



HAL
open science

Impact de la chimie des poussières minérales sur la photochimie atmosphérique

Yoan Dupart

► **To cite this version:**

Yoan Dupart. Impact de la chimie des poussières minérales sur la photochimie atmosphérique. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10292 . tel-00942848

HAL Id: tel-00942848

<https://theses.hal.science/tel-00942848>

Submitted on 6 Feb 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 19 décembre 2012

par

Yoan DUPART

**IMPACT DE LA CHIMIE DES POUSSIERES MINERALES SUR LA
PHOTOCHEMIE ATMOSPHERIQUE**

Directeur de thèse : Christian GEORGE

JURY :

Pr. Patrick RAIROUX	LASIM de Lyon	Président du jury
Pr. Jean-François DOUSSIN	LISA de Paris	Rapporteur
Pr. Denis PETITPREZ	PC2A de Lille	Rapporteur
Dr. Abdelwahid MELLOUKI	ICARE d'Orléans	Examineur
Dr. Barbara D'ANNA	IRCELYON de Lyon	Co-directrice de thèse
Dr. Christian GEORGE	IRCELYON de Lyon	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein de
L'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
(IRCELYON)

2 avenue Albert Einstein, 69626 - Villeurbanne Cedex

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Secrétaire Général

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud –
Charles Mérieux

Administrateur provisoire : M. le Professeur G.
KIRKORIAN

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C.
VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en
Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et
Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. BERNARD

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-
DESCHAMPS

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Michel Lacroix, directeur de l'IRCELYON, pour m'avoir accueilli au sein de son institut.

Je remercie bien entendu Christian GEORGE, directeur de thèse, pour son dynamisme et sa disponibilité. Je le remercie de m'avoir redonné confiance, de m'avoir épaulé et redonné le moral dans les moments difficiles. Je le remercie aussi pour sa grande pédagogie et sa patience. A travers son encadrement, j'ai acquis une maturité scientifique.

A Barbara D'ANNA, co-directrice de thèse, j'adresse un grand merci. Elle m'a accordé toute sa confiance et m'a laissé l'autonomie nécessaire à la bonne réalisation de mon travail, une étape indispensable au développement personnel. Et aussi pour avoir été disponible jusqu'à la fin de ma thèse même après l'arrivée de la belle Elisa qui occupe bien ses journées et ses nuits....

Je remercie aussi Patrick RAIROUX, professeur au LASIM, de m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de thèse, et surtout pour tous les échanges scientifiques et personnels que nous avons eus depuis ma recherche de thèse jusqu'à la concrétisation d'une collaboration à travers une belle publication que nous avons écrite ensemble.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à Jean-François DOUSSIN (Professeur à LISA) et Denis PETITPREZ (Professeur au PC2A) qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail et qui ont amené une discussion scientifique particulièrement intéressante pendant ma soutenance. Je remercie aussi bien évidemment Abdelwahid MELLOUKI (Directeur de recherche à l'ICARE) d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse et d'avoir apporté une discussion très riche lors de ma soutenance.

Je remercie tous les membres des équipes scientifiques et techniques de l'IRCELYON, et tout particulièrement Pierre DELICHERE (ingénieur de recherche à IRCELYON) et Laurence BUREL (ingénieur à IRCELYON) pour les échanges que nous avons eus lors des analyses XPS et MEB. Un deuxième merci à Pierre DELICHERE de m'avoir permis de suivre les analyses en XPS et ainsi de m'avoir permis de maîtriser l'instrument.

Je remercie aussi mes parents et ma sœur qui m'ont permis d'arriver jusque-là et qui m'ont toujours encouragé dans tous mes projets !

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis présents ces trois dernières années.

Je remercie Romain BONNAND, David-Alexandre CAZOIR et Samuel ABERRA GUEBROU (ou GUEBROY pour les portes d'appartements..). Je vous remercie d'avoir été là et pour tous les moments que nous avons vécu ensemble du vieux Lyon à la Croix Rousse en passant par le bec de jazz, le métronome et autres soirées EURONEWS...

Je remercie aussi Ludovic FINE dit Michel (ou même Michel pour les intimes) couteau suisse et filet de sécurité du laboratoire. Mais je souhaite remercier tout particulièrement l'ami pour m'avoir épaulé, fait marré, mal... et pour avoir été là!!

Je remercie Simon SOTO ancien thésard avec qui j'ai passé de supers moments, Benjamin GOLLI pour avoir été Benjamin GOLLI et bien plus encore...

Je remercie Maria Eugénia MONGE et Leonardo LIZZARAGA, mes parents spirituels durant ma thèse et encore aujourd'hui..., et puis bien évidemment Raluca CUIRARU, Aurélia MAXUT, Stephanie KING, Thomas Rosenørn, Rachid AMMAR, Roumayssa HAZIME, Lina LAMAA, Liselotte TINEL, Stéphanie ROSSIGNOL, Badr RMILI, Kifle-zeleke AREGAHEGN, Corinne FERRONATO, Jean-Marc CHOVELON, Nicolas Charbonnel, Aurélie Meme, Sylvian CHETRITE, Christine DELBEC, Jean-Marie HERRMANN, François GIRAUD... même si... enfin bon, Jérôme LECLREC, Audrey PHILIPPE-SABOUL, Alexia MIOLANE la liste mdst, tous ceux que j'ai oublié et bien d'autres aussi....

Et je souhaite évidemment remercier Mathilde PERRIN qui m'a soutenu, encouragé du soir au matin durant ma thèse et la longue période de rédaction... Je la remercie, pour sa patience, ses innombrables relectures et tout ce qu'elle est !

Encore merci !

IMPACT DE LA CHIMIE DES POUSSIÈRES MINÉRALES SUR LA PHOTOCHEMIE ATMOSPHERIQUE

Les travaux de cette thèse reposent sur l'étude des processus hétérogènes à la surface des particules minérales en présence d'irradiation UV-A. Nous savons que les poussières minérales contiennent des oxydes métalliques pouvant absorber la radiation solaire et ainsi activer une chimie très différente de celle observée à l'obscurité. Un réacteur à écoulement d'aérosols a été utilisé pour étudier les interactions des gaz (SO_2 , NO_2 et O_3) avec de véritables poussières minérales, évitant ainsi les artéfacts de mesure liés à la nature macroscopique des films comme dans les études précédentes.

La mise en suspension des poussières minérales a permis d'observer une formation inattendue de nouvelles particules ultrafines en présence de SO_2 . Le mécanisme proposé pour expliquer ce phénomène de nucléation suggère une désorption de radicaux OH photoproduits à la surface des minéraux vers la phase gazeuse. Ce mécanisme a pu être corroboré par des campagnes de mesure en atmosphère réelle.

Nous avons étudié la chimie des échantillons de réelles cendres volcaniques issus de la dernière éruption du volcan Eyjafjallajökull en Islande (2010). Ceci nous a permis d'élaborer des cinétiques de capture du SO_2 sur des films macroscopiques de cendres aboutissant à des coefficients de capture de l'ordre de 10^{-7} . Ces cinétiques couplées à des analyses chimiques ont permis de proposer un mécanisme réactionnel expliquant la formation de sulfate de fer à la surface des cendres.

Finalement, nous avons étudié les interactions photochimiques de O_3 et NO_2 sur les poussières minérales dans le réacteur à écoulement mettant en évidence un bon accord avec des études antérieures sur des surfaces macroscopiques.

Mots clefs : Photochimie des poussières, coefficients de capture, tube à écoulement d'aérosols, nucléation, désorption de radicaux OH, chimie de surface, photocatalyse, cendres volcaniques.

IMPACT ON ATMOSPHERIC PHOTOCHEMICAL CYCLES AND DUST PROPERTIES

The objective of this work is to study the heterogeneous processes of mineral dust surfaces under UV-A radiation. It is known that mineral dust containing metal oxides which can absorb solar radiation and therefore activate a different chemistry compared to that observed in the dark. In order to avoid measurement artifacts related to the nature of macroscopic films, an aerosol flow tube was developed during this work and applied to study the interactions of SO_2 , NO_2 and O_3 with real mineral dust.

An unexpected formation of new particles in the presence of SO_2 was observed. In order to explain this phenomenon, we suggest the desorption of OH radicals from the mineral dust surface to the gas phase. This mechanism has also been supported by field campaigns.

Using real samples of volcanic ash from the last eruption of Eyjafjallajökull in Iceland (2010) allowed us to study capture of SO_2 on macroscopic ash films with uptake coefficient around 10^{-7} . Associated kinetic experiments combined with chemical analysis allowed us to propose a reaction mechanism explaining the formation of iron sulfate on the surface of ashes.

Finally, we investigated the photochemical interactions of O_3 and NO_2 with mineral dust aerosols in the flow tube reactor showing a good agreement with previous data obtained on macroscopic surfaces.

Keywords: Dust photochemistry, uptake coefficients, aerosol flow tube, nucleation, OH radicals desorption, surface chemistry, photocatalysis, volcanic ashes.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
GENERALITES SUR L'ATMOSPHERE ET SES AEROSOLS	7
1.1 Atmosphère et polluants gazeux	9
1.1.1 Structure de l'atmosphère	9
1.1.2 Polluants atmosphériques	11
1.1.2.1 Dioxyde de soufre	14
1.1.2.2 Ozone	16
1.1.2.3 Radical hydroxyle	16
1.1.2.4 Oxydes d'azote	18
1.2 Aérosols atmosphériques	20
1.2.1 Aérosols primaires	21
1.2.1.1 Aérosols désertiques	22
1.2.1.1.1 Composition chimique des aérosols désertiques	22
1.2.1.1.2 Mode de production des aérosols désertiques	23
1.2.1.1.3 Mode de transport des zones sources aux dépôts	24
1.2.1.2 Aérosols volcaniques	26
1.2.1.2.1 Composition chimique des aérosols volcaniques	26
1.2.1.2.2 Mode de production des aérosols volcaniques	26
1.2.1.2.3 Mode de transport des aérosols volcaniques	27
1.2.2 Aérosols secondaires	28
1.2.2.1 Nucléation homogène mono-moléculaire	29
1.2.2.2 Nucléation homogène hétéro-moléculaire	30
1.2.3 Estimation des émissions des aérosols et de leurs impacts sur l'environnement... 31	
1.2.3.1 Estimation globale des émissions d'aérosols	31
1.2.3.2 Impact sur l'environnement	32
1.3 Réactions entre les polluants gazeux et les aérosols dans l'atmosphère	36
1.3.1 Coefficient de capture des polluants atmosphériques par les aérosols	36
1.3.2 Intégration du paramètre « lumière » : la photocatayse	38
METHODOLOGIES EXPERIMENTALES	43
2.1 Montage du tube à écoulement aux parois induites	46
2.1.1 Présentation du montage	46

2.1.1.1	Système de dilution de gaz « traces »	47
2.1.1.2	Méthode de saturation en vapeur d'eau.....	48
2.1.1.3	Réacteur à écoulement	49
2.1.1.4	Préparation des films de cendres volcaniques.....	49
2.1.1.5	Procédé d'irradiation	50
2.1.1.6	Analyseur de dioxyde de soufre	50
2.1.2	Traitement des données.....	51
2.1.2.1	Principe de mesure du coefficient de capture.....	51
2.1.2.2	Correction du coefficient de capture	53
2.1.2.2.1	Détermination du coefficient de diffusion des gaz « traces »	54
2.1.2.2.2	Correction due à la diffusion des gaz dans les pores du matériau.....	56
2.1.3	Analyse physico-chimique des solides	57
2.1.3.1	Spectroscopie XPS	57
2.1.3.2	Microscopie électronique à Balayage.....	59
2.2	Montage du tube à écoulement d'aérosols	61
2.2.1	Présentation du montage	61
2.2.1.1	Réacteur à écoulement	62
2.2.1.2	Système de dilution des gaz	62
2.2.1.2.1	Vitesse des gaz pour les flux internes et externes	63
2.2.1.2.2	Loi de distribution des vitesses dans un tube cylindrique.....	64
2.2.1.3	Générateurs d'aérosols	64
2.2.1.3.1	Générateur A	65
2.2.1.3.2	Générateur B	66
2.2.2	Utilisation des analyseurs des aérosols	67
2.2.2.1	Fonctionnement du CPC	68
2.2.2.2	Fonctionnement du SMPS.....	69
2.2.2.3	Séparateur de gaz-particules.....	71
2.2.3	Utilisation des analyseurs de gaz	71
2.2.3.1	Analyseur de O ₃ : Le modèle THERMO ENVIRONMENTAL 49C	72
2.2.3.2	Analyseur de NO ₂ : Le modèle THERMO ENVIRONMENTAL 42C	73
2.2.4	Traitement des données du tube à écoulement à aérosols.....	74
2.3	Particules utilisées	77
2.3.1	Cendres volcaniques	77
2.3.1.1	Echantillon récolté à Seljavellir	78
2.3.1.2	Echantillon récolté à Skògaheiði.....	79
2.3.2	Poussières désertiques.....	81

2.3.2.1	Oxyde de fer	81
2.3.2.2	Arizona Test Dust.....	81
PHOTOCHIMIE DU DIOXYDE DE SOUFRE SUR LES CENDRES VOLCANIQUES.....		83
3.1	Etude des interactions entre le dioxyde de soufre et les cendres volcaniques.....	85
3.1.1	Comparaison des échantillons 1 et 2.....	86
3.1.2	Mise en évidence de l'effet photocatalytique des cendres volcaniques issues de l'échantillon 1	86
3.1.3	Etude de l'influence de différents paramètres sur le coefficient de capture du dioxyde de soufre sur l'échantillon 1	87
3.1.3.1	Influence de la masse sur le coefficient de capture	87
3.1.3.2	Influence du flux photonique sur le coefficient de capture	88
3.1.3.3	Influence de l'humidité sur le coefficient de capture	89
3.1.4	Etude de la conversion du dioxyde de soufre sur l'échantillon durant un cycle journalier	90
3.2	Etude des composés formés à la surface des cendres volcaniques.....	92
3.2.1	Résultats d'analyses XPS sur un échantillon de cendres volcaniques après interaction avec le dioxyde de soufre	92
3.2.2	Résultats d'analyses par microscopie électronique sur un échantillon de cendres volcaniques après interaction avec le dioxyde de soufre	93
3.3	Mécanisme de formation des nouveaux produits	96
PHOTOCHIMIE DU DIOXYDE DE SOUFRE SUR LES POUSSIÈRES MINÉRALES		99
4.1	Réaction entre le dioxyde de soufre et l'oxyde de fer pur.....	103
4.2	Réaction entre le dioxyde de soufre et l'Arizona Test Dust.....	107
4.2.1	Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction des divers paramètres expérimentaux.....	108
4.2.1.1	Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction du flux lumineux	109
4.2.1.2	Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction de l'humidité relative	110
4.2.1.3	Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction de la concentration en dioxygène.....	111
4.2.1.4	Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction de la concentration en dioxyde de soufre.....	111
4.2.1.5	Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction du temps de résidence des ATD dans le réacteur	113

4.2.1.6	Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction du nombre de poussières d'ATD.....	113
4.2.2	Caractérisation des produits formés.....	115
4.2.3	Modèle de formation de nouvelles particules.....	118
4.2.4	Rendement quantique.....	120
4.3	Campagnes de mesure.....	123
4.3.1	Campagne de mesure élaborée au Nord de la Chine.....	123
4.3.2	Campagnes de mesure dirigées par l'IFT et le LASIM.....	124
4.3.2.1	Campagne de mesure proche de Pékin par l'IFT.....	124
4.3.2.2	Campagne de mesure à Lyon fait par le LASIM.....	128
PHOTOCHEMIE DE L'OZONE ET DU DIOXYDE D'AZOTE SUR DES POUSSIERES MINERALES EN SUSPENSION.....		132
5.1	Réaction de l'ozone sur les poussières minérales.....	135
5.1.1	Mise en place du système d'analyse des gaz.....	135
5.1.2	Effet de la photochimie sur la capture de l'ozone.....	136
5.1.3	Influence du temps de résidence et de la surface des ATD sur la capture de l'ozone.....	136
5.1.4	Evolution des coefficients de capture en fonction de l'intensité lumineuse, de l'humidité relative et de la concentration initiale en ozone.....	138
5.1.5	Comparaison avec des coefficients de capture élaborés sur des tubes à écoulement aux parois induites.....	139
5.2	Réaction du dioxyde d'azote sur les aérosols minéraux.....	143
5.2.1	Mise en place du système d'analyse des gaz.....	143
5.2.2	Evolution et comparaison des coefficients de capture en fonction de l'intensité lumineuse, de l'humidité relative et de la concentration initiale en ozone.....	144
5.2.3	Evolution et comparaison des produits formés.....	147
5.2.3.1	Formation de monoxyde d'azote dans la phase gazeuse.....	147
5.2.3.2	Rendement en monoxyde d'azote.....	147
5.2.3.3	Formation de l'acide nitreux dans la phase gazeuse.....	148
5.2.3.4	Rendement en acide nitreux.....	148
5.3	Validation des corrections faites sur les coefficients de capture lors des interactions de gaz sur les films de poussières.....	150
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....		152
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		158
ANNEXES.....		171

INTRODUCTION

Le travail de cette thèse se concentre sur l'impact des aérosols minéraux (poussières désertiques et cendres volcaniques) sur divers aspects de la chimie atmosphérique. Les poussières minérales peuvent influencer à la fois la photochimie et le bilan radiatif de la troposphère [Sassen et *al.*, 2003; Ansmann et *al.*, 2005]. Cet impact est cependant difficile à évaluer notamment par le manque de données expérimentales. Cette thèse évolue au sein d'un partenariat regroupant des études en laboratoire (IRCELYON, ICARE) et en modélisation de l'atmosphère (LSCE). L'objectif de ce consortium est de progresser vers une compréhension plus complète du rôle des poussières minérales en sciences de l'atmosphère. Ce regroupement permettra de fournir les outils nécessaires pour établir des pronostics quant à l'effet de l'augmentation future des émissions de polluants. Les résultats de laboratoire pourront ainsi être considérés et donner une évaluation de l'impact réel des poussières minérales sur la chimie mondiale et régionale.

Les estimations actuelles des émissions de poussières minérales dans l'atmosphère se trouvent proche de 2000 Tg par an [Tegen et *al.*, 2002; Luo et *al.*, 2003]. Cette forte concentration représente 40% des aérosols primaires atmosphériques. Ceci explique son impact significatif sur plusieurs aspects de la chimie atmosphérique, y compris le forçage radiatif et la modification des cycles photochimiques. En effet, de récentes études de modélisation ont montré que ces aérosols minéraux peuvent affecter de manière significative, le climat durant leur transport [Balkanski et *al.*, 2007; Huneus et *al.*, 2011]. Cette perturbation a lieu suivant des effets communément appelés effets radiatifs directs et indirects. Le forçage radiatif direct est dû à la diffusion et à l'absorption du rayonnement solaire incident. L'effet indirect quant à lui, provient des aérosols minéraux agissant comme des noyaux de condensation [Sassen et *al.*, 2003; Ansmann et *al.*, 2005]. Par le biais de ce phénomène, les aérosols minéraux ont le pouvoir de modifier indirectement la structure des nuages et des précipitations [Twomey et *al.*, 1984]. Cette thèse essayera de répondre aux fortes incertitudes liées aux effets de ces aérosols sur le forçage climatique.

Les preuves issues des campagnes de mesure de laboratoire et de modélisation appuient de plus en plus l'hypothèse que les poussières minérales pourraient jouer le rôle de surfaces réactives envers différents gaz « traces ». L'exemple récent des interactions des poussières minérales avec les NO_x-NO_y atmosphériques est particulièrement intéressant en raison de son impact potentiel sur la production photochimique d'ozone. En effet, une augmentation de la teneur en nitrate des poussières pendant le transport à travers les régions polluées a été observée à plusieurs reprises [Silva et *al.*, 2000; Matsuki et *al.*, 2005].

De plus, des études de modélisation ont confirmé que cela est compatible avec l'absorption de gaz « traces » réactifs [Carmichael et *al.*, 1996; Dentener et *al.*, 1996].

De nombreux modèles [Zhang et *al.*, 1994; Dentener et *al.*, 1996; Phadnis et *al.*, 2000; Song et *al.*, 2001; Bian et *al.*, 2003; Bauer et *al.*, 2004] suggèrent un impact significatif sur les captures (notamment des NO_y), sur la répartition de nitrate entre la phase gazeuse et particulaire, sur le rapport NO_y / NO_x et sur les concentrations d'ozone.

Néanmoins, l'exactitude de leurs simulations est durement impactée par le manque de données en laboratoire décrivant les interactions de gaz « traces » / poussières. Ce manque de données en laboratoire a été récemment mis en évidence par la commission de l'IUPAC qui s'est efforcée de faire des recommandations pour les paramètres décrivant les interactions des poussières minérales avec plusieurs gaz « traces » atmosphériques [Atkinson et *al.*, 2008 ; Crowley et *al.*, 2010].

La majeure partie des données expérimentales préexistantes a été élaborée sur des films de poussières. De plus, la plupart de ces données ont été établies dans des conditions où les échantillons se trouvaient dans l'obscurité. De récents résultats montrent que les conversions photo-induites de NO₂ en HONO et HNO₃ se produisent sur des films minces de TiO₂/SiO₂ et de poussières minérales [Ndour et *al.*, 2008]. Par conséquent, l'illumination (UV - proche/visible) des espèces (TiO₂, Fe₂O₃, FeO, MgO) présentes dans les aérosols de poussière minérale en interaction avec les gaz « traces » peut initier une nouvelle et potentiellement importante photochimie hétérogène.

L'objectif de cette thèse est donc d'approfondir nos connaissances sur les interactions photochimiques entre les aérosols minéraux et les gaz « traces » présents dans l'atmosphère. Pour cela, le développement d'un réacteur à écoulement d'aérosols a permis d'étudier les interactions gaz/aérosols en s'affranchissant des problèmes expérimentaux dus à la diffusion des gaz dans les pores des films précédemment étudiés dans la littérature. Ces études donnent accès à des coefficients de capture (γ) de différents gaz « traces » (SO₂, O₃, NO₂) à la surface de poussières minérales dans différentes conditions expérimentales comprenant l'évolution :

- de la surface des aérosols minéraux ;
- de la concentration en gaz « traces » ;
- de l'intensité lumineuse dans le domaine proche-UV (300-420 nm) ;
- de l'humidité relative du système ;
- du temps de contact entre les aérosols et le gaz.

La suspension des poussières minérales au sein du réacteur a permis d'observer une nouvelle chimie concernant l'interaction entre le SO_2 et les poussières minérales sous irradiation proche-UV.

Durant ces dernières expériences, nous avons eu la chance d'acquérir de réels échantillons de cendres volcaniques issue de l'éruption de l'Eyjafjallajökull en Islande (2010). Nous avons donc saisi l'opportunité d'étudier des cinétiques de capture du SO_2 sur ces cendres (le dioxyde de soufre faisant parti des gaz émis en grande quantité pendant les éruptions [Delmelle et *al.*, 2002 ; Hunton et *al.*, 2005]). Ces dernières cinétiques ont été élaborées sur des films de cendres à l'aide d'un réacteur à écoulement aux parois induites à cause des faibles quantités d'échantillons reçus. La présentation de ces travaux et du montage expérimentale associé (réacteur à écoulement aux parois induites) permettront de mieux appréhender les évolutions entre les deux réacteurs.

Finalement, les coefficients de capture mesurés à l'issu des interactions photo-induites entre l' O_3 puis le NO_2 et les aérosols minéraux donneront d'une part accès à un nouveau jeu de données mais permettront également de valider les facteurs correctifs (dus à la diffusion des gaz) utilisés pour des expériences similaires réalisées sur des films de poussière minérale [Ndour et *al.*, 2008; Nicolas et *al.*, 2009].

GENERALITES SUR L'ATMOSPHERE ET SES AEROSOLS

Chapitre 1

Ce chapitre débutera par une présentation de l'atmosphère et de ses polluants. Dans un second temps divers aérosols présents dans cette atmosphère, plus particulièrement les aérosols désertiques et volcaniques, seront exposés. Ce chapitre sera finalement clôturé par les interactions existantes entre les polluants atmosphériques et les aérosols.

1.1 Atmosphère et polluants gazeux

Le terme *atmosphère* vient de deux mots grecs *atmos* signifiant gaz ou vapeur et *sphaira* pour sphère. L'atmosphère est donc une couche gazeuse entourant un astre. L'atmosphère terrestre, unique dans le système solaire, a une épaisseur estimée à environ 800 km de la surface de la terre [Seinfeld et al., 1998]. Sa composition est un mélange complexe de gaz et de particules solides et liquides en suspension. Ce mélange a permis la création et le développement de la vie à travers cette atmosphère respirable et protectrice des irradiations solaires.

1.1.1 Structure de l'atmosphère

Les caractéristiques physiques de l'atmosphère, comme la pression et la température, subissent d'importantes variations en fonction de l'altitude. Comme le montre la figure I.1, la pression atmosphérique diminue avec la raréfaction progressive des molécules de gaz due à l'augmentation de l'altitude. Cette variation est définie par :

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\rho(z) \cdot g \quad \text{Eq.I.1}$$

où g représente l'accélération de la pesanteur à la surface de la terre ;

$p(z)$ la pression à une altitude z ;

$\rho(z)$ la densité de l'air à une altitude z .

Cette dernière est symbolisée par l'équation suivante :

$$\rho(z) = \frac{M_{air} p(z)}{RT(z)} \quad \text{Eq.I.2}$$

où M_{air} est la masse moléculaire de l'air (28,97 g mol⁻¹) et $T(z)$ la température à l'altitude z .

La température, quant à elle, subit des variations plus complexes associées aux différentes couches atmosphériques : troposphère, stratosphère, mésosphère, thermosphère et

ionosphère (figure I.1). Chacune de ces couches se définissent par un point d'inversion de la courbe de température.

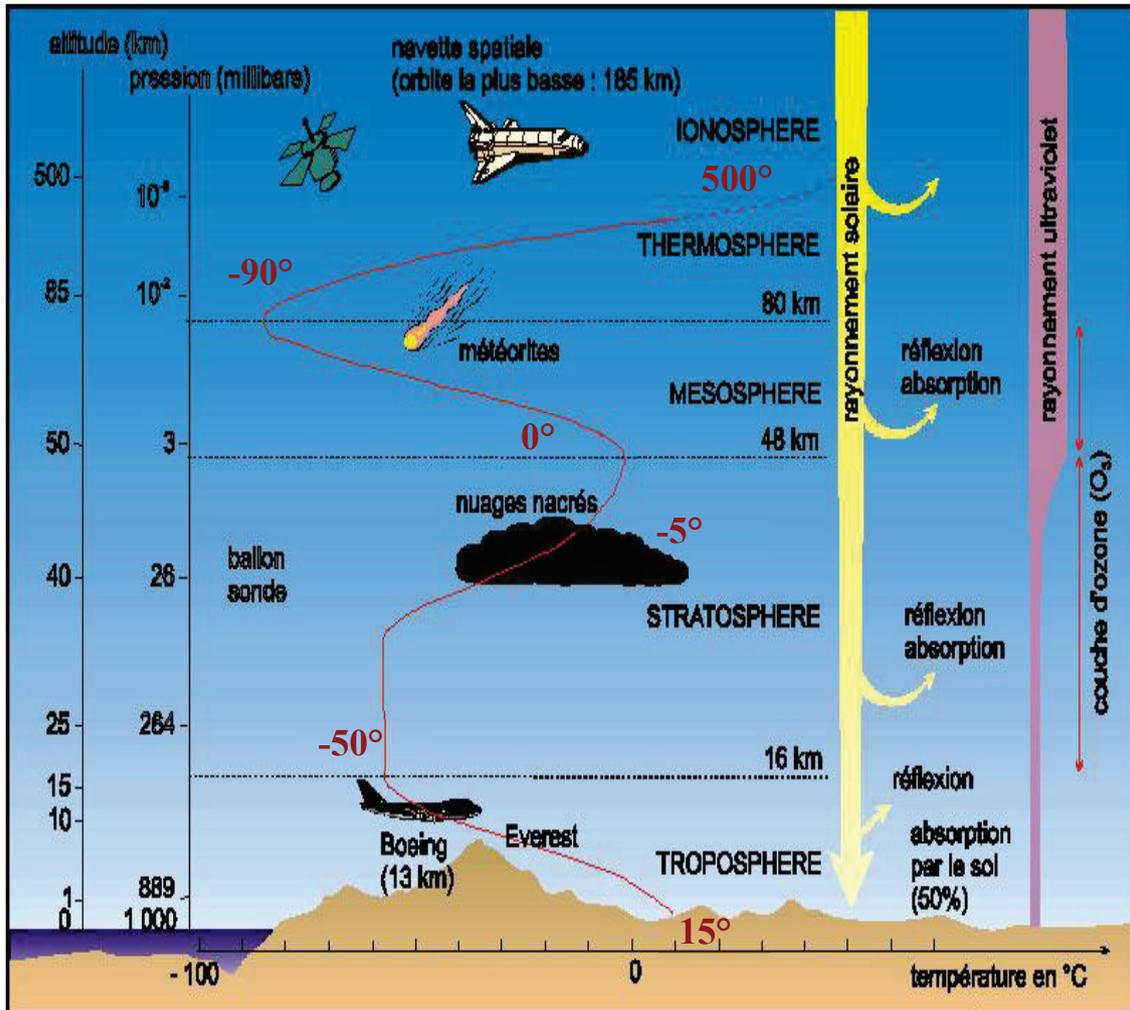


Figure I.1 : Profil structurel de l'atmosphère, variation de la température et de la pression en fonction de l'altitude. (http://www.mrcc.uqam.ca/effet_serre/serre/composition.html).

La **troposphère**, la couche la plus basse, s'étend de la surface du globe terrestre à une altitude variant de 8 à 16 Km. La température varie en fonction de l'altitude, elle décroît d'approximativement 6,5°C à chaque kilomètre jusqu'à atteindre -50°C, limite marquant la borne supérieure de la troposphère, appelée *tropopause*. Au-dessus de cette limite, se trouve la **stratosphère** s'étendant jusqu'à 50 Km d'altitude et contenant environ 90% de l'ozone atmosphérique. Vient ensuite la **mésosphère**, couche marquée par une forte diminution de la température jusqu'à sa limite supérieure située à 80km. La dernière inversion de température annonce le début de la **thermosphère** se prolongeant jusqu'à 500 Km d'altitude.

La **troposphère** est la couche pour laquelle nous porterons la plus grande attention. En effet, cette couche contient à elle seule près de 80% de la masse totale de l'atmosphère ainsi que la quasi-totalité de la vapeur d'eau. Cette couche peut être divisée en deux parties :

- La couche limite, s'étendant depuis la surface du globe à environ 1 Km d'altitude, est très sensible aux influences de la croûte de terrestre. Au sein de cette couche, l'écoulement d'air est freiné par la rugosité des reliefs si bien que le vent y est moins fort mais avec des turbulences bien plus marquées. Cette proximité avec la surface terrestre induit également des variations de température. La couche limite devient suffisamment chaude par rapport aux couches supérieures pour s'élever et créer un phénomène d'instabilité. En cours de journée, la hausse des températures favorise l'élévation de cette couche et entraîne ainsi de plus fortes advections de vent. Les températures plus faibles de la nuit tendent à diminuer ces mouvements de convection (figure I.2).

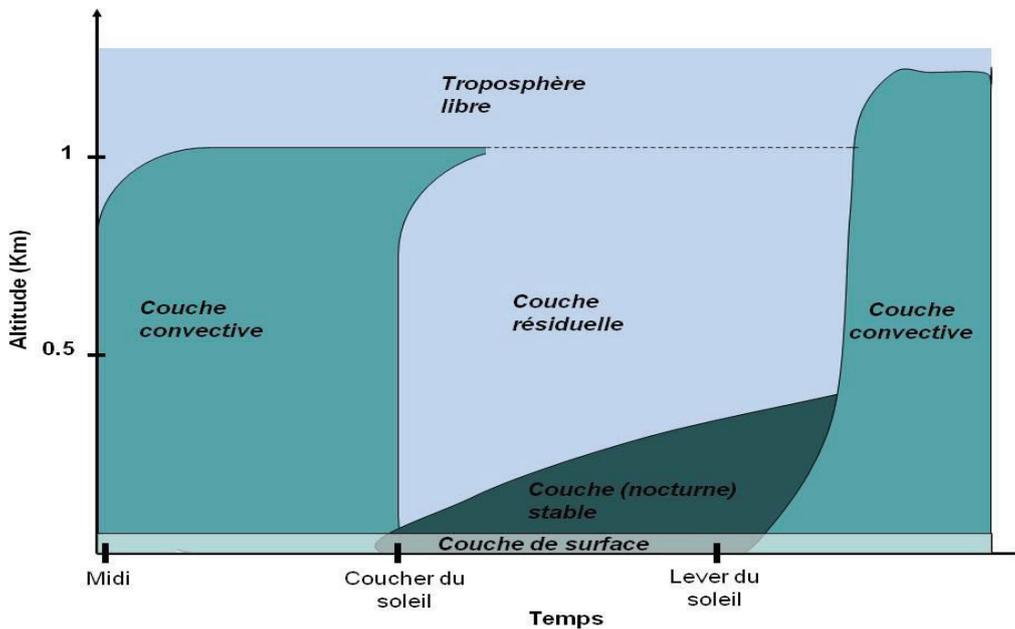


Figure I.2 : Evolution de la couche limite atmosphérique au cours de la journée (inspirée par Stull, 1988, An introduction to boundary layer meteorology)

- Au-delà de cette couche limite, nous atteignons ce qu'on appelle la troposphère libre tant les influences de la surface deviennent négligeables et l'écoulement d'air laminaire. Comme nous venons de le voir, la couche limite troposphérique se révèle être très instable. Cette particularité favorise la mixité et la dispersion des polluants la constituant.

