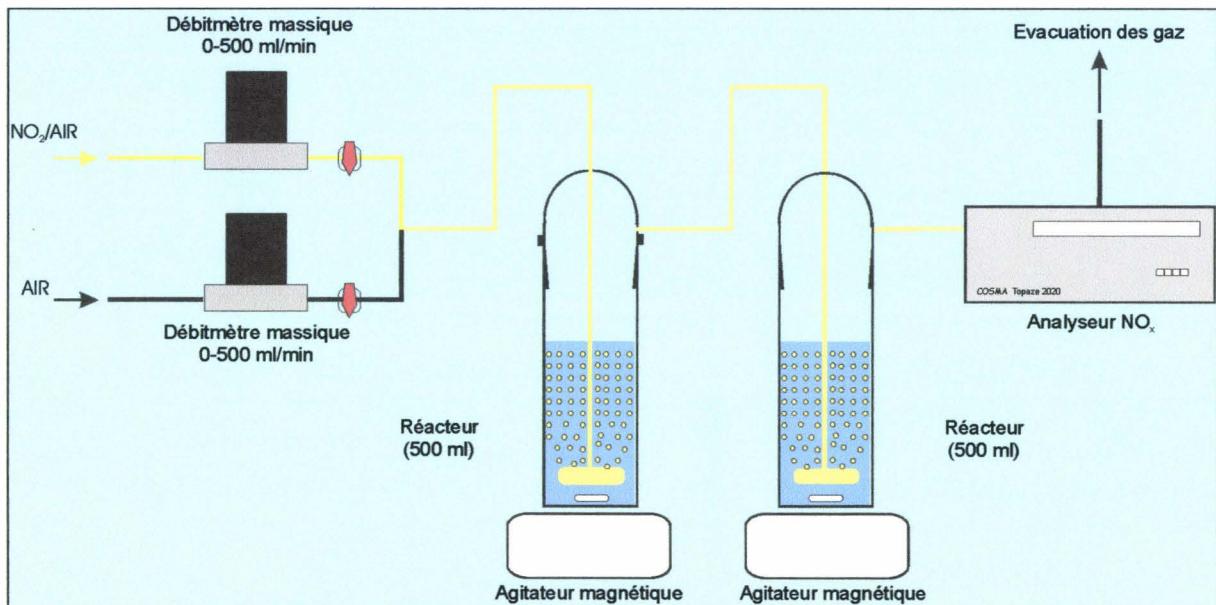


Figure 3.6 : représentation schématique du dispositif d'étude de réactions en phase liquide.

3. Détection et quantification des réactifs et des produits

a. Analyse des NO_x

- Source de NO_x

Dans le cadre de notre étude, pour étudier l'influence de NO₂ sur les COVO dissous en solution, nous disposons d'une source gazeuse de NO₂ de concentration connue et stable. Ce type de gaz est disponible commercialement à la concentration désirée. Pour nos expériences, nous avons utilisé du NO₂ à 8,79 ppm dans l'air, fourni par la société Air Liquide.

- Détection et quantification

Pour la détection et la quantification de NO₂ gazeux, nous avons utilisé un analyseur spécifique NO_x de marque Cosma de type TOPAZE 2020. Cet appareil peut mesurer des concentrations comprises entre 0 à 10000 ppm avec quatre gammes de sensibilité (0-10 ppm, 0-100ppm, 0-1000 ppm et 0-10000 ppm). Dans notre étude, nous avons utilisé la gamme 0-10 ppm qui est adaptée aux concentrations en NO₂ à mesurer. Le principe de fonctionnement de l'analyseur d'oxydes d'azote repose sur la « chimiluminescence ». Les molécules de NO en présence d'ozone se transforment en NO₂ avec émission de lumière selon la réaction :



Pour mesurer les concentrations de NO₂, l'échantillon passe dans un four réduisant par catalyse NO₂ en NO. L'intensité du signal de chimiluminescence est proportionnelle à la concentration de NO₂ qui rentre dans le convertisseur. Le gaz à analyser en sortie de convertisseur et l'ozone produit par l'analyseur sont aspirés séparément par une pompe jusqu'aux chambres de réaction. L'énergie lumineuse émise par la réaction est détectée à l'aide d'un photomultiplicateur. L'appareil utilisé possède deux chambres de réaction. Il permet l'affichage simultané des concentrations en NO et NO₂ de l'effluent gazeux. L'analyseur est monté directement en ligne (figure 3.6). Le débit d'effluent gazeux analysé est de l'ordre de 1 litre par minute.

b. Analyse des composés organiques dissous dans la phase liquide

Deux techniques ont été utilisées pour séparer et identifier les produits organiques formés dans la phase liquide aqueuse : la Chromatographie Liquide Haute Performance

(CLHP) d'une part, la Chromatographie en Phase Gazeuse équipée d'un spectromètre de masse (CPG/SM) d'autre part. Rappelons brièvement le principe et les appareillages utilisés au cours de notre étude.

- La chromatographie liquide haute performance (CLHP) est une technique d'analyse permettant la séparation de différents composés dissous dans une phase mobile liquide. Son principe général de fonctionnement est le suivant : un mélange de composés solubles est introduit dans une colonne de séparation. Ces composés sont alors élués sous pression le long de la colonne par la phase mobile, constituée de un ou plusieurs solvants. Les interactions mises en jeu entre la phase mobile, la phase stationnaire de la colonne et les composés dissous assurent, dans les conditions favorables, la séparation des différents solutés de l'échantillon introduit.

Nous avons utilisé une chaîne chromatographique ThermoFinnigan composée d'un dégazeur de solvants, d'une pompe, d'une boucle d'injection, d'une colonne équipée d'une pré-colonne et d'un détecteur UV. La figure 3.7 représente le schéma de principe de la chaîne CLHP.

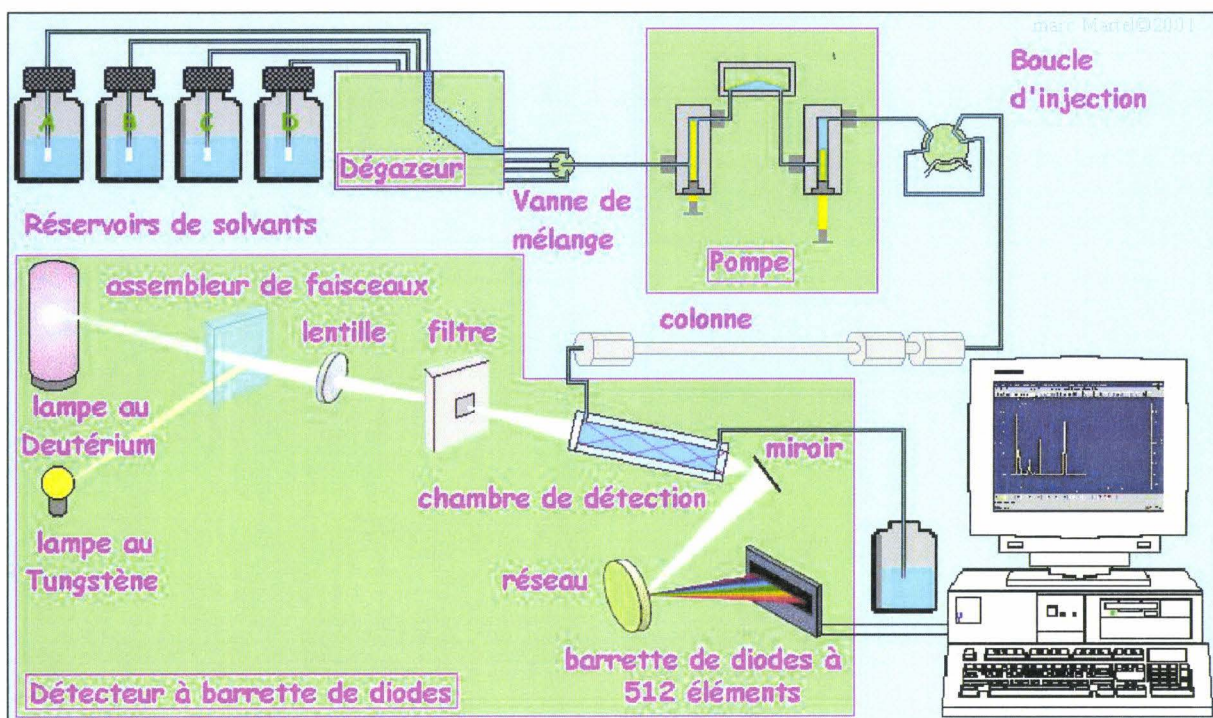


Figure 3.7 : schéma de principe de la chaîne CLHP (ATE2,UFR de chimie, Martel M.).

Le dégazeur permet, au travers d'une membrane en PTFE située dans une chambre sous vide, l'évacuation des gaz dissous dans les solvants. Cela permet d'atténuer au maximum la présence d'air qui influence le niveau de bruit de fond et la dérive de la mesure. Dans notre

étude, nous avons utilisé trois solvants de qualité CLHP : l'acétonitrile, l'eau et le méthanol. La pompe assure la circulation de ces solvants dans la chaîne d'analyse. Le système d'injection, constitué d'une vanne et d'une boucle d'échantillonnage, permet d'introduire en tête de colonne un volume connu d'échantillon liquide. La boucle d'échantillonnage utilisée a un volume de 20 μl . Quant à la colonne, il s'agit d'une colonne ODS HYPERSIL de longueur 25 cm et de diamètre 4,6 mm remplie de particules de 5 μm de diamètre. La phase stationnaire est constituée par de la silice greffée C18. Il s'agit donc d'une chromatographie de partage en phase inverse. La détection des composés est assurée par un détecteur UV-visible à barrettes de diodes, qui permet à chaque instant d'acquérir l'ensemble du spectre d'absorption UV-visible.

- La Chromatographie Phase Gazeuse couplée à un détecteur masse permet l'identification des différents constituants d'un mélange liquide ou gazeux préalablement séparés par chromatographie.

Nous avons utilisé un CPG « HP 5890 série II » équipé d'un spectromètre de masse « HP 5971 A » comme détecteur en sortie de colonne. L'ensemble est piloté par un micro-ordinateur, qui assure également l'acquisition et le traitement des données. La figure 3.8 représente le schéma de principe de l'appareil.

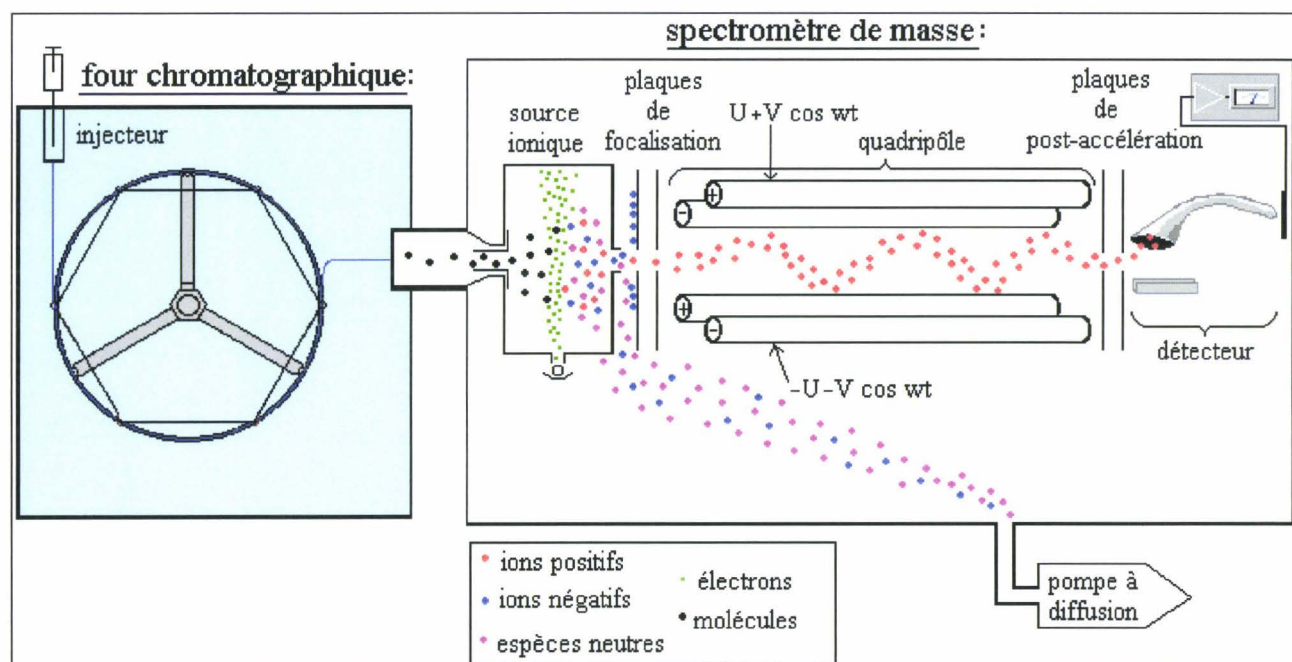


Figure 3.8 : schéma de principe du CPG/SM (ATE2, UFR de chimie, Martel M.).

La partie chromatographique se compose d'un injecteur de type « split-splitless » relié à une colonne capillaire de type « HP 5 » de longueur 30 m. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. En sortie de colonne, le spectromètre de masse se compose d'une source au sein de laquelle les molécules sont ionisées et fragmentées par un courant d'électrons. Les ions obtenus sont focalisés puis séparés par un quadripôle et détectés par un détecteur à multiplication d'électrons, de type « Channeltron ». La gamme de masse des ions détectés (m/z) est comprise entre 10 et 450 uma. L'ensemble des paramètres instrumentaux tels que températures (injecteur, four), régulation du gaz vecteur, gestion du détecteur de masse est géré par informatique.

4. Préparation des solutions liquides

Pour l'étude des réactions en phase liquide, nous préparons des solutions aqueuses de COVO de concentrations connues dans une gamme allant d'une dizaine de ppm à quelques centaines de ppm. En raison des faibles masses de produits purs mises en jeu, nous procédons en deux étapes pour la préparation de ces solutions. Dans un premier temps, nous réalisons une solution mère de concentration de 10000 ppm dans du méthanol de qualité CLHP. La quantité de COVO nécessaire est pesée au millième de gramme à l'aide d'une balance électronique de précision, avant d'être introduite dans une fiole jaugée de 20 ml de méthanol. Puis, à partir de cette solution mère, par dilution avec de l'eau ultra pure de résistivité 18 M Ω .cm, nous réalisons les solutions aqueuses de concentrations voulues. Le passage par une solution mère permet de diminuer les erreurs de pesée et d'améliorer l'homogénéité des solutions.

5. Génération des radicaux OH

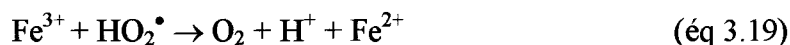
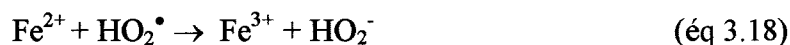
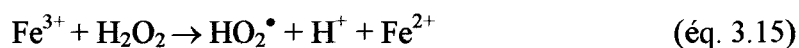
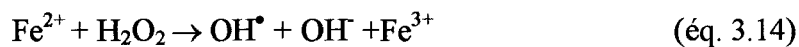
a. Choix technique

Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre I, les COVO présents dans les aérosols liquides aqueux troposphériques subissent des réactions d'oxydation par les radicaux OH. Afin d'étudier au laboratoire les produits formés lors de ces réactions, nous avons généré des radicaux OH dans des solutions de COVO à l'aide du dispositif expérimental décrit précédemment, en présence ou en absence d'oxyde d'azote. Pour générer les radicaux, nous avons choisi d'utiliser la réaction de Fenton. Cette réaction est couramment utilisée en chimie

organique (Rivas *et al.*, 2001) et dans des techniques de traitement des eaux (Chen et Pignatello, 1997 ; Oturan *et al.*, 2004). Son principal avantage réside dans sa facilité de mise en oeuvre. Elle ne nécessite aucun équipement particulier, ce qui n'est pas le cas d'autres méthodes comme la photolyse du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) qui implique de disposer d'un photoréacteur et d'une source d'irradiation. Par contre, ses principaux inconvénients résident dans le fait que le système chimique mis en jeu est complexe et que la production des radicaux OH n'est pas aisément contrôlable.

b. Génération des radicaux OH par la réaction de Fenton

La génération de radicaux OH par la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions Fe²⁺ met en jeu les équations chimiques suivantes (Malik, 2004) :



c. Description de la préparation de la solution.

En pratique, nous opérons avec une solution aqueuse de COVO, dans laquelle nous introduisons 1ml de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ concentré (50% wt). Puis, nous ajustons le pH de la solution à une valeur de 3, par ajout de H₂SO₄ à 98% (solution commerciale) préalablement dilué. La mesure du pH est effectuée en continu par un pH-mètre. A ce stade, il n'y pas de réaction dans la solution, la réaction démarre avec l'ajout du sulfate de fer monohydrate. La solution est placée sous agitation magnétique à température ambiante. Le fer étant le catalyseur, nous effectuons son ajout en dernier afin de contrôler le démarrage de la réaction. Suite à l'ajout, une coloration de la solution apparaît. Celle ci passe de l'incolore à une couleur brune foncée. Cette coloration est due à l'oxydation partielle du Fe²⁺ en Fe³⁺. En prenant pour critère l'évolution de la coloration, nous considérons que la réaction est quasi-totale après trois heures, durée à l'issue de laquelle la couleur de la solution cesse d'évoluer. Les différentes analyses CLHP ne montrent plus alors d'évolution de la concentration de COVO, présents à l'état de traces résiduelles, confirmant ainsi l'arrêt de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- ATE2, UFR de chimie, Martel M., www.ustl.univ-lille1.fr/chimie/html/Enseignement/ATE_web/index.htm.
- Chen R., Pignatello J.J., Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds, *environ. sci. technol.*, **1997**, 31,2399.
- Danckwerts P.V., **1970**, *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill, New York.
- Fickert S., Helleis F., Adams J.W., Moortgat G.K., Crowley J.N., Reactive Uptake of ClNO₂ on Aqueous Bromide Solutions, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 10689.
- Fickert S., Adams J.W., Crowley J.N., Activation of Br₂ and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions, *J. Geophys. Res.*, **1999**, 104, 23719.
- Handbook of Chemistry and Physics, CRC.
- Hanson D.R., Burkholder J.B., Howard C.J., Ravishankara A. R., Measurement of hydroxyl and hydroperoxy radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 4979.
- Imamura T., Rudich Y., Talukdar R.K., Fox R.W., Ravishankara A.R., Uptake of NO₃ on Water Solutions: Rate Coefficients for Reactions of NO₃ with Cloud Water Constituents, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 2316.
- Malik PK., Oxidation of Safranin T in Aqueous Solution Using Fenton's Reagent: Involvement of an Fe(III) Chelate in the Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of Safranin T, *J. Phys Chem A*, **2004**, 108(14), 2675.
- Müller B., Heal, M.R., Mass Accommodation Coefficients of Phenol, 2-Nitrophenol, and 3-Methylphenol over the Temperature Range 278-298 K, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 5120.
- Müller B., Heal M.R., The mass accommodation coefficient of ozone on an aqueous surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 3365.
- Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J., Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, *actu. Chim.*, **2004**, 277, 57.

-
- Reid R. C., Prauznitz J. M., Poling B. E., 1987, The properties of gases and liquids, fourth édition, , Mc Graw-Hill Book Compagny.
 - Rivas FJ., Beltraâ FJ., Frades JS., Buxeda P., Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, *Wat. Res.*, 2001, 35(2), 387.
 - Rudich Y., Talukdar R.K., Fox R.W., Ravishankara A.R., Reactive uptake of NO₃ on pure water and ionic solutions, *J.Geophys.Res.*, 1996, 101, 21023.
 - Rudich Y., Talukdar R.K., Imamura T., Fox, R.W., Ravishankara A.R., Uptake of NO₃ on KI solutions: rate coefficient for the NO₃ + I⁻ reaction and gas-phase diffusion coefficients for NO₃, *Chem.Phys.Lett.*, 1996, 261, 467.
 - Schweitzer F., Mirabel P., George C., Multiphase Chemistry of N₂O₅, ClNO₂, and BrNO₂, *J. Phys. Chem. A*, 1998,102, 22, 3942.
 - Utter R.G., Burkholder J.B., Howard, C.J., Ravishankara A.R., Measurement of the mass accommodation coefficient of ozone on aqueous surfaces, *J.Phys.Chem.*, 1992, 96, 4973.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre est consacré à la présentation des conditions expérimentales, des résultats obtenus, et de leurs exploitations. Nous commençons cette présentation par la détermination du coefficient d'accommodation massique des composés étudiés dans ce travail, à savoir le benzaldéhyde, le phénol, 2-nitrophénol, l'ortho-, le para- et le méta-crésol.