1.1.2 Polluants atmosphériques

L'atmosphère est majoritairement composée d'azote, de dioxygène, d'argon et de nombreux gaz « traces » exposés dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.1 : Composition et durée de vie des constituants majeurs de l'atmosphère [Hobbs, 2000].

Gaz	% en volume	Durée de vie
<u>Gaz majeur</u>		
N ₂ (azote)	78.08	1.6 × 10 ⁷ ans
O ₂ (dioxygène)	20.95	3-10 × 10 ³ ans
Ar (Argon)	0.93	
H ₂ O (eau)	0-4	10 jours
CO ₂ (dioxyde de carbone)	3.6 × 10 ⁻²	3-4 jours
<u>Gaz « traces »</u>		
Ne (néon)	1.8 × 10 ⁻³	
He (hélium)	5.2 × 10 ⁻⁴	10 ⁶ ans
CH ₄ (méthane)	1.7 × 10 ⁻⁴	9 ans
Kr (Krypton)	1.1 × 10 ⁻⁴	
N ₂ O (oxyde nitreux)	5.0 × 10 ⁻⁶	150 ans
Xe (xénon)	8.7 × 10 ⁻⁶	
O ₃ (ozone)	2-200 × 10 ⁻⁶	100 jours

Au cours des deux derniers siècles, les activités humaines ont fortement modifié la composition de l'atmosphère. Malgré leur présence en très faible quantité, les émissions gazeuses et particulaires jouent un rôle important dans l'équilibre chimique de l'atmosphère. Les conséquences de ces émissions s'illustrent par le trou de la couche d'ozone, le smog photochimique ou encore le réchauffement climatique. Une partie de ces émissions (oxyde de soufre et azote) sont également responsables de l'altération du pH de l'eau des nuages induisant la formation de pluies acides [Alfonso, 2004; Andreae, 2008; Finlayson - Pitts, 2000]. Des événements plus ponctuels peuvent aussi induire des changements climatiques à des échelles de temps beaucoup plus réduites (1 à 3 ans). C'est notamment le cas des éruptions volcaniques générant d'importantes quantités de gaz « traces » dont les principaux sont : la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, l'hydrogène, le sulfure d'hydrogène, le monoxyde de carbone et le chlorure d'hydrogène [Witham et *al.*, 2005].

Les gaz à effet de serre notamment le gaz carbonique (CO₂), le méthane (CH₄), l'oxyde nitreux (NO₂), l'ozone (O₃) et principalement la vapeur d'eau (H₂O) sont finalement en majeure partie à l'origine du réchauffement troposphérique.

La température moyenne de la terre est de 15°C. Cette température est relative au rayonnement de la terre. La terre émet donc un rayonnement infrarouge d'une énergie de 390 W.m⁻² en direction de l'atmosphère. Les gaz à effet de serre vont absorber ce rayonnement et

réémettre leur majeure partie en direction de la terre. Cette conservation d'énergie est finalement responsable du réchauffement climatique.

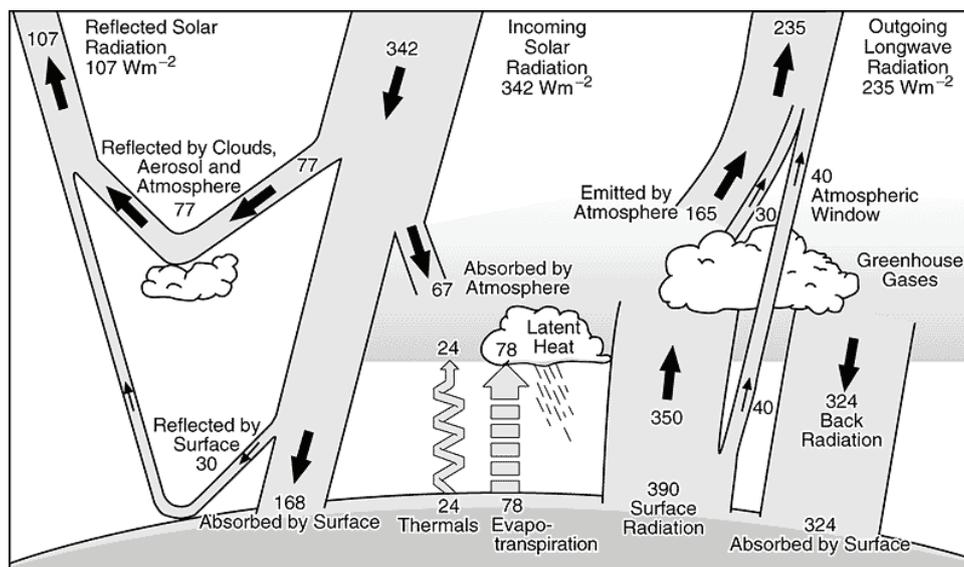


Figure I.3 : Schéma représentant le bilan radiatif et l'effet de serre (IPCC Chap.1.2.1).

Une forte augmentation de dioxyde de carbone, de méthane et de dioxyde d'azote durant ces 200 dernières années a fortement contribué à l'accroissement de cet effet de serre (Figure I.4).

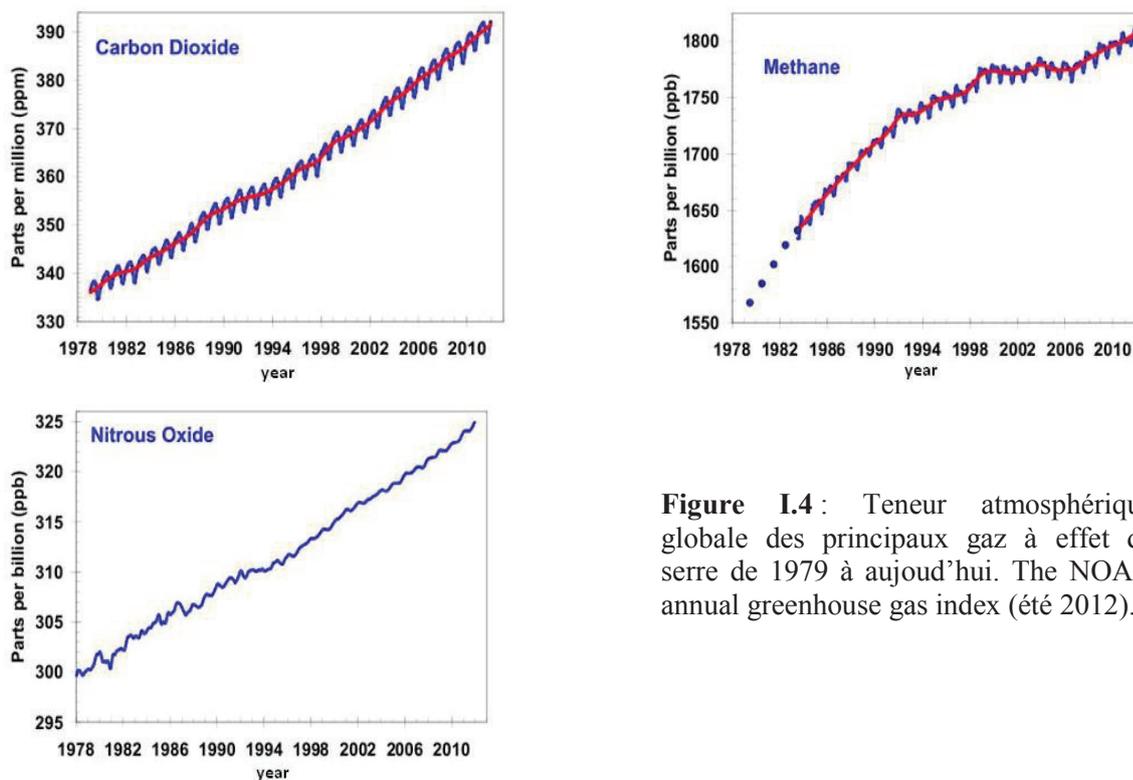


Figure I.4 : Teneur atmosphérique globale des principaux gaz à effet de serre de 1979 à aujourd'hui. The NOAA annual greenhouse gas index (été 2012).

Par ailleurs, une fois dans la troposphère, certains polluants atmosphériques comme les composés organiques volatils (COV) ou les oxydes d'azote ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), peuvent être oxydés, ce qui entraîne des processus chimiques encore plus complexes. Parmi les composés responsables des réactions d'oxydation troposphérique, on peut citer l'ozone (O_3), le radical hydroxyle (OH) ou encore le radical nitrate (NO_3) issu de l'oxydation de NO_2 . L'oxyde d'azote, tout comme le dioxyde de soufre (SO_2), sont aussi responsables des pluies acides. Celles-ci sont associées à des phénomènes de corrosion, d'acidification des cours d'eau et donc à de fortes perturbations des écosystèmes.

Le dioxyde de soufre fait d'ailleurs partie des quatre polluants (SO_2 , O_3 , NO_2 et les PM_{10}) réglementés par LAURE¹. Les concentrations de ces derniers permettent de calculer un indice (indice ATMO) donnant une quantification de la qualité de l'air (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Valeurs des concentrations horaires des quatre polluants, SO_2 , NO_2 , O_3 et PM_{10} utilisé pour le calcul d'indice ATMO (Graphique provenant de « Historical Sulfur Dioxide Emissions 1850-2000: Methods and Results, » [Smithet *al.*, 2004].

Echelles Indices	Dioxyde de soufre SO_2	Dioxyde d'azote NO_2	Ozone O_3	Particules fines PM_{10}
	Moyenne horaire en $\mu\text{g}/\text{m}^3$			Moyenne journalière en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	0 à 39	0 à 29	0 à 29	0 à 9
2	40 à 79	30 à 54	30 à 54	10 à 19
3	80 à 119	55 à 84	55 à 79	20 à 29
4	120 à 159	85 à 109	80 à 104	30 à 39
5	160 à 199	110 à 134	105 à 129	40 à 49
6	200 à 249	135 à 164	130 à 149	50 à 64
7	250 à 299	165 à 199	150 à 179	65 à 79
8	300 à 399	200 à 274	180 à 209	80 à 99
9	400 à 499	275 à 399	210 à 239	100 à 124
10	> à 500	> à 400	> à 240	> à 125

L'importance environnementale de ces derniers polluants gazeux mérite donc un peu plus d'attention.

1.1.2.1 Dioxyde de soufre

A l'origine, le dioxyde de soufre est présent en faible quantité dans l'atmosphère. Sa concentration augmente localement en fonction des catastrophes naturelles (incendies de forêt, épisodes volcaniques...). L'industrialisation de ces dernières années contribue également à une plus forte concentration du dioxyde de soufre atmosphérique.

¹ LAURE : « loi sur l'air », loi française publiée en 1997 relative à la lutte contre la pollution atmosphérique

La **figure I.5 a** reprend les différentes sources d'émission de dioxyde de soufre en fonction du temps. La **figure I.5 b**, quant à elle, montre l'évolution des émissions anthropiques (émises par l'Homme) en fonction de diverses localisations.

Ces émissions anthropiques ont donné lieu à une importante augmentation des dépôts de soufre proche des régions industrialisées.

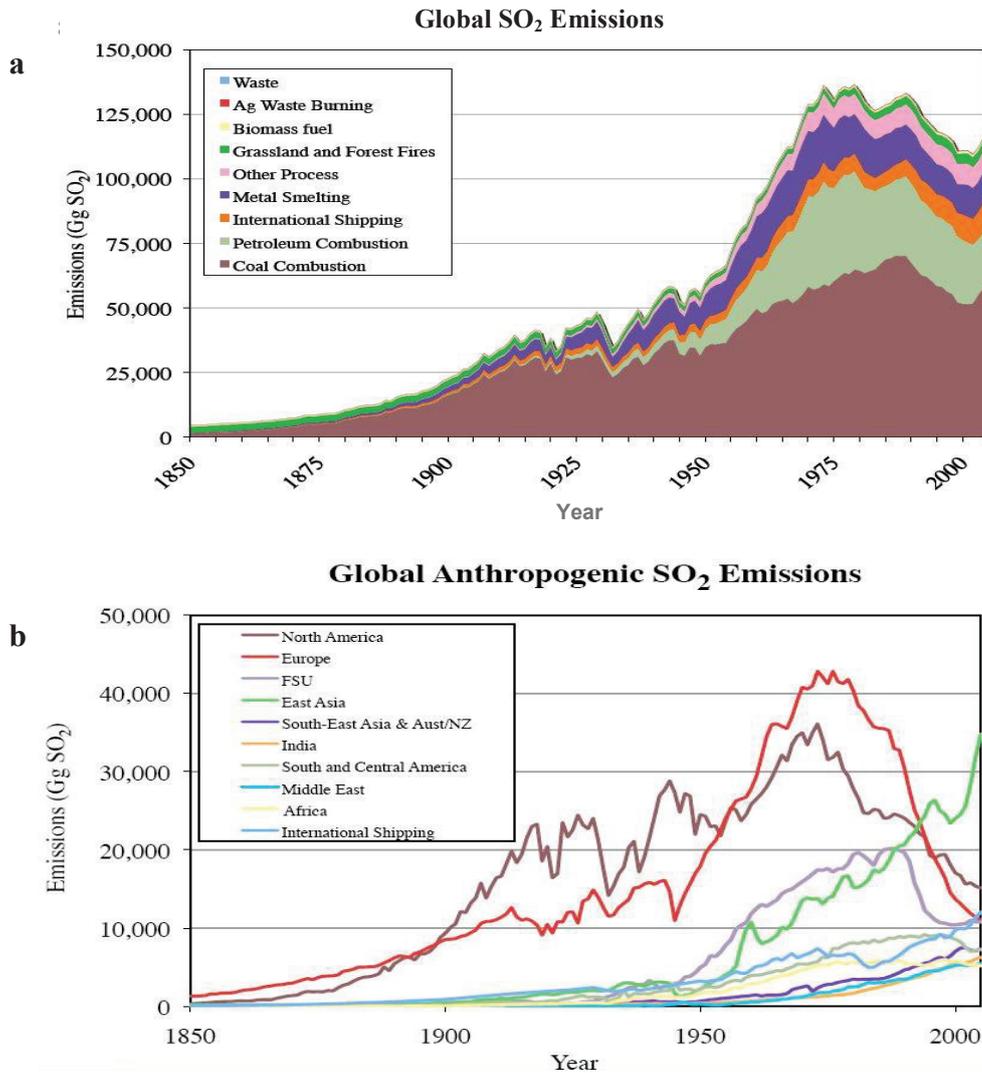


Figure I.5 : **a.** Emission globale de SO₂ par secteur. **b.** Emission globale de SO₂ par région. [Smith et al., 2010].

La conversion du dioxyde de soufre en aérosols sulfatés va impacter le climat des régions polluées. D'une part, ces aérosols reflètent la lumière du soleil en direction de l'espace et provoquent ainsi un refroidissement significatif.

Les nuages reflètent environ 20% des radiations solaires (figure I.3). L'augmentation de la durée de vie de ces derniers implique une réflexion plus durable conduisant ainsi à un refroidissement climatique.

1.1.2.2 Ozone

L'ozone, composant naturel de l'atmosphère, est majoritairement (90%) dans la stratosphère. Cette importante concentration d'ozone localisée est appelée « la couche d'ozone ». Celle-ci nous protège en absorbant une partie du spectre ultraviolet (UV-C : 100 à 280nm) émis par le soleil.

Dans la troposphère, l'ozone devient un polluant car il est très réactif et toxique. Il est considéré comme un important gaz à effet de serre. L'ozone est autant néfaste pour l'Homme que pour la faune et la flore [Frampton et al., 1999, Van Zelm et al., 2008].

Blacet est le premier à proposer le mécanisme de formation de l'ozone troposphérique en 1952. Celui-ci se forme à travers la photolyse du NO₂ dans l'air [Blacet et al., 1952] :



La figure I.6 résume les principales réactions impliquées dans la formation de l'ozone troposphérique.

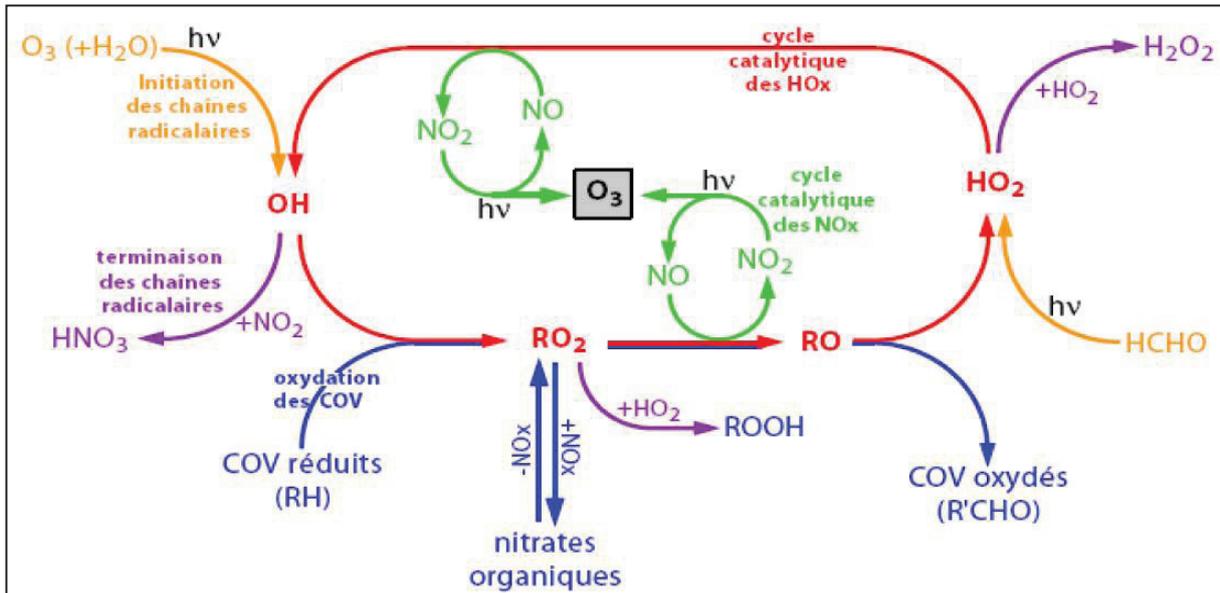
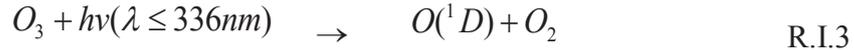


Figure I.6 : Principaux mécanismes de la formation de l'ozone troposphérique (www.lisa.univ-paris12.fr).

1.1.2.3 Radical hydroxyle

Les radicaux hydroxyle contrôlent la capacité oxydante de l'atmosphère et la durée de vie des espèces contribuant au réchauffement global [Jockel et al., 2003].

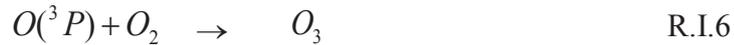
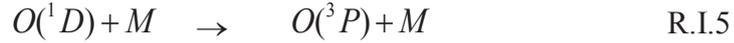
La source principale des radicaux hydroxyle dans la troposphère libre est la photodissociation de l'ozone. Il en résulte un atome d'oxygène à l'état excité O(¹D):



Seulement une partie des $O(^1D)$ formés va générer des radicaux hydroxyle selon :



L'autre partie retourne à son niveau d'énergie fondamentale $O(^3P)$ par désactivation collisionnelle avec différents gaz présents dans l'atmosphère pour ensuite reformer de l' O_3 :



M pouvant être $N_2, O_2 \dots$

La formation de radicaux hydroxyle, comme le montre la réaction R.I.4, nécessite la présence de vapeur d'eau. Cette production de radicaux va donc évoluer en fonction de l'humidité du milieu.

La conversion de HO_2 en présence de NO ainsi que la photolyse d'acides nitreux ($HONO$) et de peroxydes d'hydrogène (H_2O_2) sont aussi d'importantes sources de radicaux OH :



Le radical OH , une fois formé, est très réactif. Il a la faculté de réagir avec la plupart des espèces oxydables émises dans l'atmosphère tels que le méthane, l'acide nitreux ou encore l'acide sulfurique [Bell et al., 2003].



1.1.2.4 Oxydes d'azote

Les oxydes d'azote (NO_x) comprennent le dioxyde d'azote (NO_2) et le monoxyde d'azote (NO). La figure I.7 reprend les principales sources d'émission des oxydes azotés.

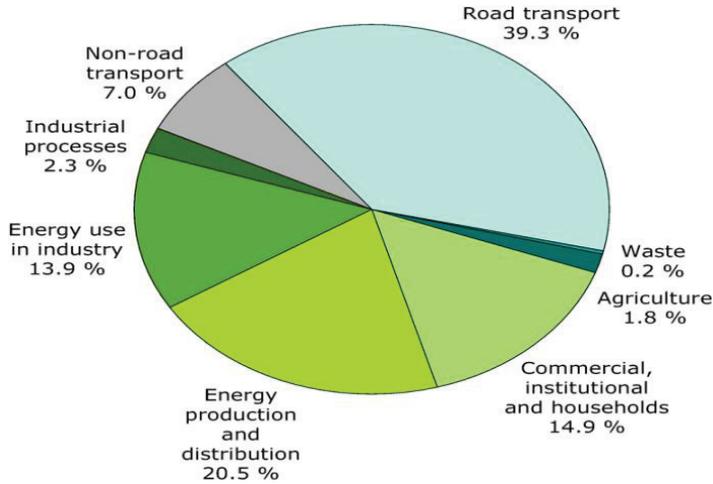


Figure I.7 : Principales sources d'émission d'oxydes d'azote dans l'atmosphère en Europe en 2008. EEA-32 Nitrogen oxides (NO_x) emissions (APE 2010).

Les réactions R.I.1 et R.I.2 ont montré que le dioxyde d'azote peut être à l'origine de la formation de l'ozone. Celui-ci peut également réagir avec un radical hydroxyle pour former de l'acide nitrique :



Cet acide peut ensuite régénérer des oxydes d'azote (NO_2 et NO_3) soit par photolyse, soit par réaction avec les radicaux hydroxyle :



1.1.2.5 Acide nitreux

L'acide nitreux (HONO) joue un rôle très important dans la troposphère. En effet, il est une source substantielle de radicaux hydroxyle par photolyse [Kleffmann et al., 2007]:



Il se forme principalement la nuit par l'oxydation en réaction hétérogène de NO_2 sur différentes surfaces et sites réactifs à la surface des suies [Allegrini et al., 1994].



Cependant, de récentes études de terrain ont permis d'observer des concentrations en HONO élevées même en journée [Kleffmann et al., 2007 ; Wong et al., 2012, Elshorbany et al., 2009]. La question est donc de savoir quelle est cette source de HONO sachant que les réactions d'hydrolyse de NO_2 ne peuvent expliquer que sa formation nocturne. Il devient alors clair que l'acide nitreux a d'autres sources photochimiques favorisant sa présence en journée. Récemment, des études ont confirmé que l'acide nitreux pouvait effectivement provenir de la photoréduction de NO_2 sur des surfaces réactives contenant des suies, des acides humiques ou encore des HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) [Brigante et al., 2008; George et al., 2005; Jammoul et al., 2008; Monge et al., 2010a; Monge et al., 2010b; Stemmler et al., 2006].

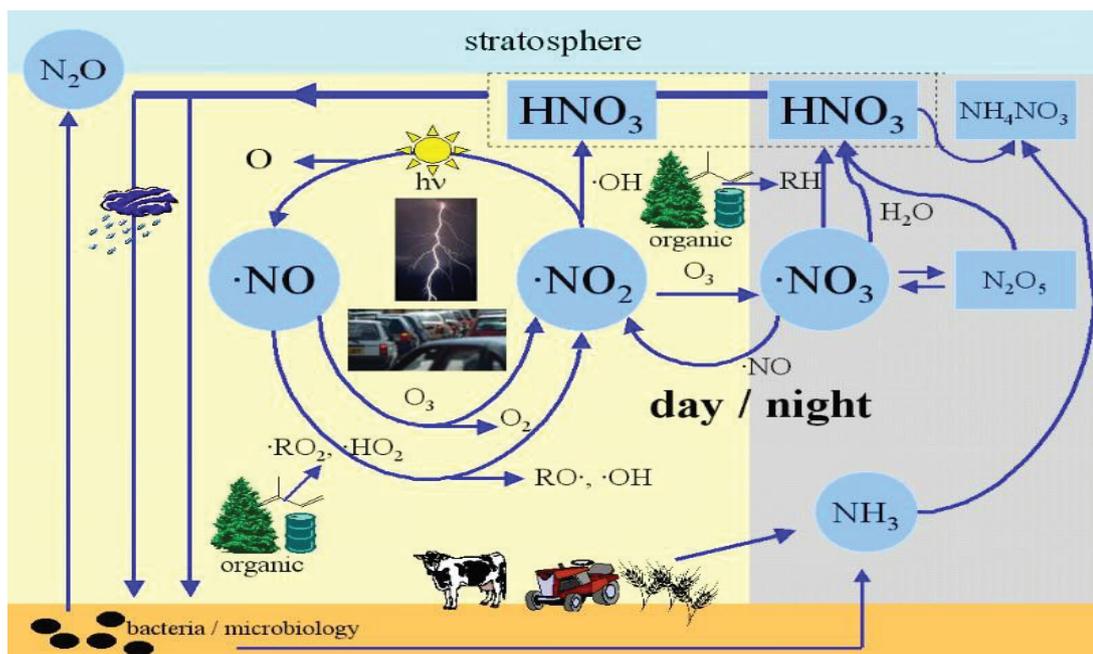


Figure I.8 : Représentation schématique des interactions entre les différents oxydes d'azotes atmosphériques (<http://atmosphere.mpg.de>).

La figure I.8 résume les différentes interactions gazeuses des oxydes d'azote pendant le jour et la nuit.

1.2 Aérosols atmosphériques

La loi sur la qualité de l'air (LAURE) tient aussi compte des aérosols dans son calcul d'indice de la qualité de l'air. En effet, la présence de ces derniers rajoute une variable, non négligeable, sur la complexité des interactions troposphériques.

Un aérosol est défini comme une suspension relativement stable d'un liquide ou d'un solide dans un gaz. Le temps de vie de ces aérosols peut aller de quelques jours à plusieurs semaines dans la troposphère voire même plusieurs années lorsqu'ils sont émis dans la stratosphère. Ces aérosols plus ou moins vieillissés sont susceptibles d'être intégrés dans la phase nuageuse et ainsi modifier la composition chimique des pluies [Delmas *et al.*, 2005].

Connaître la composition chimique des aérosols atmosphériques permet non seulement de cibler leur origine mais également de connaître les processus d'évolution chimique subis au cours de leur transport. Elle permet également de remonter à leurs propriétés optiques. Nous pouvons alors comprendre quelles sont les interactions du rayonnement solaire ou tellurique avec ces aérosols. Ces interactions nous permettront de connaître l'impact climatique de ces aérosols en fonction de leur composition chimique.

La taille des aérosols varie considérablement en fonction de leurs sources et des transformations chimiques qu'ils subissent dans l'atmosphère (figure I.10). Ils sont classés en trois catégories suivant leurs dimensions :

- les particules ultrafines ou particules d'Aitken de rayon inférieur à 100 nm, constituent des noyaux de condensation dans le processus de formation des nuages et brouillards ;
- les particules moyennes dont le diamètre est compris entre 0,1 et 1 μm , se forment dans l'atmosphère suite à des modes d'accumulation par condensation du gaz sur la surface d'aérosols existants et par coagulation des particules ;
- les particules grossières avec un diamètre supérieur à 1 μm , regroupent les poussières désertiques, volcaniques ainsi que les particules de sels marins [O'Dowd *et al.*, 2007]. Les particules dont le diamètre est supérieur à 5 μm sont présentes en très faible quantité dans l'atmosphère en raison de leur aptitude à s'éliminer par sédimentation sous l'effet de l'attraction terrestre.

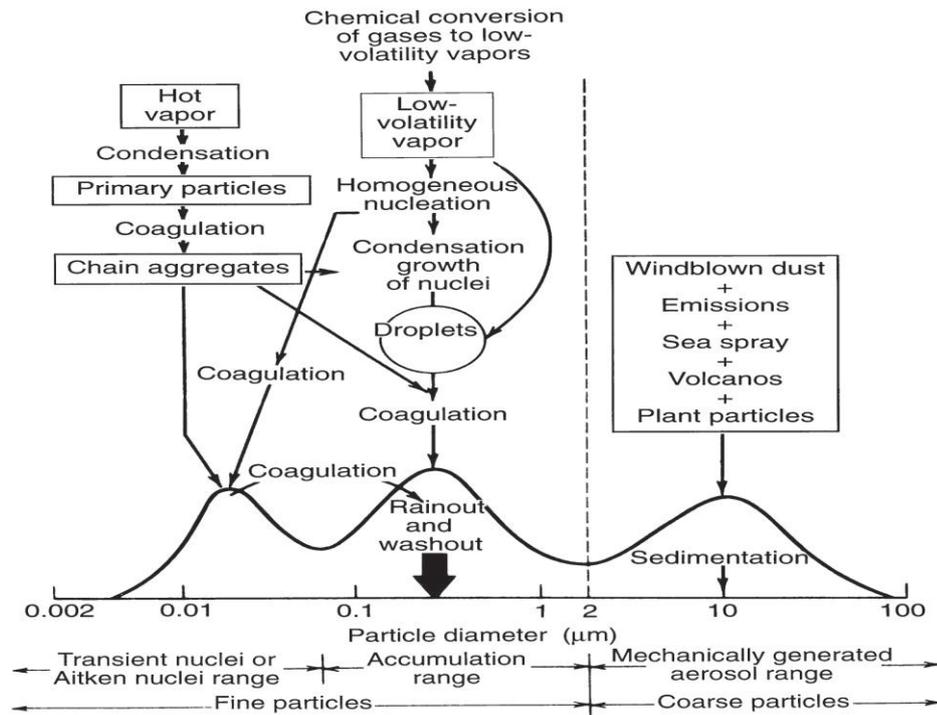


Figure I.9 : Schéma de la distribution en taille des particules atmosphériques (adaptation de Cantrell et Whitby par Finlayson-Pitts 2000).

Suivant leur origine, les aérosols sont classés en deux catégories : *aérosols primaires* et *aérosols secondaires*. Les aérosols primaires seront présentés dans un premier temps suivi d'une description plus détaillée des aérosols désertiques et volcaniques. Les aérosols secondaires seront ensuite abordés. Une discussion des impacts de ces aérosols sur l'environnement conclura ce paragraphe.

1.2.1 Aérosols primaires

Les *aérosols primaires* sont émis directement au niveau de la surface de la terre. Leur taille varie généralement de quelques centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de microns. Leur composition chimique reflète celle de la source dont ils sont issus, dont les principales sont :

- les aérosols terrigènes générés par l'érosion éolienne des sols ;
- les aérosols marins émis par les océans sous l'action des vents où de grosses gouttelettes d'eau sont projetées dans l'atmosphère. Après évaporation de l'eau, les aérosols marins sont finalement des organiques et des sels marins (ions chlorures, nitrates, sulfates) ;
- les aérosols volcaniques, issus des éruptions volcaniques ;

- les particules biogéniques comme les pollens, les moisissures, les bactéries, les virus... ;
- les sources anthropiques regroupent majoritairement les émissions d'aérosols issues des processus de combustion (combustibles fossiles, gaz naturel et charbon), des usines (extractions minières, cimenteries, usure des pneus et plaquettes de freins) ainsi que les transports (automobiles, avions, etc.).

1.2.1.1 Aérosols désertiques

La couverture végétale et l'humidité des sols s'opposent à la mobilisation des poussières minérales. Ainsi, ces aérosols sont issus pour l'essentiel des régions arides et semi-arides du globe, d'où son appellation d'**aérosol désertique**. Ce paragraphe développera la composition chimique de ces aérosols minéraux, leur mode de production ainsi que leur transport des zones sources aux dépôts.

1.2.1.1.1 Composition chimique des aérosols désertiques

La composition chimique des aérosols désertiques est proche de celle des sols dont ils sont issus. Les différences chimiques des sols d'une région à une autre permettent ainsi de retracer l'origine des aérosols retrouvés à plusieurs kilomètres de leur lieu d'émission. Ces poussières sont généralement constituées d'argiles, de feldspaths, de calcites, de quartz et de divers oxydes métalliques (cf. Tableau I.3).

Tableau I.3 : Teneur en oxydes métalliques des aérosols désertiques (a) [Hanish et al., 2003] (b) [Karagulian et al., 2005].

<i>Oxydes</i>	<i>Sahara (a)%</i>	<i>Arizona (b)%</i>
SiO ₂	47	68-76
FeO	14.7	-
Al ₂ O ₃	17.6	10-15
MgO	5.1	1-2
Na ₂	2.1	2-4
K ₂ O	2.5	2-5
CaO	5	2-5
TiO ₂	4.5	0.5-1
P ₂ O ₅	0.6	-
SO ₃	0.3	-
MnO	0.3	-

Tableau I.4 : Composition élémentaire des aérosols désertiques (a) [Underwood et al., 2001], (b) [Vlasenko et al., 2005].

<i>Eléments</i>	<i>Sahara (a)%</i>	<i>Gobi (a)%</i>	<i>Arizona (b)%</i>
Mg	0.49 ± 0.52	1.95 ± 0.99	2.1 ± 0.2
Al	7.70 ± 2.08	10.11 ± 0.49	8.2 ± 0.3
Si	81.40 ± 5.68	48.47 ± 5.64	79.1 ± 1.00
K	1.76 ± 0.49	6.70 ± 1.04	1.7 ± 0.2
Ca	1.29 ± 0.37	21.98 ± 6.80	4 ± 0.2
Ti	0.54 ± 0.35	0.79 ± 0.50	-
Fe	6.83 ± 2.28	10.00 ± 1.20	2.2 ± 0.1

Les principaux éléments que nous retrouvons dans les aérosols désertiques sont en général le silicium, l'aluminium, le calcium, le fer et le magnésium (Tableau I.4).

Cependant l'équilibre chimique de ces minéraux peut légèrement évoluer entre leur émission dans l'atmosphère et leur dépôt.