I. ETUDE CINETIQUE D'INCORPORATION DE QUELQUES COVO

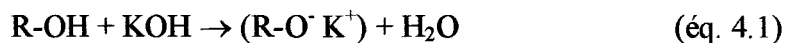
1. Conditions expérimentales

Le protocole expérimental élaboré pour cette étude a été appliqué à l'ensemble des COVO étudiés. La première étape a consisté à déterminer la concentration initiale de chaque COVO mise en œuvre dans le réacteur.

a. Détermination de la concentration du COVO issue de la source.

L'étude cinétique de l'incorporation de chaque COVO dans la phase liquide est basée sur l'étude de la variation de sa concentration en phase gazeuse. Il n'est donc pas nécessaire de connaître la valeur précise de la concentration initiale de COVO délivrée par la source. Cependant, cela permet de situer les concentrations utilisées par rapport aux teneurs relevées à l'émission ou dans l'atmosphère.

La concentration initiale des composés phénoliques étudiés a été déterminée à l'aide d'une méthode inspirée de la méthode EPA TO-8 (US EPA. Method TO-8) pour la détermination du phénol et des crésols dans l'air ambiant. Son principe est le suivant : l'effluent gazeux délivré par la source barbote dans deux flacons laveurs disposés en série, contenant 500 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium (1 M). Le composé phénolique est piégé totalement en solution par réaction chimique (éq. 4.1).



où R représente le noyau aromatique substitué ou non.

La solution est ensuite injectée dans le CLHP utilisé. Après un étalonnage préalable, nous pouvons déterminer la concentration en composé phénolique de la phase aqueuse. La connaissance du volume gazeux mis en contact avec celle-ci permet de déduire la quantité de composé phénolique contenu dans l'effluent gazeux et ainsi d'en déterminer sa concentration (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Concentration du COVO délivrée par la source

Composés	Volume (en l)	[COVO] flacon 1 (ppm)	[COVO] flacon 2 (ppm)	[COVO] source (en ppmV)
Phénol	45	2,2	0	12,3
o-crésol	45	8,9	0	21,7
m-crésol	45	6,1	0	15,0
p-crésol	46	5,7	0	14,6
2-nitrophénol	45	5,6	0	4,4

La concentration nulle observée dans le second flacon laveur atteste que, dans nos conditions expérimentales, la totalité du composé est piégée dans le premier.

b. Conditions paramétriques appliquées au réacteur à film liquide tombant

La modification de la pression totale, pour un débit gazeux fixé, permet de faire varier la gamme accessible de temps de contact entre le film liquide et le COVO gazeux. Pour la détermination du coefficient de capture de nos composés, la pression totale dans le réacteur est d'environ 160 Torr. Cette pression est constante durant toute la mesure. Sa valeur, mesurée en continu, est prise en compte dans les différents calculs. Les temps de contact accessibles dans ces conditions sont compris entre 0 et 1,3 seconde, en fonction de la position de l'injecteur. Typiquement, les temps de contact utilisés dans cette étude sont compris entre 0 et 0,4 seconde. L'influence de la température sur la valeur du coefficient de capture a été étudiée dans la gamme 278-303 K.

c. Détermination de la longueur d'onde d'analyse en UV/visible

Afin d'optimiser les conditions de détection, le spectre d'absorption UV/Visible de chaque composé phénolique a été réalisé, en absence de film liquide tombant, à 298 K entre 240 et 600 nm, le « blanc » étant obtenu en utilisant le flux d'hélium saturé en eau. Le tableau 4.2 regroupe les longueurs d'onde choisies pour le suivi de chaque composé de l'étude.

Tableau 4.2 : longueur d'onde choisie pour chaque composé.

Composés	phénol	o-crésol	m-crésol	p-crésol	2-nitrophénol
λ (en nm)	265,5	274	274	276	274

2. Résultats expérimentaux

Pour chaque série de mesures, on enregistre la variation de l'intensité du signal d'absorption I en fonction du temps de contact. A partir des intensités I et I_0 obtenues respectivement en présence et en absence de COVO, on peut calculer l'absorbance A définie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma \times l \times c \quad (\text{éq 4.2})$$

Par définition, l'absorbance est donc directement proportionnelle à la concentration c du composé. Le rapport des concentrations $\frac{c}{c_0}$ mesurées aux instants t et t_0 , est donc égal au rapport des deux absorbances correspondantes $\frac{A}{A_0}$.

A titre d'exemple, la figure 4.1 représente la cinétique de capture du 2-nitrophénol par de l'eau pure à 293 K.

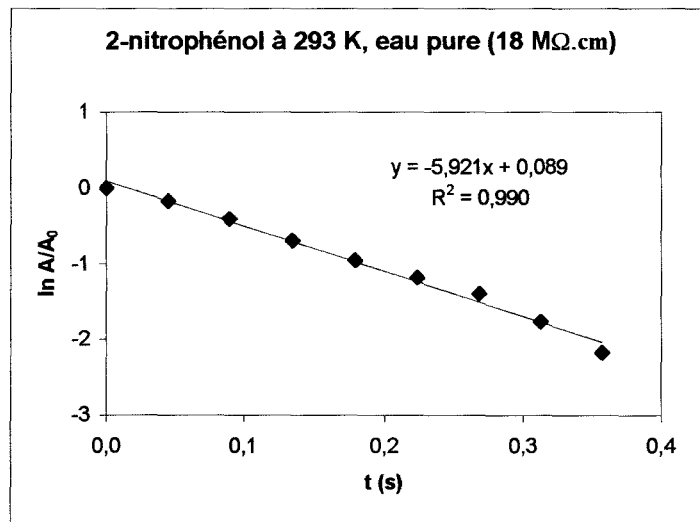


Figure 4.1 : Exemple de cinétique de capture. Cas de la capture du 2-nitrophénol par une solution d'eau pure (18 MΩ.cm) à 293 K.

La valeur du coefficient de capture (γ) du 2-nitrophénol à 293 K par une solution d'eau pure est tirée de la valeur de la pente (k) de la droite. La pente est obtenue par régression linéaire des moindres carrés. Dans le cas présent, on obtient $k = 5,9 \text{ s}^{-1}$. Sachant que :

$$\gamma = \frac{2 \times k \times r}{\sqrt{8RT/M\pi}} \quad (\text{éq 3.13})$$

et $r = 0,7 \text{ cm}$, $T = 293 \text{ K}$, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $M = 139,1 \text{ g.mol}^{-1}$.

Nous obtenons : $\gamma = 3,9 \times 10^{-4}$.

3. Détermination du coefficient d'accommodation massique des composés phénoliques

a. Identification des processus limitants

La valeur du coefficient de capture obtenue expérimentalement représente la somme des contributions de chaque étape du processus de capture. La détermination de ces contributions peut se faire par le calcul ou expérimentalement. Ainsi, il est possible de déterminer le ou les processus limitant l'incorporation des COVO dans la phase aqueuse. A l'exception de la diffusion en phase gazeuse qui est calculée, l'étude de la contribution des processus dominants en phase aqueuse est effectuée de façon expérimentale.

- *Limitation due à la réactivité en phase aqueuse.*

Les résultats obtenus dans le cas du 2-nitrophénol sont présentés ici à titre d'exemple. Des observations similaires ont été faites pour les autres composés phénoliques.

Sur la Figure 4.2 est représentée l'évolution du coefficient de capture γ en fonction du pH dans la gamme 5 – 14 à 293 K. Les valeurs mesurées du coefficient de capture sont environ 30% plus faibles à $\text{pH} = 5,6$ que celles déterminées à $\text{pH} > \text{pK}_a = 7,2$ (*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2001).

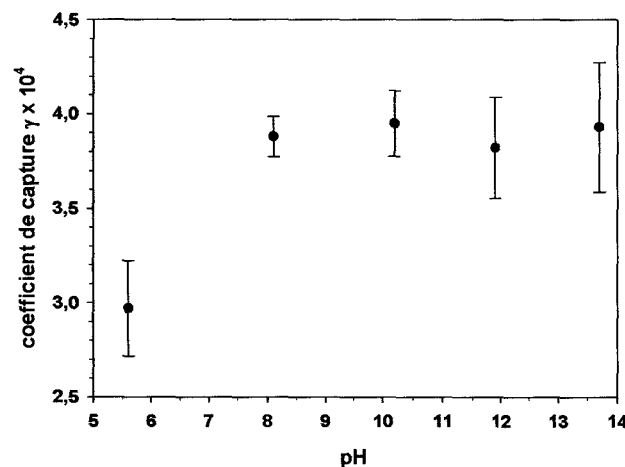


Figure 4.2: Evolution du coefficient de capture du 2-nitrophénol en fonction du pH à 293 K. l'incertitude est donnée avec un intervalle de confiance de 95% en suivant une loi de distribution de Student.

Au-delà de $\text{pH} > 7,2$, aucune variation significative du coefficient de capture n'est observée suggérant que la composition chimique de la solution aqueuse n'a plus d'influence sur la capture. Les valeurs de coefficients de capture à $\text{pH} \approx 12$ et 14 présentées dans le tableau 4.3 pour les o- et p-crésols, qui ont respectivement un pKa de 10,29 et 10,26, confirment ce résultat.

Tableau 4.3 : Influence du pH de la solution aqueuse sur les coefficients de capture des o- et p-crésols.

Composé	pKa	$\gamma \times 10^4$ à $\text{pH} \approx 12$	$\gamma \times 10^4$ à $\text{pH} \approx 14$
o-crésol	10,29	4,7 à 278 K	4,7 à 278 K
p-crésol	10,26	4,3 à 288 K	4,4 à 288 K

Ces observations nous permettent de conclure que la réactivité en phase aqueuse n'est pas une étape limitante dans le processus de capture des composés phénoliques. L'équation 2.19 se simplifie alors :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_{\text{diff}}} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\gamma_{\text{sat}}} \quad (\text{éq. 4.3})$$

Si on remplace γ_{sat} par son expression tirée de l'équation 2.21, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_{\text{diff}}} + \frac{1}{\alpha} + \frac{\langle c \rangle \sqrt{\pi t}}{4HRT \sqrt{D_a}} \quad (\text{éq. 4.4})$$

- *Limitation due à la saturation*

Compte tenu des faibles valeurs de la constante de Henry des COVO (Tableau 2.1), les composés phénoliques étudiés ne sont pas très solubles dans l'eau pure. Il est donc raisonnable de penser que la saturation de la surface du film liquide puisse intervenir. Cependant il est possible de s'affranchir de ce phénomène en ajoutant un composé chimique appelé « piègeur » à l'eau pure constituant le film liquide. Ce piègeur a pour but de favoriser l'incorporation du composé dans la phase liquide. Il doit pour cela réagir de façon rapide avec le composé étudié. Dans notre étude, par analogie avec la méthode de dosage EPA TO-8 (US EPA. Method TO-8), nous avons choisi d'utiliser l'hydroxyde de potassium comme composé « piègeur ». Ce choix a été de plus motivé par le fait que l'hydroxyde de potassium

est utilisé dans le réacteur pour en passiver les parois. Son emploi réduit donc le nombre d'opérations de lavage du réacteur. Comme le montre la figure 4.3, l'introduction d'un tel composé « piègeur » dans la solution aqueuse entraîne une non-dépendance de $\frac{1}{\gamma}$ en fonction de \sqrt{t} , suggérant que la surface du film aqueux n'est pas saturée en utilisant KOH comme piègeur de composés phénoliques.

L'épaisseur d'un film liquide accessible à un composé durant son temps d'exposition à celui-ci peut être estimée par l'expression $(D_a t)^{0,5}$. A titre d'exemple, dans nos conditions expérimentales, le 2-nitrophénol dont le coefficient de diffusion en phase aqueuse D_a équivaut à $8,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, peut accéder à une épaisseur de l'ordre de $17 \text{ }\mu\text{m}$, durant le temps d'exposition, ce qui est largement inférieur à l'épaisseur du film liquide tombant ($140 \text{ }\mu\text{m}$) (Jayne et al., 1992). L'épaisseur accessible par l'ensemble des composés étudiés est très faible par rapport à l'épaisseur du film liquide tombant dans nos conditions expérimentales.

Il est également possible d'estimer le temps caractéristique de saturation de la surface aqueuse τ_p défini par l'équation suivante (Schwartz et Freiberg, 1981):

$$\tau_p = \left(\frac{4 \times R \times T \times H}{c \times \alpha} \right)^2 \times D_a \quad (\text{éq. 4.5})$$

A titre d'exemple, pour le 2-nitrophénol à 298 K ($\alpha = 8,3 \times 10^{-4}$, $H = 85 \text{ M atm}^{-1}$, $c = 21296 \text{ cm s}^{-1}$, $D_a = 8,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), τ_p est de l'ordre de 1.8 s . Ce temps est très largement supérieur au temps de contact maximum avec le film liquide tombant accessible dans nos conditions expérimentales. Des résultats similaires sont obtenus pour l'ensemble des composés de cette étude.

Dans ces conditions, la cinétique d'incorporation n'est plus contrôlée que par la diffusion en phase gazeuse et le processus d'accommodation massique. Le terme correspondant dans l'équation 2.23 peut donc être négligé. L'expression du coefficient de capture devient alors:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{2(3,66D_g)}{\langle c \rangle r} + \frac{1}{\alpha} \quad (\text{éq. 2.24})$$

Nous accédons donc directement au coefficient d'accommodation massique α à partir de la valeur mesurée expérimentalement du coefficient de capture γ et du calcul de la diffusion en phase gazeuse (cf. éq. 2.16, annexe 1).

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\gamma} - \frac{2(3,66D_g)}{\langle c \rangle r} \quad (\text{éq. 4.6})$$

Cette équation est valable pour l'ensemble des composés phénoliques de l'étude en raison de leurs propriétés relativement proches.

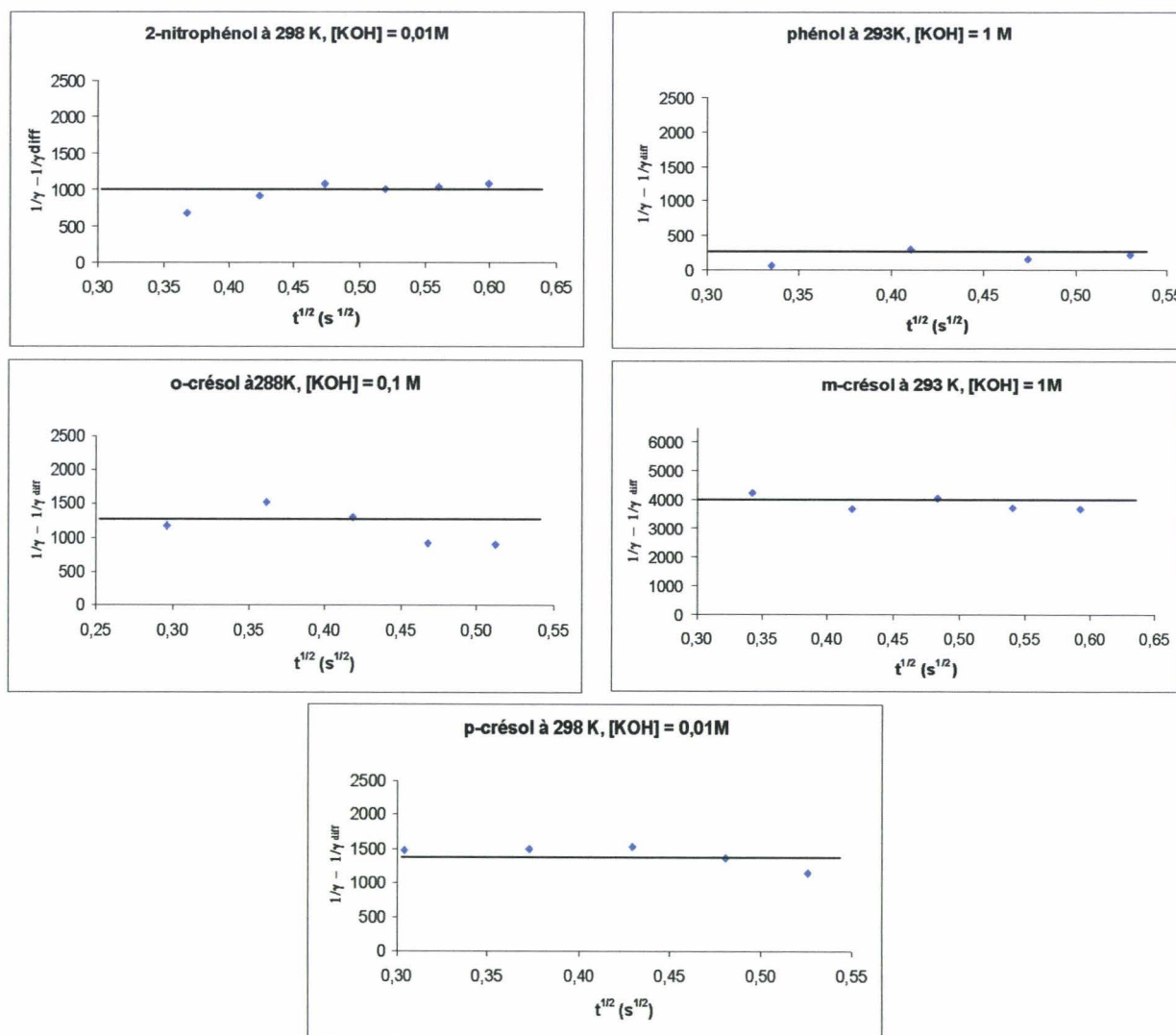
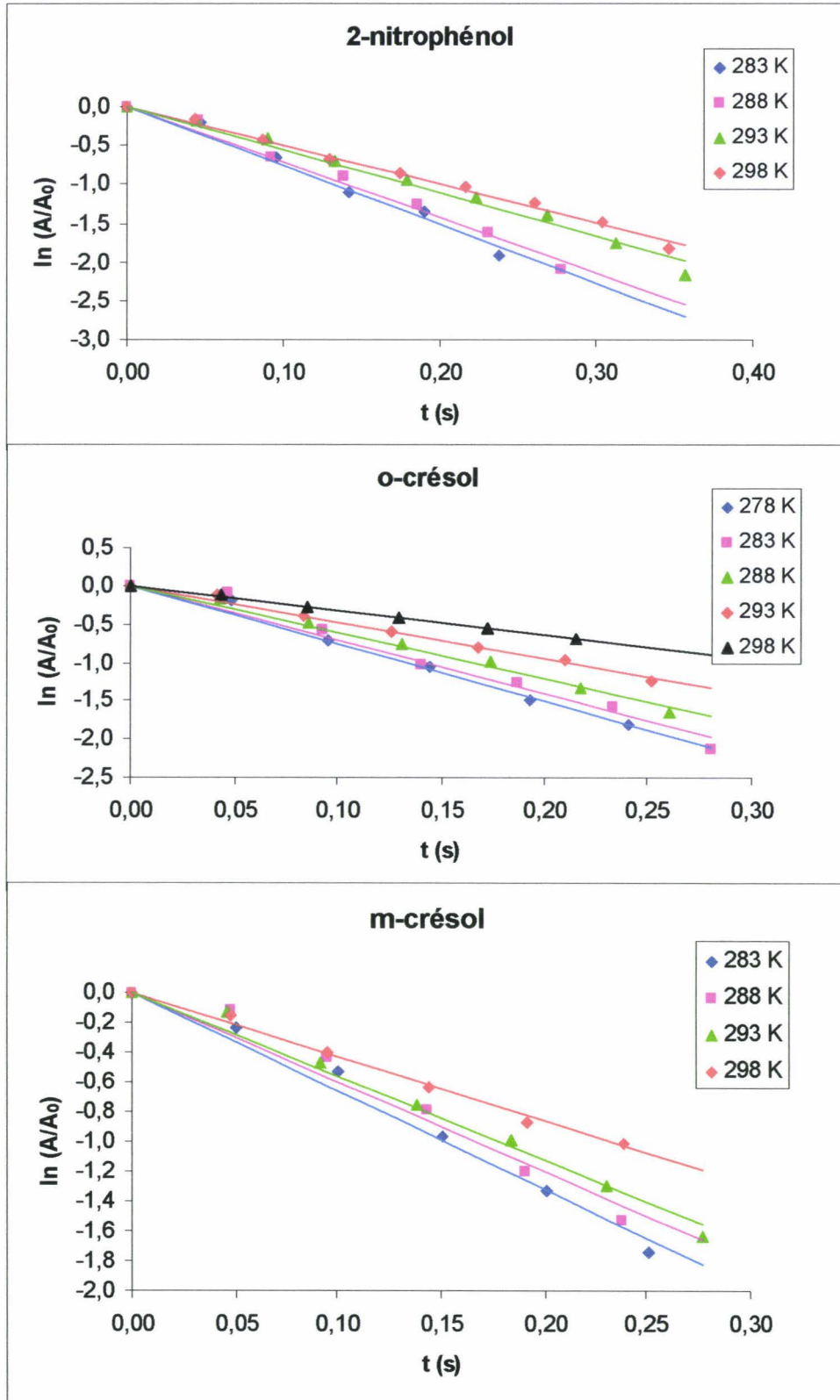


Figure 4.3 : Etude de l'influence de l'introduction d'un « piègeur » sur la saturation de l'interface.

b. Etude de l'influence de la température sur la valeur du coefficient d'accommodation des composés phénoliques

L'influence de la température sur la cinétique d'incorporation du 2-nitrophénol et des o-, m-, p-crésols a été étudiée entre 278 et 303 K (figure 4.5).