1.2.1.1.2 Mode de production des aérosols désertiques

Les aérosols minéraux sont produits suivant trois étapes (figure I.10) :

- **la traction :** sous l'action du vent, les particules géantes se déplacent par roulement ou glissement à la surface du sol. Ainsi, ces grosses particules se concentrent progressivement pour former finalement une sorte de pavement qui recouvre les sables ;
- **la saltation :** les particules de tailles moyennes (sable) se déplacent horizontalement par bonds successifs ;
- **la suspension ou « sandblasting » :** les particules formées lors de la saltation peuvent générer, en retombant sur le sol, de très fines particules. En raison de leur très petite taille, ces particules en suspension dans l'air peuvent être transportées sur de très longues distances [Gillette et al., 1978 ; Zender et al., 2003].

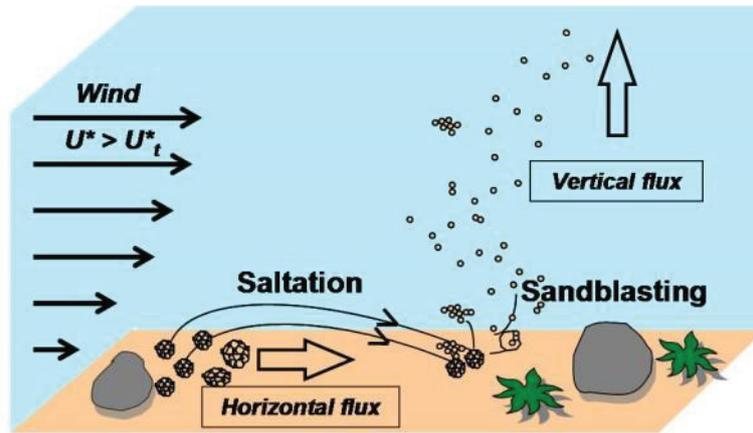


Figure I.10 : Schéma représentant les principaux processus de production d'aérosols désertiques. (<http://www.lisa.univ-paris12.fr/DUST2003/>).

1.2.1.1.3 Mode de transport des zones sources aux dépôts

La majeure partie des aérosols proviendrait donc des régions arides et semi-arides. Ces régions sont définies comme étant des zones recevant moins de 20 cm de précipitation par an. Ces zones représentent presque un tiers de la surface terrestre. Elles se situent principalement entre les latitudes 10° et 30° de part et d'autre de l'équateur (figure I.11).

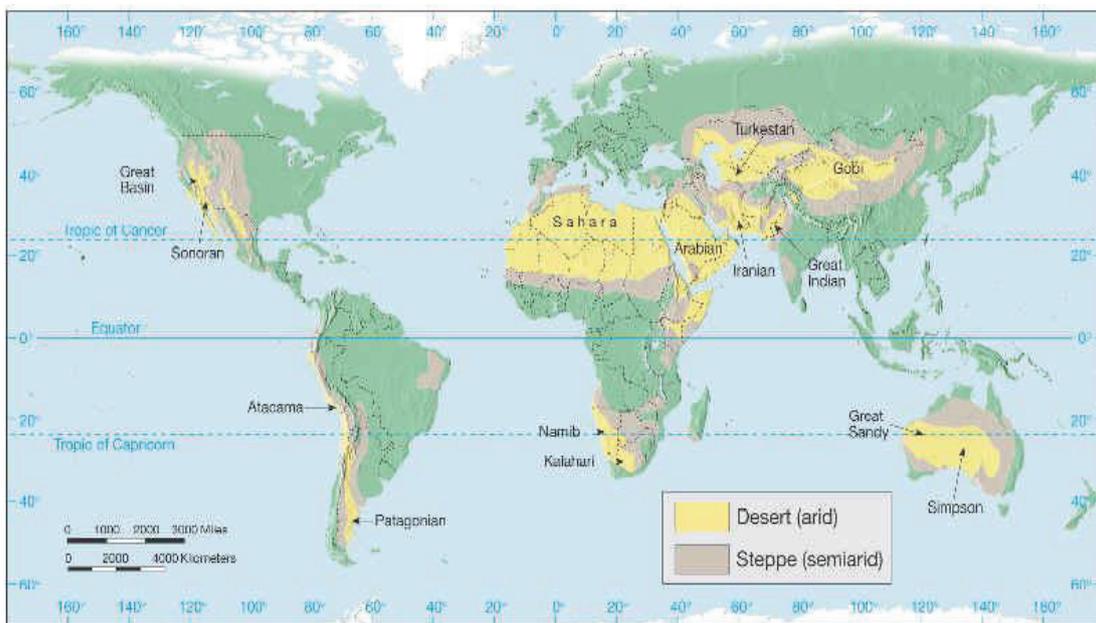
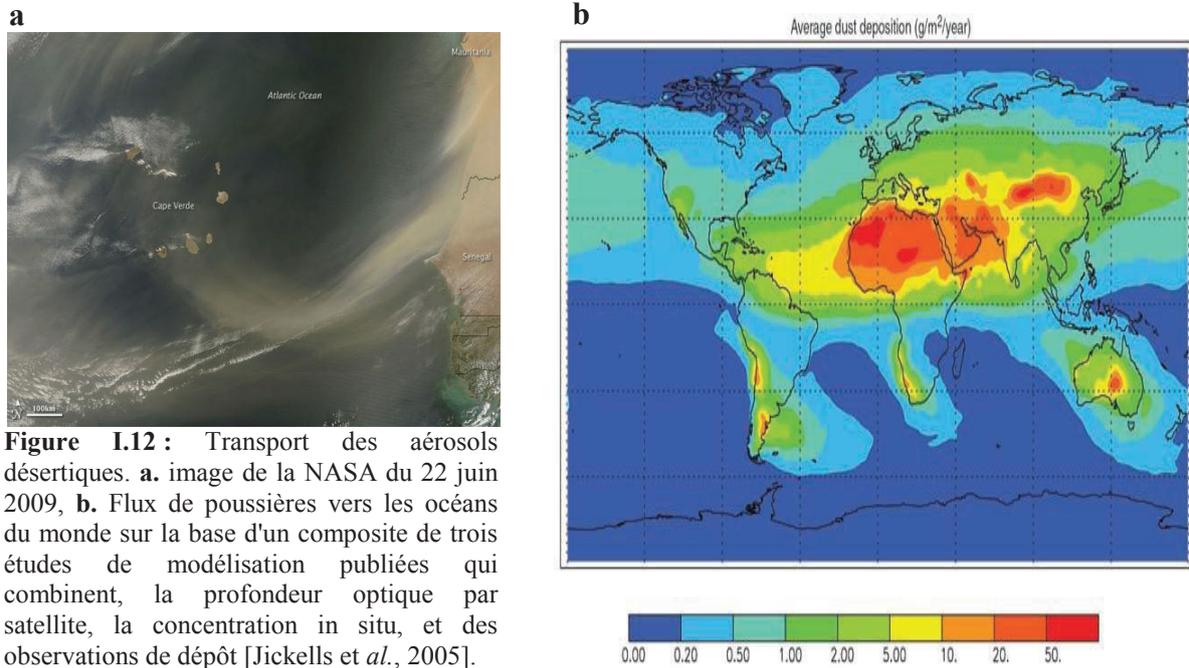


Figure I.11 : Localisation des principales zones sources d'aérosols désertiques. (http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/terre-3/d/journee-mondiale-contre-la-desertification-un-tiers-du-globe-menace_6514/).

Ces régions sont ainsi très favorables à l'émission d'aérosols minéraux sous l'action des vents. Certaines études [Alonso-Perez et *al.*, 2012, Prospero et *al.*, 1999] ont montré que

les aérosols provenant du continent africain peuvent atteindre les côtes d'Amérique du Sud, des Antilles, mais aussi les régions subtropicales de l'Atlantique (figure I.12)



Le flux d'aérosols formé, lors des précédentes étapes, forme une couche de poussière localisée près de la surface de la terre présentant un caractère laminaire en l'absence de turbulences convectives (cf. Chapitre 1.1.1) ou d'origine dynamique (liée aux conditions météorologiques et/ou orographiques). Dans le cas contraire, les plus fines particules peuvent s'élever plus haut, ce qui leur permet d'être transportées à travers de plus longues distances.

Après une durée de vie de quelques heures à plusieurs dizaines de jours [Tegen et al., 1996 ; Zender et al., 2003], le cycle des aérosols désertiques se termine par un dépôt sur la surface continentale ou océanique. Ce dépôt se fait soit par voie humide (incorporation des particules dans les nuages « washout » ou abatement des particules croisant le chemin de gouttes d'eau provenant des précipitations « rainout »), soit par voie sèche (impact sur le relief ou action de la gravitation). Les particules de taille inférieure à quelques micromètres sont moins touchées par la sédimentation et connaîtront principalement un dépôt par voie humide. Leur temps de vie en est donc rallongé.

Les particules de plus grande taille (supérieure à 20 μm) se déposent rapidement par sédimentation au voisinage immédiat de leur région d'émission. Leur durée de vie est donc très fortement raccourcie.

1.2.1.2 Aérosols volcaniques

Les poussières désertiques sont loin d'être les seuls aérosols primaires. Certains évènements climatiques, comme les éruptions volcaniques, conduisent à de fortes productions d'aérosols primaires. La récente éruption volcanique en Islande (2010) nous a conduit à étudier d'un peu plus près l'impact des aérosols produits lors de cet évènement sur l'environnement.

1.2.1.2.1 Composition chimique des aérosols volcaniques

Tout comme les aérosols désertiques, la composition des cendres volcaniques dépend de la nature chimique du magma dont elles proviennent. L'élément majeur étant la silice, la comparaison entre différentes cendres se fera souvent en fonction de leur teneur en silice. Le tableau I.5 compare la teneur des différents oxydes majoritairement présents dans les cendres volcaniques entre des cendres provenant du Puna (ARGENTINE) et de l'Eyjafllajökull (ISLANDE).

Tableau I.5 : Teneur en oxyde métallique des aérosols volcaniques (a) [Ruggieri et *al.*, 2010] (b) [Sigmarsson et *al.*, 2010].

<i>Oxydes</i>	<i>Cendres de Puna (a)%</i>	<i>Cendres de l'Eyjafllajökull (b)%</i>
SiO ₂	74.55	47.27
Al ₂ O ₃	12.45	13.27
Fe ₂ O ₃	0.81	-
MgO	0.16	5.01
CaO	0.89	9.49
Na ₂ O	3.92	3.07
K ₂ O	4.49	0.80
TiO ₂	0.11	4.60
P ₂ O ₆	0.02	0.71

1.2.1.2.2 Mode de production des aérosols volcaniques

Les aérosols ou cendres volcaniques se composent de fragments de roches créés pendant les éruptions et ayant un diamètre inférieur à 2 mm [Rose et *al.*, 2009]. Les cendres volcaniques se forment au cours des éruptions volcaniques explosives lorsque les gaz dissous dans le magma s'échappent violemment dans l'atmosphère. La forte pression exercée par le gaz brise le magma et le propulse dans l'atmosphère où il se solidifie en fragments de roches volcaniques et de verres.

1.2.1.2.3 Mode de transport des aérosols volcaniques

Ces aérosols se déplacent soit verticalement sous forme de panache, soit horizontalement sous la forme d'un nuage chaud appelé nuée ardente. Le temps de vie des cendres va dépendre de l'altitude à laquelle elles vont être projetées. Cette durée de vie varie de 1 à 3 semaines dans la troposphère et de 1 à 3 ans dans la stratosphère. En réfléchissant la majeure partie des rayons solaires incidents, ces cendres vont induire un refroidissement climatique. L'impact environnemental va donc être beaucoup plus important dans le deuxième cas engendrant ainsi un refroidissement global de la surface de la terre (figure I.13) pouvant avoisiner le degré Celsius [D'Arrigo et *al.*, 2009].

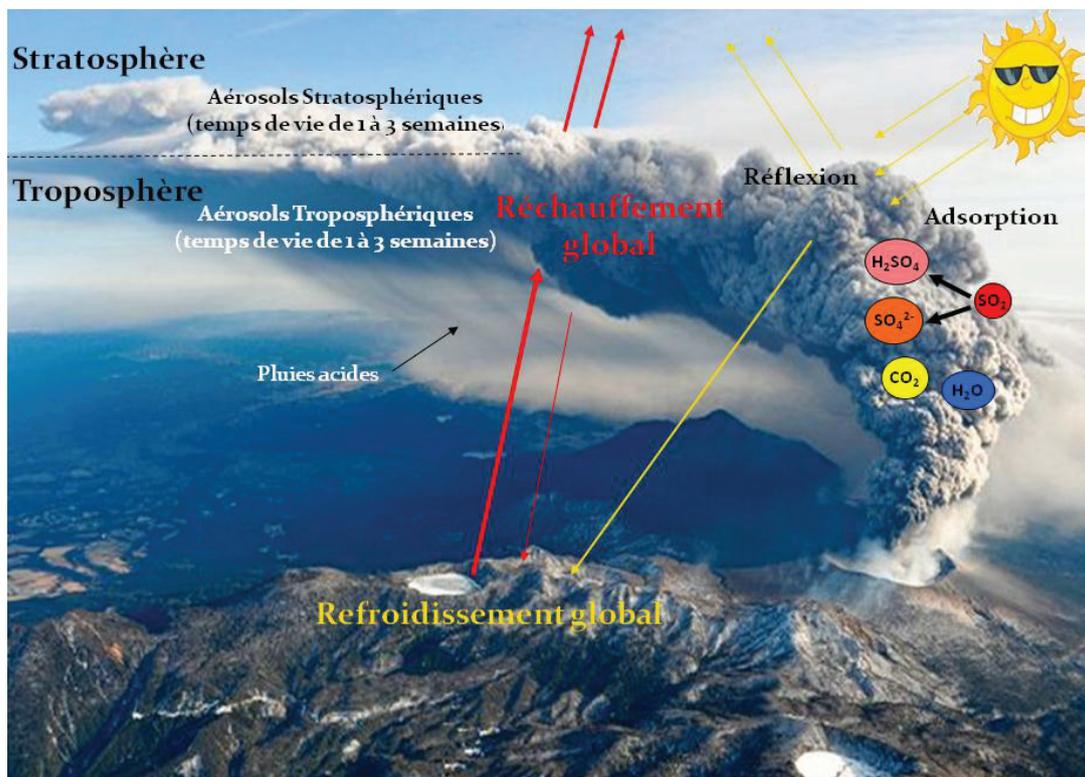


Figure I.13 : Impact climatique d'un nuage de cendres volcaniques engendrant un refroidissement global de la surface de la terre ainsi qu'un réchauffement localisé au niveau du panache.

Des suivis météorologiques ont montré que ces panaches volcaniques pouvaient se déplacer sur plusieurs milliers de kilomètres. Ce fut le cas lors de la dernière éruption volcanique de l'Eyjaflallajökull en Islande qui a paralysé l'Europe pendant plusieurs semaines en 2010 (figure I.14).

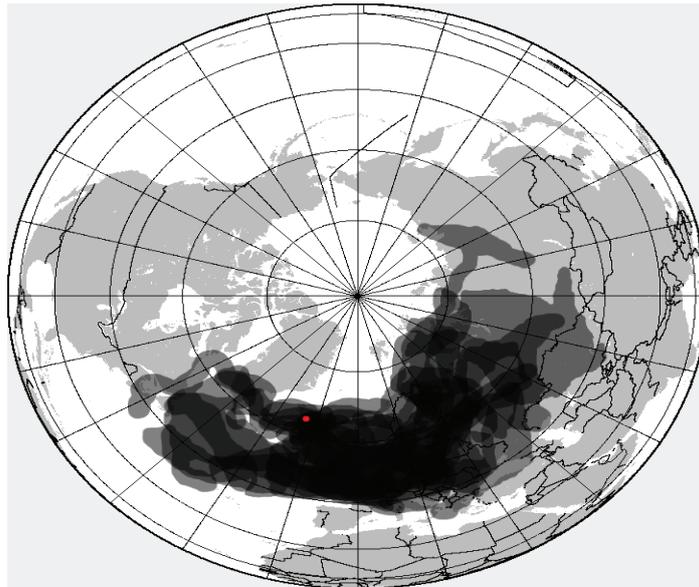


Figure I.14 : Carte de l'expansion du nuage de l'Eyjafjallajökull, 14-25 Avril 2010 du London met (service de météorologie de Londres).

Finalement, un impact indirect de ces aérosols primaires sur le climat est également à prendre en compte. En effet, certains d'entre eux vont induire la formation de nouveaux aérosols appelés « aérosols secondaires ».

1.2.2 Aérosols secondaires

Les *aérosols secondaires* résultent de réactions chimiques en phase gazeuse. Ils sont donc formés dans l'atmosphère à partir de composés gazeux, changeant de phase en fonction des conditions thermodynamiques (phénomène de nucléation).

La nucléation conduit à la formation d'embryons de très petite taille qui grossissent par divers processus de condensation et de coalescence pour donner naissance à de fines particules : les noyaux d'Aitken (quelques nanomètres de diamètre figure I.10). La nucléation de particules solides ou liquides à partir de précurseurs gazeux ou ioniques est le mécanisme de base de formation de nouvelles particules dans l'atmosphère. Ces particules, très nombreuses, ont donc un impact radiatif (cf. chapitre 1.2.2) ou sanitaire considérable.

La théorie classique de nucléation stipule que celle-ci est la première étape de transformation d'une phase α (par exemple, gazeuse) à une phase β (par exemple liquide). Il résulte de cette étape, une formation de petits noyaux de β dans α . Ce terme de nucléation peut s'appliquer à toutes modifications de phases telles les transformations gaz – liquide (condensation), liquide – solide (solidification) et solide – gaz (sublimation). Dans cette partie, nous nous intéresserons principalement à la nucléation en phase gazeuse.

Il existe deux types de nucléation :

- la nucléation hétérogène faisant intervenir des particules préexistantes dans la nature. Ces particules jouent le rôle du noyau de condensation, favorisant ainsi le processus de nucléation ;
- et par opposition la nucléation homogène décrite dans le prochain paragraphe.

Seules les nucléations homogènes génèrent un aérosol nouveau pour la population d'aérosols. La nucléation hétérogène ne fait que transformer un aérosol déjà existant.

1.2.2.1 Nucléation homogène mono-moléculaire

La nucléation homogène mono-moléculaire ne fait intervenir qu'une seule phase (la phase gazeuse par exemple) et qu'une seule espèce chimique. Une nucléation homogène mono-moléculaire apparaît lors d'une sursaturation de gaz. La saturation du gaz A, à une température T, est donnée dans le rapport :

$$S = \frac{P_A}{P_{sat,A}(T)} \quad \text{Eq.I.3}$$

où P_A est la pression de vapeur du gaz A ;

$P_{sat,A}(T)$ est la pression de vapeur saturante de A sur une surface plane du liquide correspondant à une température T.

Ce rapport représente la relation entre les molécules indépendantes (monomères) et les molécules sous forme d'embryons (agrégats de quelques molécules).

Dans le cas où S est inférieur à 1, les vapeurs sont sous-saturées. A l'inverse, dans le cas où S est supérieur à 1, les vapeurs sont sursaturées.

Dans le cas où S devient supérieur à 1, le nombre de monomères devient en excès et entraîne la formation d'embryons plus nombreux et plus gros. Si la sursaturation est assez importante, les embryons formés ont une taille suffisamment grande pour que certains d'entre eux dépassent la taille critique (figure I.15), et se développent très vite pour former une nouvelle phase. En dessous de cette taille critique, les embryons ont tendance à s'évaporer spontanément, stoppant le processus de croissance. Le taux de nucléation (ou vitesse de nucléation) correspond au nombre d'embryons ayant dépassés la taille critique par unité de temps.

D'après la théorie classique de la nucléation fondée sur des considérations thermodynamiques, l'enthalpie de formation ΔG_i d'une particule à i molécules est égale à :

$$\Delta G_i = G_{part} - G_{vap} \quad \text{Eq.I.4}$$

où G_{part} correspond à l'enthalpie libre de la particule formée ;
 G_{vap} à l'enthalpie libre de i molécules de gaz.

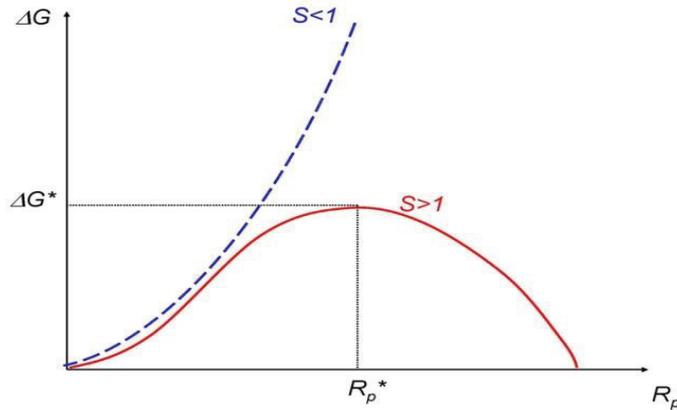


Figure I.15 : Enthalpie de formation des embryons de rayon R_p en nucléation homogène mono-moléculaire en présence d'une vapeur sous-saturée ($S < 1$) et sur-saturée ($S > 1$).

- en sous-saturation ($S < 1$), ΔG est une fonction toujours croissante du rayon R_p . La formation de l'embryon n'est donc pas thermodynamiquement spontanée.
- en sursaturation ($S > 1$), ΔG croît jusqu'à une valeur critique ΔG^* atteinte pour un rayon critique R_p^* . Dans la zone où $R_p < R_p^*$, l'enthalpie libre de formation de surface domine.

ΔG diminue ensuite dans la zone où $R_p > R_p^*$ car l'enthalpie libre de transition de phase domine celle de la formation de surface. La formation de l'embryon y est thermodynamiquement spontanée.

1.2.2.2 Nucléation homogène hétéro-moléculaire

La nucléation homogène hétéro-moléculaire fait intervenir cette fois-ci deux espèces chimiques toujours au sein d'une même phase. Pour ce type de nucléation, la sursaturation ou sous-saturation est déterminée par rapport à la pression de vapeur saturante du mélange des composés mis en jeu (contrairement à la nucléation homogène mono-moléculaire). Par exemple, pour une nucléation homogène bi-moléculaire d'un gaz A et B, nous avons :

$$S = S_A^{\lambda_A} S_B^{\lambda_B} \quad \text{Eq.I.5}$$

où les fractions molaires des composants sont :

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad \chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

Le nombre total de molécules étant $n = n_A + n_B$.

La nucléation homogène bimoléculaire se trouve être plus efficace que la nucléation homogène mono-moléculaire. L'exemple le plus connu dans l'atmosphère est celui du mélange eau/acide sulfurique. En présence de vapeur d'eau, l'acide sulfurique est très facilement hydraté et se trouve à plusieurs stades d'hydratation tels que $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$... Il en résulte que, même dans une atmosphère où l'humidité relative est inférieure à 100%, de très petites quantités d'acide sulfurique sont suffisantes pour induire la nucléation.

1.2.3 Estimation des émissions des aérosols et de leurs impacts sur l'environnement

1.2.3.1 Estimation globale des émissions d'aérosols

De récentes modélisations ont estimé la quantité moyenne globale d'aérosols injectés dans l'atmosphère entre 1000 à 3000 Tg/an [Lunt et *al.*, 2002, Tegen et *al.*, 2002 et Tegen et *al.*, 2009]. Les aérosols désertiques représentent environ un tiers des émissions totales annuelles des aérosols [Tegen et *al.*, 1994, Luo et *al.*, 2003].

Il faut savoir que les estimations de masse d'aérosols par modélisation ou observation satellitaire depuis 20 ans peuvent quadrupler d'une étude à l'autre. Ceci souligne, la difficulté de quantifier précisément les émissions de sable. A cette difficulté, viennent s'ajouter les aérosols désertiques d'origine anthropique (Tableau I.6).

Tableau I.6 : Estimations des émissions annuelles globales des principaux aérosols, d'après [Andreae et al., (1995)].

Source	Flux estimé (Tg/an)	Durée de vie (jours)	Catégorie de particules
AEROSOLS NATURELS			
<i>Aérosols primaires</i>			
Aérosols désertiques (minéral)	900-1500	4	Très grosses
Sels marins	2.300	1	Grosses
Poussières volcaniques	33	4	Grosses
Aérosols organiques	50	4	Grosses
<i>Aérosols secondaires</i>			
Sulfates biogéniques	70	5	Fines
Sulfates (SO ₂ volcanique)	20	10	Fines
Carbone organique	20	5	Fines
AEROSOLS ANTHROPIQUES			
<i>Aérosols primaires</i>			
Aérosols désertiques (minéral)	0-600	4	Grosses et fines
Poussière industrielle	40	4	Très fines
Carbone suie	14	7	Fines
Carbone organique	54	6	
<i>Aérosols secondaires</i>			
Sulfate (dérive de SO ₂)	140	5	Fines
Aérosols organiques	20	7	Fines

1.2.3.2 Impact sur l'environnement



Figure I.16 : Photographie de la tempête de sable sur Phoenix (Arizona, USA) en 2001). <http://www.geoclimat.org/2011/07/gigantesque-tempete-de-sable-en-arizona.html>.

Les aérosols minéraux sont d'importantes sources de fertilité dans les zones de retombées, grâce notamment au fer et au phosphore qu'ils contiennent [Johnson *et al.*, 2010]. Ces dernières accentuent néanmoins le phénomène de désertification des zones sources.

Le dépôt de sables désertiques dans les océans cause aussi de sérieux bouleversements sur le système biogéochimique marin ainsi que sur le climat [Jickells *et al.*, 2005]. En effet, ce dépôt de fer est très apprécié des organismes marins et notamment des micros algues. Il participe donc au développement de la flore marine qui absorbe par photosynthèse le CO₂ présent dans l'atmosphère. Une prolifération de ces micros algues conduirait donc à une diminution de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère. Cette diminution réduirait l'effet de serre induisant ainsi un abaissement de la température.

De récentes études de modélisation ont montré que ces aérosols minéraux peuvent affecter de manière significative, selon leur composition et leur taille, le climat durant leur transport [Balkanski *et al.*, 2007 ; Huneus *et al.*, 2010 ; Haywood *et al.*, 2000]. Cette perturbation a lieu suivant des effets communément appelés effets radiatifs directs et indirects [Stier *et al.*, 2007].

- Effet radiatif direct : les aérosols peuvent réfléchir le rayonnement solaire entraînant ainsi un refroidissement local, nous parlerons de *forçage radiatif² négatif*. Lorsque ces aérosols absorbent les rayonnements infrarouges issus de la surface de la terre, ils participent au réchauffement climatique. On parlera ici de *forçage radiatif positif*.
- Effet radiatif indirect : cet effet est issu de l'interaction entre l'aérosol et les nuages. Les aérosols peuvent servir de noyaux de condensation. Il en ressort une hausse du nombre de gouttelettes d'eau à l'intérieur d'un nuage pollué par rapport à un nuage non pollué. Cette augmentation s'accompagne d'une diminution en taille de ces gouttelettes. Ceci implique d'une part, l'augmentation de l'*albédo*³ des nuages, favorisant un refroidissement local et d'autre part, la diminution en taille des gouttelettes d'eau, engendrant ainsi une augmentation de la durée de vie des nuages. Ceci sous-entend un retard des précipitations, un vieillissement de certains composés et donc une perturbation du cycle hydrologique.

² Le forçage radiatif est un phénomène influençant l'équilibre énergétique de la planète.

³ Rapport de l'énergie solaire réfléchi par une surface à l'énergie solaire incidente.

L'un des exemples d'effet radiatif indirect est les aérosols qui agissent comme des noyaux de condensation. Cette propriété va tendre à changer la durée de vie des nuages et former des l'acides nitrique et sulfurique dans le cas d'une adsorption de NO_2 et SO_2 respectivement [Kan. *et al.*, 2010, Van Thriel *et al.*, 2010].

Plus ces noyaux de condensation seront nombreux, plus la durée de vie du nuage sera importante. En effet, ces noyaux ralentissent la croissance des gouttelettes d'eau du nuage. Ce ralentissement implique aussi un retardement de la croissance de la densité du nuage et donc une augmentation de sa durée de vie (figure I.17).

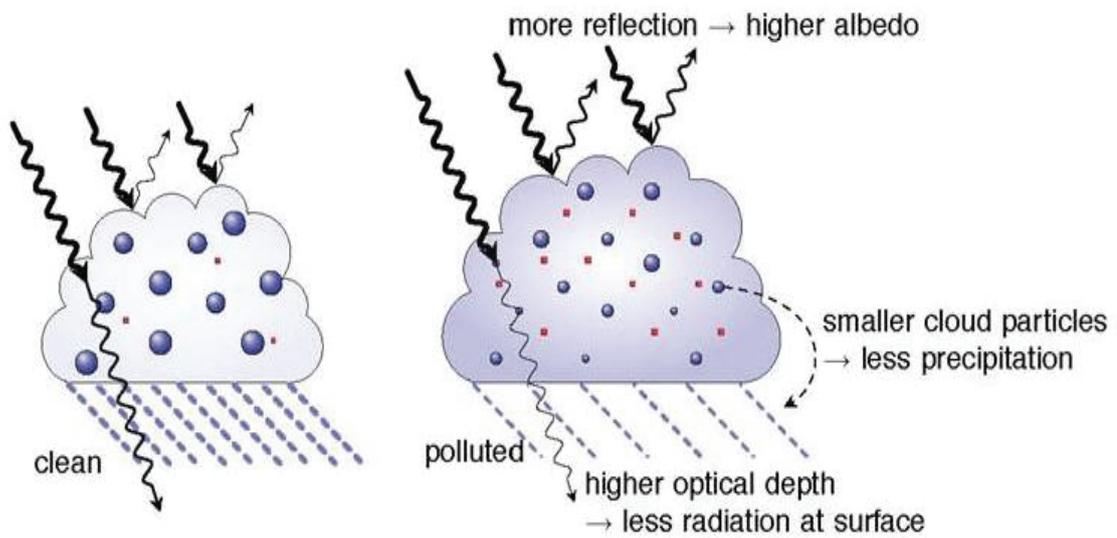


Figure I.17 : Effet direct de la présence de noyaux de condensation sur la durée de vie des nuages.

Des études ont montré que les aérosols désertiques contribuent en moyenne pour plus de 60% à l'épaisseur optique dans les régions où les tempêtes de sables sont fréquentes, contre 15% dans les régions urbaines et seulement 10% dans l'hémisphère sud [Kinne *et al.*, 2003].

L'impact environnemental reste cependant très difficile à quantifier pour les aérosols en général. En effet, une très grande incertitude persiste sur la contribution de ces aérosols dans le bilan radiatif global (figure I.18).

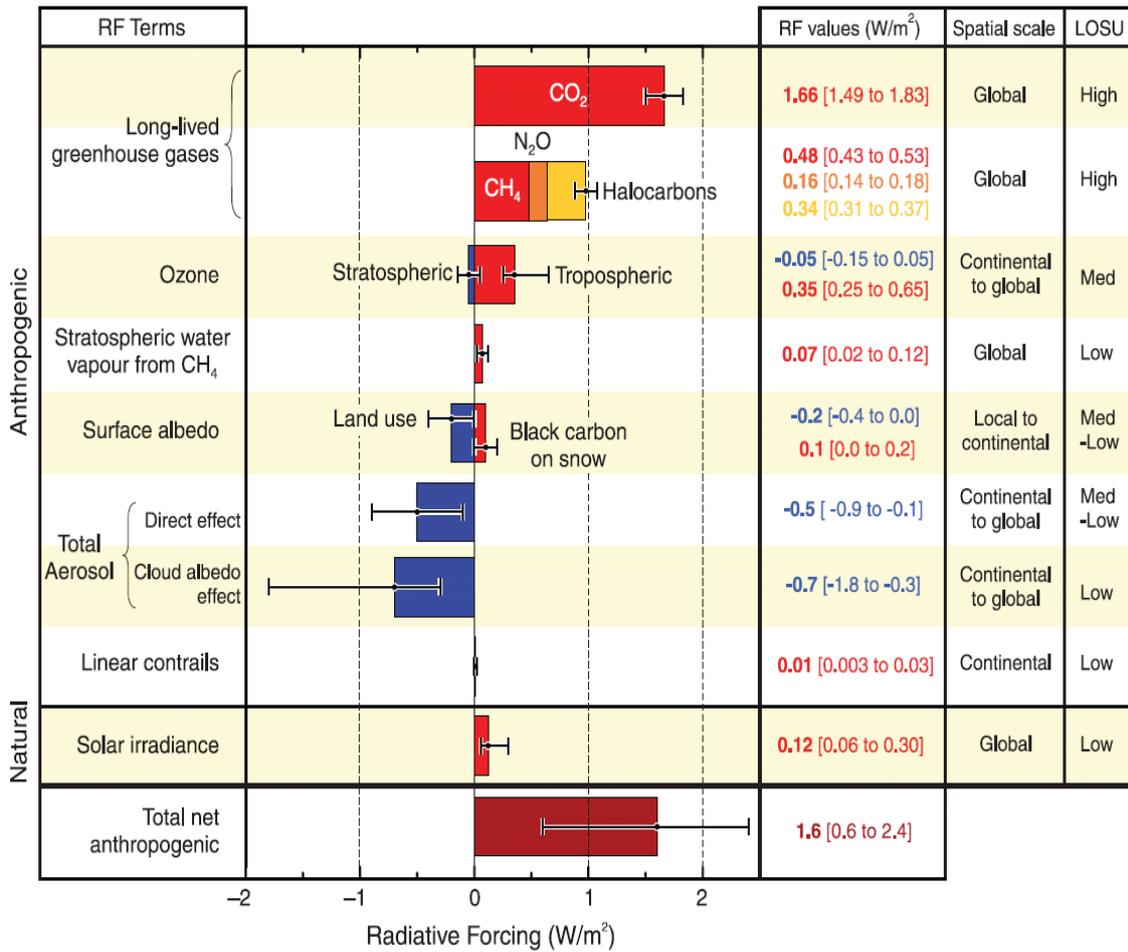


Figure I.18 : Forçage radiatif pour quelques gaz atmosphériques, comparé à celui mesuré pour les aérosols atmosphériques.

1.3 Réactions entre les polluants gazeux et les aérosols dans l'atmosphère

Les aérosols, durant leur transport, sont le siège de réactions hétérogènes avec certains gaz présents en traces dans l'atmosphère [Sassen et al., 2003; Ansmann et al., 2005]. Ce n'est que très récemment, après la découverte du trou de la couche d'ozone en 1985, que les chercheurs ont mis en évidence l'importance de ces réactions hétérogènes au niveau de la stratosphère. Ces réactions jouent un rôle majeur dans la variation de la composition gazeuse de l'atmosphère et le vieillissement de ces particules [Ravishankara, et al., 1997]. Elles sont décrites par l'interaction entre les aérosols (solides ou liquides) et les espèces gazeuses. Celles-ci vont aboutir soit à la transformation des molécules piégées à la surface des particules en d'autres produits soit à la destruction de ces molécules. Les aérosols affectent ainsi la composition de la phase gazeuse par l'activation des réactions du gaz sur la surface des particules. Les différentes étapes d'une réaction hétérogène sont, la diffusion en phase gazeuse, l'hébergement sur la surface, éventuellement une réaction et enfin la désorption (figure I.19). Ces réactions vont avoir lieu suivant la probabilité de collision qu'il existe entre le gaz et la particule. Cette probabilité est donnée suivant la détermination d'un coefficient (γ) communément appelé *coefficient de capture*.

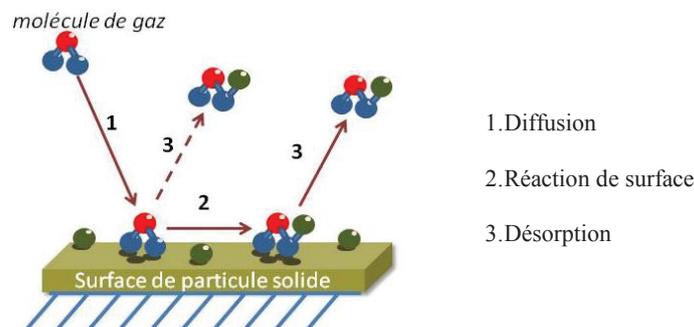


Figure I.19 : Schéma de réaction hétérogène sur une particule solide.

1.3.1 Coefficient de capture des polluants atmosphériques par les aérosols

Ce coefficient est fréquemment utilisé en chimie et physique atmosphérique pour décrire la cinétique de processus hétérogènes. Cette approche relie les processus à l'interface liquide/gaz ou solide/gaz. En contact avec une surface solide, les molécules de gaz subissent de nombreuses collisions. Le flux de molécules de gaz entrant en collision avec un substrat solide est donné par l'équation suivante :

$$\phi = \frac{1}{4} \langle c \rangle [A]_g \quad \text{Eq.I.6}$$

où ϕ est donc le flux des molécules de gaz A entrant en collision avec un substrat en unité de temps et par unité de surface (molécule.cm⁻².s⁻¹) ;
 $[A]_g$ est la concentration du gaz étudié ;
 $\langle c \rangle$ représente la vitesse moléculaire moyenne exprimée en cm.s⁻¹.

Cette dernière est donné par :

$$\langle c \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.I.7}$$

où M étant la masse molaire du composé A en Kg.mol⁻¹ ;
 R est la constante des gaz parfaits en J.mol⁻¹.K⁻¹ ;
 T la température en K.

Toutefois, toutes les collisions entre les molécules et le substrat ne sont pas efficaces. Seulement une partie de ces chocs va aboutir à la capture ou à la transformation chimique de l'espèce gazeuse. C'est pour cela, qu'il a fallu introduire la notion de probabilité appelée *coefficient de capture* (γ). Ce coefficient représente la probabilité qu'une molécule entrant en collision avec le substrat soit piégée ou convertie :

$$\gamma = \frac{\text{Nombre de molécules ayant réagi par unité de surface et par unité de temps}}{\text{Nombre total de collisions de molécules par unité de surface et par unité de temps}} \quad \text{Eq.I.8}$$

De là, le flux effectif de molécules piégées par la surface du substrat est défini par :

$$\phi_{eff} = \gamma \phi \quad \text{Eq.I.9}$$

Beaucoup de travaux ont porté sur ces interactions entre des gaz « traces » (HNO₃, N₂O₅, SO₂, O₃ ou encore NO₂) avec des aérosols désertiques [Carmichael et al., 1996; Dentener et al., 1996 ; Silva et al., 2000; Matsuki et al., 2005 ;]. Ces études se traduisent par des mesures cinétiques de capture de gaz sur substrat. Certaines analyses sont faites à partir d'oxyde minéral comme modèle d'aérosols désertiques et d'autres avec de vrais échantillons. Le tableau I.7 présente quelques résultats de coefficients de capture sur différents gaz « traces ».

Tableau I.7 : Récapitulatif des travaux élaborés sur la réaction hétérogène de SO₂, O₃ et NO₂ sur des oxydes minéraux et aérosols désertiques.

Gaz	Technique	Concentration	Echantillon testé	Coefficient de capture	Références
SO ₂	Knudsen	200ppm	Sable d'asie	$5,7 \times 10^{-6}$	Qingxin et <i>al.</i> , 2012
		1-16ppb	Sable du Sahara	$6,6 \times 10^{-5}$	Adams et <i>al.</i> , 2005
	Knudsen-DRIFT	380 ppb	Sable du sahara	$1,6 \times 10^{-5}$	Ullerstam et <i>al.</i> , 2003
O ₃	Knudsen	18 ppb	Kaolinite CaCO ₃	$2,7 \times 10^{-6} - 7,8 \times 10^{-7}$	Karagulian et <i>al.</i> , 2006
		0,08 ppb - 4ppm	Sable du Sahara	$6 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-7}$	Chang et <i>al.</i> , 2005
	Tube à écoulement à paroi induite	60-250 ppb	TiO ₂ /SiO ₂	$3,2 \times 10^{-7} - 3 \times 10^{-8}$	Nicolas et <i>al.</i> , 2009
NO ₂	Drifts	0,2 - 3,6 ppm 12ppm	Kaolinite Pyrophyllite	$8,1 \times 10^{-8} - 2,3 \times 10^{-7}$ 7×10^{-9}	Angelini et <i>al.</i> , 2007
	Tube à écoulement à paroi induite	25ppb	Sable du Sahara	$8,9 \times 10^{-9}$	Ndour et <i>al.</i> , 2009

Tous ces travaux ont été menés grâce au développement de diverses techniques expérimentales. Les techniques de tube à écoulement à parois induites et de Knudsen restent de loin les techniques les plus utilisées durant ces dix dernières années.

La plupart des expériences faites sur les interactions entre des gaz « traces » et des poussières minérales ont été élaborées à l'obscurité. Il est notable (tableau I.2 et I.4) que ces poussières contenaient des oxydes métalliques tels que l'oxyde de titane (TiO₂) ou l'oxyde de fer (Fe₂O₃). Or, ces oxydes présentent des propriétés photocatalytiques. Leurs réactions sous irradiation seront donc prises en compte dans les études réalisées au cours de cette thèse.

1.3.2 Intégration du paramètre « lumière » : la photocatayse

La photocatalyse, découverte au début du XX^{ème} siècle, se définit à travers des réactions chimiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur.

Les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs dotés d'une large bande interdite (aussi appelé *band gap*). L'absorption de photons (d'énergie supérieure à la bande interdite) excite le semi-conducteur qui permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence

vers la bande de conduction (figure I.20). De cette promotion naît alors au sein du matériau, une paire dite électron-trou.

Elle sera à l’origine de réactions d’oxydo-réduction des composés adsorbés à sa surface, générant ainsi des espèces radicalaires dont OH^\bullet au fort pouvoir oxydant. Ce dernier pourra se former principalement *via* une oxydation de l’eau adsorbée à la surface de la particule (R.I.21) ou par l’oxydation de l’ion hydroxyle issu de l’autoprotolyse de l’eau (R.I.22) [Herrmann, 2010a et 2010b].



Les radicaux anions superoxyde et hydroperoxyde sont également des espèces radicalaires produites en présence de dioxygène dissous *via* une réaction de réduction par les électrons photogénérés e^- :



Sans la présence des deux réactions d’oxydation (R.I.22) et de réduction (R.I.24), ou d’autres réactions d’oxydation et de réduction complémentaires, une recombinaison de la paire électron/trou $\{e^- / h^+\}$ se produirait inévitablement en quelques picosecondes. Cette réaction d’annihilation peut être un facteur limitant pour ce genre de procédé, expliquant d’ailleurs l’importance de l’eau et de l’oxygène dans les processus photocatalytiques.

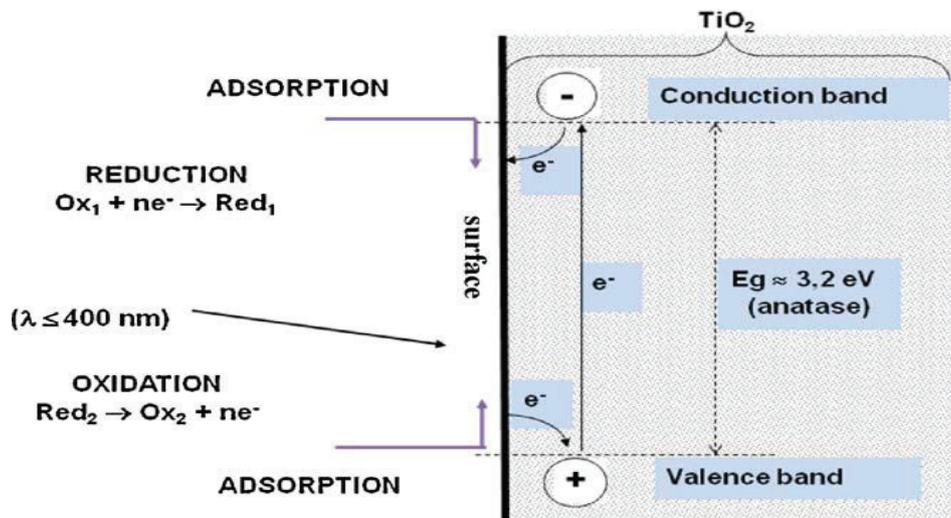


Figure I.20 : Principe de la photocatalyse dans le cas d’un semi-conducteur TiO_2 (Herrmann, 2010a).

La photocatalyse est aujourd'hui une technologie en devenir qui donne lieu à de nombreuses recherches et applications (traitements de l'air et de l'eau). Dans le domaine du traitement de l'air de nombreuses applications voient le jour, comme les verres autonettoyants [Nejand et *al.*, 2011] ou encore le développement d'un ciment autonettoyant pour la dégradation des polluants sur la surface de bâtiments ou tunnels autoroutiers [Folli et *al.*, 2012]. La photocatalyse du TiO₂ est aussi utilisée dans la dépollution des eaux (dégradation des eaux de calles de bateau [Cazoir et *al.*, 2012]).

Ce n'est que très récemment que le lien entre la photocatalyse et l'atmosphère a été découvert. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les poussières minérales injectées en nombre (1000 à 3000 Tg/an) et de manière fréquente dans l'atmosphère, contiennent des composés aux propriétés photocatalytiques. Des chercheurs ont mis en évidence une plus forte dégradation du NO₂ et O₃ au contact de films de poussière minérale issues de sables désertiques sous irradiation UV [Toledano et *al.*, 2001 ; Park et *al.*, 2004 ; Chang et *al.*, 2005 ; Fu et *al.*, 2009 ; Lee et *al.*, 2002 ; Ndour et *al.*, 2009 ; Nicolas et *al.*, 2009 ; Kolb et *al.*, 2010 ; Chen et *al.*, 2011 ; Nanayakkara et *al.*, 2012 ; Styler et *al.*, 2012 ; Yi et *al.*, 2012].

La mise en évidence d'une deuxième chimie concernant les interactions gaz/particules pendant la journée nous a conduits à pousser les recherches dans cette voie. Ndour M. et *al.* et Nicolas M. et *al.* ont développé l'existence de cette chimie sur les particules de poussières désertiques à travers des cinétiques aboutissant à des coefficients de capture de gaz « traces » sur ces poussières dans divers conditions expérimentales. Seulement, ces études ont été faites sur des films de poussière minérale. Nous verrons dans le chapitre 2 que ces calculs de coefficients de capture sur des films de poussières nécessitent l'utilisation de facteurs correctifs. Ceux-ci permettent de pallier les problèmes de diffusion des gaz au sein des pores des films de poussière.

Cependant, est-ce que les films de poussières étudiés lors des études d'interaction gaz/particules peuvent vraiment simuler des aérosols ?

La seule manière de vérifier cela est de construire un système permettant d'étudier ces interactions avec des particules en suspension. Le développement du réacteur à écoulement d'aérosols permettra donc de se rapprocher considérablement des réelles conditions atmosphériques. Les résultats issus de ce réacteur seront finalement comparés avec les résultats de Ndour M. et *al.* et Nicolas M. et *al.*. Cette comparaison permettra ainsi de valider les approximations faites lors des études sur les films de poussières.

La première partie de ce travail a été consacrée au montage, développement et validation de ce nouveau système expérimental.

Cette étape est allée de la création du générateur de particules sèches au séparateur gaz/particules en passant par la construction du réacteur.

Les études d'interactions se feront sur 3 volets. Les cinétiques de réaction des poussières minérales, en présence de lumière, avec :

- le dioxyde de soufre ;
- l'ozone ;
- le dioxyde d'azote.

Les résultats issus des interactions entre l'ozone puis le dioxyde d'azote sur les poussières minérales seront confrontés aux résultats élaborés sur des films de poussières. Tandis que les interactions entre les poussières minérales et le SO₂ apporteront un nouveau jeu de données. En effet, les nouvelles conditions expérimentales accessibles, grâce au nouveau montage expérimental, permettront d'observer des résultats tout à fait inattendus en présence de dioxyde de soufre.

Durant les premiers tests avec ce gaz, le volcan Islandais Eyjafjallajökull entrait en éruption. Sachant que nous travaillons sur les interactions entre le dioxyde de soufre et des aérosols minéraux, le docteur Bärbel Langmann de l'institut für Geophysik de l'université de Hambourg nous a fait parvenir de réels échantillons de cendres volcaniques issus de l'Eyjafjallajökull afin d'établir une étude similaire sur ces cendres. Des cinétiques de capture sur ces réels échantillons de cendres volcaniques en présence de SO₂ et de lumière ont donc été réalisées. Cependant, la faible quantité de cendres n'a pas permis d'utiliser le réacteur à écoulement d'aérosols. Ces études se sont donc faites sur des films de cendres à l'aide d'un réacteur à écoulement aux parois induites.

De façon à comprendre les évolutions entre les deux montages expérimentaux nous présenterons dans un premier temps, les expériences élaborées avec le tube à écoulement aux parois induites.

METHODOLOGIES EXPERIMENTALES

Chapitre 2

Le chapitre 1 nous a permis d'entrevoir la complexité des interactions qui résident entre les différentes espèces gazeuses et particulaires de l'atmosphère. Une étude de la chimie atmosphérique à l'échelle du laboratoire consiste à simplifier ces interactions de façon à se focaliser sur des réactions bien précises. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux interactions entre les poussières minérales provenant de sables désertiques et des gaz « traces » impliqués dans les indices de pollution atmosphérique (SO_2 , O_3 , NO_2). Le récent épisode volcanique islandais de 2010 nous a aussi conduit à étudier les interactions entre de réels échantillons de cendres volcaniques et le dioxyde de soufre.

L'étude de ces interactions a pour objectif la détermination de coefficients de capture des précédents gaz « traces » sur les poussières minérales.

Pour l'étude de ces réactions, nous avons décidé d'utiliser des réacteurs à écoulements. Ces réacteurs nous ont permis d'élaborer des études dans des conditions proches d'une atmosphère réelle (T, RH, illumination). Dans ce chapitre, les deux principaux systèmes expérimentaux utilisés seront présentés consécutivement à travers les parties 1 et 2.

Le réacteur du premier montage présenté est un tube à écoulement aux parois induites. Nous présenterons dans cette première partie, les caractéristiques de ce réacteur avec son système d'analyse qui seront utilisés pour l'étude des interactions entre les cendres volcaniques et le dioxyde de soufre.

Le deuxième réacteur monté, développé et validé au cours de cette thèse est un tube à écoulement d'aérosols. L'intérêt de la mise en place d'un tel réacteur réside dans l'affranchissement des facteurs correctifs utilisés pour la détermination des coefficients de capture avec le tube à écoulement aux parois induites. En effet, la mise en suspension des particules au sein du flux de gaz « traces » permet à celui-ci d'accéder directement à toute la surface des particules. Ce montage, utilisé pour les interactions entre les poussières désertiques et le dioxyde de soufre, l'ozone puis le dioxyde d'azote, nous permettra finalement de valider les approximations dues aux corrections impliquées par le tube à écoulement aux parois induites.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation chimique des poussières et cendres utilisées pour ces études.

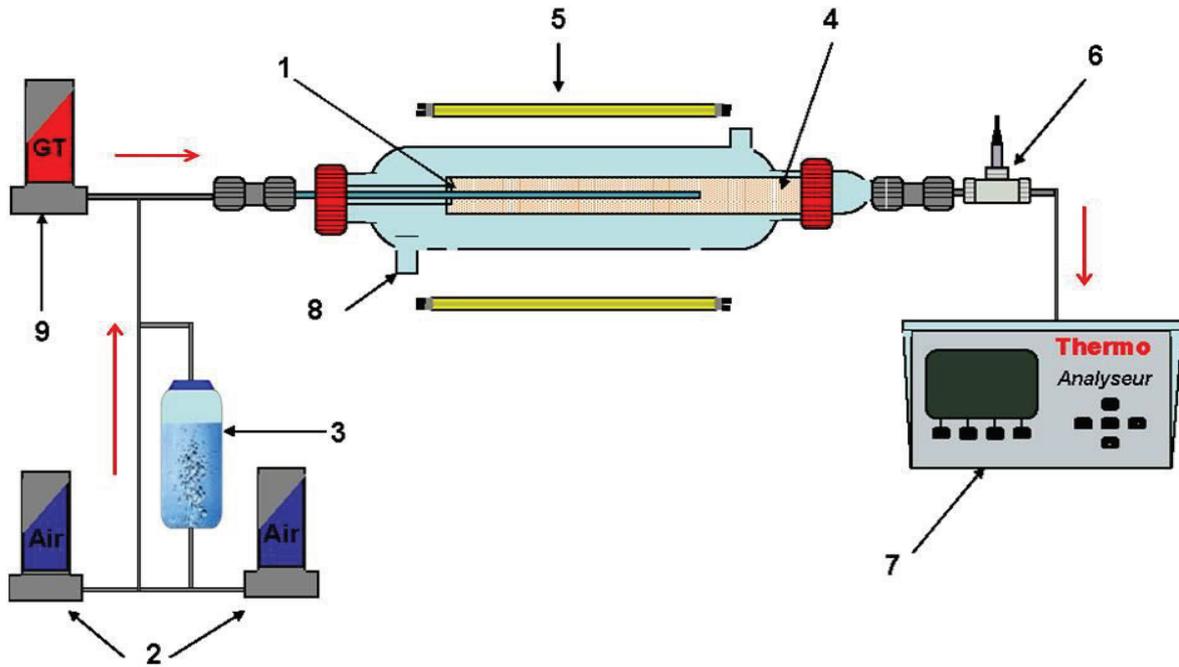
2.1 Montage du tube à écoulement aux parois enduites

Au cours de cette thèse, nous avons eu la chance de disposer grâce au Dr. Baerbel Langmann des échantillons réels de cendres volcaniques (décrits dans la partie 3). Néanmoins, la faible quantité de cendres récoltées ne nous a pas permis d'élaborer toutes les analyses que nous voulions. De façon à optimiser au mieux la quantité de cendres disponible, nous avons élaboré les analyses d'interactions gaz/particules avec le réacteur à écoulement aux parois induites. En effet, ce réacteur permet de faire des études sur des masses contrôlées d'échantillons inférieures à 20 mg. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, lors d'une éruption volcanique d'énormes quantités de dioxyde de soufre sont émises dans l'atmosphère. Il était donc intéressant d'étudier les interactions entre les cendres et le dioxyde de soufre injectés dans l'atmosphère lors d'une éruption volcanique. Ce dispositif schématisé par la figure II.1 a donc été utilisé pour des mesures de coefficients de capture du dioxyde de soufre sur des cendres volcaniques issues de la dernière éruption volcanique de l'Eyjafjallajökull en Islande (2010).

Suivant différentes conditions, ce système nous a permis de suivre l'évolution en temps réel de la concentration en dioxyde de soufre gazeux au contact de ces cendres. A la suite de ces interactions, les cendres ont pu être récupérées et analysées à l'aide d'instruments de mesure décrit ci-dessous.

2.1.1 Présentation du montage

Le montage expérimental utilisé pour la mesure de coefficient de capture peut être séparé en plusieurs sections. Nous développerons ces parties suivant le sens du trajet parcouru par les gaz. Une première partie est consacrée à la dilution des gaz. Elle nous permet d'ajuster la concentration en gaz présents à l'état de traces selon les besoins de l'expérience. La seconde partie comprend un humidificateur qui va nous permettre de contrôler l'humidité relative du système. Nous décrirons ensuite la chambre de réaction. C'est à l'intérieur de celle-ci que vont se trouver les échantillons de cendres volcaniques. Un arrangement circulaire de lampes a été placé autour du réacteur dans le but de simuler l'irradiation solaire. Dans la dernière partie, nous décrirons l'analyseur de gaz qui va nous permettre d'observer les évolutions de la concentration en gaz « traces ». C'est finalement cette évolution qui nous permettra d'accéder aux coefficients de capture du gaz « traces » sur les cendres volcaniques.



- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1. Injecteur mobile | 6. Capteur d'humidité |
| 2. Débitmètre massique | 7. Analyseur de gaz |
| 3. Humidificateur | 8. Circulation d'eau |
| 4. Tube aux parois recouvertes de minéraux | 9. Débitmètre pour gaz « traces » |
| 5. Lampe U.V | |

Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental du réacteur à écoulement aux parois induites.

2.1.1.1 Système de dilution de gaz « traces »

Tous les flux de gaz sont contrôlés grâce à de débitmètres massiques à commande électronique (Bronkorst El-flow®) étalonnés régulièrement à l'aide d'un débitmètre à bulles (Optiflow 650, Humonics).

Le débit total du gaz à l'intérieur du réacteur est de l'ordre de $190 - 300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ assurant un écoulement laminaire. Cet écoulement est caractérisé à l'aide du nombre de Reynolds donnant un $Re \approx 30$ selon la formule suivante :

$$R_e = \frac{2vr\rho}{\eta} \quad \text{Eq.II.1}$$

- où
- r est le rayon du tube d'interaction (0,55 cm) ;
 - ρ est la densité de l'air ($1,29 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$) ;
 - η est la viscosité du gaz ($1,8 \times 10^{-5} \text{ Kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) ;
 - v est la vitesse du gaz ($0,035 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

- Si Re est inférieur à 2000, l'écoulement est laminaire. La faible agitation moléculaire permet une diffusion très lente et induit des vecteurs vitesses parallèles.
- Si Re est supérieur à 2000, l'écoulement est turbulent. Ce type d'écoulement se caractérise par une diffusion rapide, conduisant à un mouvement désordonné des molécules.

2.1.1.2 Méthode de saturation en vapeur d'eau

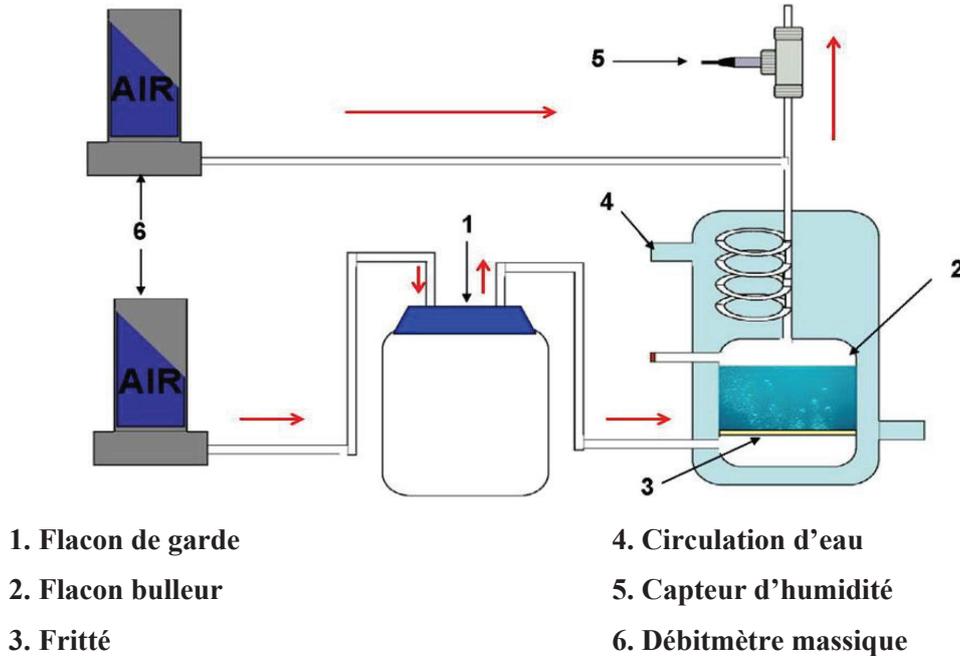


Figure II.2 : Zoom de l'humidificateur présenté figure I.1.

L'humidité dans le réacteur est introduite grâce à un dispositif permettant de saturer le gaz vecteur à savoir l'air dans notre cas (figure II.2). Le gaz vecteur passe dans un flacon bulleur thermostaté grâce à une circulation d'eau tempérée. Ce flacon, rempli d'eau (milli Q, 18MΩ) est équipé, à sa base, d'un fritté. Celui-ci, ayant des pores de petites tailles (compris entre 16 et 40 μm), permet une répartition homogène et régulière des bulles créées dans le flacon.

L'humidité relative du système va finalement pouvoir évoluer en fonction des débits de gaz utilisés. Un flacon de garde a été placé entre le débitmètre et le flacon bulleur pour protéger le débitmètre d'un éventuel retour d'eau lors d'une perturbation de pression. Un capteur d'humidité (SP UFT75 Sensor Partners BV), permettant aussi de connaître la température du mélange gazeux, est placé à l'entrée de réacteur.

2.1.1.3 Réacteur à écoulement

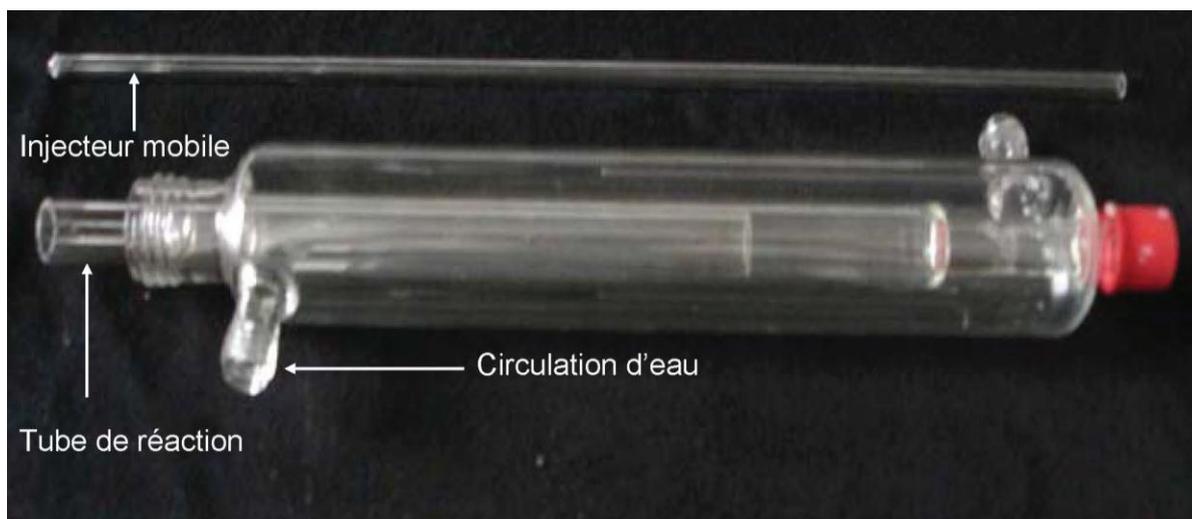


Figure II.3 : Photographie du tube à écoulement aux parois induites.

Le réacteur à écoulement aux parois induites est entièrement conçu en Pyrex, avec une longueur de 24 cm et un diamètre interne de 1,44 cm (figure II.3). Il est équipé d'une double paroi permettant une circulation d'eau pour le contrôle en température du système. Cette température est maintenue constante grâce à un Cryostat (Huber CC 130).

A l'intérieur du réacteur s'insère le tube de réaction. Ce tube, également fabriqué en Pyrex, mesure 20 cm de long avec un diamètre interne de 1,1 cm. Le dépôt des cendres volcaniques s'effectuera sur ses parois. Le gaz étudié sera introduit à travers un injecteur mobile en Pyrex d'une longueur de 25 cm pour un diamètre interne de 0,3 cm. La mobilité de cet injecteur sert à faire varier la surface d'interaction entre le gaz et les cendres volcaniques.

2.1.1.4 Préparation des films de cendres volcaniques

La préparation du film se fait à partir d'une masse connue de cendres volcaniques allant de 3 à 50 mg. L'origine de ces cendres sera présentée dans la partie 3. Après plusieurs tests, nous avons observé une meilleure homogénéité du film lorsque les cendres étaient diluées dans un mélange d'eau (milli Q, 18 Ω) et d'éthanol (10 ml d'éthanol pour 30 ml d'eau). Dans un deuxième temps, cette solution est enduite sur les parois de tube de réaction, avant d'être placée une nuit dans une étuve à 100°C. L'homogénéité du tube sera finalement contrôlée à l'œil nu. La quantité de substrat déposée est obtenue en faisant une pesée du tube d'interaction avant et après dépôt. Des masses allant de 5 à 35 mg ont été mesurées avec une balance électronique (AG204 Deltarange, Mettler).

2.1.1.5 Procédé d'irradiation

Ce réacteur à écoulement est entouré de 8 tubes fluorescents permettant une irradiation homogène. Les lampes utilisées (Philips 20W CLEO) émettent dans l'ultraviolet proche avec un domaine spectral allant de 300 à 420 nm (avec un maximum autour 350 nm).

Le spectre brut d'émission des lampes est obtenu grâce à une fibre optique couplée à une caméra iDUS-CCD (Andor) et un spectromètre SR-163i.

L'irradiance des lampes a été quantifiée à l'intérieur du réacteur entre 355 et 375 nm par un radiomètre étalonné (VLX – 3 W). La mesure de l'irradiance dans la portion 355 – 375 nm du spectre brut permet de faire une déconvolution et d'obtenir la distribution spectrale de l'irradiance sur le domaine d'émission de ces lampes. Une règle de proportionnalité est ensuite effectuée pour déterminer la distribution spectrale sur toute la gamme des lampes. Les spectres obtenus sont illustrés dans la figure III.4 en comparaison avec le spectre de la lumière solaire.

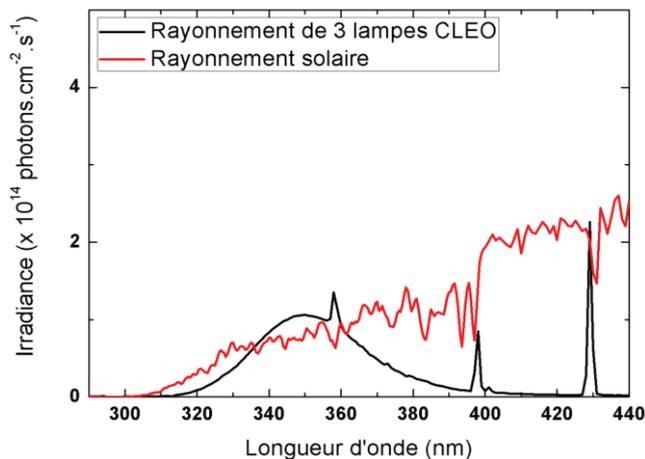


Figure II.4 : Irradiance spectrale des différentes sources de lumière utilisées.

Ligne rouge : Spectre de rayonnement solaire déterminé à 48° zénith “standard spectrum of the american society for testing and materials (ASTM)” avec $\approx 8,5 \times 10^{15}$ photons.cm².s⁻¹ dans le domaine 300 – 420 nm.

Ligne noire : Lampes du tube à écoulement à aérosols avec une irradiance de $2,2 \times 10^{15}$ photons cm² s⁻¹ dans le domaine 300-420.

2.1.1.6 Analyseur de dioxyde de soufre

Le modèle utilisé est un Thermo Environnemental 43i. Cet instrument est un appareil à photométrie UV à fluorescence pulsée permettant une mesure en continu et en temps réel du SO₂. Tout d'abord, l'échantillon passe à travers un piège à hydrocarbure qui les élimine sans affecter la teneur en SO₂.