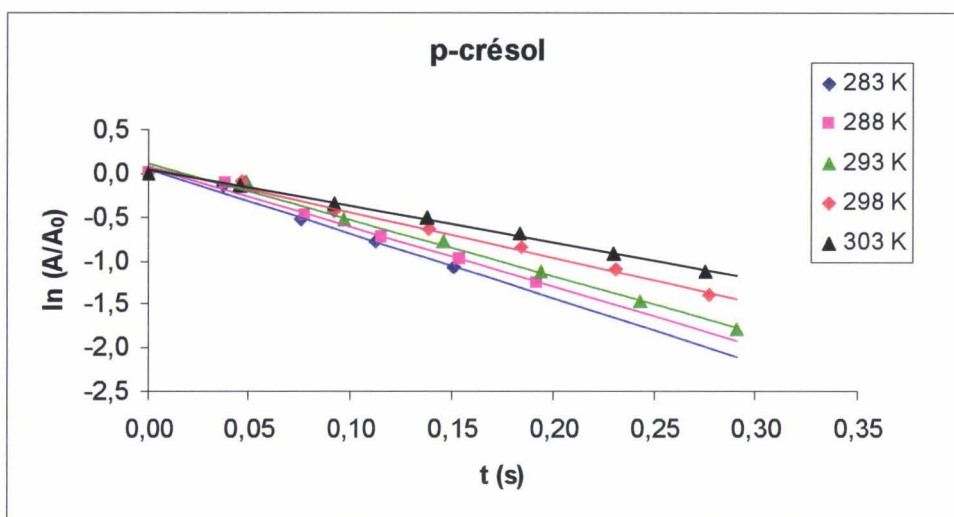


Figure 4.5 : Influence de la température sur la cinétique d'incorporation des composés phénoliques étudiés.

A partir de ces courbes, nous pouvons déduire pour chaque température la constante de vitesse du pseudo-premier ordre régissant l'incorporation dans le film aqueux de chaque composé phénolique, puis calculer les coefficients de capture γ et d'accommodation massique α correspondants. Pour chaque température et chaque composé, le tableau 4.4 présente les valeurs du coefficient d'accommodation massique déterminées dans ce travail et celles précédemment déterminées par Heal *et al.* (Heal *et al.*, 1995) et Müller et Heal (Müller et Heal, 2002) en utilisant un dispositif similaire comprenant un réacteur à film liquide tombant.

Tableau 4.4 : Coefficients d'accommodation massique^(a) en fonction de la température et comparaison avec la littérature^(b,c).

T (K)		278	283	288	293	298	303
2-nitrophénol	nbre de mesures		8	9	16	7	
	valeur exp. moyenne		$(5,2 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(3,3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(8,3 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	
	valeur littérature	$(1,2 \pm 0,6) \times 10^{-2}$ ^b	$(8,2 \pm 2,5) \times 10^{-3}$ ^b	$(5,9 \pm 1,8) \times 10^{-3}$ ^b	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ ^b		
phénol	nbre de mesures				8	3	
	valeur exp. moyenne				$(6,4 \pm 1,9) \times 10^{-3}$	$(4,7 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	
	valeur littérature	$(3,7 \pm 1,1) \times 10^{-2}$ ^b	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-2}$ ^c	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^{-2}$ ^b	$(8,3 \pm 2,5) \times 10^{-3}$ ^b	$(6,6 \pm 2,0) \times 10^{-3}$ ^b	
o-crésol	nbre de mesures	9	7	9	8	8	
	valeur exp. moyenne						
	valeur littérature	$(5,0 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(3,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(6,6 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(3,1 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	
m-crésol	nbre de mesures		8	10	13	8	
	valeur exp. moyenne		$(6,7 \pm 1,6) \times 10^{-3}$	$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(7,3 \pm 0,8) \times 10^{-4}$	
	valeur littérature	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-2}$ ^b		$(6,9 \pm 2,1) \times 10^{-3}$ ^b	$(6,0 \pm 1,8) \times 10^{-3}$ ^b		
p-crésol	nbre de mesures		8	7	13	7	8
	valeur exp. moyenne		$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(5,7 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(5,9 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
	valeur littérature						

^(a) L'incertitude est donnée avec un intervalle de confiance de 95% en suivant une loi de distribution de Student. Les valeurs inscrites en italique bleu sont tirées de la littérature ^b (Müller et Heal, 2002), ^c (Heal *et al.*, 1995), où les incertitudes ont été estimées à 30%.

En tenant compte des incertitudes, les valeurs mesurées par Müller et Heal (Müller et Heal, 2002) sont en relativement bon accord avec nos valeurs dans le cas du 2-nitrophénol et du phénol. Par contre, ce n'est pas le cas du m-crésol où les valeurs reportées pour les deux températures communes (293 K et 288 K) sont respectivement environ 3,8 et 1,9 fois plus grandes que les nôtres. Cependant, comme le montre clairement la figure 4.6, la courbe décrivant l'évolution de α en fonction de la température pour le m-crésol, présente une allure analogue à celles des courbes obtenues pour les o- et p-crésols dans ce travail, ce qui n'est pas le cas de la courbe tirée des valeurs de α publiées pour le m-crésol par Müller et Heal (Müller et Heal, 2002).

Il est par ailleurs intéressant de noter que la valeur du coefficient d'accommodation massique augmente quand la température diminue. Ce comportement semble être commun à l'ensemble des espèces chimiques solubles dans l'eau, suggérant l'existence d'un état transitoire adsorbé de la molécule à l'interface gaz/liquide.

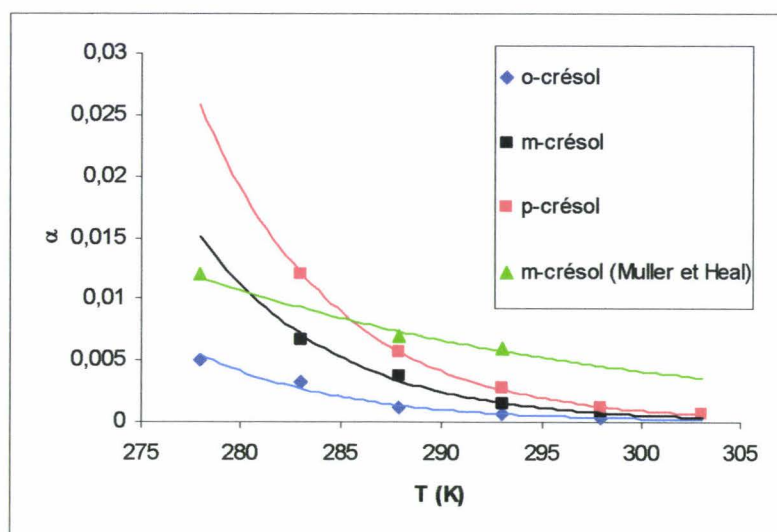


Figure 4.6: Variation du coefficient d'accommodation des crésols en fonction de la température.

4. Détermination du coefficient d'accommodation massique du benzaldéhyde

a. Identification des processus limitants



La capture du benzaldéhyde par des solutions d'eau pure, comme dans le cas des dérivés phénoliques de cette étude, conduit rapidement à la saturation de la surface du liquide. Dans notre étude, le sulfite de sodium (Na_2SO_3) a été utilisé comme piègeur chimique de benzaldéhyde. Il a été déjà prouvé que l'ion sulfite est un piègeur chimique efficace pour les aldéhydes aliphatiques (Jayne *et al.*, 1992).

D'après cette étude (Jayne *et al.*, 1992) concernant la détermination du coefficient d'accommodation massique des aldéhydes par des solutions aqueuses, le processus de transfert de masse serait gouverné par la réactivité chimique de l'espèce en solution. Cela correspondrait au cas n°2 décrit précédemment et l'équation caractérisant le processus de capture deviendrait alors :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{2(3,66D_g)}{\langle c \rangle r} + \frac{1}{\alpha} + \frac{\langle c \rangle}{4HRT\sqrt{k''D_a}} (\sqrt{[X]})^{-1} \quad (\text{éq 2.26})$$

où $[X]$ représente la concentration du réactif en solution.

En faisant varier la concentration du réactif en solution, il est possible de représenter graphiquement $\frac{1}{\gamma} - \frac{2(3,66D_g)}{\langle c \rangle r}$ que nous désignerons par $\frac{1}{\gamma_{corr}}$ en fonction de $\left(\frac{1}{\sqrt{[X]}} \right)$. α est déterminé à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue par régression linéaire des moindres carrés.

b. Détermination du coefficient d'accommodation massique à 293 K

Nous avons mesuré le coefficient de capture du benzaldéhyde par une solution aqueuse de sulfite de sodium à différentes concentrations. La figure 4.7 représente la variation de $\frac{1}{\gamma_{corr}}$ en fonction de $\left(\frac{1}{\sqrt{a(\text{SO}_3^{2-})}} \right)$ pour le benzaldéhyde à 293 K. Comme nous travaillons avec des solutions concentrées, la grandeur utile est alors l'activité des ions SO_3^{2-} en solution, calculée à partir de l'approximation de Davies. Ainsi, la valeur de l'ordonnée à l'origine est

égale à 6141,7. La valeur de α pour le benzaldéhyde à 293 K est donc $1,6 \times 10^{-4}$. Au vu de la très faible valeur obtenue, nous n'avons pas jugé opportun d'effectuer une étude de la variation de α en fonction de la température.

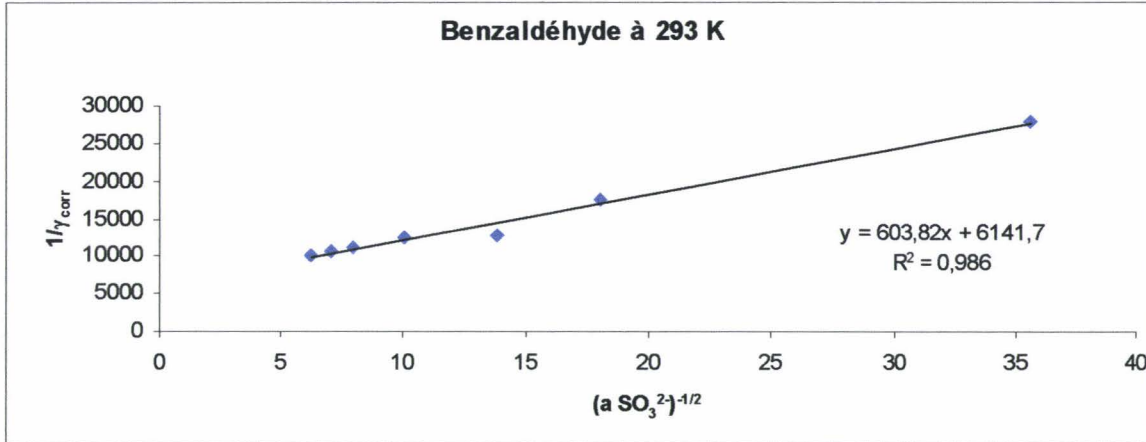


Figure 4.7 : variation de l'inverse du coefficient de capture corrigé de la diffusion en phase gazeuse en fonction de l'inverse de la racine carrée de l'activité des ions SO_3^{2-} en solution aqueuse.

Par ailleurs, Jayne J.T. *et al.* (Jayne *et al.*, 1992) ont également étudié l'influence du pH de la solution liquide sur la valeur du coefficient d'accommodation massique des aldéhydes. Pour cela ils utilisent comme piègeurs les ions OH^- qui, par réaction avec les aldéhydes, forment des composés de type « énolate ». Nous avons donc également réalisé la mesure du coefficient de capture du benzaldéhyde par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à différentes concentrations. La figure 4.8 représente la variation de $\frac{1}{\gamma_{corr}}$ en

fonction de $\left(\frac{1}{\sqrt{a(\text{OH}^-)}} \right)$ pour le benzaldéhyde à 293 K.

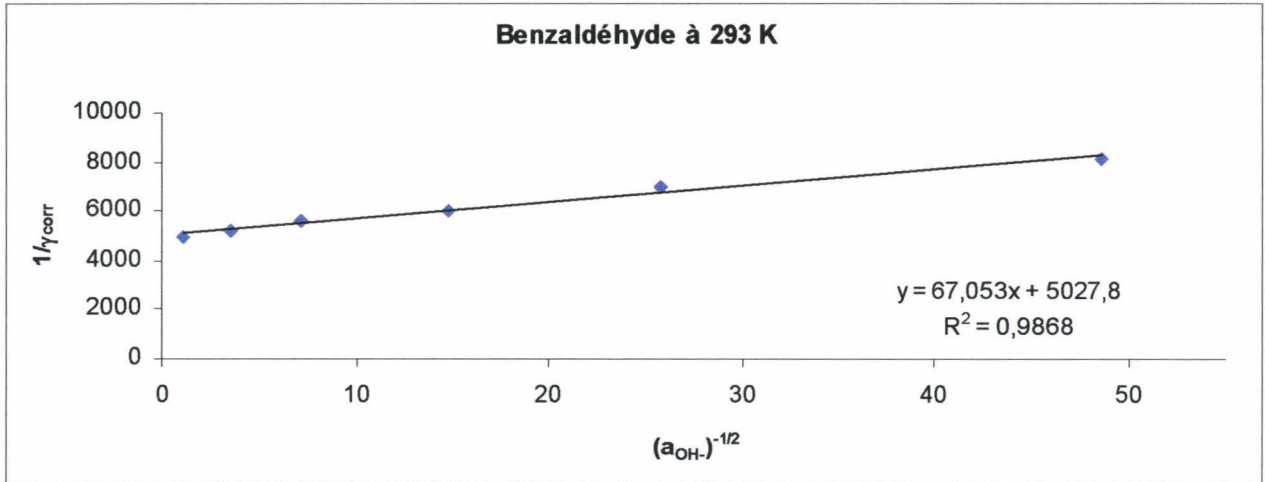


Figure 4.8 : variation de l'inverse du coefficient de capture corrigé de la diffusion en phase gazeuse en fonction de l'inverse de la racine carrée de l'activité des ions OH^- en solution aqueuse.

La valeur de l'ordonnée à l'origine est égale à 5027,8. La valeur de α pour le benzaldéhyde à 293 K est donc $2,0 \times 10^{-4}$. En tenant compte des incertitudes expérimentales, les valeurs obtenues avec l'utilisation de la potasse ou du sulfite de sodium en tant que piègeur, pour le coefficient d'accommodation massique du benzaldéhyde à 293 K, respectivement $2,0 \times 10^{-4}$ et $1,6 \times 10^{-4}$, sont en bon accord.

Ces résultats suggèrent que l'incorporation du benzaldéhyde gazeux dans les particules liquides d'aérosols sera très faible et par conséquent ne devrait pas modifier significativement sa concentration dans la phase gazeuse atmosphérique.

5. Modélisation de l'incorporation

Comme vu dans le chapitre II, le modèle théorique de nucléation développé par Davidovits *et al.* (Davidovits *et al.*, 1991) représente l'ensemble du phénomène dynamique de transfert de masse à l'interface entre la phase gazeuse et la phase liquide. En considérant l'équation,

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{k_{solv}}{k_{desorb}} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta G_{desorb}^*}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{obs}^*}{RT}\right) \quad (\text{éq. 2.39})$$

et la relation suivante :

$$\Delta G_{obs}^{\ddagger} = \Delta H_{obs} - T \times \Delta S_{obs} \quad (\text{éq. 4.7})$$

l'équation régissant le modèle devient :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = \frac{\Delta S_{obs}}{R} - \frac{\Delta H_{obs}}{R} \times \frac{1}{T} \quad (\text{éq. 4.8})$$

En portant $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on obtient des droites (figure 4.9). Les équations de ces droites permettent de déterminer les valeurs de ΔH_{obs} et ΔS_{obs} , ces grandeurs étant respectivement déduites des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine (figure 4.9). Toutefois, compte tenu du fait que l'intervalle de température retenu pour cette étude est particulièrement faible (278 - 303 K), l'obtention des valeurs d'ordonnées à l'origine par extrapolation à $T = 0$ K entraîne une incertitude importante, nous incitant à rester très prudent quant aux exploitations des valeurs de ΔS_{obs} ainsi obtenues.

A partir de ces droites, nous pouvons déduire les paramètres du modèle de la nucléation et la taille critique de l'agrégat. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 4.5. Cependant, la plage de température, sur laquelle nous avons travaillé, est relativement limitée. Cela peut engendrer des incertitudes importantes sur les valeurs des paramètres déterminés.

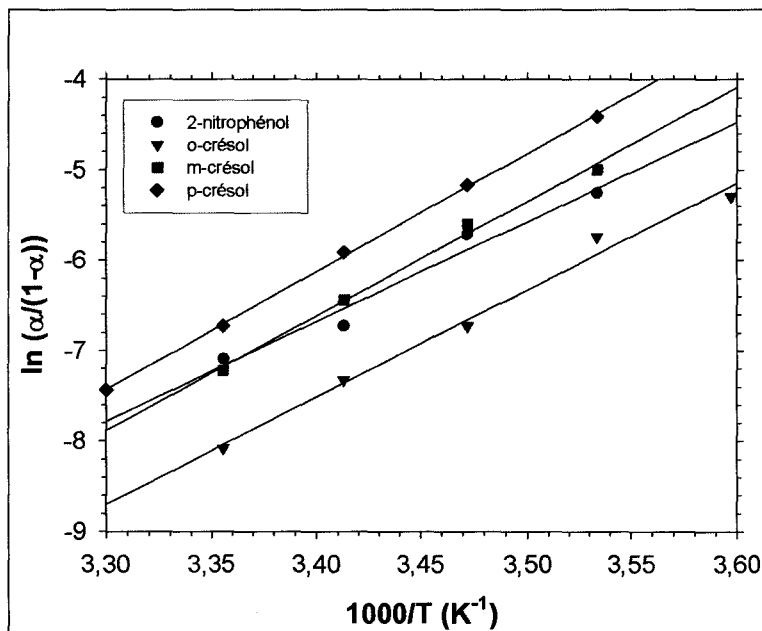


Figure 4.9: Détermination des grandeurs thermodynamiques régissant le processus de nucléation pour le 2-nitrophénol et les crésols.

Tableau 4.5 : Valeurs des grandeurs thermodynamiques et nombre critique N^* de molécules constituant l'agrégat avec l'eau^(a).

Molécule	ΔH_{obs} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{obs} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	N^*
2-nitrophenol	-91,6 ± 25,5	-345,0 ± 92,8	4,6
o-crésol	-98,4 ± 12,1	-397,1 ± 41,9	4,2
m-crésol	-105,2 ± 13,0	-412,6 ± 44,8	4,4
p-crésol	-108,5 ± 3,2	-419,8 ± 10,9	4,5

^(a)L'incertitude est donnée avec un intervalle de confiance de 95% en suivant une loi de distribution de Student.

Le tableau 4.5 montre que pour une même famille de composés (les composés phénoliques), la taille critique de l'agrégat est très voisine.

Il est possible à partir des équations suivantes régissant le modèle de la nucléation :

$$\Delta H_{obs} = -10 \times (N^* - 1) + 7,53 \times (N^{*2/3} - 1) - 0,1 \times 10 \quad (\text{éq. 2.40})$$

$$\Delta S_{obs} = -13 \times (N^* - 1) - 19 \times (N^* - 1) + 9,21 \times (N^{*2/3} - 1) - 0,1 \times 13 \quad (\text{éq. 2.41})$$

d'obtenir les valeurs théoriques de ΔH_{obs} et ΔS_{obs} pour les tailles critiques d'agrégats, que nous avons représentées par les points noirs sur la figure 4.10. A partir de ces points, par régression linéaire, nous obtenons la droite en trait plein présentée sur ce graphique.