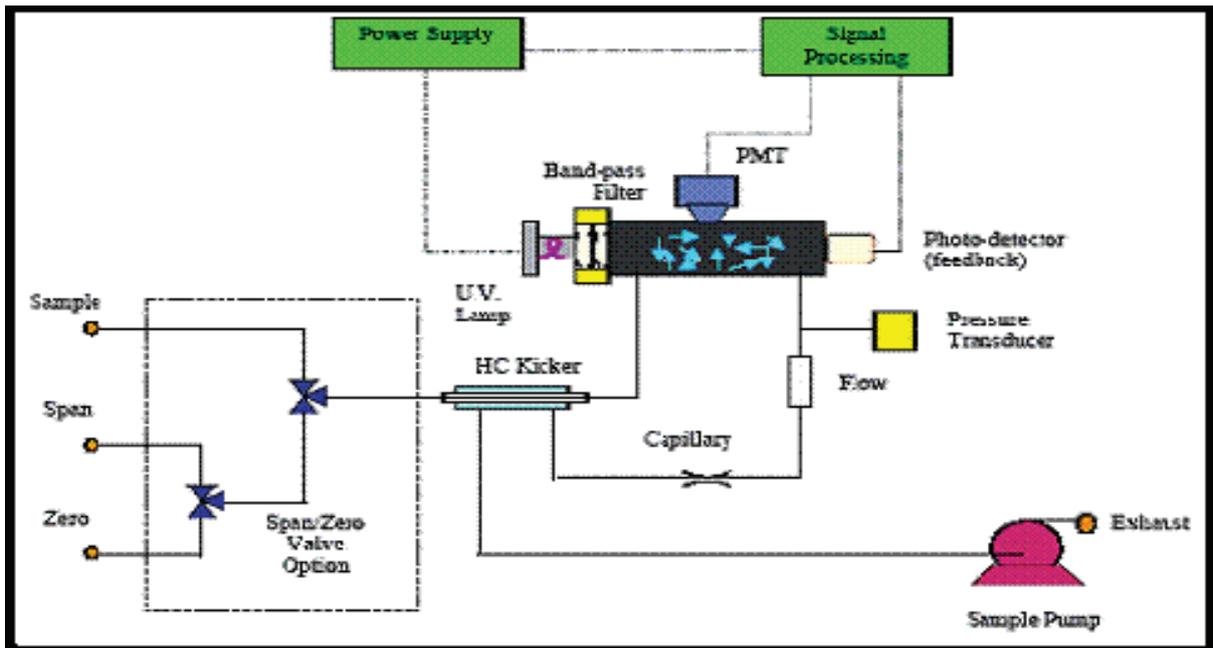


Figure II.5 : Schéma de l'analyseur Thermo Environnemental 43i.

Une radiation UV pulsée va traverser un filtre passe-bande puis être concentrée avant l'entrée du SO_2 dans la chambre. Cette source pulsée émet des radiations dans le domaine d'absorption du SO_2 présentant le minimum d'interférences avec l'air (entre 190 et 230 nm). Les molécules de SO_2 absorbent l'énergie de ces radiations pour produire des molécules de SO_2 à un état excité supérieur, SO_2^* . Les molécules excitées émettent ensuite une radiation particulière par fluorescence en reprenant leur niveau d'énergétique stable. Cette radiation sera ensuite dirigée vers un photomultiplicateur qui la convertira en signal électrique. Ce signal est alors filtré et amplifié à une valeur compatible à l'affichage.

2.1.2 Traitement des données

Les évolutions de la concentration en gaz « traces » observées par le précédent analyseur seront ensuite utilisées pour calculer un coefficient appelé **coefficient de capture** γ .

2.1.2.1 Principe de mesure du coefficient de capture

Le paramètre primaire expérimentalement observable dans un système hétérogène est le taux de conversion d'une espèce de gaz à l'état de traces sur un substrat. Ce taux de conversion appelé coefficient de capture γ est une valeur sans dimension représentant la probabilité qu'une espèce gazeuse soit capturée à la surface d'un substrat. Cette notion est plus explicitée dans le chapitre 1.3.1 [Rossi et *al.*, 2003 ; Klob et *al.*, 2010 ; Crowley et *al.*, 2010]. Elle se définit telle que :

$$\gamma = \frac{\phi_{eff}}{\phi} \quad \text{Eq.II.1}$$

avec :

$$\phi = \frac{1}{4} \langle c \rangle [A]_g \quad \text{Eq.II.2}$$

En considérant une réaction de conversion du premier ordre, nous pouvons mesurer expérimentalement la vitesse de conversion d'un gaz A tel que :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \text{Eq.II.3}$$

Le nombre de particules converties par unité de surface et par unité de temps est donné par :

$$\phi_{eff} = k[A] \frac{V}{S} \quad \text{Eq.II.4}$$

Où V est le volume d'interaction ;

S la surface du substrat étudié

D'après l'équation Eq.II.1, la valeur du coefficient de capture peut donc être déterminée selon :

$$\gamma = \frac{4}{\langle c \rangle} \frac{V}{S} k \quad \text{Eq.II.5}$$

Le coefficient de capture γ pourra donc être mesuré à partir de la constante de vitesse k . Considérant une réaction du premier ordre, nous voyons qu'en partant de l'équation Eq.II.3, k évolue linéairement en fonction de $\ln[A]$.

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \Rightarrow \int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt \quad \text{Eq.II.6}$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{Eq.II.7}$$

t correspond ici au temps de séjour du gaz dans le réacteur, donné par $t = L/v$. L étant la longueur d'interaction (déterminée à partir de la position de l'injecteur) et v la vitesse du gaz donnée par $v = F_g/S$. F_g étant le flux du gaz dans le réacteur.

Cette linéarité nous permet de calculer k , pente de la droite issue de l'équation Eq.II.6 et donc de déterminer le coefficient de capture γ par l'équation Eq.II.5. La figure II.6 présente un exemple schématique d'une courbe de mesure permettant de déterminer γ .

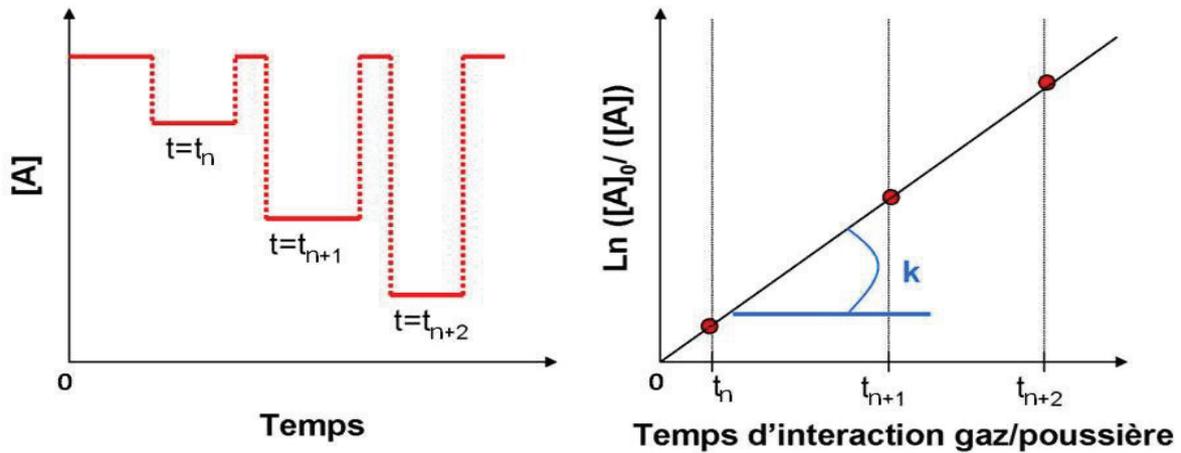


Figure II.6 : a. Courbe typique obtenue lors de captures de gaz « traces » sur un film de poussières à différents temps de contact. b. Cinétique de premier ordre après traitement des créneaux observés.

Le principe de base est d'effectuer des mesures en exposant le substrat solide au flux gazeux total afin de mesurer la cinétique de disparition du gaz « traces » sous irradiation. Sur cette figure, chaque palier en concentration de gaz « traces » A correspond à un temps de séjour prédéterminé. Après chaque distance d'exposition, l'injecteur mobile est remis à sa position initiale afin de contrôler d'éventuelles fluctuations du gaz. La pente de la droite obtenue après traitement informatique permet d'obtenir le coefficient de capture à l'aide de l'équation Eq.II.5.

Le coefficient de capture déterminé précédemment ne tient compte ni du gradient de concentration des gaz dans le réacteur, ni de la limitation due à la diffusion des gaz dans les pores des films d'échantillons étudiés. Il est donc nécessaire d'appliquer certains facteurs correctifs pour contourner ces problèmes de diffusion.

2.1.2.2 Correction du coefficient de capture

Comme nous l'avons vu à travers le calcul du nombre de Reynolds, nous travaillons avec un flux de gaz laminaire. Le coefficient de capture γ obtenu dans ces conditions peut être parfois sous-estimé en cas de vitesses de capture très élevées. En effet, la formation d'un gradient radial de concentration du gaz « traces » à étudier dans la phase gazeuse peut empêcher une partie des molécules du gaz « traces » d'entrer en contact avec le substrat. Le coefficient de capture doit être dans ce cas-là corrigé.

Une deuxième correction sera ensuite nécessaire lors de l'interaction entre le gaz et le substrat. Cette correction concernera la diffusion du gaz dans les pores de l'échantillon de cendres étudié.

2.1.2.2.1 Détermination du coefficient de diffusion des gaz « traces »

Dans notre système expérimental, les gaz « traces » sont injectés au centre du réacteur alors que les échantillons de cendres sont collés sur les parois de ce même réacteur. Cette géométrie impose un certain temps pour que tout le gaz atteigne l'échantillon. Lors de l'étude d'un gaz ayant une faible vitesse de diffusion, toutes les molécules de ce gaz n'ont pas toujours le temps d'atteindre la surface de l'échantillon. En connaissant la vitesse de diffusion du gaz à étudier, nous pourrions ainsi connaître le nombre exacte de molécules de gaz ayant pu atteindre la surface de l'échantillon et donc considérer ce nombre pour la correction du coefficient de capture γ .

Au cours de cette étude, nous avons utilisé une méthode semi-empirique développée par Fuller et *al.* [Fuller et *al.*, 1966] et présentée par Reid et *al.* [Reid et *al.*, 1987]. Cette méthode a été ensuite confirmée par Massman [Massman, 1998] qui a déterminé le coefficient de diffusion de H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO et NO₂ dans l'air, dans le dioxygène et dans le diazote. Ce coefficient est déterminé par l'équation suivante :

$$D = \frac{0,00143T^{1,75}}{PM_{AB}^{0,5} \left[(\Sigma v_A)^{1/3} + (\Sigma v_B)^{1/3} \right]^2} \quad \text{Eq.II.8}$$

où,

$$\frac{1}{M_{AB}} = 2 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{-1} \quad \text{Eq.II.9}$$

et T représente la température (K) ;

P la pression (atm) ;

M_A et M_B les masses moléculaires de A et B (g.mol⁻¹) ;

Σv_A et Σv_B les volumes de diffusion moléculaire de A et B (cm³.mol⁻¹).

Le tableau II.1 donne les coefficients de diffusion des gaz « traces » dans l'air utilisés au cours de cette thèse.

Tableau II.1 : Coefficients de diffusion en phase gazeuse à 1 atm et 298 K calculés par la méthode de Fuller et *al I* [Fusller et *al.*, 1966].

Molécules	Diffusion gazeuse D_g (cm ² s ⁻¹)
SO ₂	0,1089
O ₃	1,444
NO ₂	1,361

Ce coefficient est indispensable pour corriger les coefficients de capture en cas de vitesses de capture élevées. La méthode utilisée est celle de Cooney-Kim-Davis (CKD) [Cooney et al., 1974].

Cette méthode va tenir compte de la faible vitesse de diffusion des gaz « traces ». En effet, cette lenteur va entraîner la formation d'un gradient radial et axial de la concentration de ces gaz. La méthode CKD nous permettra ainsi d'accéder aux coefficients de capture des gaz « traces » en considérant la réelle concentration de ceux-ci lorsqu'ils sont en contact avec les cendres.

Pour cela, les solutions de l'équation de CKD sont résolues en tenant compte des valeurs expérimentales de nos expériences. Le flux de molécules pénétrant dans le film est donné par :

$$\frac{\partial[A]}{\partial r^*} = N_{shw}[A] \quad \text{Eq.II.10}$$

où r^* correspond au rapport entre la position radiale et le rayon du tube ;

N_{shw} est le nombre de Sherwood représentant le rapport entre le transfert convectif et diffusif des molécules de gaz dans le réacteur, défini par :

$$N_{shw} = \frac{r_{tube} \langle c \rangle}{4D_g} \left[\frac{\gamma_{corr}}{1 - \frac{\gamma_{corr}}{2}} \right] \quad \text{Eq.II.11}$$

où γ_{corr} représente le coefficient de capture corrigé ;

D_g le coefficient de diffusion en phase gazeuse dans les conditions expérimentales.

Une modélisation des équations de CKD a été faite.

Il suffit juste d'introduire :

- la valeur des concentrations observées pour la plus petite et la plus grande longueur d'interaction ;
- la température ;
- le coefficient de diffusion à cette même température ;
- les paramètres spécifiques au gaz tels que le flux, la vitesse et la masse molaire.

Dans nos conditions expérimentales, la correction était négligeable. Elle est inférieure à 5% pour des coefficients de capture inférieure à 10^{-6} . Cette correction augmente progressivement avec l'accroissement du coefficient de capture. La limite de diffusion est atteinte pour des coefficients de capture supérieurs à $4,5 \times 10^{-5}$.

2.1.2.2.2 Correction due à la diffusion des gaz dans les pores du matériau

Lors des réactions hétérogènes entre gaz et solide, le gaz peut diffuser dans les pores (volumes interstitiels) du substrat solide. En réalité, en utilisant l'équation Eq.5 pour calculer le coefficient de capture, la diffusion du gaz dans les couches du film n'est pas prise en compte. En effet, la surface réactive du film est assimilée à la surface géométrique du tube d'interaction, ce qui se traduit par une surestimation du coefficient de capture calculé. Les coefficients de capture calculés d'après cette surface, appelé surface géométrique, seront noté γ_{geom} .

Un modèle est alors nécessaire pour corriger la diffusion du gaz dans les pores du film. Deux modèles de correction sont disponibles : la méthode dite BET (Brunauer Emmett Teller) et la méthode de KLM (Keyser et Leu Model) [Keyser et *al.*, 1991].

La méthode BET consiste à remplacer la surface géométrique par la surface spécifique de l'échantillon. C'est-à-dire la surface de l'échantillon en considérant toutes les imperfections de celui-ci engendré par sa porosité. Dès lors, la formule Eq.5 devient :

$$\gamma_{BET} = \frac{4}{\langle c \rangle} \frac{V}{S_{BET}} k = \frac{4}{\langle c \rangle} \frac{V}{S_{geom}} \frac{S_{geom}}{S_{BET}} k \quad \text{Eq.II.12}$$

$$= \frac{S_{geom}}{S_{BET}} \gamma_{geom} \quad \text{Eq.II.13}$$

Concernant la méthode KLM Keyser and Leu, le coefficient de capture géométrique obtenu en utilisant la surface géométrique est corrigé en utilisant l'équation suivante :

$$\gamma_{geom} = \gamma_{pd} \rho_b S_{BET} (h_e + \eta h_i) \quad \text{Eq.II.14}$$

- où h_e correspond à l'épaisseur de la première couche du film ;
 γ_{pd} le coefficient de capture corrigé (Keyser) ;
 h_i correspond à l'épaisseur de toutes les autres couches internes ;
 ρ_b est la masse volumique de l'échantillon ;
 η est le facteur d'efficacité décrit tel que :

$$\text{avec } \eta = \frac{\tanh \Phi}{\Phi} \quad \text{avec } \Phi = \frac{m}{\rho_b A_s d} \left(\frac{3\rho_b}{2(\rho_t - \rho_b)} \right) \sqrt{3\tau\gamma_{pd}} \quad \text{Eq.II.15}$$

où m est la masse de l'échantillon ;
 A_s est l'aire de l'échantillon ;
 ρ_r est la masse volumique apparente de l'échantillon ;
 d est la taille des particules ;
 τ est la tortuosité.

Le facteur d'efficacité peut être défini comme étant le rapport entre le coefficient obtenu avec une réaction à diffusion limitée et le coefficient qui aurait été obtenu si la diffusion se faisait de manière extrêmement rapide avec un gaz pénétrant les couches internes. Autrement dit, ce facteur peut être considéré comme la fraction de la surface qui intervient dans la réaction hétérogène.

Toutefois, dans les solides poreux, la vitesse de diffusion du gaz dans les pores peut être moins rapide que prévue. Dans ces matériaux, la diffusion du gaz peut être ralentie par le fait que les chemins empruntés par le gaz ne sont pas toujours constants, mais également par la non uniformité des pores. Pour tenir compte de cela, le facteur de tortuosité τ est introduit.

La méthode KLM est donc beaucoup plus complexe car elle implique la connaissance de plusieurs paramètres physiques de l'échantillon en plus de celle de sa surface spécifique. Finalement, le manque d'information sur les échantillons étudiés a conduit à utiliser la méthode BET pour corriger les coefficients de captures obtenus au cours des expériences avec le tube à écoulement aux parois induites.

2.1.3 Analyse physico-chimique des solides

Après avoir calculé les coefficients de capture dans diverses conditions expérimentales, nous pouvons récupérer les poussières préalablement collées aux parois du réacteur. Ces poussières pourront ensuite subir des analyses de surface grâce à des instruments tels que l'XPS et le MEB.

2.1.3.1 Spectroscopie XPS

La spectroscopie de photoélectrons XPS (X-ray Photoelectrons Spectrometry) aussi appelée ESCA (Electrons Spectroscopy for Chemical Analyses) est un outil utilisé pour caractériser la surface de tous matériaux solides (profondeur analysée inférieure à 10 nm).

Un spectromètre XPS est essentiellement composé des éléments suivants:

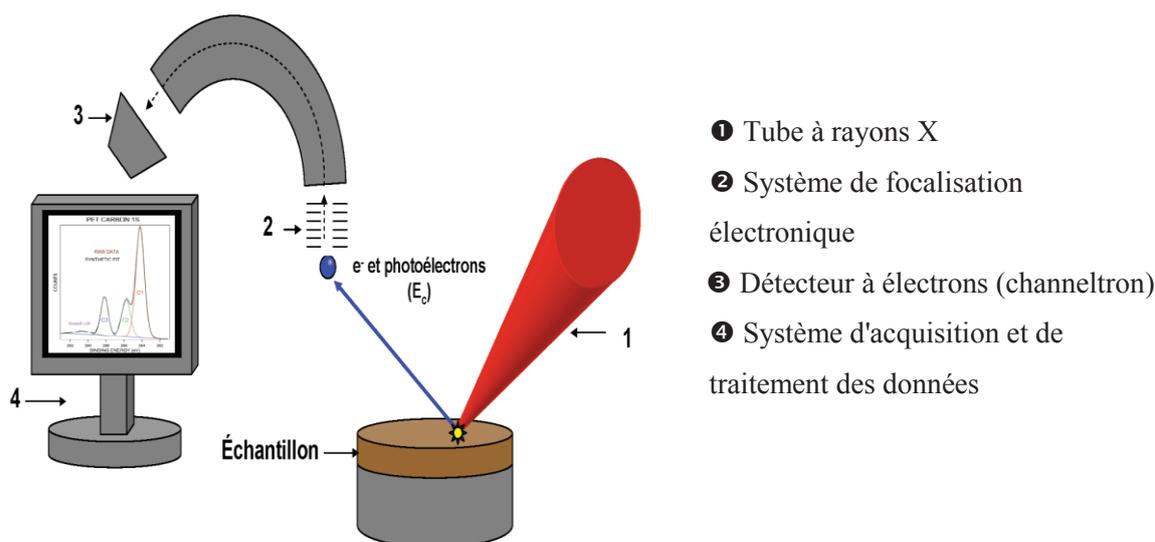


Figure II.7. : Schéma de la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X.

La technique consiste, d'une part, à irradier par des photons X, un échantillon dont les atomes seront ionisés et d'autre part, d'étudier la distribution en énergie cinétique des électrons émis [Duc, 1998].

L'intensité du signal enregistré est proportionnelle à l'énergie cinétique (E_c) des électrons émis par l'échantillon. Elle représente la différence entre l'énergie des photons incidents et l'énergie de liaison de l'électron (E_L). Connaissant l'énergie du faisceau incident, l'énergie de liaison, caractéristique de l'échantillon sondé, se déduit aisément de la relation suivante (relation d'Einstein) :

$$E_L = h \nu - E_c \quad \text{Eq.II.15}$$

où E_L est l'énergie de liaison (J) ;

E_c est l'énergie cinétique des électrons émis par l'échantillon (J) ;

h est la constante de Planck (J.s) ;

ν est la fréquence de la radiation incidente (s^{-1}).

Cette méthode d'analyse permet la détection de tous les éléments à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène. Le spectre enregistré comporte plusieurs pics caractéristiques des atomes présents à la surface (de 0 à environ 5 nm de profondeur).

L'énergie des différents électrons est enregistrée *via* un détecteur permettant de dresser un spectre XPS de l'échantillon analysé où chaque pic correspond à un élément. Un exemple de spectre est présenté figure II.8.

Les liaisons chimiques entre les différents éléments du matériau modifient l'énergie des niveaux des électrons de ces atomes. Pour des éléments liés, nous observons un déplacement du pic caractéristique de la nature de la liaison chimique. L'aire des pics étant proportionnelle au nombre d'atomes caractéristiques dans la région scannée, il est alors possible de déterminer la proportion de chaque élément du matériau analysé.

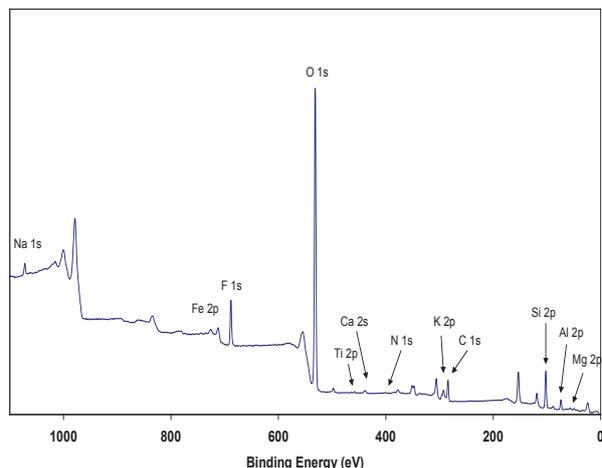
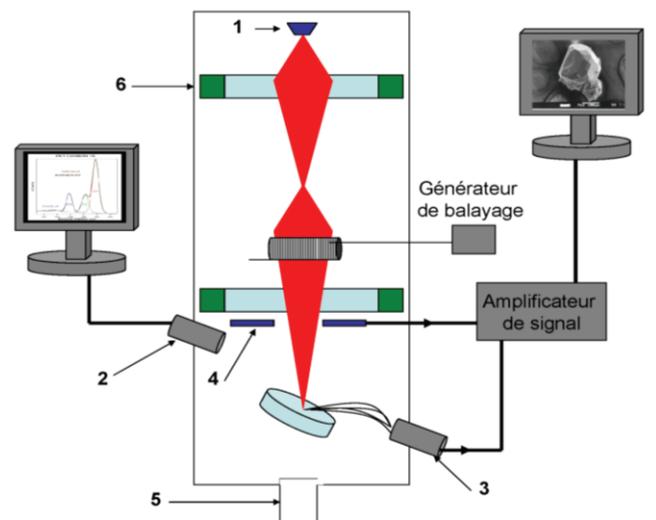


Figure II.8: Exemple de spectre XPS d'un film de poussière minérales (Arizona Test Dust).

2.1.3.2 Microscopie électronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon (Figure II.9).



- ❶ Canon à électrons
- ❷ Spectromètre de rayon X
- ❸ Détecteur d'électrons secondaires
- ❹ Détecteur d'électrons rétrodiffusés
- ❺ Pompe à vide
- ❻ Lentilles électromagnétiques

Figure II.9 : Schéma de fonctionnement d'un MEB couplé à une analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Le principe consiste à balayer la surface de l'échantillon au moyen d'un faisceau d'électrons accélérés. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, rétrodiffusés (figure II.10), de basse énergie, qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons et une chaîne d'amplification. Le flux d'électrons est transcrit par le détecteur en une intensité lumineuse sur un écran cathodique. Il est ainsi possible, en balayant l'échantillon avec le faisceau d'électrons, d'obtenir une cartographie de la zone sondée.

La mesure d'électrons secondaires est le mode le plus courant d'analyse de morphologie des surfaces. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'élément étudié mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire sur la surface. Plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante d'où un effet de contraste topographique.

La mesure d'électrons rétrodiffusés est quant à elle relative à la nature chimique de l'échantillon. C'est le rapport entre les électrons incidents capturés par les atomes rencontrés et la quantité d'électrons rétrodiffusés qui donnera des informations sur cette nature chimique. Plus le taux d'émission électronique augmente plus le numéro atomique est grand.

L'analyse des rayons X, produits par la désexcitation des atomes, nous donnera des raies caractéristiques dépendant de la nature chimique des éléments sondés. Nous pourrions ainsi dresser une cartographie chimique de l'échantillon avec néanmoins une résolution d'image bien inférieure aux précédentes analyses.

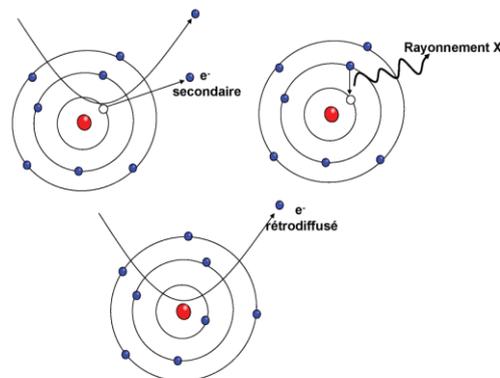


Figure II.10 : Schéma d'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et d'un rayonnement X.

2.2 Montage du tube à écoulement d'aérosols

Ce montage va nous permettre d'étudier les interactions entre des gaz « traces » et une dispersion d'aérosols suspendue dans le réacteur. Le tube à écoulement aux parois induites (décrit partie 2) offre une plus grande facilité à élaborer les expériences. Néanmoins, comme nous venons de le voir, ce précédent système impose des corrections lors du calcul des coefficients de capture. Pour palier ce problème, nous avons développé un tube à écoulement d'aérosols. L'approche expérimentale plus complexe de ce système nous permettra néanmoins de nous affranchir des corrections imposées par le système de réacteur aux parois induites. En effet, la mise en suspension des particules dans le réacteur permettra, d'une part de s'affranchir de la diffusion du gaz jusqu'à l'échantillon. Effectivement l'échantillon sera directement en contact avec le gaz. D'autre part le gaz aura directement accès à toute la surface de l'échantillon. De cette manière, aucune diffusion du gaz à l'intérieur des pores des précédents films n'est à prendre en compte.

2.2.1 Présentation du montage

Ce réacteur, présenté figure II.11, nous a permis d'étudier des cinétiques sur les interactions entre des gaz tels que le dioxyde de soufre, l'ozone ou encore le dioxyde d'azote sur des poussières minérales. Le montage expérimental utilisé avec ce réacteur est assez similaire au montage précédent. Le système d'irradiation utilisé pour ce réacteur est d'ailleurs exactement le même que celui employé avec le réacteur à écoulement aux parois induites (cf. paragraphe 2.1.1.5). Les différences reposent essentiellement sur la génération d'aérosols.

Ce dispositif a nécessité un nouveau calcul de flux de gaz, un système de génération de particules de poussière minérale sèches et un nouveau montage destiné à l'analyse.

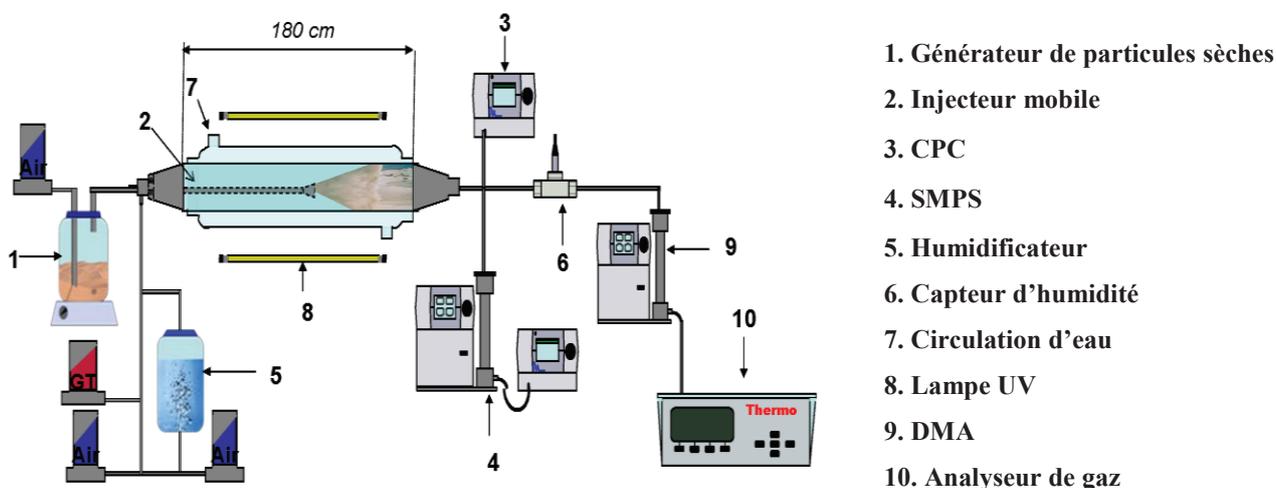


Figure II.11 : Schéma du dispositif expérimental du réacteur à écoulement d'aérosols.

2.2.1.1 Réacteur à écoulement



Figure II. 12 : Photographie du réacteur à écoulement d'aérosols dans sa boîte d'irradiation ouverte.

Ce réacteur est entièrement conçu en Pyrex. La chambre de réaction est un tube de 150 cm de long avec un diamètre interne de 5,5 cm. Cette chambre s'insère dans un deuxième tube en verre à double paroi. Une circulation d'eau tempérée par un cryostat (HubertCC130) passe à travers ces parois permettant ainsi la stabilité thermique de la chambre de réaction.

L'injecteur mobile placé au centre du tube de réaction, à l'aide d'une tige de maintien, est utilisé pour conduire le flux de particules à l'intérieur de celle-ci. Cet injecteur, entièrement conçu en Inox, mesure 180 cm de long avec un diamètre interne 6,35 mm. La sortie de l'injecteur a un diamètre de 2,5 cm grâce à l'ajout d'un cône d'injection placé à son extrémité (cf. figure II.13). La mobilité de cet injecteur va être utilisée pour varier le temps de résidence des particules dans le réacteur.

2.2.1.2 Système de dilution des gaz

Contrairement au précédent réacteur, le système est composé de deux flux, un flux contenant les aérosols minéraux et l'autre contenant le gaz « traces ». Un débit de gaz de 800 mL.min⁻¹ est appliqué au flux externe et un débit interne (flux d'aérosols) est fixé à 200 mL.min⁻¹. De façon à éviter toutes turbulences dans le système, les débits restent inchangés pendant les expériences. La génération de particules se fera que par allumage du générateur décrit dans ce chapitre section 2.2.1.3.

La complexité de ce système réside donc dans l'imbrication de ces deux flux de gaz. Pour mener à bien l'étude des interactions gaz/particules, nous avons dû nous assurer d'une bonne homogénéisation et laminarité des flux de gaz.

De manière à simplifier les calculs théoriques d'écoulements des gaz, nous considérerons que les particules, de part leur très petite taille (<100 nm ; cf. paragraphe 2.2.1.3), ont une influence négligeable sur l'écoulement du flux interne.

Pour limiter les turbulences dues à cette imbrication de flux, les deux vitesses de gaz (interne et externe) doivent être similaires.

2.2.1.2.1 Vitesse des gaz pour les flux internes et externes

La vitesse du flux de gaz est définie par :

$$v_{gaz} = \frac{D}{Se} \quad \text{Eq.II.16}$$

où v_{gaz} est la vitesse du gaz en m.s^{-1} ;
 D est le débit de gaz en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$;
 Se est la section de en m^2 .

avec

$$Se = \pi \times \frac{d^2}{4} \quad \text{Eq.II.17}$$

d étant le diamètre d'injection en m

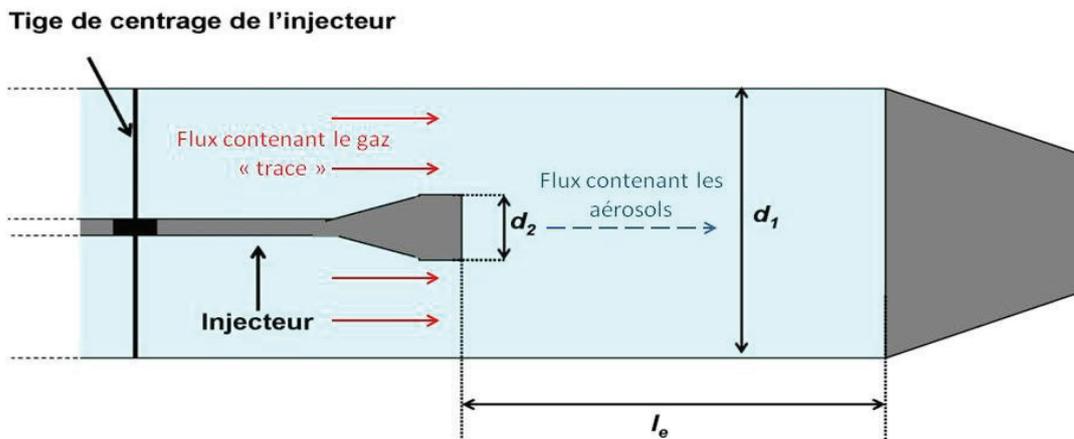


Figure II.13 : Schéma du réacteur et de son injecteur.