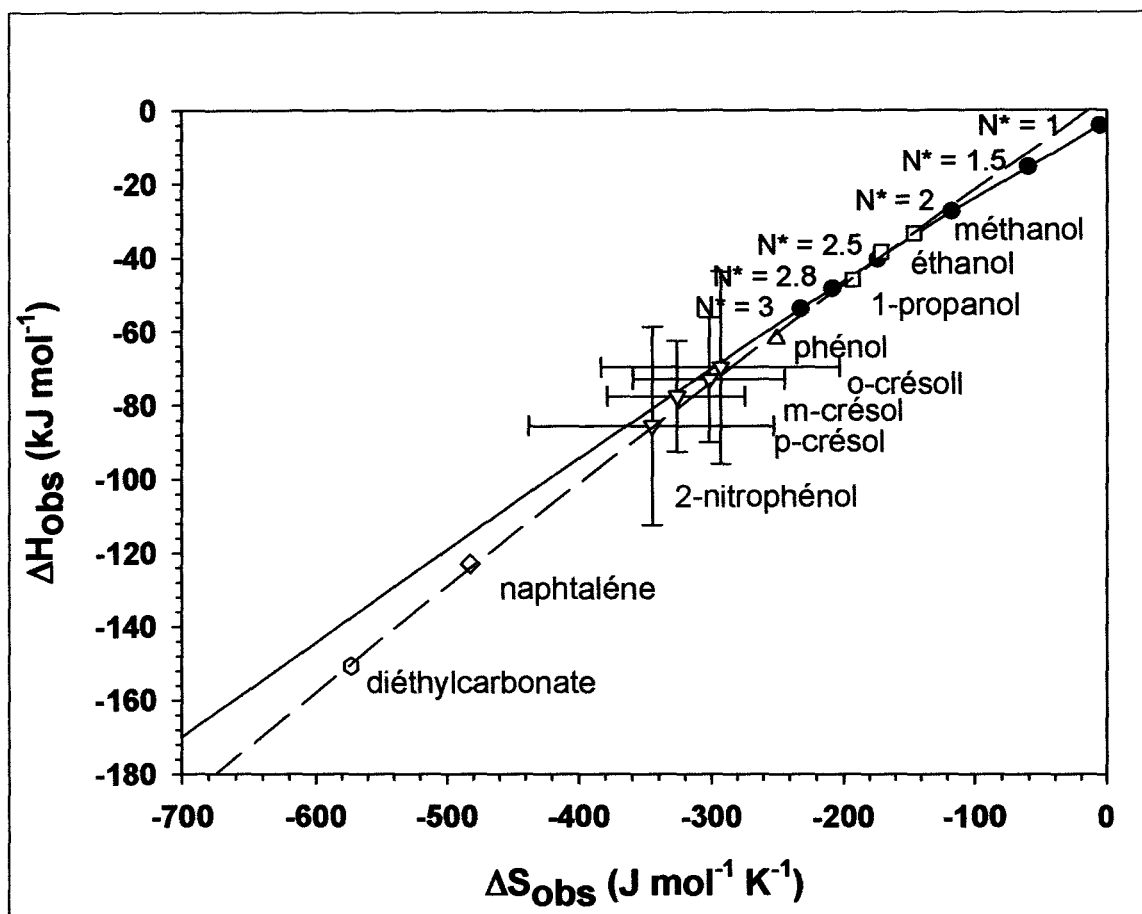


Figure 4.10 : Comparaison des paramètres thermodynamiques théoriques du modèle de la nucléation avec ceux obtenus à partir de nos données expérimentales pour nos composés et d'autres ayant fait l'objet de publications. L'incertitude est donnée avec un intervalle de confiance de 95% en suivant une loi de distribution de Student.

Comme le montre la figure 4.10, nos résultats sont en bon accord avec les valeurs théoriques déterminées par calcul (éq. 2.38, 2.39). Les résultats expérimentaux obtenus, par Jayne *et al.* pour des alcools aliphatiques (Jayne *et al.*, 1991), Müller et Heal pour le phénol (Müller et Heal, 2002), produits présentant le même type de fonction que les composés de cette étude, confirment ce bon accord. Toutefois, la prise en compte de résultats expérimentaux obtenus par Raja et Valsaraj pour le naphtalène (Raja et Valsaraj, 2004), et Katrib *et al.* pour le diéthylcarbonate (Katrib *et al.*, 2003), tend à prouver que l'application d'une régression non linéaire de type polynomiale de second ordre, représentée en pointillés sur la figure 4.10, pourrait être plus judicieuse. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la théorie de la nucléation n'a été vérifiée que pour des tailles d'agrégats critiques inférieures à trois.

II. ETUDE DES REACTIONS EN PHASE LIQUIDE AQUEUSE

Après avoir étudié la cinétique de transfert des composés phénoliques dans l'eau, il paraît nécessaire de s'interroger sur le devenir de ces composés dissous dans les conditions atmosphériques. Ces dernières étant difficiles à mettre en œuvre, nous proposons en laboratoire de simplifier le système chimique en ne considérant que l'étude de leurs réactions en solution aqueuse avec le dioxyde d'azote et les radicaux OH, ces derniers étant reconnus comme « les détergents de l'atmosphère ».

Les composés de cette étude ont des propriétés physico-chimiques relativement similaires. Pour des raisons pratiques, nous avons choisi le p-crésol comme composé modèle. C'est le dérivé phénolique qui présente le coefficient d'accommodation le plus important et la constante de Henry la plus élevée. Pour l'ensemble des différentes analyses effectuées, nous travaillons à partir d'une solution aqueuse de p-crésol. Cette étude est menée d'un point de vue qualitatif sur l'ensemble des produits, seules les concentrations des réactifs étant connues.

1. Etude de la réactivité aqueuse du p-crésol vis-à-vis de NO₂.

a. Protocole opératoire

Les conditions expérimentales appliquées au dispositif d'étude des réactions en phase aqueuse, sont les suivantes :

- volume de solution contenu dans chaque barboteur : 500 ml
- concentration du p-crésol en solution : 7 ppm
- concentration de NO₂ dans le mélange AIR/NO₂: 8,79 ppmV
- débit gazeux du mélange AIR/NO₂ : 500 ml.min⁻¹
- durée d'exposition : 120 min
- pression : 760 Torr
- température : 298 K

Ainsi, un volume total de 60 l de mélange gazeux AIR/NO₂ est mis en contact avec la solution aqueuse de p-crésol, contenue dans les barboteurs, à pression et température ambiantes. L'analyse de NO₂ se fait en continu sur la gamme 0 – 10 ppmV de l'analyseur

« Cosma », tandis que l'analyse de la solution aqueuse se fait avant et après barbotage par CLHP.

b. Présentation et interprétation des résultats expérimentaux

- Analyse de NO_2 en phase gazeuse

L'analyse de NO_2 à la sortie du deuxième barboteur montre que tout le NO_2 a été piégé dans les solutions des deux flacons.

- Analyse des composés organiques dans la phase liquide

Comme le montre les chromatogrammes de la figure 4.11, nous n'avons constaté aucune différence entre les chromatogrammes obtenus avant et après barbotage de NO_2 dans les barboteurs 1 et 2. Des résultats similaires ont été observés avec des concentrations plus importantes de p-crésol (50 et 500 ppm) ou de NO_2 . Cela nous permet de conclure que, dans nos conditions opératoires, il n'y a pas de réactions directes entre le p-crésol et NO_2 . Les expériences montrent que tout le dioxyde d'azote introduit dans la solution aqueuse a été dissous, puisque la quantité introduite (2 mg) est bien inférieure à la concentration limite de solubilité dans l'eau de ce composé.

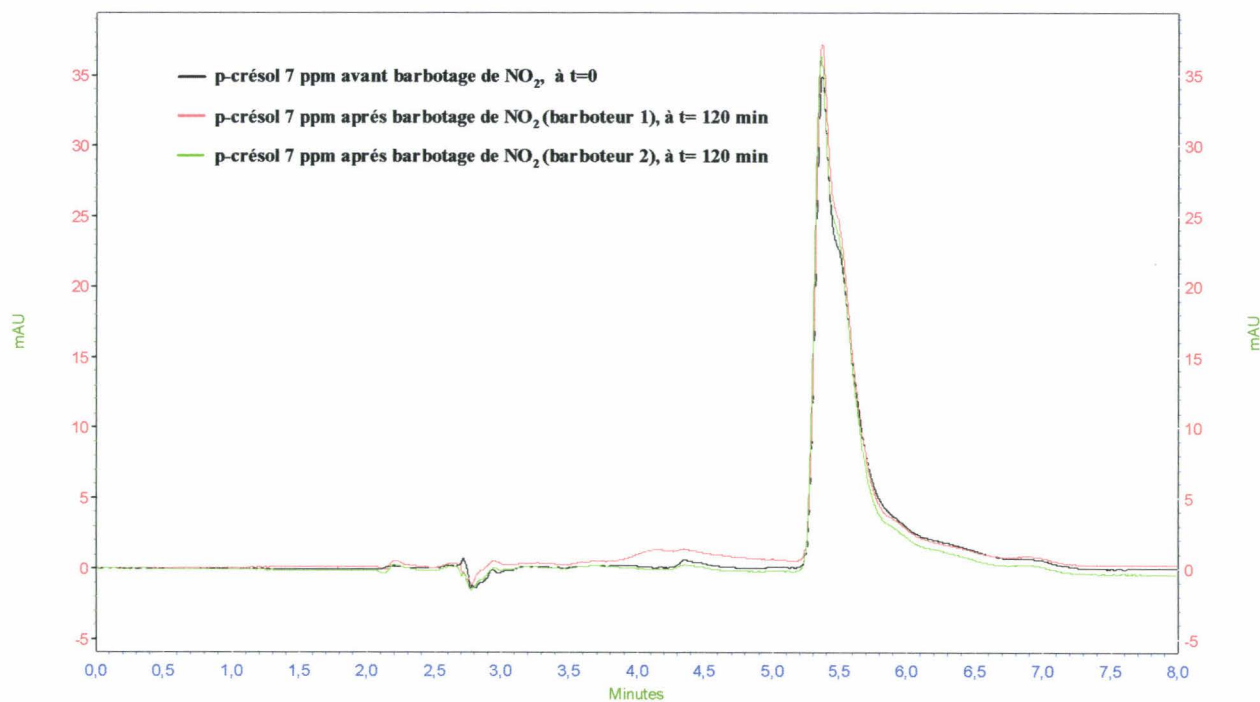


Figure 4.11 : Chromatogrammes de la solution initiale de p-crésol à 7 ppm (en noir) et de la solution de p-crésol à 7 ppm contenue dans les barboteurs 1 (en rouge) et 2 (en vert) après barbotage de NO_2 .

2. Etude de la réactivité aqueuse du p-crésol vis-à-vis des radicaux hydroxyle.

a. Protocole opératoire

Pour réaliser cette étude, nous avons généré *in situ* des radicaux OH dans une solution aqueuse de p-crésol par la réaction de Fenton. Les produits réactionnels éventuellement formés sont analysés par CLHP à une longueur d'onde de 280 nm.

b. Présentation et interprétation des résultats expérimentaux

- Etude de la cinétique de réaction

Comme le montre les chromatogrammes (figure 4.12), il y a un changement d'aspect notable entre le début et la fin de réaction. On note l'apparition d'un certain nombre de pics plus ou moins bien séparés ce qui prouve la formation de produits. Il y a donc bien réaction entre les radicaux OH et le p-crésol. Cependant, malgré l'optimisation de la méthode et des conditions opératoires de la CLHP, il est difficile de séparer les différents produits, et notamment le massif de pics présent au début de l'analyse ($2 \text{ min} < t < 5 \text{ min}$).

Afin d'améliorer la séparation des différents produits, nous effectuons à partir d'une solution de p-crésol à 480 ppm, des analyses de la solution pour différents temps de réaction. La difficulté de cette opération réside dans le fait qu'une fois la réaction de Fenton démarrée il est impossible de l'arrêter. De plus, il faut tenir compte de la durée de l'analyse par CLHP. Pour pallier à cela, nous avons réalisé un nombre important d'analyses sur des solutions de même concentration. La figure 4.12 représente les chromatogrammes obtenus à partir de prélèvements effectués à différents temps de réaction pour une même solution.

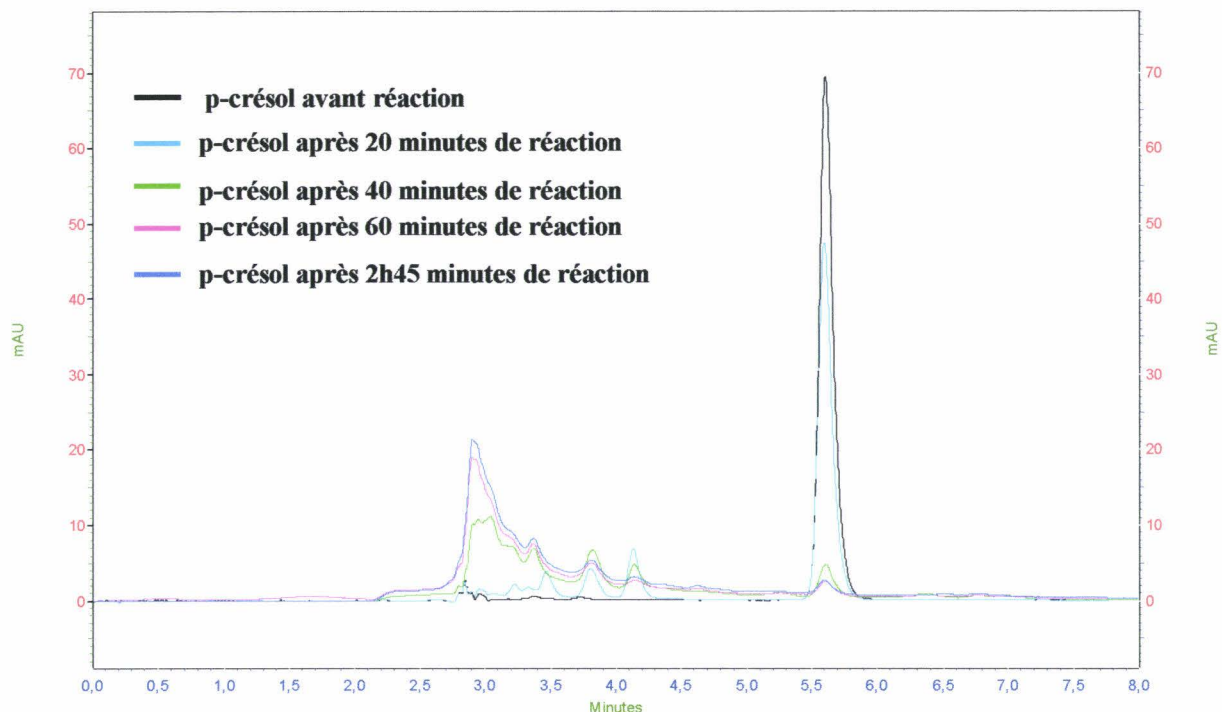


Figure 4.12 : Modification des chromatogrammes obtenus pour différents temps de réaction.

La figure 4.12 montre clairement un changement d’allure des différents pics et ainsi l’existence d’une évolution des concentrations des différents produits formés. Pour un temps de réaction faible, comme le montre la figure 4.13, les pics sont mieux définis.

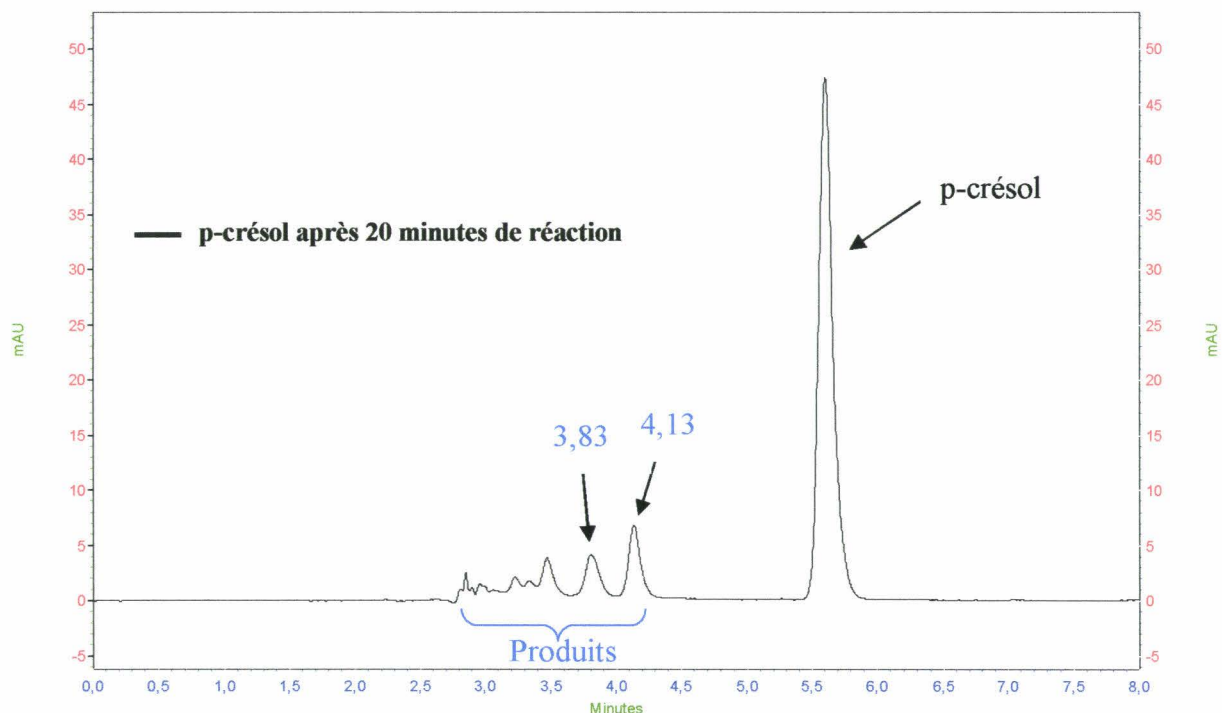


Figure 4.13 : Chromatogramme d’une solution de p-crésol après 20 min de réaction

L'avancement de la réaction au cours du temps se traduit par la disparition du p-crésol initial au profit de la formation d'un certain nombre de produits. Par ailleurs, on note que l'aire des pics chromatographiques ayant des temps de rétention de 3,83 et 4,13 min, passe par un maximum en fonction du temps de réaction, suggérant que les produits correspondants sont des intermédiaires réactionnels.

- Identification des produits de réactions

Bien que la CLHP permette d'évaluer le nombre de produits formés, le détecteur UV/visible ne permet pas leur identification. C'est pourquoi nous avons utilisé une autre technique, plus performante : la CPG/SM. Cependant, la spectrométrie de masse mise en œuvre dans les conditions du couplage CPG/SM étant moins sensible que la spectrométrie UV de la CLHP, nous avons dû opérer avec une concentration beaucoup plus importante de p-crésol (de l'ordre de 5000 ppm). De plus, une pré-concentration des produits a été réalisée dans un solvant organique (CH_2Cl_2). Les analyses en CPG/SM se font par injection de 3 μl de la solution pré-concentrée.

La figure 4.14 présente un exemple de chromatogramme obtenu. Nous avons pu observer 6 produits, repérés par les lettres de A à F sur la figure 4.14, en dehors du p-crésol qui est le réactif initial. La figure 4.15 regroupe les spectres de masse expérimentaux et théoriques des différents produits identifiés.