Le diamètre d'injection du flux externe est le diamètre du réacteur d_1 . Le diamètre d'injection du débit interne est la base du cône à la sortie de l'injecteur d_2 (figure II.13). D'après les équations précédentes, les vitesses des deux flux sont de $6,5 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour le flux interne et de $5,8 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour le flux externe. La faible différence entre ces deux vitesses (10%) permet de les considérer comme identiques. Grâce à cette approximation, nous admettons un écoulement unique au sein du réacteur. Cette estimation va nous permettre de calculer la distance minimum d'homogénéisation des gaz dans le réacteur.

2.2.1.2.2 Loi de distribution des vitesses dans un tube cylindrique

Dans un réacteur cylindrique, la vitesse d'écoulement n'est pas constante en tout point (Figure II.14). Plus on s'approche des parois, plus les forces de frottement sont élevées et plus la vitesse est faible [Brun et *al.*, 1960].

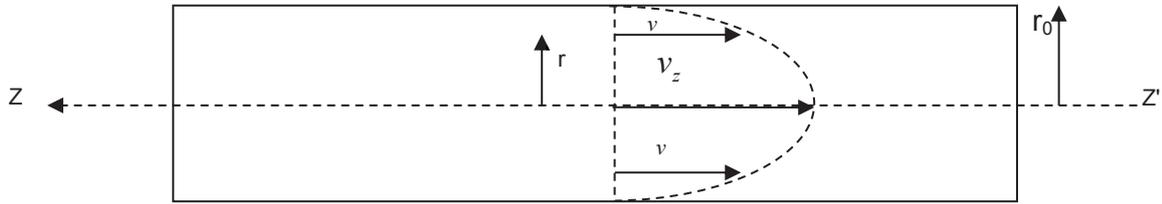


Figure II.14 : Distribution des vitesses dans un tube cylindrique.

Pour un écoulement laminaire, la vitesse suit une distribution radiale parabolique suivant l'équation suivante :

$$v = v_z \left\{ 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right\} \quad \text{Eq.II.18}$$

où v_z est la vitesse (cm.s^{-1}) au centre du réacteur ($r = 0$)

Cette relation est établie en régime permanent lorsque les gaz ont parcouru une certaine distance à l'entrée du réacteur. Cette distance appelée parfois longueur d'entrée a été définie par Langhaar [Langhaar et *al.*, 1942]:

$$l_e = 0,115 \times r_0 \times R_e \quad \text{Eq.II.19}$$

Le nombre de Reynolds calculé avec l'équation Eq.II.1 donne, dans ces conditions, un $R_e \approx 25$. Nous nous trouvons donc dans un régime laminaire. D'après l'équation Eq.II.19, la distance nécessaire minimum pour obtenir un flux laminaire l_e est 7,81 cm. Pour avoir une bonne homogénéisation des gaz, l'injecteur sera donc placé à des longueurs au minimum deux fois supérieures à 7,81 cm de la sortie du réacteur.

2.2.1.3 Générateurs d'aérosols

La mise en suspension des particules de poussière minérale est gérée par des générateurs que nous avons élaborés. Le tout premier générateur (le générateur A), nous a permis de faire les premiers tests du montage expérimental.

Toutefois, le faible nombre d'aérosols produit par ce dernier nous a conduit à créer un nouveau générateur (le générateur B). La première version de celui-ci sera utilisée pour les expériences du chapitre 4 sur les interactions entre le SO₂ et les poussières minérales.

Néanmoins, la quantité d'aérosols reste toujours trop faible pour mesurer des coefficients de capture. Finalement, une deuxième version du générateur B a été créée pour pallier ce problème.

2.2.1.3.1 Générateur A

Le premier générateur d'aérosols créé, a été utilisé essentiellement avec des particules d'oxyde de fer pur. Son fonctionnement repose sur la mise en suspension de fines particules à travers les vibrations d'un haut parleur (figure II.15).

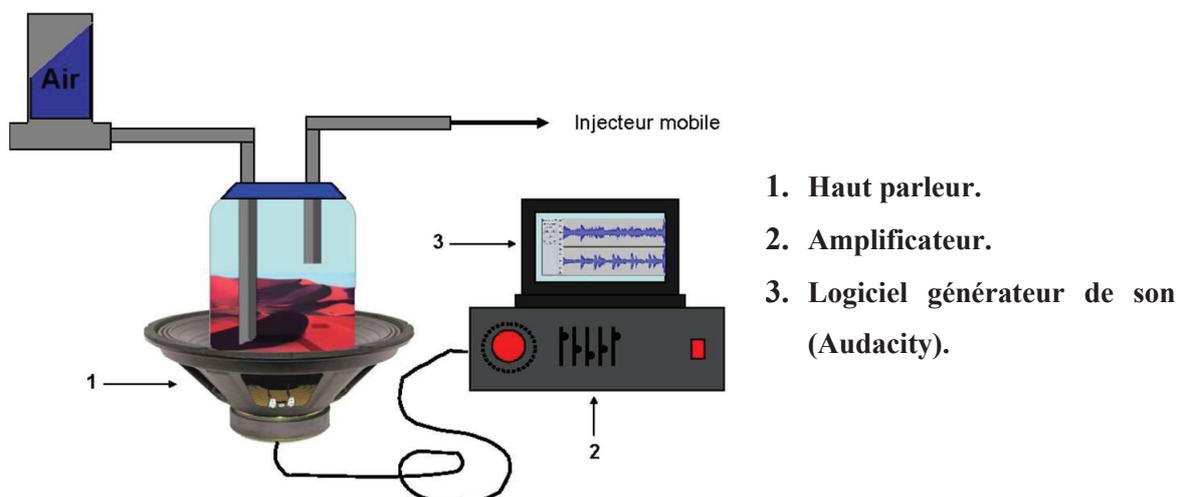


Figure II.15 : Schéma du générateur de particules d'oxyde de fer.

Un son de fréquence régulière de 80Hz est appliqué à l'haut-parleur. Cette fréquence fait vibrer la bouteille contenant les particules d'oxyde de fer ce qui permet de mettre les plus fines particules en suspension. Ces aérosols sont ensuite conduits dans l'injecteur mobile du réacteur par un débit d'air de 200 mL.min⁻¹. Un flacon de garde a été placé entre le générateur d'aérosols et l'injecteur. Son rôle est de piéger les plus grosses particules pour s'affranchir au mieux des problèmes de dépôt au sein du réacteur. Ce système nous permet d'avoir une génération particules relativement stables en taille et en nombre en fonction du temps (figure II.16).

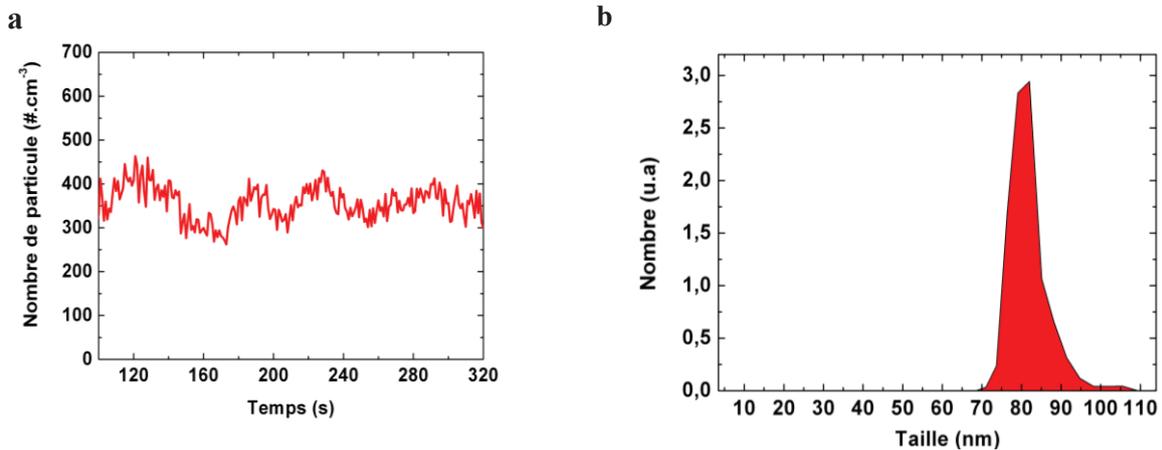


Figure II.16 : a. Nombre de particules de poussières d'oxyde de fer en fonction du temps, b. Distribution en taille des mêmes particules.

Dans ces conditions expérimentales, l'injecteur a été placé à une cinquantaine de centimètres de la sortie du réacteur. Le temps de résidence des particules calculé en fonction de la vitesse d'écoulement des gaz est d'environ 90 s. Expérimentalement, le temps entre l'allumage du générateur et l'apparition des particules sur les analyseurs est de 100 s. Ce résultat valide les estimations théoriques de flux gazeux faites précédemment.

2.2.1.3.2 Générateur B

Malgré la stabilité du précédent générateur, la surface de particules disponible est insuffisante pour déterminer un coefficient de capture. Pour pallier ce problème, nous avons créé un nouveau générateur capable de produire plus de particules. Dans le souci permanent de se rapprocher au mieux des réelles conditions atmosphériques, les cinétiques sur ce générateur ont été faites avec des poussières provenant du désert d'Arizona (Arizona Test Dust).

Le principe de ce générateur est de mettre en suspension les fines particules de poussière minérale grâce à l'agitation d'un barreau aimanté (figure II.17.a). Cette nouvelle forme d'agitation permet d'avoir une génération d'aérosols stables avec un nombre de 3000 particules.cm⁻³ et une distribution en taille centrée autour de 60 nm.

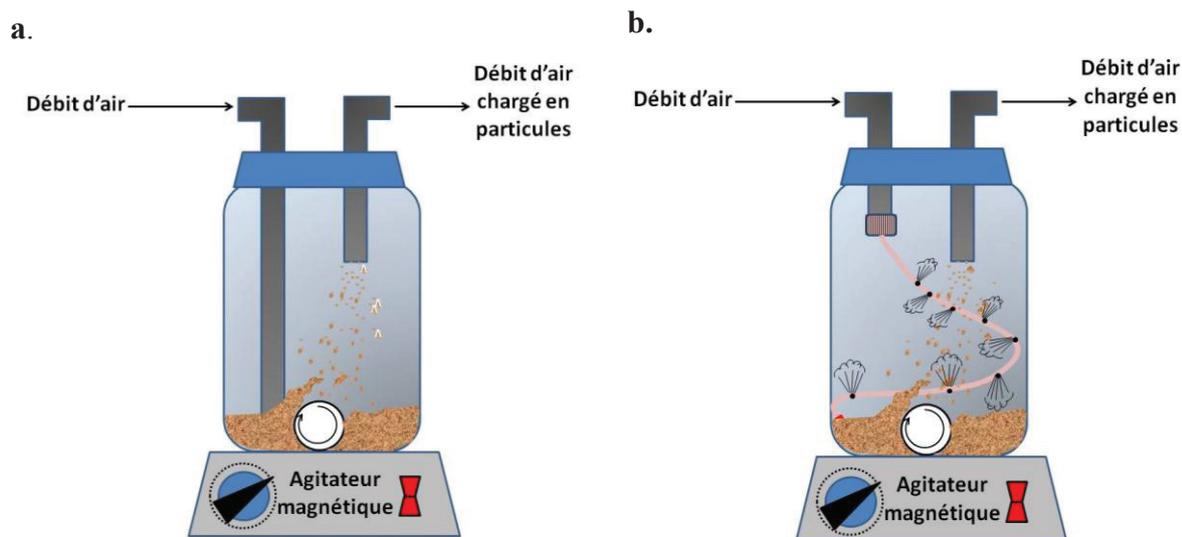


Figure II.17 : Schéma du générateur B **a.** Première génération, **b.** Deuxième génération avec son capillaire bouché à l'extrémité et percé « comme un fritté ».

La surface totale des aérosols générée par cette méthode, reste encore insuffisante pour élaborer des cinétiques de capture. Pour augmenter le nombre de particules sans changer le débit d'air injecté, nous avons ajouté un capillaire de 25 μm de diamètre interne à l'entrée dans le générateur (cf. figure II.17.b). Nous avons ensuite bouché l'extrémité de ce capillaire et fait des trous sur toute sa longueur. L'air entrant dans le générateur s'échappera finalement par tous ces trous avec une forte pression.

Ce système nous permet finalement d'atteindre la génération d'un flux de d'aérosols, issu de particules de poussière minérale sèches (décrites partie 3), avec une concentration de $1,5 \times 10^5$ particules. cm^{-3} et un diamètre centré autour de 110 nm (cf. annexe 2).

En aval du réacteur, un compteur de particules (Condensation Particle Counter) et un analyseur de taille (Scanning Mobility Particle Size) suivent l'évolution des aérosols précédemment générés en fonction du temps.

2.2.2 Utilisation des analyseurs des aérosols

Pour le calcul du coefficient de capture dans le réacteur à écoulement aux parois induites, nous connaissons la surface du dépôt de film de particules. Pour le réacteur à écoulement d'aérosols, ce sont les analyseurs d'aérosols, placés en aval du réacteur (figure II.11), qui nous donneront les informations nécessaires sur le nombre d'aérosols (CPC) ainsi que leur distribution en taille (SMPS). Ce système nous donnera finalement la surface des minéraux en interaction avec le gaz nous permettant ainsi de nous affranchir du coefficient BET.

2.2.2.1 Fonctionnement du CPC

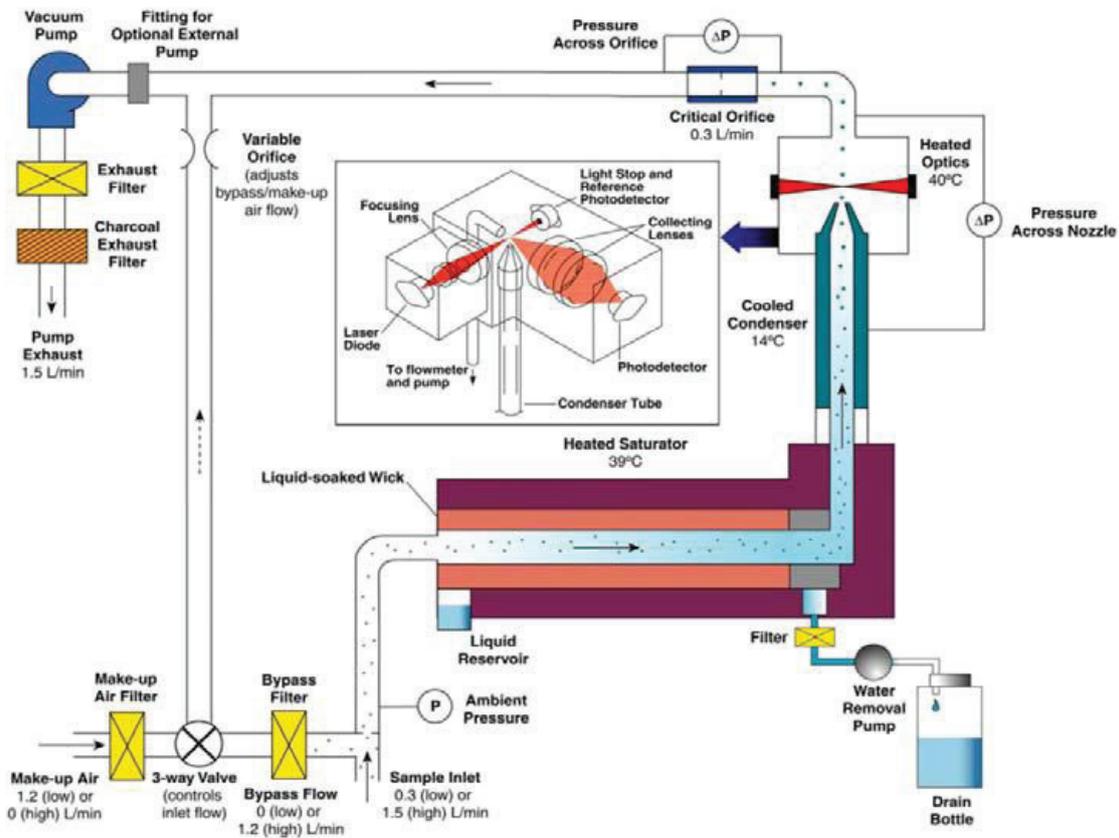


Figure II.18 : Schéma de fonctionnement de l'UCPC 3776.

Le CPC (Condensation Particle Counter) utilisé est l'UCPC 3776 (Ultrafine Condensation Particle counter). Ce compteur de noyaux de condensation est un analyseur qui compte en continu et en temps réel les particules allant de 2,5 à 3000 nm de diamètre avec une efficacité supérieure à 90% pour des particules supérieures à 3 nm (cf. figure II. 19). Le principe d'un CPC est de faire condenser un liquide sur les particules d'aérosol afin d'obtenir des gouttes de même taille et suffisamment grosses pour être facilement prises en compte par le photo-détecteur. Le liquide utilisé est du 2-butanol pur car il permet d'obtenir de

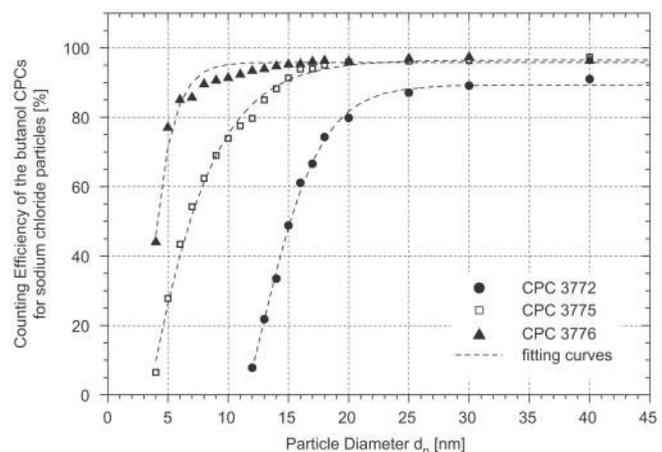


Figure II.19 : Efficacité de différents modèles de CPC de TSI sur des particules de chlorure de sodium [Hermann et al., 2007].

très fortes sursaturations (jusqu'à RH=500%) pour de relativement faibles différences de températures.

Les gouttelettes de 2-butanol se forment par refroidissement dans le bloc condenseur amené à saturation par le bloc saturateur. Les gouttelettes traversent ensuite un faisceau laser qui collecte la lumière diffusée. Ces pics d'intensité de lumière diffusée sont comptés en continu et exprimés en nombre de particules.cm⁻³. Les informations sont ensuite enregistrées et transmises à un système d'acquisition.

2.2.2.2 Fonctionnement du SMPS

Le SMPS (Scanning Mobility Particles Sizer) est l'association de deux instruments :

- un CPC (cf ci-dessus) ;
- un DMA.

Le schéma suivant nous expose le Fonctionnement du DMA (Differential mobility analyser).

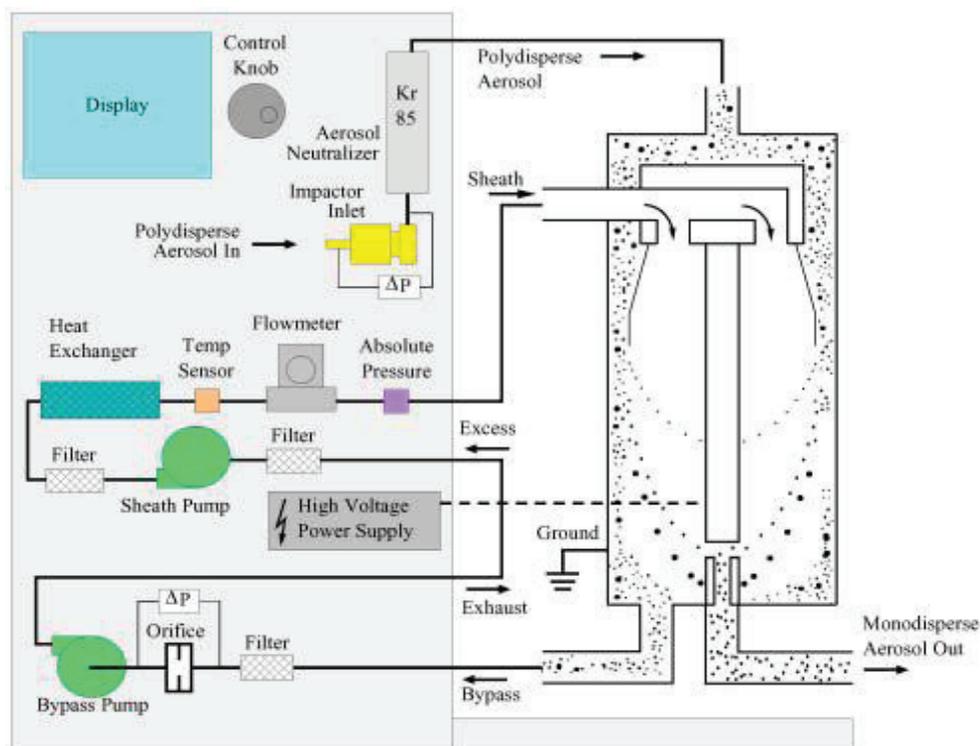


Figure II. 20 : Schéma de fonctionnement d'un DMA muni d'une colonne L (modèle 3081).

Le DMA permet l'échantillonnage des particules ayant des tailles allant de 10 à 1000 nm ou de 2 à 150 nm, suivant le type de colonne utilisée, pour des concentrations de 1 à 10⁸ particule.cm⁻³. Pour ce faire, les aérosols sont chargés dès leur entrée dans l'appareil à l'aide d'un chargeur bipolaire Kr 85. Les particules subissent d'importantes collisions dues au

mouvement aléatoire thermique des ions. Ces dernières vont rapidement atteindre un état d'équilibre dans lequel les particules porteront une distribution de charge bipolaire.

Les aérosols vont ensuite être conduits dans la colonne du DMA (cf. figure II.20). Cette colonne contient deux tubes cylindriques de métal. Les aérosols et le *sheat air* (débit de dilution) sont introduits du haut de la colonne vers le bas à travers l'espace entre les deux cylindres métalliques. Le débit d'aérosols entoure le flux du *sheat air*. Ces deux flux laminaires parcourront la colonne sans se mélanger. Le cylindre interne (barre collecteur) va être maintenu à une tension négative contrôlée alors que le cylindre externe est relié à la terre créant ainsi un champ électrique entre les deux cylindres. Ce champ électrique va accélérer les particules chargées positivement qui vont être attirées jusqu'à la barre collectrice en passant par le *sheat air*. Les particules vont ensuite précipitées le long de la colonne. Le lieu de précipitation de ces particules va dépendre de leur mobilité électrique Z_p défini tel que :

$$Z_p = \frac{neC}{3\pi\mu D_p} \quad \text{Eq.II.20}$$

- où n est le nombre de charge élémentaire de la particule ;
 e est la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb) ;
 C facteur de correction de Cunningham ;
 μ la viscosité du gaz ;
 D_p le diamètre des particules.

Les particules avec une haute mobilité électrique (les particules les plus petites) vont être collectées sur la partie supérieure de la barre collectrice et celles ayant une mobilité électrique plus basse (les plus grosses particules) vont être collectées sur la partie basse de la barre (cf. figure II.20). Les particules comprises dans la gamme étroite de mobilité, correspondant au champ électrique entre les deux cylindres, vont être conduites à la sortie de la colonne donnant un flux d'aérosol monodispersé. Les particules restantes seront retirées de la colonne en passant par le flux *bypass* puis *excess*.

Le SMPS (association d'un DMA et d'un CPC) forme un analyseur de spectre dimensionnel de particules. Il consiste à faire varier la tension au sein du DMA. A chaque tension du DMA, on récupère une taille d'aérosols monodispersés associés. Ces aérosols sont ensuite comptés au fur et à mesure par le CPC. Au final, nous accédons à une distribution en taille et en nombre des particules échantillonnées.

2.2.2.3 Séparateur de gaz-particules

A la sortie du réacteur nous récupérons le mélange homogène des deux flux (le flux de gaz « traces » et le flux contenant les aérosols). Pour mesurer la concentration en gaz « traces » sans artéfact de mesure il est nécessaire de séparer les particules du gaz. De plus, les importantes concentrations d'aérosols générés par le précédent système risqueraient d'endommager les analyseurs de gaz. Pour éviter ce problème, un système de séparation gaz/particules est placé en amont des analyseurs de gaz. Pour ôter les aérosols du gaz, nous avons utilisé une colonne DMA, décrite dans le précédent paragraphe. L'application d'un voltage dans la colonne permet donc de faire une sélection en taille des aérosols. Dans notre cas, un débit de $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ du flux sortant du réacteur injecté dans le DMA, un *sheat air* de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et un voltage de 100 Volt nous permettent de sélectionner une taille d'aérosol de 15 nm. De cette sorte, seules les particules de 15 nm sont susceptibles de sortir de la colonne DMA. Celles-ci n'étant pas présentes, nous récupérons à la sortie un gaz dénué de particules [D'Anna et *al.*, 2009].

2.2.3 Utilisation des analyseurs de gaz

A cette dernière étape d'analyse, nous avons un échantillon de gaz dénué d'aérosols. Les précédents instruments nous ont permis à la fois de séparer les particules du gaz mais aussi de connaître avec précision l'état dans lequel se trouvaient les aérosols durant l'interaction gaz-aérosols. Nous pouvons maintenant analyser les évolutions de la concentration en gaz « traces » à l'aide des analyseurs décrits ci-dessous.

Nous avons aussi utilisé l'analyseur de dioxyde de soufre avec ce réacteur mais celui-ci est déjà décrit dans la partie 1.

Comme expliqué dans le chapitre 1, l'ozone et le dioxyde d'azote sont deux gaz surveillé pour la lutte contre la pollution atmosphérique. Il est donc intéressant de voir leur évolution en présence de poussières minérales. L'utilisation d'analyseurs d'O₃ et de NO₂ nous permettra de connaître leur concentration en temps réel à la sortie du réacteur. Ainsi, il nous sera aisé de déterminer les éventuelles conversions de ces gaz.

2.2.3.1 Analyseur de O₃ : Le modèle THERMO ENVIRONMENTAL 49C

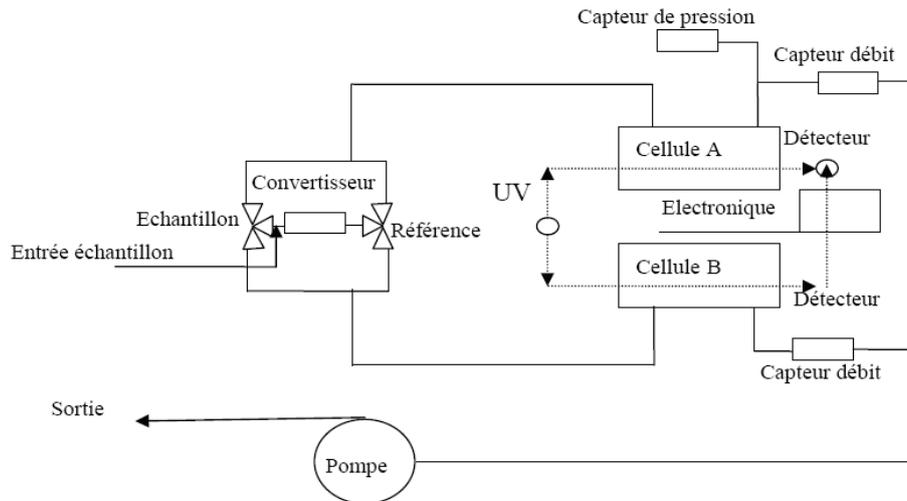


Figure II.21 : Schéma de fonctionnement du détecteur d'ozone 49C Thermo.

Le modèle THERMO ENVIRONMENTAL 49C est un appareil à double banc optique reposant sur le principe de l'absorbance UV. Il comprend deux capteurs identiques et deux cellules de mesure optique, A et B, qui ont chacune une longueur de 37,84 cm (figure II.21). Le rayonnement UV est émis par une lampe à vapeur de mercure à basse pression.

L'échantillon est séparé dès son entrée en deux flux identiques, le prélèvement étant effectué par une pompe interne.

Le premier passe à travers un piège à ozone en oxyde de manganèse (appelé aussi convertisseur ou scrubber) pour devenir l'échantillon de référence. Il passe ensuite par l'électrovanne de « référence ».

Le deuxième flux est directement envoyé sur l'électrovanne « échantillon ». Les deux électrovannes envoient le gaz de référence et le gaz de l'échantillon alternativement dans la cellule A et B par commutation des deux électrovannes, avec une périodicité de 10 s. Ainsi, lorsque la cellule A contient le gaz de « référence », la cellule B contient le gaz « échantillon » et vice versa.

La différence des deux précédentes mesures nous donnera finalement la concentration en ozone.

2.2.3.2 Analyseur de NO₂ : Le modèle THERMO ENVIRONMENTAL 42C

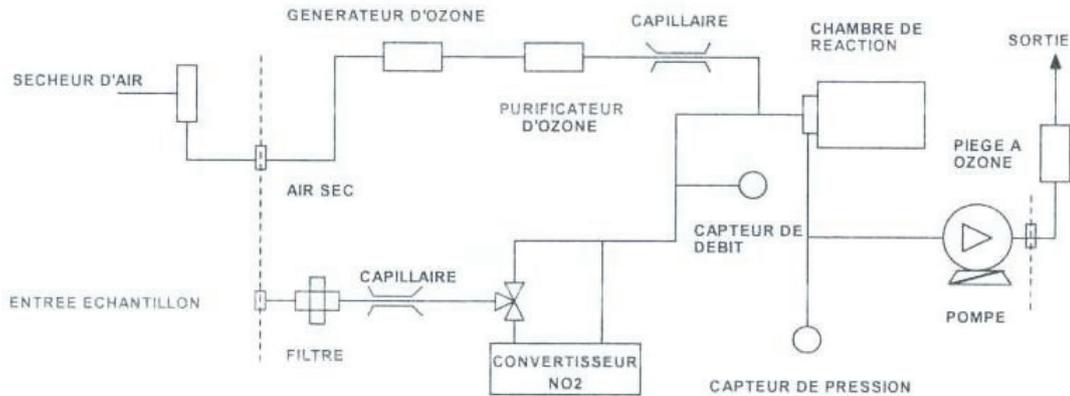
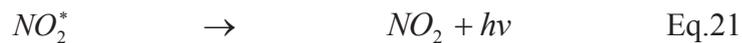


Figure II.22 : Schéma de fonctionnement du détecteur NOx 42C.

Le modèle 42C THERMO ENVIRONMENTAL est un appareil à chimiluminescence, utile pour la mesure en continu et en temps réel des oxydes d'azote de l'air ambiant. Il est basé sur la réaction du monoxyde d'azote (NO) sur l'ozone (O₃).

Cette réaction produit une radiation dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de NO contenu dans le gaz injecté. Cette intensité est sélectionnée par un filtre optique puis convertie en signal électrique grâce à un photomultiplicateur.



L'échantillon de gaz entre dans une chambre de réaction où il est mélangé à l'ozone produit par un générateur interne. Afin de mesurer la concentration en NOx (NO + NO₂), NO₂ est tout d'abord converti en NO grâce à un convertisseur de molybdène chauffé à environ 325°C. L'échantillon arrive dans la chambre de réaction avec le NO initial et réagit avec l'ozone. Ceci représente la concentration en NOx. La concentration en NO₂ est déterminée en retranchant le signal en mode NO (sans réduction par le molybdène) du signal obtenu en mode NOx. Cette mesure est effectuée en mode cyclique. L'analyseur 42C affiche les valeurs de concentration de NO, NO₂ et NOx avec une limite de détection de 0,4 ppbv.

L'acide nitreux (HONO) formé dans la phase gazeuse peut causer des interférences dans les mesures. Dans le cas de cette étude, la formation de l'acide nitrique est négligée dans la phase gazeuse. L'acide nitreux formé est considéré par le détecteur comme NO₂.

Pour estimer cette quantité d'acide nitreux, un piège alcalin contenant KNaCO_3 (Aldrich) est ajouté à la sortie du réacteur avant l'entrée du détecteur NO_x permettant la capture des traces d'acides. Dans cette étude, l'acide nitreux est l'acide le plus probable. Une vanne en T, placée en amont du piège permet de basculer ou non la ligne du flux de NO_2 . La différence de NO_2 observée avec ou sans l'utilisation du filtre conduit à la mesure de l'acide nitreux formé.

2.2.4 Traitement des données du tube à écoulement à aérosols

La détermination d'un coefficient de capture avec ce dispositif repose sur les mêmes principes que ceux du tube à écoulement aux parois induites décrit dans la première partie de ce chapitre.

Expérimentalement dans le premier cas, la détermination de la pente k , permettant de remonter au coefficient de capture, se fait en changeant la position de l'injecteur. Ce changement de position, dans le réacteur aux parois induites, est relatif au temps de résidence des particules avec le gaz « traces » mais il est également lié à la surface des particules exposées à ce même gaz.

Pour le réacteur à écoulement d'aérosols, la détermination de la pente k peut se déterminer expérimentalement de deux façons :

- Soit en faisant évoluer le temps de résidence des particules en contact avec le gaz « traces ». Ce changement s'effectue en déplaçant l'injecteur. Dans ce cas, il faut intégrer k en fonction du temps tel que :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \Rightarrow \int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t kdt \quad \text{Eq.II.22}$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{Eq.II.23}$$

k correspondra finalement à la pente de la droite $\ln([A]_0/[A]_t)$ en fonction de t et sera de la forme :

$$k = \frac{\langle c \rangle S}{4V} \gamma \quad \text{Eq.II.24}$$

- Soit en faisant évoluer la surface des particules en contact avec le gaz « traces ». Expérimentalement, ce changement se réalise soit en faisant varier la quantité de poussières d'ATD dans le générateur soit en changeant le nombre de trous du capillaire inséré dans le générateur. Dans ce cas, il faut intégrer k en fonction de la surface des particules exposées tel que :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdS \Rightarrow \int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^S kdS \quad \text{Eq.II.25}$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kS \quad \text{Eq.II.26}$$

k correspondra finalement à la pente de la droite $\ln([A]_0/[A]_t)$ en fonction de S et sera de la forme :

$$k = \frac{\langle c \rangle t}{4 V} \gamma \quad \text{Eq.II.27}$$

La figure II.23 représente un graphique typique du calcul de pente k pour une évolution de la surface des poussières minérales.