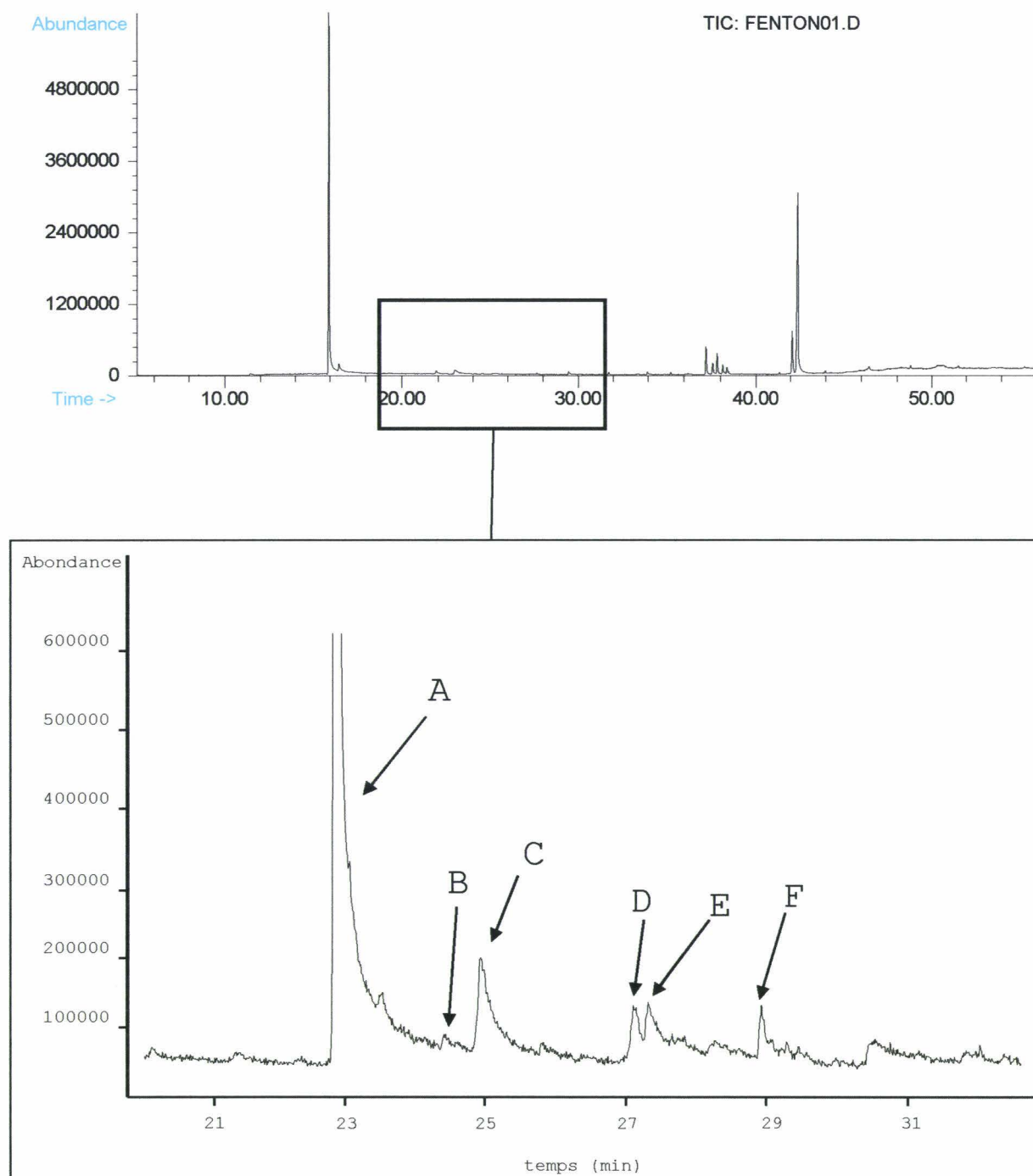
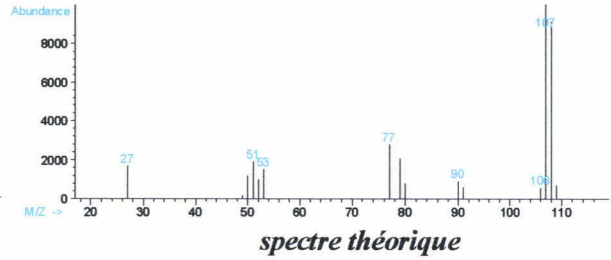
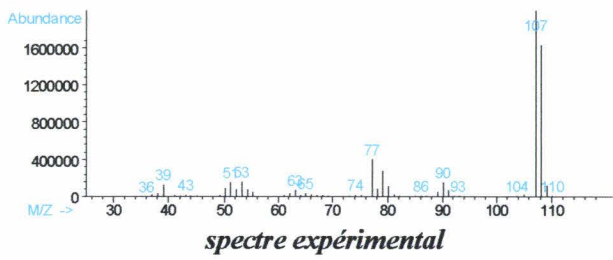
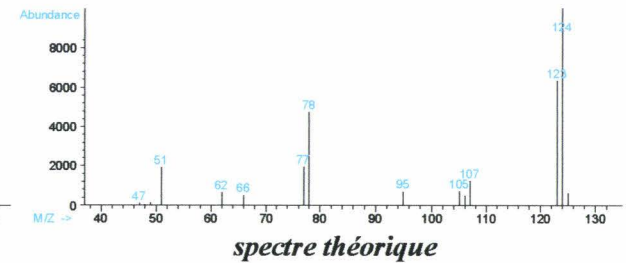
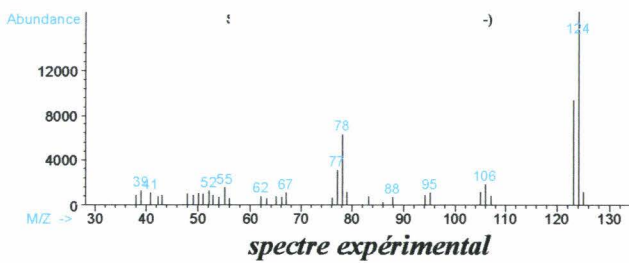


Figure 4.14 : chromatogramme obtenu par CPG/MS d'une solution de p-crésol (5000 ppm) après 2h45 de réaction avec des radicaux OH générés *in situ* par réaction de Fenton.

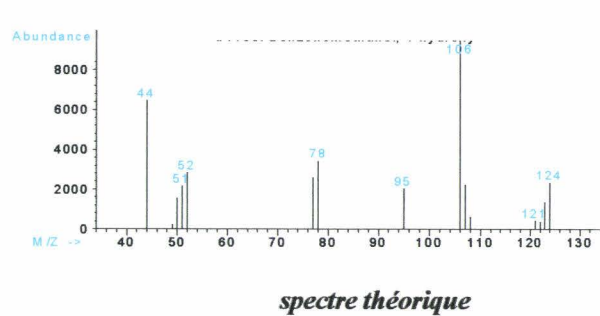
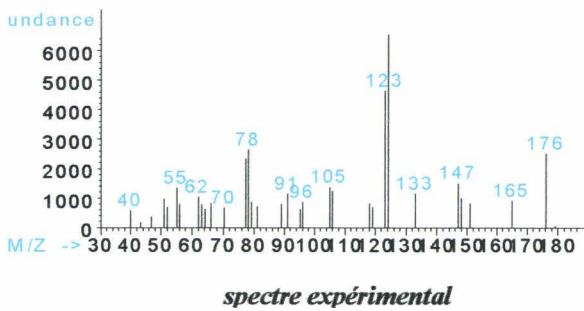
→ *p*-crésol :



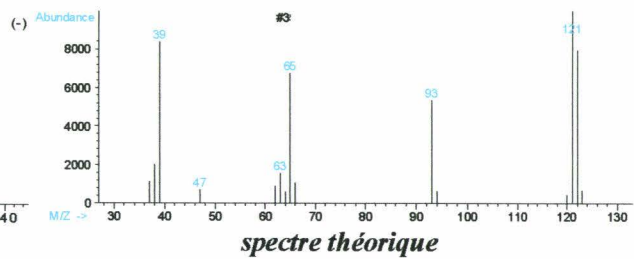
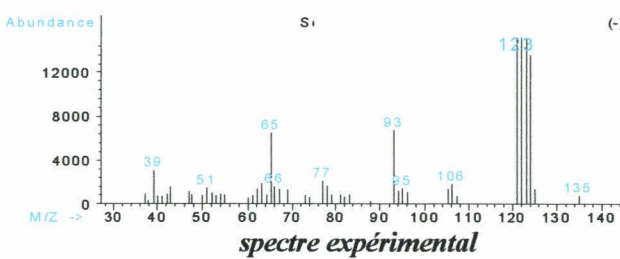
→ 4 méthylcatéchol : composé A



→ 4-hydroxybenzèneméthanol : composé B



→ 4 hydroxybenzaldéhyde : composé C



→ 2,4 dihydroxybenzaldéhyde : composé D

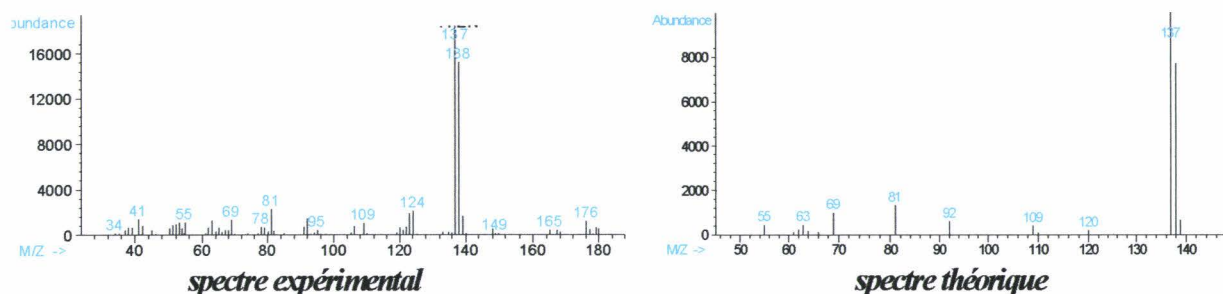


Figure 4.15 : spectres expérimentaux et théoriques des différents produits identifiés

Le tableau 4.6 regroupe l'ensemble des produits identifiés par comparaison de leurs spectres de masse expérimental et théorique. La mise en évidence de ces produits ne semble pas incohérente pour la réaction du radical hydroxyle sur le p-crésol ou l'un de ces produits. Cependant, on observe également un certain nombre de produits de masse relativement importante, pour des temps de rétention supérieure à 30 min (cf. figure 4.14). Leur identification conduisant à des produits de type polycyclique possédant des fonctions oxygénées, suggère que ces composés pourraient résulter de réactions de terminaison. Leur obtention dans des conditions atmosphériques semble très peu probable, en raison des concentrations élevées mises en jeu dans le cas de l'étude de laboratoire.

Tableau 4.6: composés identifiés par CPG/SM

Identification	Temps de rétention (min)	Composé	Indice de confiance donné par le CPG/SM
	15,6	p-crésol	91%
A	23	4-méthylcatéchol	91%
B	24,4	4-hydroxybenzylméthanol	38% (confirmation par injection du produit pur)
C	25	4-hydroxybenzaldéhyde	95%
D	27,2	2,4-dihydroxybenzaldéhyde	90%
E	27,5	Non identifié	
F	29	Non identifié	

Pour confirmer les propositions d'identification fournies par le logiciel de CPG/SM, nous avons injecté en CLHP des solutions aqueuses des produits identifiés disponibles commercialement. Nous avons également testé un certain nombre d'autres produits commerciaux que l'on pouvait attendre comme produits de réaction. Ces produits sont les suivants : acide 3,4-dihydroxybenzoïque, 3,5-dihydroxybenzylalcohol, acide 4-hydroxybenzoïque, p-benzoquinone et méthyl-p-benzoquinone. La figure 4.16 représente les chromatogrammes obtenus par CLHP des produits dont le temps de rétention coïncide avec l'un des pics présents sur le chromatogramme obtenu par CLHP d'une solution de p-crésol après 2h45 de réaction.

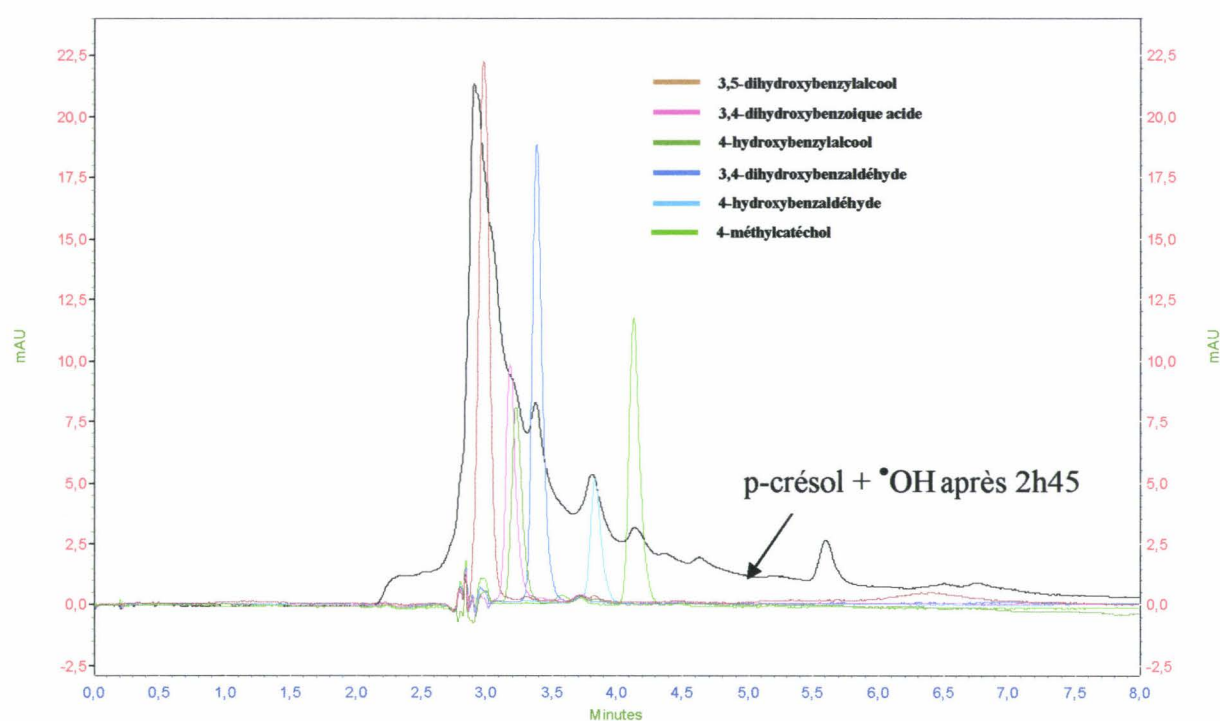


Figure 4.16 : chromatogrammes CLHP des solutions aqueuses des différents produits superposés au chromatogramme d'une solution après 2h45 de réaction (p-crésol + \bullet OH).

Les coïncidences observées entre les temps de rétention de certains produits renforcent les propositions d'identification obtenues par CPG/MS et suggèrent la forte probabilité de présence en solution de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque et du 3,5-dihydroxybenzylalcool. Pour ce qui est du 2,4-dihydroxybenzaldéhyde, nous n'avons eu à disposition que l'un de ses isomères, le 3,4 dihydroxybenzaldéhyde pour l'injecter en CLHP. Le temps de rétention de celui-ci est relativement proche du pic expérimental mais pas identique, ce qui tend à confirmer l'identification faite par CPG/SM du 2,4 dihydroxybenzaldéhyde.

Tableau 4.7 : Liste des produits identifiés en CLHP par coïncidence des temps de rétention. Comparaison avec les composés identifiés par CPG/SM

Produit	Temps de rétention CLHP (min)	Nature	Produit identifié par CPG/SM
1	5,61	p-crésol	p-crésol
2	4,13	4-méthylcatéchol	A
3	3,83	4-hydroxybenzaldéhyde	C
4	3,38	3,4-dihydroxybenzaldéhyde	D (isomère)
5	3,23	4-hydroxybenzylméthanol	B
6	3,18	3,4-dihydroxybenzoïque acide	
7	2,98	3,5-dihydroxybenzylalcool	

- Récapitulatif des produits identifiés

A partir des différents produits identifiés et des conditions opératoires, le schéma suivant peut être proposé pour rendre compte de la réactivité en phase aqueuse du p-crésol (figure 4.17). Les produits présentés sont ceux dont l'identification paraît bien établie. Cependant, au vu des grandes difficultés analytiques rencontrées pour identifier les différents produits de réaction, il convient de considérer les résultats de cette étude comme des résultats préliminaires qui devront être complétés ultérieurement.

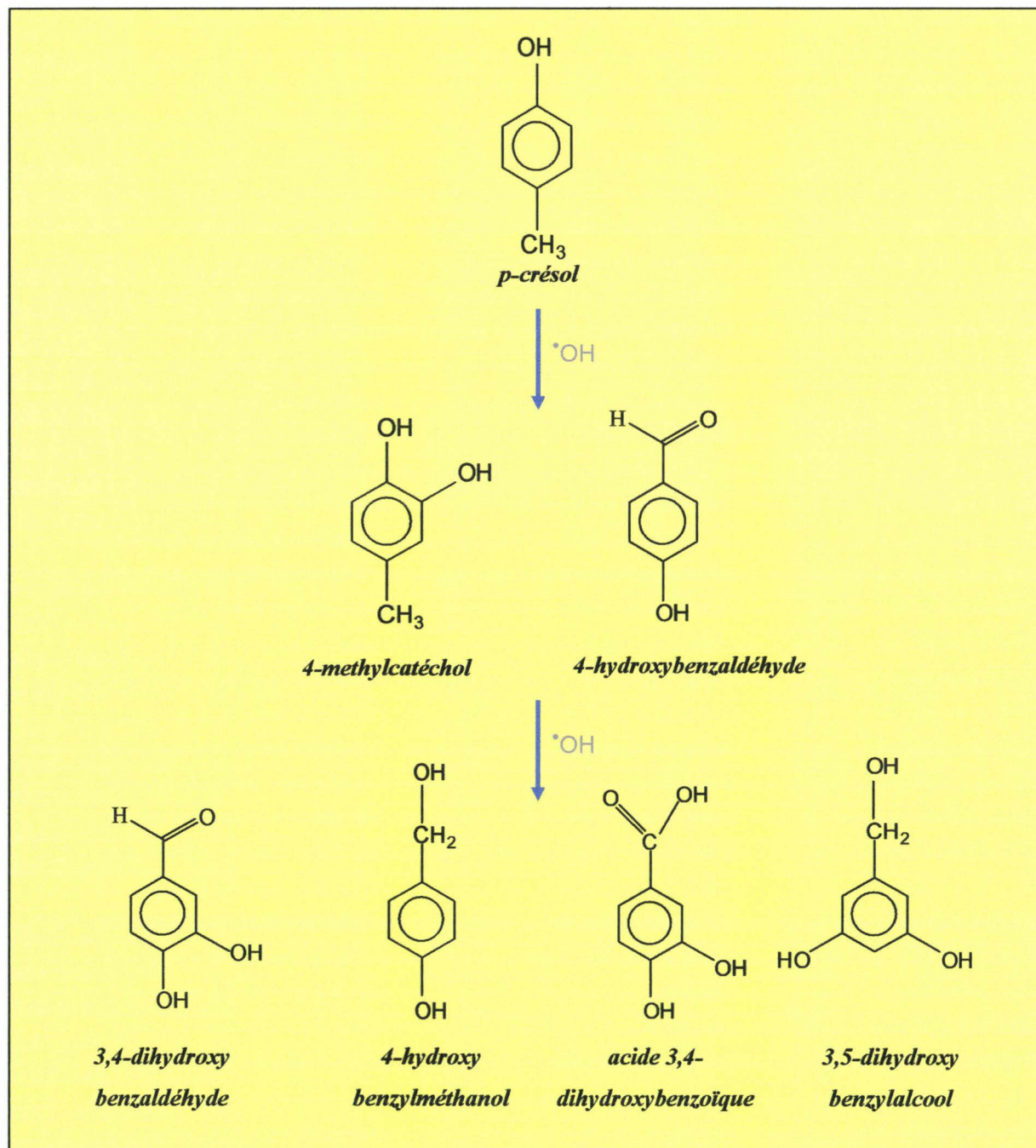


Figure 4.17 : récapitulatif indiquant les produits identifiés résultant de l'oxydation en phase liquide aqueuse du *p*-crésol par les radicaux $\cdot\text{OH}$.

BIBLIOGRAPHIE

- Handbook of Chemistry and Physics, CRC.
- Jayne, J. T.; Duan, S. X.; Davidovits, P.; Worsnop, D. R.; Zahniser, M. S., Kolb, C. E., Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 6329.
- Jayne, J. T.; Duan, S. X.; Davidovits, P.; Worsnop, D. R.; Zahniser, M. S., Kolb C. E., Uptake of gas-phase aldehydes by water surfaces, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 5452.
- Katrib, Y.; Deiber, G.; Mirabel, P.; Le Calvé, S.; George, C.; Mellouki, A.; Le Bras, G., Atmospheric Loss Processes of Dimethyl and Diethyl Carbonate, *J. Atmos. Chem.*, **2002**, *43*, 151.
- Müller B., Heal M.R., Mass Accommodation Coefficients of Phenol, 2-Nitrophenol, and 3-Methylphenol over the Temperature Range 278-298 K, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 5120.
- Raja S., Valsaraj K. T., Adsorption and Transport of Gas-Phase Naphthalene on Micron-Size Fog Droplets in Air, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*, 763.
- Schwartz S, Freiberg J, Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets, *Atmos. Env.*, **1981**, *15*, 1129.
- US EPA. Method TO-8 “Method for the determination of phenol and methylphenols (cresols) in ambient air using high performance liquid chromatography”, <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-8.pdf>

CHAPITRE V

IMPLICATIONS ATMOSPHERIQUES

Ce chapitre est consacré à l'estimation de la durée de vie atmosphérique des différents composés étudiés dans ce travail. Deux scénarii sont envisagés, l'un par temps de ciel clair et l'autre par temps de ciel nuageux. Cette démarche permet de mettre en jeu respectivement la chimie homogène et hétérogène, dans le but d'évaluer l'impact d'un nuage sur la chimie troposphérique des COVO.

I. DEVENIR DES COVO DANS LA TROPOSPHERE : PROCESSUS GLOBAL

Une fois émis dans la troposphère par les sources naturelles ou anthropiques, les polluants gazeux sont susceptibles de réagir en phase gazeuse selon des processus de dégradation photo-oxydante initiés principalement par les radicaux OH le jour, l'ozone et les radicaux NO₃ durant la nuit ou d'interagir avec des particules liquides ou solides d'aérosols.

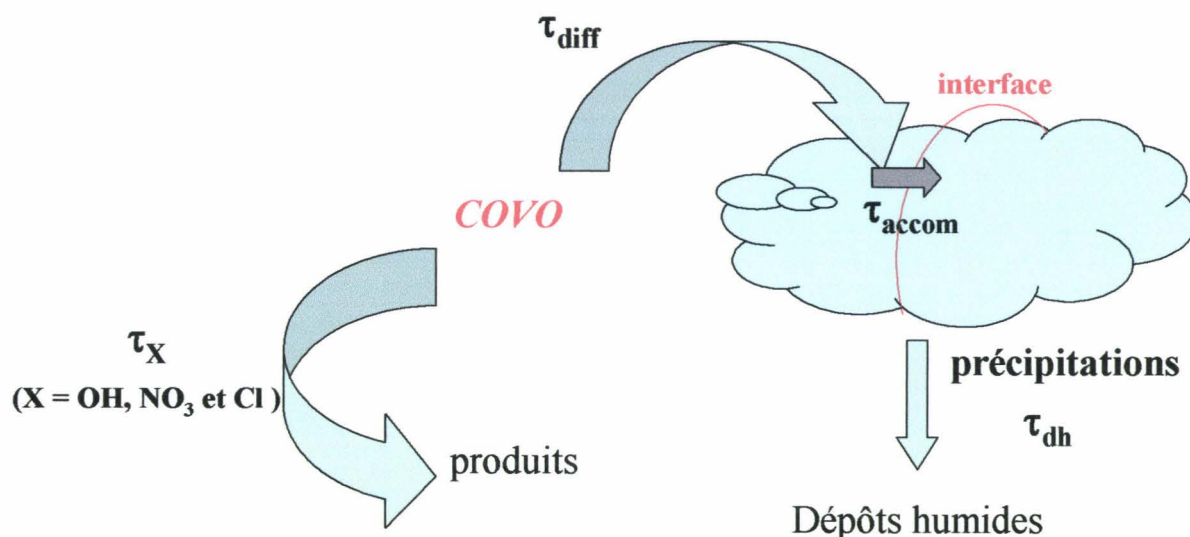


Figure 5.1 : Devenir atmosphérique des COVO.

L'évolution de la concentration de ces composés dépend donc non seulement de leur réactivité en phase gazeuse et de leur capacité à s'absorber ou s'adsorber dans des particules d'aérosols, mais également des conditions météorologiques (ensoleillement, transport, etc....) rencontrées par ces espèces. La figure 5.1 résume l'ensemble des événements vécus par les polluants gazeux, et en particulier par les COVO

La durée de vie (τ_A) d'une espèce A impliquée dans une réaction de dégradation donnée est généralement définie comme étant le temps nécessaire pour que sa concentration diminue d'un facteur $1/e$, ce qui correspond à 37% de sa valeur initiale. La durée de vie d'une espèce réactive A est définie par le rapport de sa concentration [A] à un instant donné et la somme des vitesses des processus physiques et des processus chimiques responsables de sa disparition. Ces processus de disparition peuvent être de nature physique (transport dû à la diffusion, précipitation ou incorporation dans les particules liquides d'aérosols, etc...) ou de nature chimique (réaction d'ordre 1 ou d'ordre 2 selon la réactivité mise en œuvre). On peut donc considérer que la durée de vie d'une espèce chimique quelconque dans l'atmosphère résulte de plusieurs contributions. Dans le cas de l'étude du scénario « ciel clair », seuls les termes liés aux réactions en phase gazeuse sont pris en compte.

II. DEGRADATION DES COVO PAR REACTION EN PHASE GAZEUSE

Dans le cas d'un ciel clair et en absence de nuages, nous supposons que les COVO sont dégradés uniquement par réactions dans la phase gazeuse. Les différents radicaux (OH, Cl, NO₃) initient des réactions de dégradation avec les COVO. Cependant, le radical OH est l'espèce oxydante la plus efficace dans la phase gazeuse (Atkinson R., 2000) ainsi que dans la phase aqueuse (Ervens B. et al., 2003). La durée de vie du composé A dans la phase gazeuse ($\tau_{A,gaz}$) en ne tenant compte que de la réaction de A avec le radical OH, est définie comme suit :



$$\tau_{A,gaz} = \frac{[A]_g}{-d[A]_g/dt} = \frac{[A]_g}{k_{OH,g} \times [OH]_g \times [A]_g} = \frac{1}{k_{OH,g}[OH]_g} \quad (\text{éq. 5.2})$$

où $k_{OH,g}$ est la constante de vitesse de la réaction de A avec les radicaux OH, $[OH]_g$ étant la concentration moyenne de radicaux OH en phase gazeuse (1.10^6 molécules.cm⁻³)(Atkinson R., 2000) et $[A]_g$ la concentration du composé A en phase gazeuse dans la troposphère. Les

durées de vie calculées pour les composés phénoliques étudiés sont données dans le Tableau 5.1 et varient entre 0,22 et 12,87 jours.

Les composés étudiés ont des durées de vie courtes dans l'atmosphère ($\tau < 1$ an), les constantes de vitesse k utilisées sont celles mesurées à 298 K. Dans le cas de durée de vie longue, il faut employer celles déterminées à 277 K, qui est la température moyenne de la troposphère.

Tableau 5.1 : Paramètres cinétiques pour les composés phénoliques étudiés ainsi que leur durée de vie à 298 K, pour la chimie en phase gazeuse (τ_{gaz}).

Composé	$k_{\text{OH,g}}^{298 \text{ K } a}$	τ_{gaz} (jours)
o-crésol	$4,9 \times 10^{-11} c$	0,24
m-crésol	$5,2 \times 10^{-11} c$	0,22
p-crésol	$5,2 \times 10^{-11} c$	0,23
benzaldéhyde	$1,3 \times 10^{-11} d$	0,89
phénol	$2,6 \times 10^{-11} c$	0,45
2-nitrophénol	$9,0 \times 10^{-13} b$	12,87

^a en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; valeurs reportées par : ^b (Atkinson *et al.*, 1992); ^c (Semadeni *et al.*, 1995); ^d (NIST-WEBBOOK).

III. ELIMINATION DES COMPOSES OXYGENES DE L'ATMOSPHERE VIA LES PRECIPITATIONS

Abordons maintenant le cas d'un ciel nuageux. Les COVO se trouvent donc en présence de particules aqueuses liquides d'aérosols. Ce système peut être considéré comme un réacteur multiphasique où coexisteraient les phases gazeuse et aqueuse. La durée de vie multiphasique de l'espèce A dépend alors de l'ensemble des phénomènes de dégradation en

phase gazeuse et en phase aqueuse et de la répartition des composés entre ces phases. Elle peut être définie comme suit (Monod *et al.*, 2004) :

$$\tau_{A,multiphase} = \frac{[A]_g + [A]_{aq}}{-d[A]_g/dt - d[A]_{aq}/dt} \quad (\text{éq. 5.3})$$

où $[A]_g$ et $[A]_{aq}$ sont respectivement les concentrations de A dans les phases gazeuse et aqueuse.

1. Etude de la répartition des composés entre les phases gazeuse et aqueuse

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre II, c'est la loi de Henry qui régit la répartition d'un gaz dissous entre les phases gazeuse et aqueuse. Lorsque l'équilibre de Henry est atteint, les fractions de A dans les phases gazeuse ($f_{A,g}$) et aqueuse ($f_{A,aq}$) peuvent s'écrire :

$$f_{A,g} = \frac{[A]_g}{[A]_g + [A]_{aq}} = \frac{1}{1 + H \frac{R L_{wc} T}{P}} \quad (\text{éq. 5.4})$$

$$f_{A,aq} = \frac{[A]_{aq}}{[A]_g + [A]_{aq}} = \frac{H \frac{R L_{wc} T}{P}}{1 + H \frac{R L_{wc} T}{P}} \quad (\text{éq. 5.5})$$

où H est la constante de la loi de Henry ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($\text{L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), L_{wc} la contenance en eau liquide d'un nuage (sans dimension) (typiquement 4.2×10^{-7}) (Kolb *et al.*, 1994) et T la température (K).

L_{wc} , dont la valeur peut varier de 10^{-7} à 10^{-6} (Lelievre J., Crutzen P.J., 1991), est lié au rapport entre la surface de phase condensée et le volume de gaz (cm^2/cm^3), A_c , par l'équation suivante :

$$A_c = \frac{6 L_{wc}}{d_{goutte}} \quad (\text{éq. 5.6})$$

où d_{goutte} est le diamètre des gouttes d'eau contenues dans les nuages troposphériques (typiquement $50 \mu\text{m}$) (Kolb *et al.*, 1994).

La fraction du composé dissous dans la phase aqueuse est présentée pour les COVO de cette étude dans le tableau 5.2. Les m- et p-crésols présentent la plus importante des fractions dissoutes parmi l'ensemble des composés étudiés.

Tableau 5.2 : Fraction dissoute des composés dans les gouttelettes d'eau des nuages de l'atmosphère à 298 K, en considérant $L_{wc} = 4,2 \times 10^{-7}$.

Composé	H (mol.l ⁻¹ .atm ⁻¹)	f _{Δ, aq}
o-crésol	433 ⁽¹⁾	4,3 × 10 ⁻³
m-crésol	791 ⁽¹⁾	8,1 × 10 ⁻³
p-crésol	1101 ⁽¹⁾	1,0 × 10 ⁻²
benzaldéhyde	37 ⁽²⁾	3,8 × 10 ⁻⁴
phénol	647 ⁽¹⁾	6,6 × 10 ⁻³
2-nitrophénol	70 ⁽³⁾	7,2 × 10 ⁻⁴

(1) Feigenbrugel V. *et al.*, 2004.

(2) Betterton E.A., Hoffman M.R., 1988.

(3) US EPA, 1982.

2. Etude de l'influence de la diffusion

Dans les conditions atmosphériques, la résistance associée à la diffusion des composés vers l'interface gaz/liquide peut être estimée à partir du coefficient de diffusion en phase gazeuse (D_g) à partir de l'équation suivante :

$$\frac{1}{\gamma_{diff}} = \frac{\langle c \rangle d_{goutte}}{8D_g} - \frac{1}{2} \quad (\text{éq. 5.7})$$

avec D_g : coefficient de diffusion dans l'air des composés étudiés, défini par l'équation 2.13 :

$$D_{AB} = \frac{0,00143 \times T^{1,75}}{PM_{AB}^{1/2} \left[(\Sigma v_A)^{1/3} + (\Sigma v_B)^{1/3} \right]^2} \quad (\text{éq. 2.13})$$

La durée de vie liée au processus de diffusion en phase gazeuse peut être estimée à partir de la valeur de γ_{diff} et de A_c comme suit :

$$\tau_{diff} = \frac{1}{\frac{1}{4} \times \langle c \rangle \times A_c \times \gamma_{diff}} \quad (\text{éq. 5.8})$$

Le Tableau 5.3 regroupe les temps de diffusion obtenus pour les composés de cette étude pour des conditions atmosphériques à 298 K.

Tableau 5.3 : Contribution de la diffusion des composés vers l'interface des gouttelettes d'eau des nuages de l'atmosphère à 298 K, à la durée de vie globale ($A_c = 5,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$).

Composé	$\gamma_{\text{diff}} \times 10^3$	$\tau_{\text{diff}} (\text{s})$
o-crésol	5,20	63
m-crésol	5,20	63
p-crésol	5,20	63
benzaldéhyde	5,25	62
phénol	5,34	57
2-nitrophénol	5,89	63

Pour l'ensemble des composés de cette étude, la durée associée au processus de diffusion en phase gazeuse est de l'ordre de la minute. Comparée aux durées de vie τ_{gaz} des composés en phase gazeuse (cf. Tableau 5.1), la diffusion en phase gazeuse peut être considérée comme quasi-instantanée, elle ne saura donc pas un processus limitant au niveau atmosphérique.

3. Etude du temps d'accommodation massique

Le coefficient massique peut limiter l'incorporation d'une espèce gazeuse. La durée de vie d'accommodation τ_{accom} peut être estimée à partir du coefficient d'accommodation massique α comme suit :

$$\tau_{\text{accom}} = \frac{1}{\frac{1}{4} \langle c \rangle A_c \alpha} \quad (\text{éq. 5.9})$$

A partir des valeurs de α mesurées dans ce travail, on peut calculer les durées de vie d'accommodation. Les valeurs obtenues à 298 K pour les composés de cette étude sont présentées dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Temps maximum lié au processus d'accommodation massique dans les gouttelettes d'eau des nuages de l'atmosphère à 298 K, en considérant $A_c = 5,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$.

Composé	α	$\tau_{\text{accom}} \text{ (s)}$
o-crésol	$3,1 \times 10^{-4}$	1053
m-crésol	$7,3 \times 10^{-4}$	451
p-crésol	$1,2 \times 10^{-3}$	280
benzaldéhyde	$2,0 \times 10^{-4}$	1643
Phénol	$4,7 \times 10^{-4}$	65
2-nitrophénol	$8,3 \times 10^{-4}$	449

Pour les COVO étudiés, la durée liée au processus d'accommodation massique varie typiquement à 298 K entre 1,1 et 27,4 minutes. L'accommodation massique est donc un processus très rapide en regard des durées de vie des COVO dans la phase gazeuse de la troposphère (tableau 5.1). De plus, pour l'ensemble des composés étudiés, il a été montré dans cette étude que la valeur du coefficient d'accommodation massique augmente quand la température diminue. Ainsi à des températures inférieures à 298 K, la durée liée à ce processus s'en trouve d'autant diminuée. Ainsi, l'assimilation de ces composés par les gouttelettes d'eau atmosphériques ne sera pas limitée par l'accommodation massique.

4. Détermination de la durée de vie multiphasique

Vu la durée très courte des processus de diffusion et d'accommodation, il est raisonnable de considérer l'équilibre de Henry rapidement atteint, l'équation 5.3 devient :

$$\tau_{A,\text{multiphase}} = \frac{1 + H R L w c T}{(k_{\text{OH},g}[\text{OH}]_g) + H R L w c T \times (k_{\text{OH},aq}[\text{OH}]_{aq})} \quad (\text{éq. 5.10})$$

avec $k_{\text{OH},aq}$: constante de vitesse de la réaction du radical OH avec le composé A dans la phase aqueuse.

$[\text{OH}]_{aq}$: concentration moyenne de radicaux OH dans la phase aqueuse troposphérique.

Les constantes de vitesse des réactions des radicaux OH avec les composés étudiés en phases aqueuse et gazeuse sont listées dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Paramètres cinétiques pour les composés phénoliques étudiés ainsi que leur durée de vie tenant compte du couplage des phases gazeuse et aqueuse ($\tau_{\text{multiphase}}$)

Composé	$k_{\text{OH,g}}^{298\text{ K a}}$	$k_{\text{OH,aq}}^{298\text{ K d}}$	$\tau_{\text{multiphase}}$ (jours)
o-crésol	$4,9 \times 10^{-11\text{ c}}$	$1,1 \times 10^{10\text{ e}}$	0,22
m-crésol	$5,2 \times 10^{-11\text{ c}}$	-	0,19
p-crésol	$5,2 \times 10^{-11\text{ c}}$	$1,2 \times 10^{10\text{ g}}$	0,18
benzaldéhyde	$1,3 \times 10^{-11\text{ h}}$	$4,4 \times 10^{9\text{ j}}$	0,89
phénol	$2,6 \times 10^{-11\text{ c}}$	$6,7 \times 10^{9\text{ f}}$	0,38
2-nitrophénol	$9,0 \times 10^{-13\text{ b}}$	$9,2 \times 10^{9\text{ e}}$	7,42

^a en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, valeurs reportées par ^b (Atkinson *et al.*, 1992), ^c (Semadeni *et al.*, 1995), ^d en $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ^e (Savel'eva *et al.*, 1972), ^f (Field *et al.*, 1982), ^g (Feitelson et Hayon, 1973), ^h (US EPA, 1982), ⁱ (Feigenbrugel *et al.*, 2004), ^j (Shevchuk *et al.*, 1969).

Par analogie avec d'autres isomères du crésol, la constante de vitesse de réaction des radicaux OH avec le 3-méthylphénol a été estimée à $1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ces données ont été utilisées pour estimer les durées de vie troposphérique de ces composés organiques par temps clair (τ_{gaz}) et par temps nuageux ($\tau_{\text{multiphase}}$), en utilisant des concentrations typiques de radicaux OH dans les phases gazeuse et aqueuse : $[\text{OH}]_{\text{g}} = 1 \times 10^6 \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $[\text{OH}]_{\text{aq}} = 1 \times 10^{-13} \text{ M}$ (Ervens B. *et al.*, CAPRAM, 2003).

Nous considérons ici que la concentration en radicaux OH dans la phase gazeuse est la même par temps clair et par temps nuageux, même si celle-ci diminue dès la formation de nuages, et que l'amplitude de la décroissance dépend grandement du pH des gouttelettes du nuage (Monod A., Carlier P., 1999).

5. Comparaison des durées de vie obtenues par les deux scénarii

Le tableau 5.6 regroupe les valeurs de durée de vie des COVO de cette étude à 298 K dans des conditions atmosphériques.

Tableau 5.6 : durées de vie des COVO en tenant compte seulement de la chimie en phase gazeuse (τ_{gaz}) et du couplage des phases gazeuse et aqueuse ($\tau_{\text{multiphase}}$)

Composé	τ_{gaz} (jours)	$\tau_{\text{multiphase}}$ (jours)
o-crésol	0,24	0,22
m-crésol	0,22	0,19
p-crésol	0,23	0,18
benzaldéhyde	0,89	0,89
phénol	0,45	0,38
2-nitrophénol	12,87	7,42

Les durées de vie atmosphériques calculées à 298 K sont légèrement réduites dans les nuages comme le montre le tableau 5.6, sauf pour le benzaldéhyde où les valeurs sont identiques. Néanmoins, la température moyenne des nuages troposphériques est de 283 K. En considérant que les constantes de vitesse des réactions des radicaux OH avec le benzaldéhyde, le phénol ou les crésols dans les phases gazeuse ou aqueuse ne varient pas beaucoup entre 283 et 298 K, comme cela a été observé pour de nombreux COV, nous pouvons alors estimer la durée de vie de ces composés à 283 K.

Tableau 5.7 : comparaison des durées de vie multiphasiques des COVO ($\tau_{\text{multiphase}}$) à 283 et 298 K.

Composé	$\tau_{\text{multiphase}}$ à 283 K (jours)	$\tau_{\text{multiphase}}$ à 298 K (jours)
o-crésol	0,17	0,22
m-crésol	0,13	0,19
p-crésol	0,11	0,18
benzaldéhyde	0,88	0,89
phénol	0,26	0,38
2-nitrophénol	4,98	7,42

Comme le montre le tableau 5.7, les durées de vie multiphasiques calculées à 283 K sont significativement plus faibles que celles calculées à 298 K, à l'exception du benzaldéhyde dont les valeurs restent très proches. Par conséquent, la chimie multiphasique a une influence sur le devenir atmosphérique de ces composés, d'où l'intérêt de connaître les mécanismes d'oxydation afin d'identifier les produits de dégradation en phase aqueuse pouvant être enlevés par dépôt humide, et de mieux estimer leur impact environnemental.