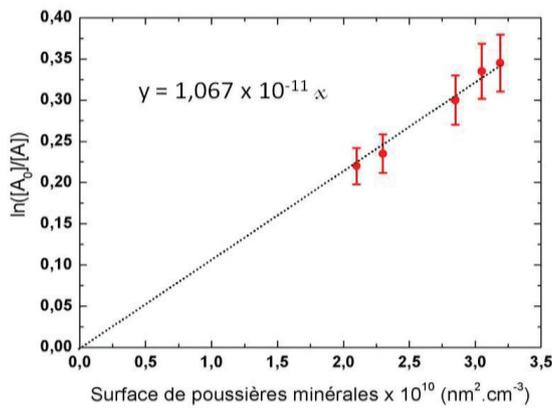


Figure II.23 : Détermination de la pente k grâce à l'évolution de la surface des poussières minérales en fonction de $\ln([A_0]/[A])$. A étant le gaz à l'état de trace étudié.

Toutefois, les limites de notre générateur rendent les variations de la surface et du temps de résidence des aérosols injectés très difficiles. C'est pour cela que nous n'avons pas étudié expérimentalement le comportement de la conversion du gaz (O_3 ou NO_2) en fonction de la surface et/ou du temps de résidence des particules générées pour toutes les conditions expérimentales.

Pour surmonter ces difficultés, nous n'utiliserons qu'un seul point de mesure liée à l'ordonnée à l'origine des axes pour la détermination de la pente k . En effet, lorsqu'aucune poussière n'est exposée au gaz « traces », nous avons $t=S=0$ donc $[A]_0=[A]_t$. Ce qui donne $\ln([A]_0/[A]_t)=0$. Le fait que les droites d'ajustement associées aux points de mesure passent par l'ordonnée à l'origine nous permet de faire cette approximation.

Pour valider cela, cette méthode a été testée sur tous les points de deux études de surface complètes et de deux études de changement de temps de résidence. Le k de référence étant la pente de la droite d'ajustement associée à tous les points de mesure. Ce k est ensuite comparé à la pente de la droite reliant un seul point de mesure et l'ordonnée à l'origine.

Sur l'ensemble des points de mesure des quatre études, une variation inférieure à 15% est observable entre le k de référence et le k calculé sur un seul point de mesure.

Pour l'exemple présenté figure II.23, le calcul de k , ne prenant en compte qu'un seul point de mesure, évolue de $1,01 \times 10^{-11}$ à $1,11 \times 10^{-11}$ (suivant le point considéré) pour un k de référence de $1,07 \times 10^{-11}$.

Cette approximation va finalement nous permettre de déterminer plus aisément les coefficients de capture dans toutes les conditions expérimentales.

2.3 Particules utilisées

Cette partie sera consacrée à la description des particules utilisées lors des expériences sur les réacteurs décrits précédemment. Pour comprendre la chimie qui intervient lors des interactions étudiées, il est important de connaître la composition des échantillons traités.

2.3.1 Cendres volcaniques

Les cendres volcaniques utilisées au cours de cette thèse ont été collectées sur site par le *Nordic Volcanological Center* d'Islande suite à l'éruption volcanique de l'Eyjafjallajökull en 2010. Deux échantillons nous sont parvenus. Le premier a été ramassé le 18 avril 2010 à 12:00 (heure locale) à Seljavellir (Islande) et le deuxième, le 07 mai 2010 à Skògaheiði (Islande).

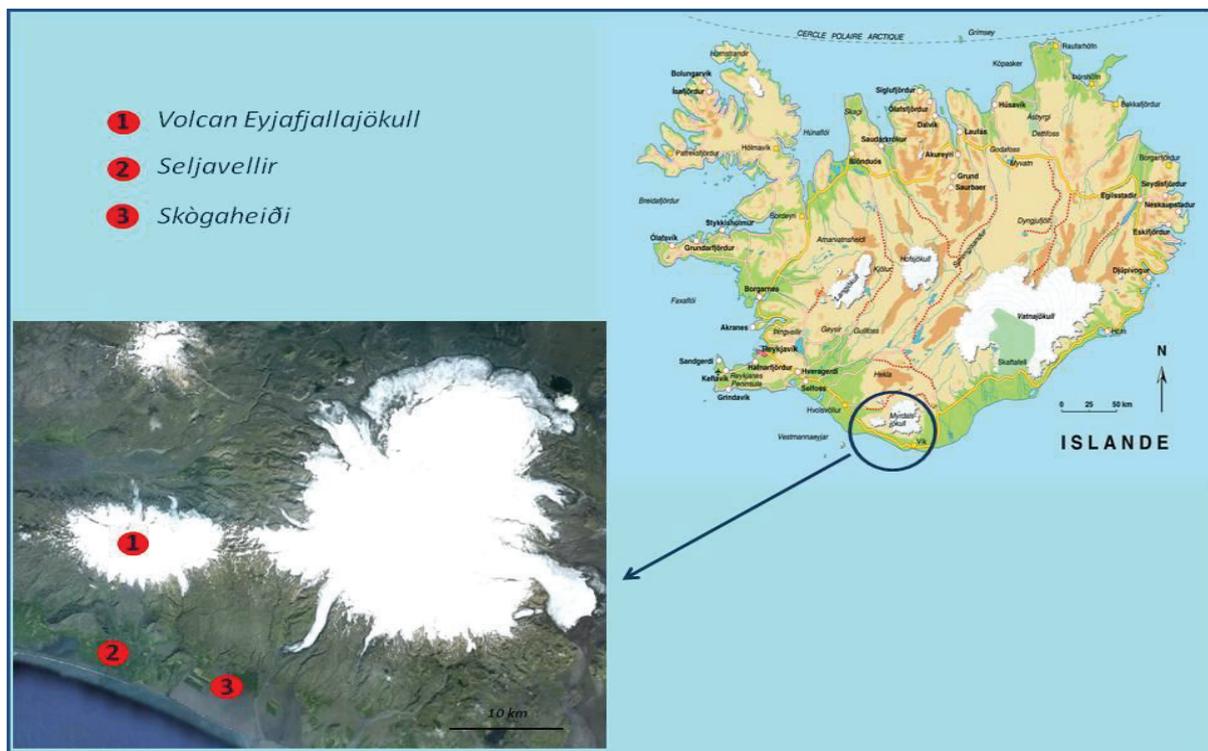


Figure II.24 : Localisation du volcan Eyjafjallajökull et des sites de prélèvement. (www.mydiscovery.com et google earth).

Des meilleurs résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon récolté à Seljavellir (cf. Chapitre 3) explique une analyse plus complète de celui-ci par rapport à l'échantillon récolté à Skògaheiði.

2.3.1.1 Echantillon récolté à Seljavellir

Ce premier échantillon composé de cendres fines sera appelé échantillon 1. De façon à pouvoir imprégner le réacteur à écoulement de gaz, nous avons pillonné les cendres afin de les rendre encore plus fines.

La figure II.25 est une image MEB associée à une analyse EDS de l'échantillon 1.

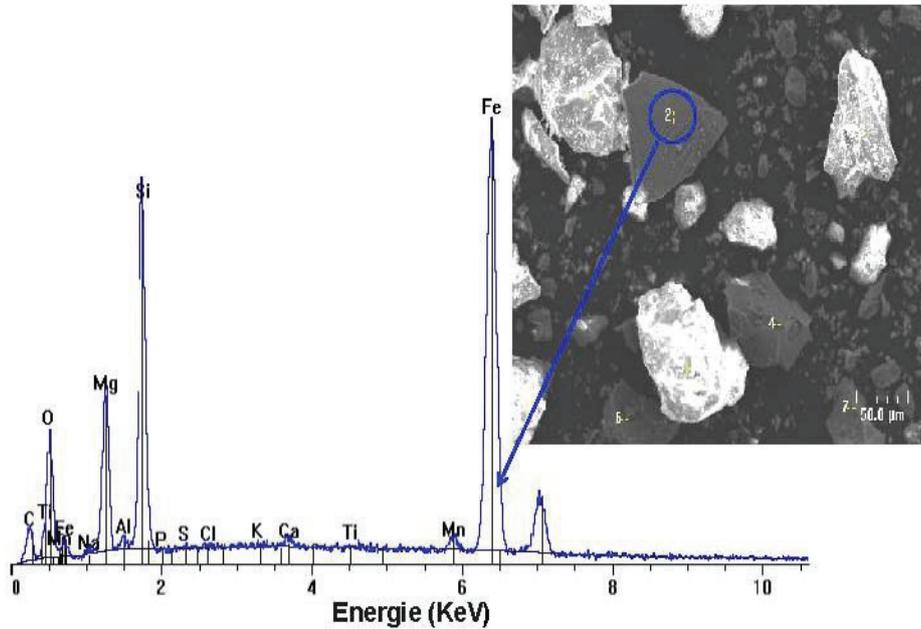


Figure II.25 : Graphique EDS de l'échantillon 1 issu du point de mesure « 2 » de l'incrustation d'image MEB (agrandissement x 300).

Tableau II.2 : Moyenne sur 17 analyses EDS des poids en pourcentage des éléments présents dans l'échantillon 1.

Element	Wt%	min	max
C	0	0	0
O	51,67	19,47	65,01
Na	2,52	0,34	6,06
Al	6,60	0,34	10,03
Si	24,18	13,06	36,67
Ca	2,21	0,08	6,15
Fe	8,01	0,26	52,74
Mg	1,79	0	23,99
S	0,01	0	0,18
K	1,88	0	5,54
Ti	0,68	0	3,46
Mn	0,059	0	0,73
F	0,29	0	1,53
P	0,05	0	0,5
Cl	0,06	0	0,52
Total	100	100	100

Comme nous pouvons le voir à travers les valeurs « min » et « max » du tableau II.2, cet échantillon est microscopiquement hétérogène. Cependant, nous trouvons une certaine cohérence en comparant la moyenne de plusieurs analyses MEB sur diverses parties de l'échantillon. Cette cohérence nous montre que cet échantillon est macroscopiquement homogène.

De plus, des analyses ICP (Induction Coupled Plasma) viennent confirmer cette homogénéité macroscopique Tableau II.3.

Tableau II.3 : Résultats d'analyse ICP.

Longueur d'onde (nm)	259,94 240,49	337,28 338,37	212,41 251,92	396,15 308,21	317,93 422,67	280,27 279,55	259,37 257,61	177,44 178,23	766,49	589,59	324,75 327,39
Eléments	Fe	Ti	Si	Al	Ca	Mg	Mn	P	K	Na	Cu
Echantillons (%)	6,37	0,93	25,24	7,30	3,31	1,38	0,18	0,10	1,45	3 à 6	0,1

L'homogénéité macroscopique observée à travers la comparaison de différentes analyses MEB et ICP va nous permettre de réaliser une étude cinétique sur cet échantillon.

En complément, des analyses XPS nous donnent des informations sur la composition chimique des oxydes majoritairement présents en surface (tableau II.4).

Tableau II.4 : Résultats d'analyse XPS sur l'échantillon 1 (valeurs données en eV).

	Mg2p	Al2p	Si2p	S2s	C1s	K2p3/2	Ca2p3/2	Ti2p3/2	O1s	Fe2p3/2	F1s
Echantillon 1	50,2	74,3	102,7	/	284,6	293,3	347,9	458,9	531,9	711,8	1072,2

Energies de liaison (eV) : réf C1s=284,6 eV

En effet, les raies d'énergies disponibles dans le tableau II.4 caractérisent des composés particuliers tels que :

- la raie à 347,9 eV du Ca 2p_{3/2} caractérise la présence d'hydroxyde de Calcium ;
- la raie à 458,9 eV du Ti 2p_{3/2} caractérise la présence de dioxyde de titane ;
- la raie à 711,8 eV du Fe 2p_{3/2} caractérise la présence d'oxydes de fer.

2.3.1.2 Echantillon récolté à Skògaheiði

Cet échantillon, appelé échantillon 2, aux grains plus grossiers a aussi été pilonné avant analyse. La figure II.25 présente une image MEB associée à une analyse EDS de cet échantillon.

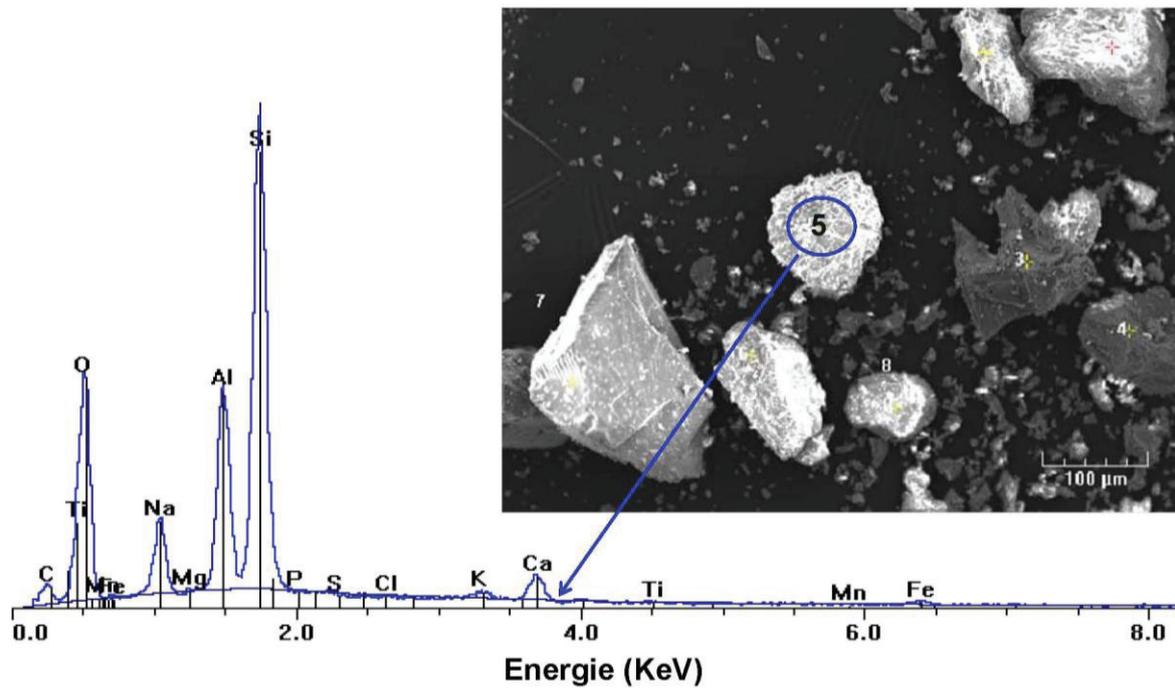


Figure II.26 : Graphique EDS de l'échantillon 2 issu du point de mesure « 5 » de l'incrustation d'image MEB (agrandissement x 200).

Tableau II.5 : Moyenne sur 10 analyses EDS des poids en pourcentage des éléments présents dans l'échantillon 2.

Element	Wt%	min	max
C	0	0	0
O	59,41	17,45	66,09
Na	3,27	0,4	5,73
Al	6,71	0,31	11,27
Si	21,98	14,8	46,26
Ca	1,69	0,04	6,47
Fe	2,96	0,25	13,15
Mg	1,72	0	23,39
S	0,03	0	0,73
K	1,25	0	5,2
Ti	0,31	0	2,15
Mn	0,03	0	0,39
F	0,58	0	4,77
P	0,01	0	0,19
Cl	0,03	0	0,28
Total	100	100	100

Le même constat d'homogénéité microscopique a été observé sur cet échantillon. Cependant nous voyons, grâce au tableau II.5 que cet échantillon contient six fois moins de Fer et deux fois moins de Titane que l'échantillon 1.

2.3.2 Poussières désertiques

2.3.2.1 Oxyde de fer

L'oxyde de fer est un minéral très courant dans la structure des roches, il est présent dans le sable sous deux formes :

- la forme maghmite, correspondant au polymorphe gamma Fe_2O_3 ;
- la forme hématite correspondant au polymorphe alpha Fe_2O_3 .

Fe_2O_3 est un oxyde avec une bande interdite de 2,2 eV. Des études comparatives sur les propriétés photoélectriques des deux formes de fer ont révélé que la forme alpha (hématite) est plus stable [Leland et al., 1987]. Nous avons donc utilisé, au cours de cette thèse, le fer sous forme d'hématite de chez Sigma-Aldrich® (< 5 μm). D'autant plus que des résultats positifs ont été observés sur la conversion de NO_2 à la surface de l'hématite lors des travaux de la thèse de M. Ndour [Ndour, 2007].

2.3.2.2 Arizona Test Dust

Les Arizona Test Dust (ATD) de chez Powder Technologie® sont des poussières de sable provenant du désert d'Arizona. Ce sable est préalablement broyé avant sa commercialisation. Celui utilisé lors de cette thèse est l'ATD ultrafine A1 dont les tailles sont inférieures à 5 μm . La composition en pourcentage massique des oxydes majoritaires de cette poudre est présenté tableau II.6.

Tableau II.6 : Composition chimique des ATD. Comparaison d'analyses élaborées par Powder Technologie® et par IRCELYON.

Chemical	% en masse (analyses faites par powder Technologie®)	% en masse ICP (analyses faites à IRCELYON)
SiO_2	68,0-76,0	77,2
Al_2O_3	10,0-15,0	8,13
Fe_2O_3	2,0-5,0	2
Na_2O	2,0-4,0	1,4
CaO	2,0-5,0	2,38
MgO	1,0-2,0	0,66
TiO_2	0,5-1,0	0,33
K_2O	2,0-5,0	2,41

*Perdue par combustion 2-6%

L'utilisation de cette poudre, couramment employée [Wagner et al., 2009 ; Vlasenko et al., 2005], nous permet d'avoir un échantillon réel mais aussi et surtout d'avoir un échantillon stable aussi bien au niveau de sa composition chimique que de sa distribution en taille.

PHOTOCHEMIE DU DIOXYDE DE SOUFRE SUR LES CENDRES VOLCANIQUES

Chapitre 3

Lors d'une éruption volcanique, d'énormes quantités de dioxyde de soufre (> 200 ppbv) sont éjectées dans l'atmosphère [Delmelle et *al.*, 2002 ; Hunton et *al.*, 2005]. Il a déjà été montré dans la littérature, que le dioxyde de soufre était susceptible de réagir avec des oxydes métalliques [Zhuang et *al.*, 1992 ; Zhang XY et *al.*, 2006 ; Baltrusaitis et *al.*, 2007 et 2011]. Les cendres volcaniques contenant ces oxydes (cf. chapitre 2), sont donc exposées, lors d'une éruption, à de fortes concentrations en dioxyde de soufre. Notre objectif a été de déterminer le rôle des cendres volcaniques sur la conversion du dioxyde de soufre lors d'une éruption volcanique.

Grâce au Docteur Baerbel Langmann de l'Institut de Géophysique de Hambourg (Allemagne), nous avons pu avoir de réels échantillons de cendres volcaniques issus de l'éruption de l'Eyjafjallajökull en 2010 en Islande (cf. chapitre 2.3). Néanmoins, les faibles quantités de cendres volcaniques récoltées nous ont obligés à travailler avec le réacteur à écoulement aux parois induites. Dans le chapitre précédent l'étude de la composition de ces cendres a révélé la présence de dioxyde de titane et d'oxyde de fer. La présence de ces semi-conducteurs nous permet de faire l'hypothèse que la lumière pourrait jouer un rôle important dans les cinétiques de conversion du dioxyde de soufre. Dans cette étude, deux types d'échantillons de cendres récoltés sur différentes localisations à plusieurs jours d'intervalle ont été utilisés (cf. chapitre 2).

3.1 Etude des interactions entre le dioxyde de soufre et les cendres volcaniques

Cette première partie est consacrée aux cinétiques de capture du dioxyde de soufre sur des cendres volcaniques selon différentes conditions expérimentales. Cette étude s'est faite, dans un premier temps, sur les deux échantillons récoltés. Finalement, les cinétiques de capture ne seront faites que sur l'échantillon 1 provenant de Seljavellir pour sa plus grande facilité à le manipuler. Nous terminerons ces études par des réactions simulant un cycle journalier.

Ces longues réactions nous permettront :

- de simuler l'évolution du dioxyde de soufre en présence de cendres volcaniques sur une journée et ainsi comparer les conversions de gaz le jour et la nuit ;
- d'analyser les cendres récoltées.

3.1.1 Comparaison des échantillons 1 et 2

Avant manipulation les deux échantillons ont été pilonnés. Le but de cet écrasement est d'obtenir des grains plus fins qui adhéreront plus facilement aux parois du réacteur et donneront une épaisseur plus homogène du film. Même après pilonnage, les grains de l'échantillon 2 restent bien plus grossiers que ceux de l'échantillon 1. De façon à avoir des films plus homogènes avec des masses répétibles les études d'interaction se feront essentiellement sur l'échantillon 1.

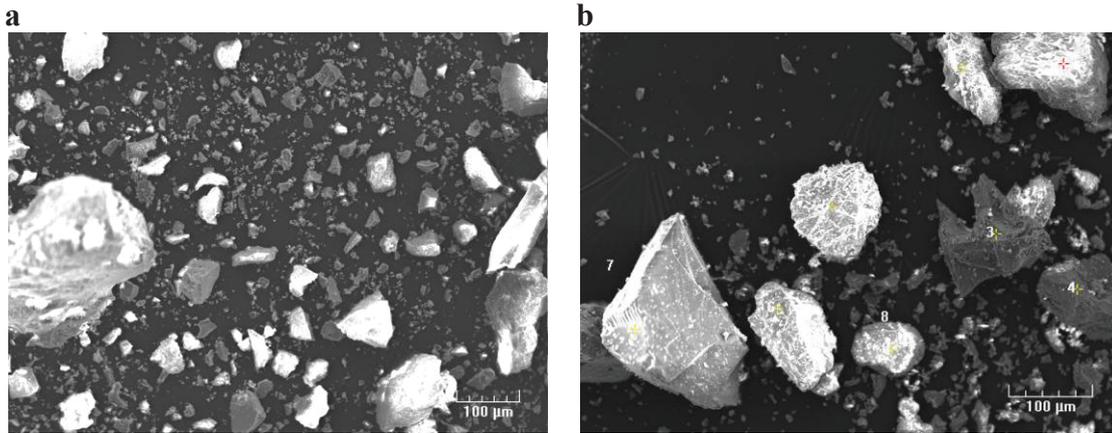


Figure III.1 : Image MEB des grains de, a. l'échantillon 1, b. l'échantillon 2 plus grossier et moins uniforme.

3.1.2 Mise en évidence de l'effet photocatalytique des cendres volcaniques issues de l'échantillon 1

Les analyses XPS, présentées chapitre 2.3, ont dévoilé que l'échantillon 1 contenait du dioxyde de titane et de l'oxyde de fer. L'action de l'un, de l'autre ou des deux semi-conducteurs sous irradiation est mise en évidence dans la figure III.2.

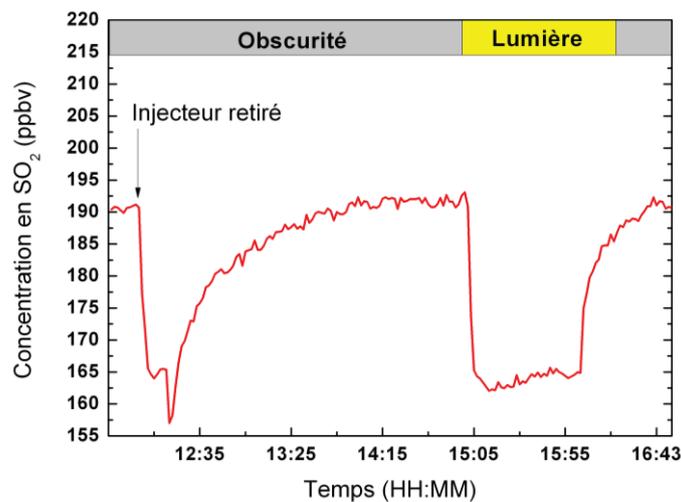


Figure III.2 : Evolution de la concentration en dioxyde de soufre en présence de l'échantillon 1 dans l'obscurité et sous irradiation.

A partir de l'instant où l'injecteur est retiré (cf. figure III.2), les cendres volcaniques sont en contact avec le dioxyde de soufre. Dans l'obscurité, un retour à la concentration initiale du dioxyde de soufre après un peu plus qu'une heure est observable. Ce temps de retour à la concentration initiale en dioxyde de soufre représente le temps nécessaire de saturation de la surface des cendres. Sous l'effet de la lumière, une forte réduction de la concentration en dioxyde de soufre est observée. Cette réduction reste relativement stable dans le temps en présence de lumière. Dès le retour à l'obscurité, la concentration en dioxyde de soufre retourne à sa valeur initiale.

Finalement, la stabilité ainsi que la répétabilité des paliers de concentration observés sous irradiation UV-A lors des expériences sur cet échantillon vont permettre de procéder à des études d'évolutions de divers paramètres expérimentaux sur la conversion du dioxyde de soufre.

La figure III.2 ne présente aucune désorption du dioxyde de soufre après saturation de la surface à l'obscurité entre le temps 14 : 25 et 15 : 00. Le fait que tout le dioxyde de soufre adsorbé pendant la phase de « saturation » ne soit pas désorbé indique que celui-ci a été converti à la surface de l'échantillon. Ceci implique la présence d'une chimie à l'obscurité. Toutefois, l'absence de palier de concentration dans l'obscurité rend impossible le calcul de coefficients de capture dans le noir.

3.1.3 Etude de l'influence de différents paramètres sur le coefficient de capture du dioxyde de soufre sur l'échantillon 1

Les calculs de coefficients de capture à l'aide d'un réacteur à écoulement aux parois induites nécessitent l'utilisation de corrections relatives à la diffusion des gaz dans les pores du film étudié. Avant d'élaborer des cinétiques de capture il faut tout d'abord s'assurer de l'efficacité de ce facteur correctif utilisé.

3.1.3.1 Influence de la masse sur le coefficient de capture

L'étude de l'influence de la masse sur le coefficient de capture va permettre d'étudier la nécessité de corriger le coefficient de capture géométrique. En effet, la pénétration du gaz dans les pores du film de cendres peut engendrer des erreurs sur le calcul des coefficients de capture. Dans le cas où une dépendance des coefficients de capture en fonction de la masse est observée, un facteur correctif sera nécessaire. En revanche, lorsqu'aucune dépendance n'est pas observée, une correction sera inutile.

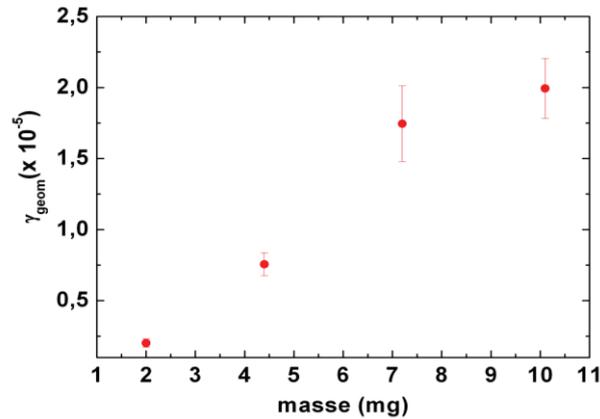


Figure III.3 : Evolution du coefficient de capture géométrique de SO₂ (190 ppbv) sur l'échantillon 1 en fonction de la masse du film de cendres.

Une gamme de masses allant de 2 à 10,2 mg a été utilisée pour effectuer cette étude. La figure III.3, présente une dépendance linéaire entre la masse et le coefficient de capture géométrique. Le même type de comportement a été observé par Adams *et al.* [Adams *et al.*, 2005] pour la réactivité du dioxyde de soufre sur des poussières du Sahara. Un facteur de correction est alors nécessaire pour corriger la diffusion du gaz dans les pores du film. Pour cela, nous avons utilisé la méthode BET détaillée dans le chapitre 2. La figure III.4 illustre l'indépendance du coefficient de capture BET en fonction de la masse du film.

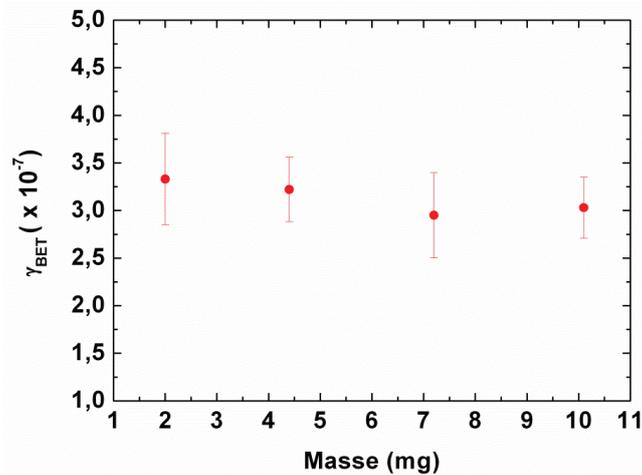


Figure III.4 : Evolution du coefficient de capture BET de SO₂ (190ppbv) sur l'échantillon 1 en fonction de la masse du film de cendres.

3.1.3.2 Influence du flux photonique sur le coefficient de capture

Pour l'étude de l'influence de ce paramètre, nous avons utilisé de fortes concentrations en dioxyde de soufre pour être proche des conditions réelles lors d'éruptions volcaniques. Les conditions expérimentales pour la détermination des coefficients de capture présentées figure III.5 sont :

- une humidité de 40% ;
- une masse de cendre exposée des 10 mg ;
- et une concentration dioxyde de soufre de 190 ppbv.

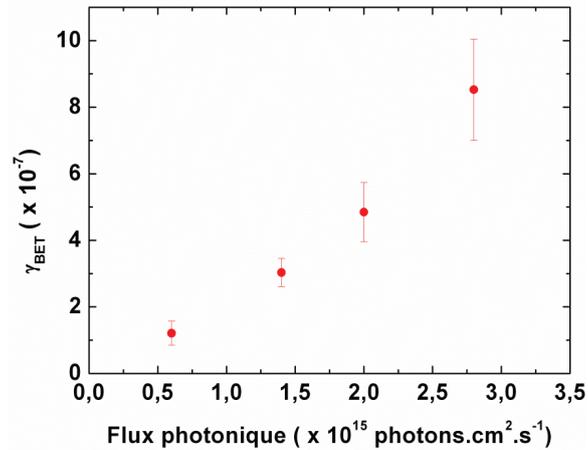


Figure III.5 : Evolution du coefficient de capture de SO₂ sur un film de cendres en fonction du flux lumineux.

La figure III.5 montre que les coefficients de capture augmentent linéairement avec le nombre de photons émis par les lampes. La vitesse de capture du dioxyde de soufre est proportionnelle au flux lumineux. D'après les travaux présentés par Herrmann un tel comportement reflète la présence d'une photochimie hétérogène [Herrmann et al., 2011]. La réaction observée figure III.5 serait donc une réaction purement photocatalytique.

3.1.3.3 Influence de l'humidité sur le coefficient de capture

L'influence de l'humidité relative sur les coefficients de capture du dioxyde de soufre sur les cendres volcaniques, a été étudiée sur une gamme d'humidité allant de 17 à 55%. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.6. Les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude du flux lumineux ont été conservées ici avec un flux lumineux fixé à $1,5 \times 10^{15}$ photons.cm².s⁻¹. L'évolution du coefficient de capture, présentée figure III.6, montre deux allures :

- une augmentation du coefficient de capture avec un maximum à 40% d'humidité relative ;
- une diminution du coefficient de capture après 40% d'humidité relative.

Le comportement de la première phase s'explique par la formation plus importante de radicaux hydroxyle à la surface des semi-conducteurs sous irradiation [Kim et al., 2002]. La croissance de ces radicaux en surface augmente la vitesse de dégradation du dioxyde de soufre.

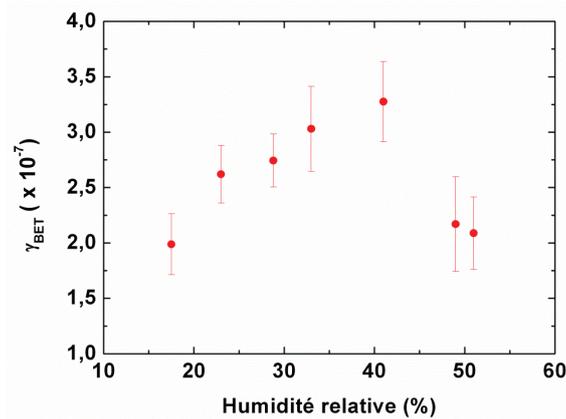


Figure III.6 : Evolution du coefficient de capture du dioxyde de soufre sur les cendres volcaniques en fonction de l'humidité.

Par contre, lorsqu'il y a plus d'eau que nécessaire, la surface du semi-conducteur se couvre d'une fine couche d'eau. Cette couche va former une barrière et ralentir l'accès du dioxyde de soufre à la surface de l'échantillon entraînant ainsi la diminution des coefficients de capture observés dans la deuxième phase [Kozlov *et al.*, 2003 ; Zhang *et al.*, 2007].

3.1.4 Etude de la conversion du dioxyde de soufre sur l'échantillon durant un cycle journalier

Après leur émission dans l'atmosphère, les cendres volcaniques vont être transportées pendant plusieurs jours au sein du panache volcanique. Afin de simuler ce transport l'échantillon de cendres volcaniques sera exposé le temps « d'une nuit » à l'obscurité puis à la lumière à un temps correspondant à une journée. Cette simulation permet d'étudier le comportement des interactions entre le dioxyde de soufre, présent en grand quantité dans le panache volcanique [Bluth *et al.*, 1994 ; Hunton *et al.*, 2005], et les cendres exposées pendant plusieurs heures de transport.