6. Élimination des COVO par dépôts humides

En considérant que les composés incorporés en solution ne subissent pas de réaction, il est possible d'estimer le temps associé à l'élimination des COVO par les précipitations. Comme le montrent les valeurs de durées de vie associées au processus de diffusion et d'accommodation dans l'atmosphère, l'équilibre entre les phases gazeuse et aqueuse est rapidement atteint. Dans ce cas le processus de dépôt humide est régi par un mécanisme cinétique de premier ordre, dont la constante de vitesse s'exprime comme suit (Brimblecombe *et al.*, 1985):

$$k_{dh} = \frac{R_r \times E \times \exp(-z/Z_x)}{Z_x \left\{ \left(\frac{1}{H \times R \times T} \right) + L_{wc} \right\}} \quad (\text{éq. 5.11})$$

avec R_r : précipitation annuelle (m.an^{-1})

E : facteur correctif du à l'évaporation des gouttes (1,33)

z : hauteur caractéristique des nuages (2,2 km) (Brimblecombe *et al.*, 1985)

Typiquement à notre latitude, les précipitations moyennes sont de l'ordre de 1 m.an^{-1} , comme le montre la figure 5.2. Cependant cette valeur peut varier de 0,3 à 3 m.an^{-1} en fonction du type de climat. A partir de ces valeurs, il est donc possible de déterminer la durée de vie (τ_{dh}) associée au dépôt des composés par voie humide à partir de l'équation suivante :

$$\tau_{dh} = \frac{1}{k_{dh}} \quad (\text{éq. 5.12})$$

La durée de vie des COVO étudiés et leurs constantes de vitesses ont été calculées. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.8.

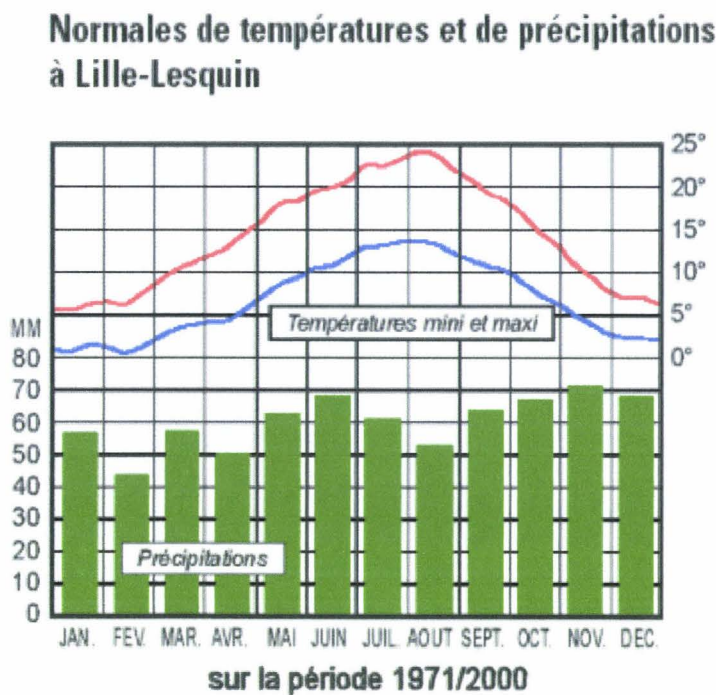


Figure 5.2 : évolution mensuelle de la pluviométrie normale au niveau de Lille (59 – France) (Météo France).

Tableau 5.8 : durées de vie des COVO à 298 K associées à l'élimination par voie humide via les précipitations.

Composé	k_{dh} (année ⁻¹)	τ_{dh} à 298 K (année)
o-crésol	1,28	0,8
m-crésol	2,40	0,4
p-crésol	3,09	0,3
benzaldéhyde	0,11	8,9
phénol	1,95	0,5
2-nitrophénol	0,21	4,7

Les durées de vie associées à l'élimination par dépôt humide pour les composés de cette étude varient de 0,3 à 8,9 années. Ces temps ne sont pas réalistes au vu de ceux obtenus pour les autres processus atmosphériques. De plus, il existe une variation non négligeable de ces valeurs en fonction des paramètres pris en compte pour le calcul. Cette voie d'élimination semble donc peu probable.

L'ensemble des paramètres étudiés au niveau atmosphérique permet de conclure que l'élimination des COVO étudiés de l'atmosphère sera plus rapide en présence de nuages. L'accommodation des composés dans les aérosols troposphériques aqueux est donc susceptible d'influer sur la capacité oxydante de la troposphère, confirmant ainsi l'intérêt des études sur le devenir des composés incorporés en solution.

BIBLIOGRAPHIE

- Atkinson R., Aschmann S.M., Arey J., Reactions of hydroxyl and nitrogen trioxide radicals with phenol, cresols, and 2-nitrophenol at 296 ± 2 K, *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, 1397.
- Atkinson R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, **2000**, 34, 2063.
- Betterton E.A. and Hoffmann M.R., A.L., Henry's law constants of some environmentally important aldehydes, *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22, 1415
- Brimblecombe P., Dawson G.A., The solubility and behaviour of acid gases in the marine aerosol, *J. Atmos. Chem.*, **1985**, 2, 95.
- Ervens B., Gligorovski S., Herrmann H., Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 1811.
- Ervens B., George C., Williams J. E., Buxton G. V., Salmon G. A., Bydder M., Wilkinson F., Dentener F., Mirabel P., Herrmann H., CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, *J. Geophys. Res.*, **2003**, 108 (D14), 4426.
- Feitelson J., Hayon E., Electron ejection and electron capture by phenolic compounds, *J. Phys. Chem.*, **1973**, 73, 10.
- Feigenbrugel V., Le Calvé S., Mirabel P., Louis F., Henry's law constant measurements for phenol, o-, m-, and p-cresol as a function of temperature, *Atmos. Environ.*, **2004**, 38, 5577.
- Field R.J., Raghavan N.V., Brummer J.G., A pulse radiolysis investigation of the reactions of bromine dioxide radical (BrO₂·) with hexacyanoferrate(II), manganese(II), phenoxide ion, and phenol, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 2443.
- Kolb, C.E. ; Worsnop, D.R. ; Zahniser, M.S. ; Davidovits, P. ; Hanson, D.R. ; Ravishankara, A.R. ; Keyser, L.F. ; Leu, M.T. ; Williams, L.R. ; Molina, M.J. ; Tolbert, M.A. Laboratory Studies of Atmospheric Heterogeneous Chemistry. In *Advanced Series in Physical Chemistry*; Barker, J.R., Ed.; World Scientific: Singapore, **1994**; Vol. 3, p 771.
- Lelievre J., Crutzen P.J., The role of Clouds in Tropospheric Photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, **1991**, 12, 229.

-
- Météo France : www.meteo.fr
 - Monod A., Carlier P., Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: Direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds, *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 4431.
 - Monod, A. ; Poulain, L ; Grubert, S. ; Voisin, D. ; Wortham, H. **2004**, *Atmos. Environ.* soumis.
 - Nistwebbook : www.webbook.nist.gov.
 - Savel'eva O.S., Shevchuk L.G., Vysotskaya N.A., Reactions of substituted phenols with hydroxyl radicals and their dissociated form .O-, *J. Org. Chem. USSR*, **1972**, 8, 283.
 - Semadeni M., Stocker D.W., Kerr J.A., The Temperature Dependence of OH Radical Reactions with Aromatic Compounds under Simulated Tropospheric Conditions, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1995**, 27, 287.
 - Schwartz S, Freiberg J, Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets, *Atmos. Env.*, **1981**, 15, 1129.
 - Shevchuk L.G., Zhikharev V.S., Vysotskaya N.A., Kinetics of the reaction of hydroxyl radicals with benzene and pyridine derivatives, *J. Org. Chem.*, **1969**, 5, 1606.
 - **US EPA**. *Air and stream stripping of toxic pollutants. Tech. Rep. EPA-68-03-002*. Industrial Environmental Research Laboratory, Cincinnati, OH, USA, **1982**.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a eu pour objectif principal la détermination expérimentale des paramètres thermo-cinétiques régissant l'incorporation de quelques Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO) dans des solutions liquides aqueuses afin d'évaluer l'impact potentiel de leurs processus de transfert dans les particules liquides d'aérosols atmosphériques sur la capacité oxydante de la troposphère. Six COVO ont fait l'objet de cette étude : le benzaldéhyde, le 2-nitrophénol, le phénol, les o-, m- et p-crésols. Dans le cas du p-crésol, une étude préliminaire a également été entreprise pour identifier les produits d'oxydation formés en phase aqueuse en présence de dioxyde d'azote et de radicaux OH.

Deux dispositifs expérimentaux ont été mis en place au laboratoire PC2A pour réaliser ces études: un réacteur à film liquide tombant couplé à un spectromètre UV/Visible pour l'étude de la cinétique de capture des COVO par une solution aqueuse, et un dispositif de barbotage associé à différentes techniques analytiques pour le suivi des réactifs et des produits de réaction formés en phase liquide.

Après avoir identifié les processus limitant l'incorporation des composés phénoliques étudiés dans une phase liquide aqueuse et justifié le choix de la potasse comme piègeur, les cinétiques d'incorporation de ces composés ont été étudiées dans une gamme de 278 à 303 K. A partir de ces études cinétiques, nous avons déterminé les valeurs des coefficients d'accommodation massique α correspondants à différentes températures. Pour le 2-nitrophénol et le phénol les valeurs de α que nous avons obtenues sont en bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature. Par contre, ce n'est pas le cas du m-crésol pour lequel les valeurs du coefficient d'accommodation massique sont notablement différentes. Cependant, au vu de l'allure des courbes d'évolution de α en fonction de la température déterminées pour les trois isomères du crésol, nos valeurs de α pour le m-crésol semblent plus acceptables. Quant aux isomères ortho et para du crésol, les valeurs des coefficients d'accommodation massique que nous avons déterminées en fonction de la température correspondent à des premières déterminations. Les valeurs des coefficients d'accommodation massique du 2-nitrophénol, du phénol et des trois isomères du crésol étant de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} aux températures troposphériques, elles suggèrent l'incorporation de ces composés dans les particules d'aérosols aqueux de l'atmosphère. Par ailleurs, les données expérimentales obtenues pour les composés phénoliques étudiés sont en bon accord avec les grandeurs théoriques tirées de la théorie de la nucléation permettant d'évaluer la taille critique des agrégats formés avec les molécules d'eau.

En ce qui concerne le benzaldéhyde, la faible valeur du coefficient d'accommodation massique déterminée à 293 K ($\approx 2.10^{-4}$) laisse supposer que son incorporation dans les particules d'aérosols aqueux de l'atmosphère est probablement très limitée.

Une étude préliminaire a été entreprise pour identifier les produits de réaction qui résulteraient de l'oxydation du p-crésol dissous dans l'eau par le dioxyde d'azote d'une part, et par les radicaux OH d'autre part. Si aucun produit n'a pu être détecté en présence de dioxyde d'azote, par contre un certain nombre de composés tels que le méthylcatéchol, l'hydroxybenzaldéhyde, ... ont été identifiés et leur rôle comme espèces intermédiaires a été mis en évidence.

Enfin, dans le but de mieux évaluer l'impact potentiel de la chimie multiphasique des COVO étudiés dans ce travail, une étude des deux scénarii par temps de ciel clair et par temps de ciel nuageux, a été réalisée pour estimer les durées de vie et les temps caractéristiques des différents processus responsables de l'évolution spatio-temporelle de ces COVO dans la troposphère. Cette étude montre que l'accommodation massique des composés phénoliques étudiés s'avère être un processus très rapide en regard des durées de vie de ces composés dans la phase gazeuse de la troposphère et que, par conséquent, leur assimilation par les hydrométéores ne devrait pas être limitée par le processus d'accommodation et serait plus rapide en présence de nuages. En modifiant la composition de la troposphère, la chimie multiphasique des COVO étudiés pourrait avoir un impact sur sa capacité oxydante.

Comme perspectives à notre travail, nous envisageons d'approfondir l'étude de la réactivité en solution aqueuse des composés phénoliques examinés en modifiant notamment le mode de génération des radicaux OH mis en place au laboratoire. Il nous paraît plus judicieux d'utiliser un dispositif de production des radicaux OH par photolyse du peroxyde d'hydrogène au lieu de la réaction de Fenton de façon à limiter le nombre de réactifs en solution. Par ailleurs, nous poursuivrons la détermination des coefficients d'accommodation massique d'autres COVO d'intérêt atmosphérique.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Méthode de détermination du coefficient de diffusion en phase gazeuse des composés phénoliques étudiés. Impact sur les valeurs du coefficient d'accommodation massique.

Dans cette étude, la valeur du coefficient de diffusion en phase gazeuse D_g ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), pour chaque composé étudié, est calculée de la façon suivante pour chaque expérience :

$$\frac{1}{D_g} = \frac{P_{H_2O}}{D_g(X/H_2O)} + \frac{P_{He}}{D_g(X/He)} \quad (\text{éq. A1.1})$$

avec P_{H_2O} et P_{He} : pression partielle de l'eau et de l'hélium,

$D_g(X/H_2O)$ et $D_g(X/He)$: coefficient binaire de diffusion en phase gazeuse du composé respectivement dans l'eau et dans l'hélium.

Il n'existe pas de valeurs expérimentales des coefficients de diffusion binaire pour les composés étudiés. Cependant des méthodes théoriques ou semi empiriques présentées par Reid R.C. *et al* (Reid R.C. *et al*, 1987), permettent de les calculer. L'utilisation de deux de ces approches est ici explicitée et discutée dans le cas des dérivés phénoliques. Le tableau A1.1 regroupe l'ensemble des données nécessaires à ces calculs.

Tableau A1.1 : Grandeurs physiques nécessaires au calcul du coefficient binaire de diffusion en phase gazeuse des composés

	T_b (K) ^a	V_b (cm^3/mol) ^c	Σv ^d	μ (D) ^e	σ (Å) ^h	ε/k_b (K) ^k
Helium					2,55 ⁱ	10 ^l
Eau	373,2 ^b	18,7	13,1	1,85 ^f	2,64 ⁱ	809 ^l
2-nitrophenol	490,4 ^b	130,1	111,5	6,35 ^g	5,98 ^j	564 ^m
o-crésol	464,3 ^b	125,6	117,6	1,45 ^f	5,91 ^j	534 ^m
m-crésol	475,2 ^b	125,6	117,6	1,48 ^f	5,91 ^j	546 ^m
p-crésol	475,0 ^b	125,6	117,6	1,48 ^f	5,91 ^j	546 ^m

^a T_b : température d'ébullition (à 1 atm). ^b NIST Webbook (réf A1.1). ^c V_b : volume molaire expérimental ou estimé par la méthode de Le Bas (réf A1.2 tableau 3-8). ^d Σv : somme des volumes atomiques et des coefficients liés à la structure (réf A1.2 tableau 11-1). ^e μ : moment dipolaire. ^f valeurs tirées de réf A1.3. ^g valeur estimée par Guanghua et al. (réf A1.4). ^h σ : longueur caractéristique de Lennard-Jones. ⁱ valeurs tirées de l'Appendix B (réf A1.2). ^j valeurs estimées par équation 11-4.2 (réf A1.2). ^k ε/k_b : énergie caractéristique de Lennard-Jones. ^l valeurs tirées de l'Appendix B (réf A1.2). ^m valeurs estimées par équation 11-4.3 (réf A1.2).

ANNEXE 1 : Méthode de détermination du coefficient de diffusion en phase gazeuse des composés phénoliques étudiés. Impact sur les valeurs du coefficient d'accommodation massique.

La méthode semi-empirique de Fuller *et al.* est la méthode la plus largement utilisée dans la littérature, en raison de la cohérence des valeurs obtenues avec celles déterminées expérimentalement, pour le calcul des coefficients binaires de diffusion en phase gazeuse. C'est cette méthode que nous avons retenue et décrite dans cette étude (cf. chapitre II), le tableau A1.2 regroupe les valeurs des coefficients binaires de diffusion en phase gazeuse calculées suivant cette méthode.

Tableau A1.2 : Coefficients binaires de diffusion calculés par la méthode de Fuller *et al.* pour les dérivés phénoliques.

T (K)	2-Nitrophenol		o-crésol		m-crésol		p-crésol	
	D_g (X/H ₂ O)	D_g (X/He)	D_g (X/H ₂ O)	D_g (X/He)	D_g (X/H ₂ O)	D_g (X/He)	D_g (X/H ₂ O)	D_g (X/He)
	Torr.cm ² .s ⁻¹							
278			69,4	184,9				
283	72,1	195,3	71,6	190,7	71,6	190,7	71,6	190,7
288	74,4	201,4	73,8	196,7	73,8	196,7	73,8	196,7
293	76,6	207,5	76,1	202,7	76,1	202,7	76,1	202,7
298	78,9	213,8	78,3	208,8	78,3	208,8	78,3	208,8
303							80,7	215,0

Même si dans la littérature la méthode de Fuller est utilisée pour le calcul des coefficients binaires de diffusion en phase gazeuse de molécules polaires, ce qui est également le cas des composés de cette étude, elle ne prend pas spécifiquement en compte cet aspect. C'est pourquoi il paraît logique d'appliquer une méthode prenant en compte des interactions dipole-dipole. Dans nos conditions expérimentales, nous avons appliqué la méthode proposée par Brokaw, présentée par REID R.C. (Reid *et al.*,1987), afin d'évaluer l'influence des interactions dipole-dipole sur les valeurs des coefficients binaires de diffusion. Le tableau A1.3 présente les valeurs obtenues :

ANNEXE 1 : Méthode de détermination du coefficient de diffusion en phase gazeuse des composés phénoliques étudiés. Impact sur les valeurs du coefficient d'accommodation massique.

Tableau A1.3 : Coefficients binaires de diffusion calculé par la méthode de Brokaw pour les dérivés phénoliques.

T (K)	2-nitrophénol		o-crésol		m-crésol		p-crésol	
	D_g (X/H ₂ O)	D_g (X/He)	D_g (X/H ₂ O)	D_g (X/He)	D_g (X/H ₂ O)	D_g (X/He)	D_g (X/H ₂ O)	D_g (X/He)
	(Torr cm ² .s ⁻¹)							
278			49,8	207,2				
283	42,7	208,1	51,6	213,7	51,3	213,2	51,3	213,2
288	44,2	214,5	53,5	220,3	53,2	219,7	53,2	219,7
293	45,8	221,0	55,3	227,0	55,0	226,4	55,0	226,4
298	47,4	227,6	57,3	233,7	56,9	233,1	56,9	233,1
303							58,8	239,9

A 298 K, pour le 2-nitrophénol, composé le plus polaire ($\mu = 6,35$ D), $D_g(X/H_2O)$ et $D_g(X/He)$, obtenus par cette méthode de Brokaw, varient respectivement de -40% et +7% par rapport à ceux déterminés par la méthode de Fuller. Les valeurs des coefficients d'accommodation massique des dérivés phénoliques déterminées avec les valeurs du tableau A1.3 sont présentées dans le tableau A1.4.

Tableau A1.4 : Coefficients d'accommodation massique (278 et 303 K) pour les dérivés phénoliques déterminés en utilisant la méthode de Brokaw pour le calcul des coefficients binaires de diffusion en phase gazeuse.

T (K)	2-nitrophénol	o-crésol	m-crésol	p-crésol
278		$(2,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$		
283	$(5,5 \pm 0,9) \times 10^{-3}$	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(3,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(4,6 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
288	$(4,0 \pm 1,2) \times 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(3,6 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
293	$(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(6,7 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
298	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(3,2 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(7,3 \pm 0,9) \times 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
303				$(6,1 \pm 0,6) \times 10^{-4}$

L'incertitude est donnée avec un intervalle de confiance de 95% en suivant une loi de distribution de Student.

La prise en compte de la polarité des composés, par l'emploi de la méthode de Brokaw, entraîne une variation de seulement 5 à 20 % en fonction de la température des valeurs du coefficient d'accommodation massique dans le cas du 2-nitrophénol obtenues par la méthode de Fuller. Pour les isomères du crésol qui possèdent un moment dipolaire beaucoup plus faible (environ 1,5 D) que celui du 2-nitrophénol, l'application de la méthode de Brokaw entraîne une variation du coefficient d'accommodation massique d'un facteur compris entre 1,4 et 2,6 pour les températures les plus basses (278-283 K). Sachant qu'à cette température les interactions dipole-dipole entre les isomères du crésol et l'eau sont supposées être les plus faibles, l'écart des valeurs est dû majoritairement à celles entre les composés et l'hélium. La méthode de Fuller est reconnue comme offrant la plus faible marge d'erreur ($\approx 5\%$) pour le calcul des coefficients binaires de diffusion en phase gazeuse pour ce type de composés. Compte tenu du fait que les interactions dipole-dipole sont négligeables dans nos conditions expérimentales, l'emploi de la méthode de Fuller paraît justifiée.

Bibliographie :

(A1.1) NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69 – March 2003 Release

(A1.2) Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The properties of Gases and Liquids*, 4th ed.; McGraw-Hill: New-York, 1987.

(A1.3) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82th ed.; CRC Press: Boca Raton, 2001.

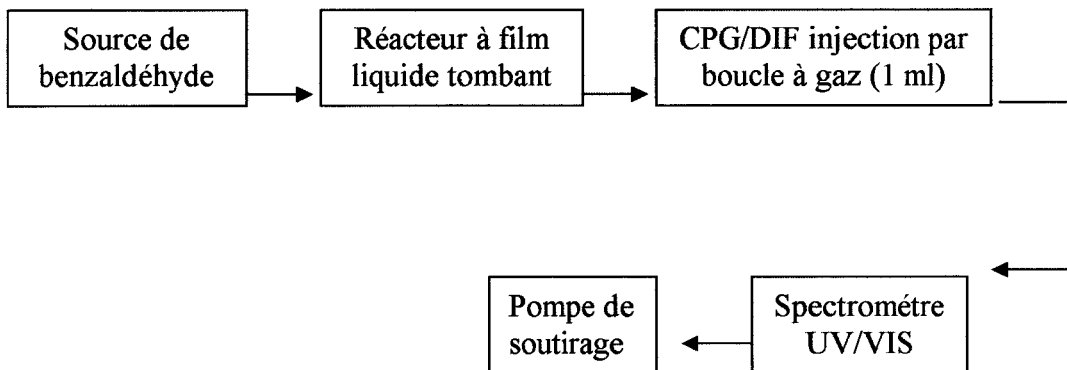
(A1.4) Guanghua, L.; Jie, T.; Xing, Y.; Yuanhui, Z. *Chemical Journal on Internet*, 2001, 3, 34.

(A1.5) Brokaw, R. S. *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 1969, 8, 240.

I. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU BENZALDEHYDE (BZD).

- *Formule brute* : C_7H_6O
- *Masse molaire* : 106 g.mol^{-1}
- *Densité* : 1,050
- *Température d'ébullition* : 179°C (à pression atmosphérique)

II. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU DISPOSITIF DE MESURE :



III. CARACTERISTIQUES DE LA SOURCE:

- Température de la source : 278 K
- Température du réacteur : 293 K
- Nature du gaz vecteur : Hélium
- Débit total de l'effluent gazeux (benzaldéhyde et hélium): $134,5 \text{ ml.min}^{-1}$ en amont de la pompe.

IV. METHODE DE DOSAGE PAR CPG/DIF

- Appareillage : GC Shimadzu 14 A
Intégrateur Shimadzu C-R4A
- Conditions d'analyse :
 - colonne de type HP 5 de 50 m de longueur
 - Température : four = 150°C , injecteur = 200°C , détecteur = 150°C
 - Débit (en ml/min) : purge = 0, Split = 42, Make Up = 37, colonne = 3
 - Nature du gaz vecteur : Hélium
- Réalisation des solutions-étalons de benzaldéhyde dans l'éthanol

Nous préparons une solution mère de benzaldéhyde à 1000 ppmV, en introduisant 250 μl de benzaldéhyde dans 250 ml d'éthanol technique. Puis, nous préparons les solutions filles

ANNEXE 2 : Détermination de la concentration de benzaldéhyde délivrée par la source

de concentrations en benzaldéhyde désirées : 5, 10, 25, 50, 100 et 500 ppmV, par dilutions adéquates dans l'éthanol technique.

- Mode opératoire

Dans un premier temps, nous établissons une courbe d'étalonnage définissant la variation de l'aire chromatographique en fonction de la concentration de benzaldéhyde injectée. Pour cela, nous réalisons trois injections de 1 µl de chaque solution de benzaldéhyde pour les différentes concentrations préparées précédemment. La courbe obtenue (cf. figure A2.1) montre qu'il existe une variation linéaire entre la concentration de benzaldéhyde injectée (exprimée en ppmV) et l'aire chromatographique correspondante.

Ensuite, nous réalisons un prélèvement en amont de la pompe de soutirage d'un volume de 0,5 ml en phase gazeuse, à l'aide d'une seringue à gaz. Cet échantillon gazeux est ensuite injecté dans le CPG/DIF. La concentration du benzaldéhyde, dans l'effluent gazeux analysé, est obtenue en reportant l'aire du pic chromatographique sur la courbe d'étalonnage établie précédemment.

Tableau A2.1 : récapitulatif des valeurs utilisées pour réaliser la courbe d'étalonnage de la concentration de benzaldéhyde dans l'effluent gazeux.

[benzaldehyde] (ppmV)	Aire 1	Aire 2	Aire 3	Aire moyenne (u. a.)	Variation d'aire (u. a.)	Variation de concentration (ppmV)
5	1673	1591	1715	1660	124	0,5
10	3036	2919	3144	3033	225	1
25	7203	6228	6782	6738	975	4,2
50	14763	13754	12588	13702	2175	9,5
100	25767	26156	26934	26286	1169	5,1
500	105966	116518	120239	114241	14273	61,9

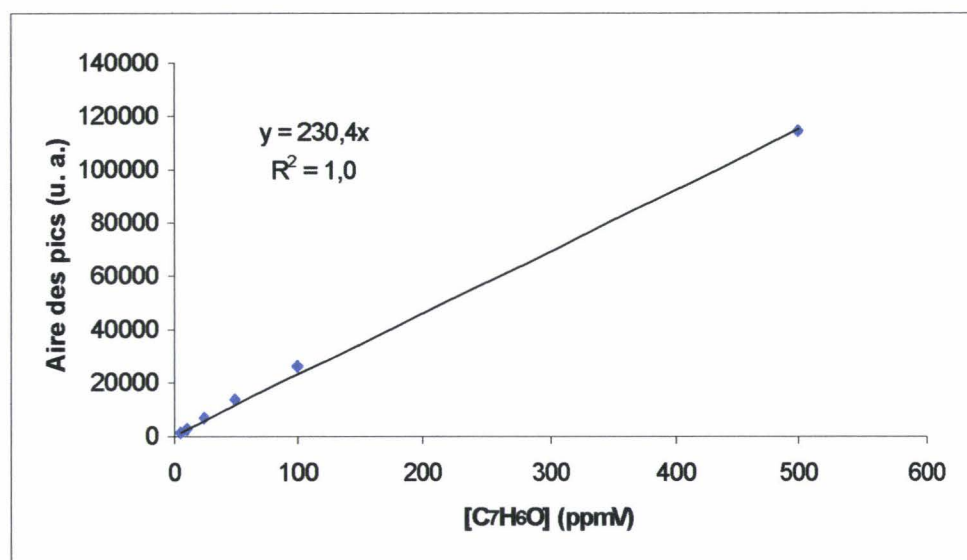


Figure A2.1 : courbe d'étalonnage de solutions de benzaldéhyde dans l'éthanol réalisée par CPG/DIF.

- **Résultats :**

L'aire moyenne des pics chromatographiques obtenus est égale à 6212 ± 117 u.a , ce qui correspond à une concentration moyenne en benzaldéhyde de $20,3 \pm 0,5$ ppmV.

V. METHODE DE DOSAGE PAR SPECTROMETRIE UV

- **Appareillage :** Lampe Deutérium,
Cellule à gaz de 50 cm de longueur avec fenêtres en quartz.
- **Conditions d'analyse :** Température = 293 K,
Pression \approx 760 Torr,
Longueur d'onde = 240 nm,
Tension d'alimentation du PM = - 650 V.
- **Section efficace d'absorption du benzaldéhyde :**

Tableau A2.2 : valeurs des sections efficaces d'absorption du benzaldéhyde à 240 nm

Longueur d'onde (en nm)	σ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$)	Référence
240	$3,93 \cdot 10^{-17}$	Sokolowski N., communication privée
	$5,65 \cdot 10^{-17}$	Villenave E., communication privée

- Mode opératoire :

Après la mise en régime du banc UV, nous réalisons une première mesure de l'intensité absorbée par un écoulement gazeux ne contenant que de l'hélium et de l'eau dans les conditions de débit de la manipulation. Soit I_0 , l'intensité du signal obtenu. Puis nous réalisons une seconde mesure d'intensité I sur l'effluent gazeux contenant le benzaldéhyde véhiculé par l'hélium saturé en eau. La concentration de benzaldéhyde dans l'effluent gazeux est calculable en appliquant la loi de Beer-Lambert (éq. A2.1) :

$$\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sigma(\lambda) \times l \times c \quad (\text{éq. A2.1})$$

avec I et I_0 : intensité lumineuse transmise à une longueur d'onde λ avec ou sans échantillon présent (u. a.).

l : longueur du chemin optique (cm).

c : concentration de l'espèce dans l'échantillon (molécule.cm⁻³).

σ : section efficace d'absorption pour une longueur d'onde λ (cm².molécule⁻¹).

Un exemple de calcul est donné ci-dessous :

Données expérimentales : $\lambda = 240 \text{ nm}$, $\sigma_{(240 \text{ nm})} = 3,93 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$,
 $I_0 = 1,4500 \text{ u.a.}$, $I = 0,3910 \text{ u.a.}$, $P = 772 \text{ Torr}$ et $T = 293 \text{ K}$.

Calcul de l'absorbance (A): $A = -\ln(I/I_0) = -\ln(0,3910/1,45) = 1,310$

Estimation de la concentration du benzaldéhyde en molécules par cm³

$$[C_7H_6O]_{\text{total}} = A^2 / (\sigma \cdot L) = 1,310 / (3,93 \cdot 10^{-17} \times 50) = 6,66 \cdot 10^{14} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Estimation de la concentration de l'hélium en molécules par cm³

$$[He] = P / R \cdot T = 772 \times 9,659 \cdot 10^{19} \times 293 = 2,545 \cdot 10^{19} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Calcul de la concentration relative du benzaldéhyde exprimée en ppmv

$$[C_7H_6O]_{\text{relative}} = (\text{concentration de } C_7H_6O / \text{concentration du diluant}) \cdot 10^6$$

$$[C_7H_6O]_{\text{relative}} = (6,66 \cdot 10^{14} / 2,545 \cdot 10^{19}) \times 10^6 = 26,17 \text{ ppmV}$$

- Présentation et interprétation des résultats :

Le tableau A2.3 présente plusieurs mesures réalisées à 240 nm dans des conditions d'analyse identiques à celles de l'exemple précédent. Pour chacune de ces mesures, la valeur de la concentration en benzaldéhyde est calculée pour les deux valeurs de section efficace.

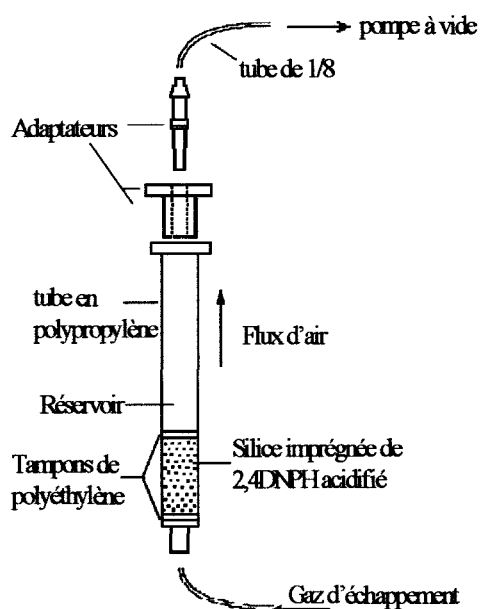
Tableau A2.3 : récapitulatif des concentrations mesurées en UV à 240 nm

I_0 (u.a.)	1,555	1,449	1,508	1,480	$1,498 \pm 0,057$
I (u.a.)	0,508	0,509	0,483	0,391	$0,472 \pm 0,081$
$[C_7H_6O]_{relative}$ (en ppmV) (Sokolowski N.)	22,3	20,9	22,8	26,6	$23,1 \pm 3,5$
$[C_7H_6O]_{relative}$ (en ppmV) (Villeneuve E.)	15,6	14,6	15,8	18,5	$16,1 \pm 2,4$

Nous pouvons conclure que la concentration du benzaldéhyde dans l'effluent gazeux est stable au cours du temps, compte tenu des incertitudes expérimentales. La valeur de cette concentration est de $23,1 \pm 3,5$ ppmV ou de $16,1 \pm 2,4$ ppmV suivant la valeur de section efficace retenue pour le calcul.

VI. METHODE DE DOSAGE PAR PIEGEAGE SUR CARTOUCHE DNPH

- Schéma et caractéristiques d'une cartouche DNPH de marque « Supelco »



Spécifications :

- ↪ dimensions :
 - longueur totale : 7.5 cm
 - diamètre extérieur : 1 cm
 - diamètre intérieur : 0.9 cm
- ↪ taille des particules de silice : 150-250 μ m
- ↪ poids du lit : 350 mg
- ↪ DNPH : 0.29% (1 mg par cartouche)
- ↪ capacité : 75 μ g de formaldéhyde
- ↪ seuils inférieurs :
 - 0.15 μ g formaldéhyde
 - 0.15 μ g acétaldéhyde
 - 0.50 μ g acétone
- ↪ conservation :
 - réfrigérateur à 4°C à l'abri de la lumière.

Figure A2.2: Caractéristique d'une cartouche commerciale SUPELCO S10

- Conditions d'analyse :

Pression = 760 Torr,

Températures : 278 K (source de COVO), 293 K (réacteur),

Débit total (COVO et Hélium): 134,5 ml.min⁻¹

- Mode opératoire :

Nous réalisons le piégeage du benzaldéhyde traversant le réacteur par passage d'un volume connu de l'effluent gazeux sur la cartouche DNPH. Celle ci est placée en amont de la pompe, dans le montage expérimental. Après le piégeage, nous effectuons une élution du complexe DNPH/benzaldéhyde avec 2 ml d'acétonitrile. Cette opération est répétée une seconde fois sur chaque cartouche. Ensuite, nous analysons les solutions obtenues en CLHP. Pour mener à bien cette analyse nous réalisons une courbe d'étalonnage du benzaldéhyde, à l'aide d'une solution-étalon commerciale « *CARBONYL-DNPH mix1* », que nous diluons avec de l'acétonitrile pour obtenir les concentrations désirées. Cette courbe donne l'aire du pic chromatographique en fonction de la masse de benzaldéhyde exprimée en microgramme. Ainsi il suffit de reporter l'aire obtenue pour l'échantillon sur la courbe pour connaître la masse de benzaldéhyde qu'il contient. Il est important de noter que nous injectons seulement 20 µl sur les 2 ml de chaque extraction. La concentration totale en benzaldéhyde est donc obtenue en ramenant cette quantité au 2ml de chaque extraction et en effectuant la sommation des deux extractions réalisées sur chaque cartouche.

- Analyse HPLC :

- Appareillage : Spectra Physics P 4000,
- échantillonneur : Spectra System AS 3000,
- Lampe UV : Spectra Focus 3000,
- Interface : SN 4000,
- Colonne : Alltima C18 50 (Alltech),
- Longueur de colonne : 250 mm,
- diamètre interne de colonne: 4,6 mm.
- Gradient d'élution : débit : 1,2 ml/min

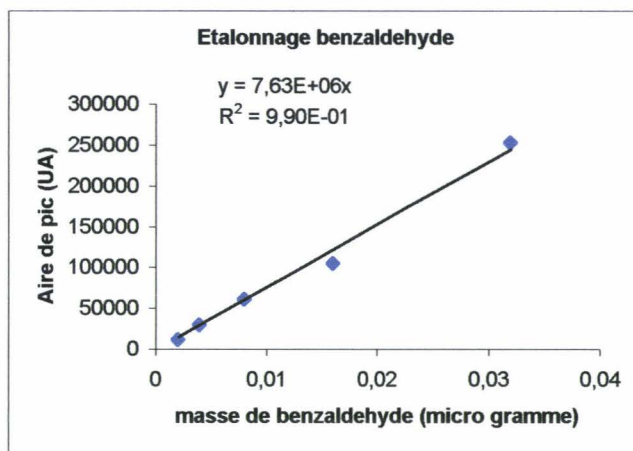
Tableau A2.4 : programme d'élution

Temps (min)	Eau (%)	Acétonitrile (%)	THF (%)
0-15	44	35	21
15-17	Changement de gradient		
17-19	24	55	21
19-20	Changement de gradient		
20-30	44	35	21

- Interprétation des résultats :

- courbe d'étalonnage

En injectant différents volumes d'une solution diluée au 1/50^{ème} de la solution-étalon commerciale, nous établissons une courbe d'étalonnage donnant l'aire des pics chromatographiques en fonction de la quantité de produit injecté. Cette courbe est représentée sur la figure A2.3 :

**Figure A2.3** : droite d'étalonnage du benzaldéhyde

- Présentation des résultats

Tableau A2.5 : présentation des paramètres expérimentaux

	Volume piégé (ml)	Conditions de saturation
1 ^{ère} cartouche	403,5	absence d'eau
2 ^{ème} cartouche	403,5	présence d'eau
3 ^{ème} cartouche	941,5	présence d'eau

ANNEXE 2 : Détermination de la concentration de benzaldéhyde délivrée par la source

Les résultats des extractions réalisées sur les cartouches sont donnés dans le tableau A2.6 présenté ci-après, ainsi qu'un exemple de calcul détaillé.

Nous réalisons ce calcul sur les résultats obtenus pour la première extraction sur la première cartouche :

- Masse (m_{20}) de benzaldéhyde contenue dans les 20 μL injectés en HPLC :

$$m_{20} = 0,213 \mu\text{g}$$

Nous ramenons cette masse à la totalité des 2 mL de l'extraction soit la masse m_2 calculée ci-dessous.

- Masse (m_2) de benzaldéhyde contenue dans les 2 mL du volume d'extraction

$$m_2 = m_{20} \times (2.10^{-3} / 20.10^{-6}) = 0,213 \times 100 = 21,3 \mu\text{g}$$

- Nombre de moles (n_2) de benzaldéhyde contenues dans les 2 mL du volume d'extraction

$$n_2 = m_2 / M_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}} = 21,3.10^{-6} / 106 = 2,01.10^{-7} \text{ mol}$$

- Volume (V_2) de benzaldéhyde contenu dans le volume d'effluent gazeux (0,4 L) passé sur la cartouche DNPH.

Sachant que le volume molaire dans les conditions expérimentales est égal à 24 L.mol^{-1} (293K, 1013 mbar)

$$V_2 = n_2 \times 24 = 2,01.10^{-7} \times 24 = 4,81.10^{-6} \text{ L}$$

- Concentration du benzaldéhyde dans l'effluent gazeux exprimée en ppmv

$$[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}] = V_2 \times (1/0,403) \times 10^6 = 4,81.10^{-6} \times 2,478 \times 10^6 = 11,9 \text{ ppmV}$$

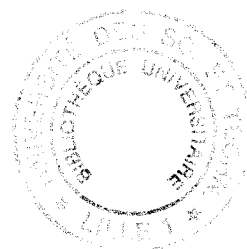


Tableau A2.6 : récapitulatif des mesures effectuées sur les cartouches DNPH

Masse (ds 20 μl) (μg)	Masse (ds 2ml) (μg)	n bzd (mol)	V bzd (l)	[Bzd] (ppmV)	[Bzd] par cartouche (ppmV)
2,13E-01	2,13E+01	2,01E-07	4,81E-06	11,9	14
3,72E-02	3,72E+00	3,51E-08	8,42E-07	2,1	
2,36E-01	2,36E+01	2,22E-07	5,34E-06	13,2	13,9
1,33E-02	1,33E+00	1,26E-08	3,02E-07	0,7	
6,05E-01	6,05E+01	5,70E-07	1,37E-05	14,5	14,7
3,38E-03	3,38E-01	3,19E-09	7,64E-08	0,2	

Les concentrations du benzaldéhyde obtenues sont de l'ordre de $14,2 \pm 0,5 \text{ ppmV}$. Nous pouvons en conclure que la source de benzaldéhyde est donc stable dans le temps. Les conditions expérimentales nous permettent de mettre en évidence que la présence d'eau dans l'effluent gazeux n'interfère pas dans la mesure de concentration soit directement lors du piégeage sur cartouche DNPH, soit indirectement par formation de produit secondaire avec le benzaldéhyde gazeux en amont de la cartouche.