Pour le premier test, 16 mg de cendres volcaniques ont été exposées à 200 ppbv de dioxyde de soufre, 40% d'humidité relative et $2,2 \times 10^{15}$ photons.cm².s⁻¹. Dans un premier temps, l'échantillon 1 a été exposé au dioxyde de soufre pendant une dizaine d'heures à l'obscurité. Cependant après quatorze heures d'exposition à la lumière, la concentration en dioxyde de soufre évoluait encore. Nous avons donc attendu que celle-ci se stabilise avant de stopper l'expérience. Le temps d'exposition de l'échantillon à la lumière a finalement été de vingt-quatre heures.

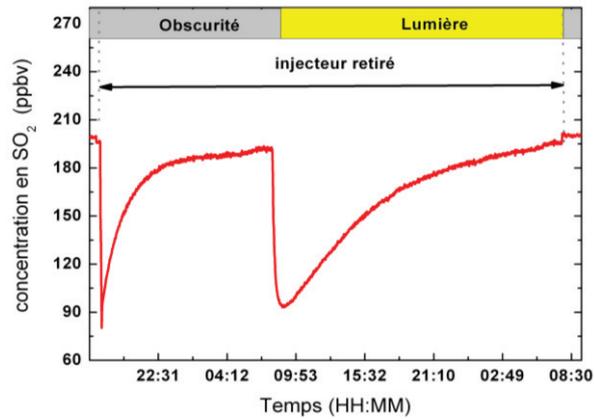


Figure III.7 : Evolution de la concentration du dioxyde de soufre sur une longue durée d'exposition à l'échantillon en fonction de l'obscurité et d'un apport de lumière.

Le calcul du nombre de molécules de dioxyde de soufre convertie dans l'obscurité comparé au nombre de molécules convertie en présence de lumière, sur une même échelle de temps, nous donne un rapport de 1/3. Ce dernier nous indique que le dioxyde de soufre est déplacé de la phase gazeuse à la surface des cendres volcaniques trois fois plus rapidement sous l'effet de la radiation UV-A.

3.2 Etude des composés formés à la surface des cendres volcaniques

Un long temps de résidence des cendres volcaniques sous irradiation UV-A permet de convertir un maximum de SO₂ à la surface des cendres. Ces expériences seront analysées par XPS et microscopie électronique.

3.2.1 Résultats d'analyses XPS sur un échantillon de cendres volcaniques après interaction avec le dioxyde de soufre

Pour analyser les produits formés à la surface des cendres volcaniques, nous avons comparé les analyses XPS d'un échantillon de cendres n'ayant subi aucun traitement avec l'échantillon utilisé lors de l'expérience de conversion du dioxyde de soufre sur un cycle journalier (chapitre 3.1.4). Les tableaux III.1 et III.2 rapportent les données d'analyses XPS de ces deux échantillons.

Tableau III.1 : Résultats d'analyses XPS de l'échantillon 1 avant expérience et après expérience sur le pourcentage des éléments présents en surface.

	Mg	Al	Si	S	C	K	Ca	Ti	O	Fe	Na
Echantillon 1 avant traitement*	2,0	4,8	17,2	traces	17,8	0,4	2,0	0,4	50,8	3,0	1,5
Echantillon 1 après traitement*	1,8	5,0	17,3	0,4	15,6	0,5	1,8	0,4	52,6	3,1	1,5

* échantillon exposé 3h dans l'obscurité puis 8h sous irradiation UV-A à 210 ppbv de dioxyde de soufre avec 40 % d'humidité relative.

Sur le tableau III.1, nous voyons apparaître l'élément S, qui n'était pas présent sur l'échantillon avant la mise en contact avec le dioxyde de soufre. Ceci indique que cet élément provient de l'interaction entre le dioxyde de soufre et les cendres.

L'analyse XPS, nous donne aussi accès aux énergies de liaison des éléments disponibles en surface de l'échantillon (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Résultats d’analyses XPS de l’échantillon 1 avant expérience et après expérience sur les énergies de liaison des éléments présents en surface (eV).

	Mg2p	Al2p	Si2p	S2s	C1s	K2p _{3/2}	Ca2p _{3/2}	Ti2p _{3/2}	O 1s	Fe2p _{3/2}	F1s
Echantillon avant traitement*	50,2	74,3	102,7	∅	284,6	293,3	347,9	458,9	531,9	711,8	1072,2
Echantillon après traitement*	50,4	74,4	102,8	233,3	284,6	293,4	348,0	459,0	532,1	712,1	1072,2

* échantillon exposé 3h dans l’obscurité puis 8h sous irradiation UV-A à 210 ppbv de dioxyde de soufre avec 40 % d’humidité relative.

Les énergies de liaison du tableau III.2 sont données en fonction d’un élément « référence ». L’énergie de liaison de référence est ici, celle du Carbone 1s qui est à 284,6 eV. Le tableau III.2 n’indique aucune présence de soufre sur l’échantillon non traité. Sur l’échantillon traité un pic à 233,3 eV, caractérisant la présence du soufre, apparait. La présence du soufre sur l’échantillon après une longue exposition au dioxyde de soufre indique que celui-ci provient de la conversion de ce dernier gaz à la surface des cendres.

Les écarts d’énergies de liaison entre deux orbitales d’un même élément caractérisent la forme sous laquelle se trouve cet élément. La différence entre les énergies de liaison de soufre S2s et S2p nous donne un écart de 64 eV, ce qui correspond à une énergie de 169 eV pour la raie du S2p (cf. Annexe 4). Cet écart nous indique que le soufre présent dans cet échantillon est sous forme de sulfate.

Les nouvelles raies d’énergies correspondant au Calcium (Ca 2p_{3/2}) à 348 eV et au fer (Fe 2p_{3/2}) à 712,1 eV pourraient caractériser la présence d’oxydes de calcium et de fer associés à des sulfates. Cependant, les faibles évolutions de ces nouvelles raies, par rapport aux raies de l’échantillon non traité ($\leq 0,2$ eV), ne nous permettent pas de confirmer cette association.

3.2.2 Résultats d’analyses par microscopie électronique sur un échantillon de cendres volcaniques après interaction avec le dioxyde de soufre

Pour observer les évolutions de la composition de l’échantillon, des analyses ont été réalisées sur des échantillons de cendres non traités et après traitement. Alors que le soufre n’est présent qu’à l’état de traces sur l’échantillon non traité, celui-ci est présent en de bonnes quantités sur l’échantillon traité (> 1 wt%).

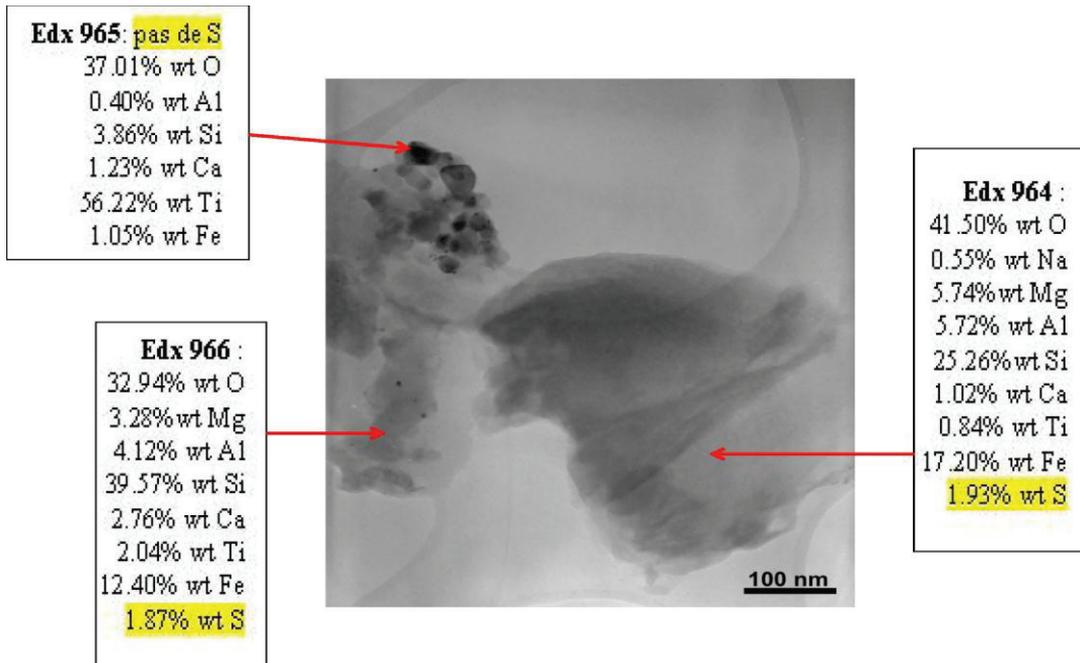


Figure III.8 : Image par microscopie électronique à balayage couplé avec des analyses EDS de l'échantillon 1 l'échantillon 1 exposé 3h dans l'obscurité puis 8h sous irradiation UV-A à 200 ppbv de dioxyde de soufre avec 40 % d'humidité relative.

En regroupant les 32 analyses EDS faites sur différentes portions de l'échantillon, nous avons remarqué que le soufre se fixait sur des sites préférentiels. En effet, dans 90% des cas, le soufre n'est présent que sur des sites contenant plus de 7 wt% de fer. Cette tendance semble être en parfait accord avec l'hypothèse issue des résultats XPS sur la présence d'oxyde de fer associé aux sulfates. Pour vérifier cela, une cartographie du fer, du soufre et de l'oxygène a été établie (figure III.9).

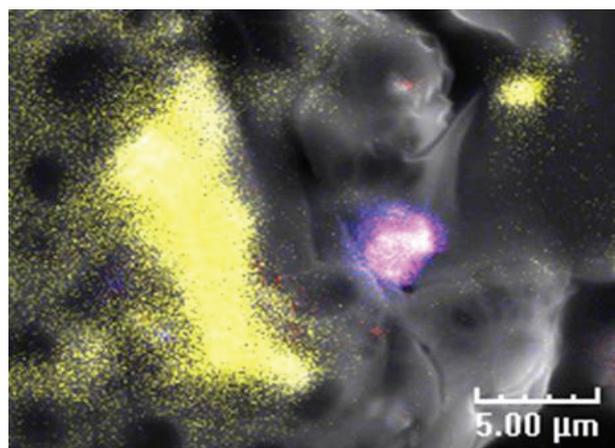


Figure III.9 : Cartographie par microscopie électronique à balayage des éléments, oxygène (jaune), fer (rouge) et soufre (bleu) de l'échantillon 1 exposé 3h dans l'obscurité puis 8h sous irradiation UV-A à 200 ppbv de dioxyde de soufre avec 40 % d'humidité relative.

Sur la figure III.9, la portion violette représente un mélange de fer et de soufre. La couleur jaune présente au sein de cette portion violette marque aussi la présence d'oxygène. La présence d'oxygène sur ce même endroit dévoile la présence du fer et/ou de soufre à un état oxydé. En relation avec les analyses XPS, il y a des fortes chances que cette association de fer, de soufre et d'oxygène corresponde à un oxyde de fer associé aux sulfates. Pour s'assurer de la présence de sulfate dans notre échantillon, une analyse par chromatographie ionique s'avère nécessaire (tableau III.3). Cette analyse confirme donc que le dioxyde de soufre gazeux est converti en sulfate à la surface des cendres volcaniques.

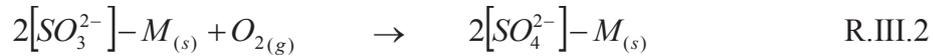
Tableau III.3 : Pourcentage et concentration massique d'éléments observés en chromatographie ionique.

	SO₂⁴⁻ ppm
Echantillon 1 avant traitement	622
Echantillon 1 après traitement	1883

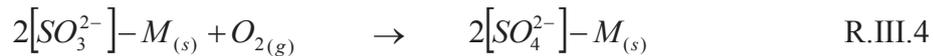
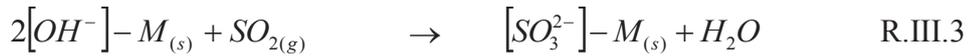
3.3 Mécanisme de formation des nouveaux produits

Des mécanismes expliquant la conversion du dioxyde de soufre gazeux à la surface de divers oxydes dans l'obscurité ont été proposés [Zhang et *al.*, 2006 ; Fu et *al.*, 2007 ; Baltrusaitis et *al.*, 2007]. Le mécanisme de Zhang explique la conversion du dioxyde de soufre qu'ils observent expérimentalement sur des oxydes d'aluminium (Al_2O_3), de fer (Fe_2O_3 , $FeOOH$), de titane (TiO_2) et de magnésium (MgO). Ils proposent trois voies possibles de conversion selon l'état l'oxydation de l'oxyde métallique mis en jeu :

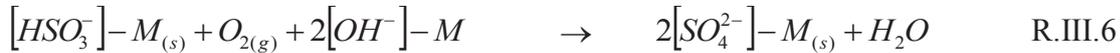
La première :



La deuxième :



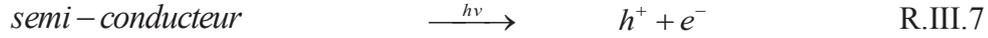
Et la troisième :



Ces trois processus mènent à la production de sulfates associés à un oxyde métallique M , qui correspondrait dans le cas des cendres volcaniques à un oxyde de fer. Dans notre cas, une exposition à la lumière augmentait fortement la conversion de dioxyde de soufre à la surface des cendres. Le premier mécanisme de conversion dans l'obscurité se limite aux nombres d'oxydes pouvant accueillir les dioxydes de soufre gazeux. Une fois que ces oxydes métalliques sont convertis en sulfate métallique, suivant l'une des trois voies réactionnelles précédentes, la réaction s'arrête. Il a été observé figure.III.7 que lorsque le film de cendres est exposé au dioxyde de soufre dans l'obscurité, la concentration de ce gaz décroît. Cette décroissance était suivie d'une phase où le dioxyde de soufre retournait lentement à sa concentration initiale. Le temps de retour à la concentration initiale représente le temps nécessaire à la saturation de la surface des cendres suivant les réactions R.III.1 et R.III.2, R.III.3 et R.III.4 ou/et R.III.5 et R.III.6.

Ne sachant pas précisément sous quelle forme sous trouve le fer dans notre échantillon, il est impossible de privilégier un mécanisme plutôt qu'un autre.

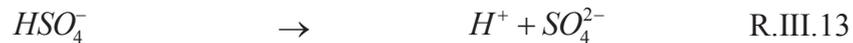
La photocatalyse conduit à la production de paires électron/trou à la surface du semi-conducteur mis en jeu tel que :



C'est finalement la création de radicaux hydroxyle à la surface du semi-conducteur qui va être responsable de la conversion du dioxyde de soufre selon le mécanisme suivant [Stockwell et al., 1983 ; Young et al., 2008] :



L'acide sulfurique formé à la surface des cendres va finalement être en équilibre avec les ions sulfates en présence d'eau adsorbée tel que :



Le deuxième mécanisme explique donc la conversion du dioxyde de soufre à la surface des cendres volcaniques en présence de lumière.

Lorsque les cendres sont soumises à une irradiation UV-A, le deuxième mécanisme prend place parallèlement au mécanisme présent dans l'obscurité. Ceci s'est traduit, dans notre cas, par une augmentation de la conversion du dioxyde de soufre gazeux sous irradiation UV-A. Les analyses chimiques, XPS et MEB, ont révélé que cette conversion se faisait préférentiellement sur les sites des cendres contenant du fer. Le fait qu'aucune trace de soufre n'ait été trouvée dans d'autres sites de l'échantillon démontre que les conversions du dioxyde de soufre, dans l'obscurité et sous irradiation UV-A, conduisent toutes deux à la formation de sulfate de fer. Les sites où le dioxyde de soufre est converti en sulfate dans l'obscurité seraient également des sites photoréactifs. Ceci expliquerait finalement la centralisation des sulfates formés sur ces sites.

PHOTOCHEMIE DU DIOXYDE DE SOUFRE SUR LES POUSSIÈRES MINÉRALES

Chapitre 4

Nous avons vu, dans le chapitre 1, que la masse des poussières minérales provenant des sables désertiques émis dans l'atmosphère constituent environ 40% de la masse totale des aérosols avec une émission estimée de 1000 à 3000 Tg par année [Lunt et *al.*, 2002 ; Tegen et *al.*, 2002 ; Luo et *al.*, 2003]. Ces poussières peuvent avoir un impact significatif sur le bilan radiatif terrestre à cause de leur diffusion de la lumière et de leur capacité à former des nuages [Haywood et *al.*, 2000]. Les plus petites particules peuvent être transportées à travers de longues distances [Gillette et *al.*, 1978]. Ce long temps de séjour dans l'atmosphère implique que l'impact de ces poussières peut non seulement affecter le bilan radiatif terrestre mais aussi la composition chimique de l'atmosphère et des niveaux de nutriments océaniques [Mahowald et *al.*, 2005 et 2010]. Durant leur transport, ces poussières interagissent avec les gaz « traces » atmosphériques comme le dioxyde de soufre que nous retrouvons de quelques dizaines de ppbv dans des régions non polluées à une centaines de ppbv dans des régions très polluées [Andreas Richter 2006].

Les connaissances actuelles suggèrent que la transformation chimique du dioxyde de soufre à la surface de ces poussières conduit à la formation d'ions sulfate liés à la surface des poussières [Baltrusaitis et *al.*, 2007 ; Ullerstam, et *al.*, 2002]. Cependant, les réactions photochimiques entre le dioxyde de soufre et les poussières ne sont pas encore considérées comme substantielles.

Une récente étude de Ndour et *al.* [Ndour et *al.*, 2009] a mis en avant l'importance de la photochimie des poussières minérales dans des conditions atmosphériques (T,P,RH) et sous illumination UV. Ils ont montré que certains composés des poussières tels que le dioxyde de titane ou l'oxyde de fer, augmentaient la conversion de gaz « traces » à la surface de ces poussières *via* une activité photocatalytique sous irradiation UV.

Dans ce chapitre, nous allons montrer qu'une simulation d'illumination solaire peut modifier les propriétés chimiques des poussières minérales grâce aux oxydes métalliques qu'elles contiennent. Nous avons vu dans le chapitre 1 que certains de ces oxydes, sous illumination UV ($\lambda < 400$ nm), génèrent des paires électrons/trous responsables de réactions d'oxydation et de réduction. Par l'adsorption de composés tels que O₂ ou H₂O en phase gazeuse, les réactions hétérogènes vont aboutir à la formation d'espèces oxygénées réactives comme OH[•], HO₂[•] ou encore H₂O₂ [Lee et *al.*, 2002 ; Park et *al.*, 2004]. Il est généralement admis que la photocatalyse est un processus de médiation de surface c'est-à-dire que seules les réactions de surface ont lieu [Shiraishi et *al.*, 2008]. Cependant, de récentes études ont montré que, au lieu d'être exclusivement présents à la surface, les radicaux formés peuvent

diffuser dans la phase gazeuse et initier une chimie à proximité de la surface des minéraux [Park *et al.*, 2005 ; Tatsuma *et al.*, 2001 ; Kubo *et al.*, 2006].

Nous verrons que cette chimie en phase gazeuse va modifier l'impact des poussières minérales atmosphérique en conduisant à la formation de nouvelles particules ultrafines en présence de lumière et de dioxyde de soufre. Après la découverte de ce phénomène sur des particules d'oxyde de fer pur ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) à l'aide du réacteur à écoulement d'aérosols, nous présenterons des cinétiques complètes sur de l'Arizona Test Dust qui nous permettrons de créer un modèle de formation de ces nouvelles particules.

Finalement, ces résultats, qui sont supportés par des campagnes de mesures de terrain à Pékin (Chine) et à Lyon (France) dans la troisième partie de ce chapitre, suggèrent une révision de nos connaissances sur la chimie atmosphérique des poussières minérales et la production de sulfate.

4.1 Réaction entre le dioxyde de soufre et l'oxyde de fer pur

Les premiers essais réalisés avaient pour but de tester la stabilité du nouveau montage du tube à écoulement d'aérosols présenté dans le chapitre 2. Pour ce faire, nous avons testé l'évolution de la concentration en nombre de particules d'oxyde de fer mis en suspension dans le réacteur en fonction de divers paramètres. La figure IV.1 présente l'évolution de cette concentration en fonction de la présence de lumière et d'humidité.

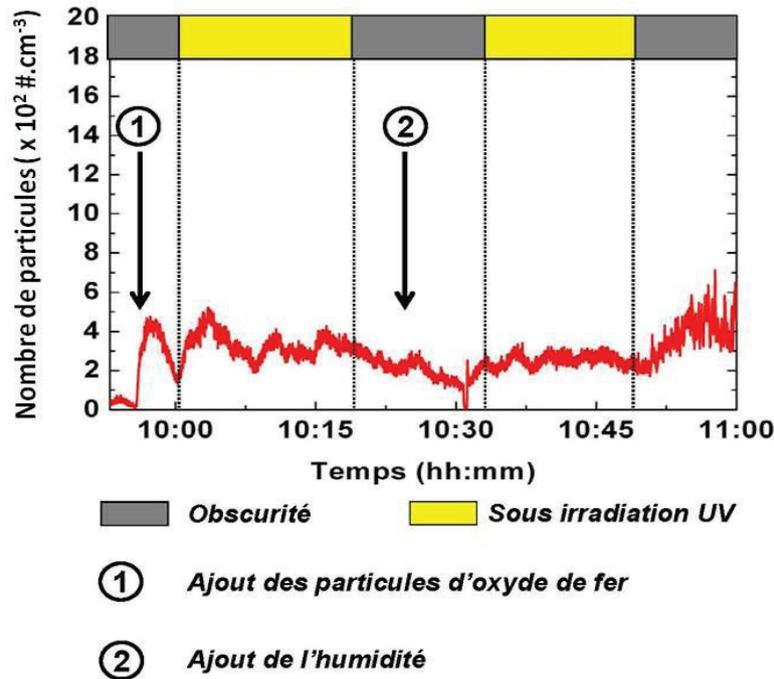


Figure IV.1 : Evolution du nombre total de particules en fonction de l'ajout de particules d'oxyde de fer, d'humidité et de lumière.

Lors de cette expérience, nous avons :

- une concentration de $300 \# \cdot \text{cm}^{-3}$ de particules d'oxyde de fer ;
- un temps de résidence des particules de 100s ;
- une humidité de 50% ;
- et une irradiation de $1,5 \times 10^{15} \text{ photons} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La figure IV.1 montre la stabilité du nombre de particules d'oxyde de fer pendant 1h. Celle-ci n'est perturbée ni par l'humidité ni par la lumière. Cependant, la figure IV.2 montre une forte croissance du nombre total de particules lors de l'ajout simultané :

- de particules d'oxyde de fer ($300 \# \cdot \text{cm}^{-3}$) ;
- d'humidité (50%) ;
- de dioxyde de soufre (3ppmv) ;
- et de lumière.

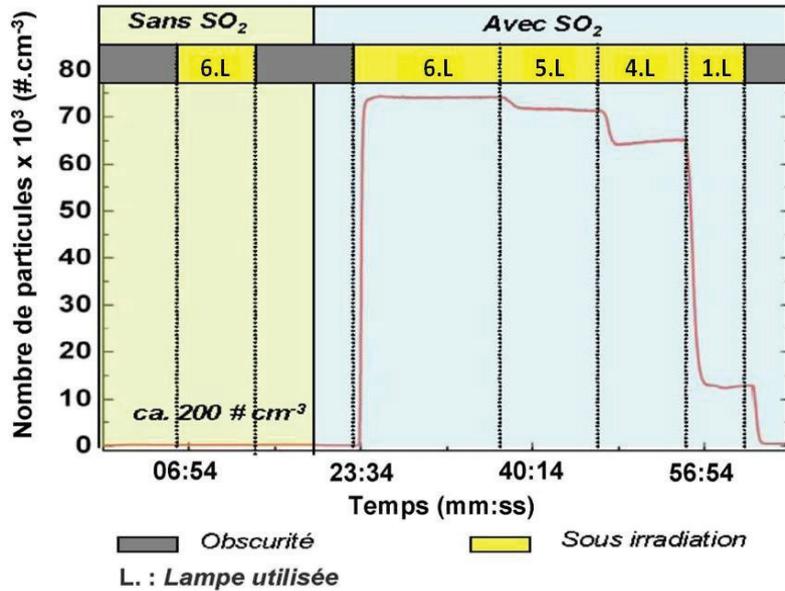


Figure IV.2 : Analyse de l'évolution du nombre total de particules en fonction de l'ajout du SO₂ et de lumière en fonction du temps *via* un CPC. (L'intensité d'une lampe ayant une irradiance de $0,46 \times 10^{15}$ photons.cm⁻².s⁻¹ dans le domaine 300-420 nm).

Nous observons sur la figure IV.2 que la concentration en nombre total de particules est dépendante du flux de lumière appliqué. Effectivement, à chaque décroissance de l'intensité lumineuse (6L., 5L., 4L., 1L.), nous voyons un nouveau palier de concentration en particules. Cette forte croissance du nombre de particules s'accompagne d'un nouveau mode de distribution ultrafin centré autour de 15 nm (figure IV.3).

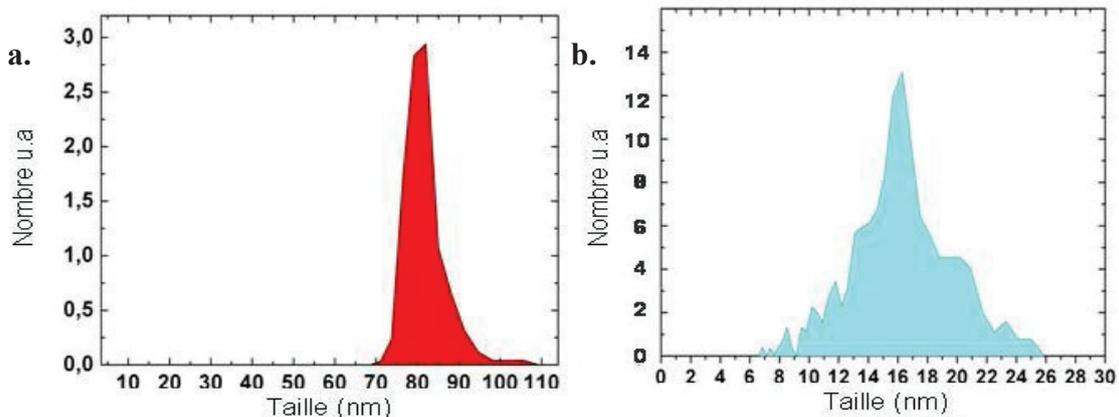


Figure IV.3 : a. Distribution en taille des particules d'oxyde de fer injectées dans le réacteur. b. Apparition d'un nouveau mode de distribution en taille des particules lors de la croissance en nombre de particules observées figure II.2.

Lors de l'apparition du nouveau mode de distribution ultrafin (figure IV.3.b), la distribution en taille correspondant aux particules d'oxyde de fer injectée (environ 80nm) (figure IV.3.a) reste inchangée. L'apparence d'un nouveau mode de distribution témoigne de la formation de nouvelles particules (figure IV.3b).

Afin de s'assurer que cette réaction n'est pas due à un artéfact, nous avons répété les tests précédents de manière à couvrir toutes les combinaisons possibles entre les différents paramètres. Nous pouvons tirer la conclusion que ce phénomène ne se produit que lorsqu'il y a la présence simultanée de :

1. particules d'oxyde de fer ;
2. dioxyde de soufre ;
3. irradiation UVA ;
4. humidité relative.

La réaction est totalement inhibée si nous retirons l'un de ces quatre paramètres.

Pour prouver que l'activité photocatalytique de l'oxyde de fer joue un rôle dans cette réaction, nous avons comparé les résultats issus des précédentes expériences en présence de cet oxyde avec des minéraux et sels n'ayant pas de propriété photocatalytique. Nous avons donc répété ces tests en remplaçant l'oxyde de fer par de la silice pure (SiO_2) puis par du chlorure de sodium (NaCl). Dans les deux cas, aucune formation de nouvelles particules n'a été observée. Pour appuyer la thèse d'une réaction photocatalytique, nous avons reproduit les mêmes tests mais cette fois-ci en présence de poussières d'ATD. En effet, comme énoncé dans le chapitre 2, les poussières d'ATD contiennent des semi-conducteurs comme le dioxyde de titane ou encore l'oxyde de fer, pouvant être responsables de cette réaction. Comme attendu, le phénomène de formation de nouvelles particules est observable également en présence d'ATD.

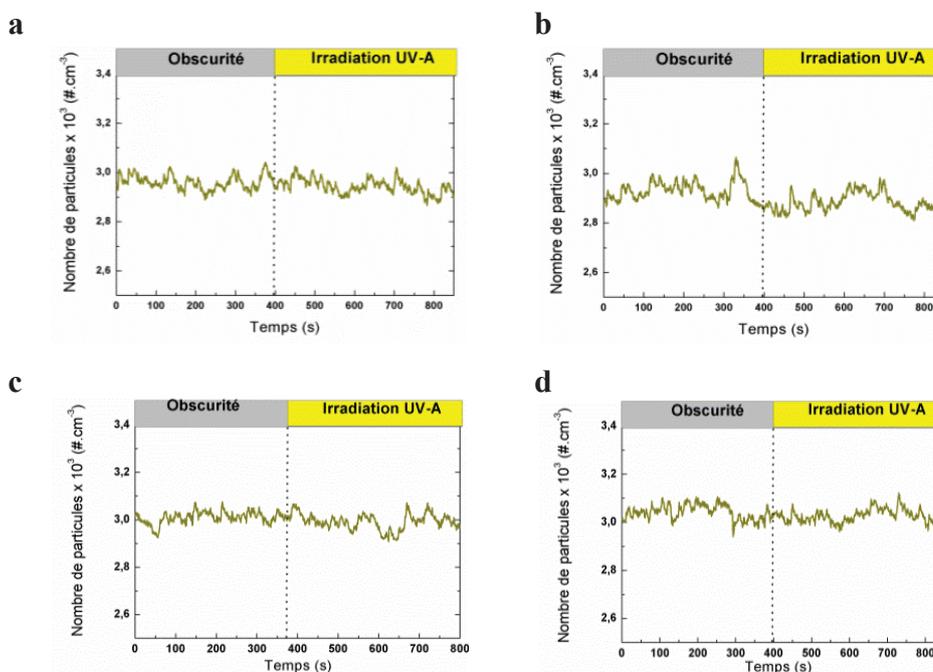


Figure IV.4 : Evolution du nombre de particules en présence : **a.** de particules d'oxyde de fer, d'humidité relative et d'irradiation UV-A, **b.** d'humidité relative, d'irradiation UV-A et de dioxyde de soufre, **c.** de particules d'oxyde de fer d'irradiation UV-A et de dioxyde de soufre **d.** de dioxyde de soufre, de particules d'oxyde de fer et d'humidité relative.

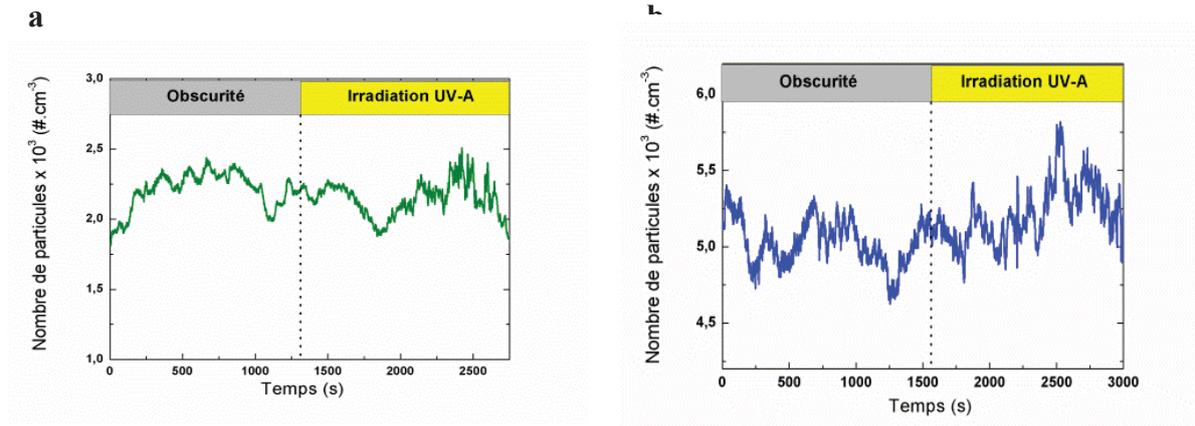


Figure IV.5 : Evolution du nombre de particules en fonction de l'humidité relative, du dioxyde de soufre dans l'obscurité et sous irradiation UV-A pour : **a.** une génération de SiO₂ pur **b.** une génération de NaCl.

Finalement, les résultats issus des précédentes observations indiquent que :

- le phénomène de nucléation n'est ni dû à un artefact ni à une impureté initiant l'oxydation du SO₂ en phase gaz ;
- des particules photoréactives (c'est-à-dire contenant des semi-conducteurs ayant une bande gap appropriée pour agir en tant que photocatalyseur) sont nécessaires pour la formation de nouvelles particules.

Afin de mieux comprendre les interactions entre le dioxyde de soufre et les poussières minérales dans des conditions proches de celles de l'atmosphère, nous avons décidé d'élaborer des cinétiques sur les poussières d'ATD en fonction de chacun des paramètres expérimentaux (humidité relative, concentration en dioxyde de soufre, nombre de photons, pourcentage en dioxygène, temps de résidence des ATD dans le réacteur et concentration en poussières d'ATD).

4.2 Réaction entre le dioxyde de soufre et l'Arizona Test Dust

Les expériences de cette partie ont été réalisées à l'aide du générateur B de poussières minérales générant 3000 \#.cm^{-3} avec un mode de distribution centré autour de 60 nm (cf. chapitre 2). La figure IV.4 nous montre un résultat typique de nucléation obtenu avec les poussières d'Arizona Test Dust.

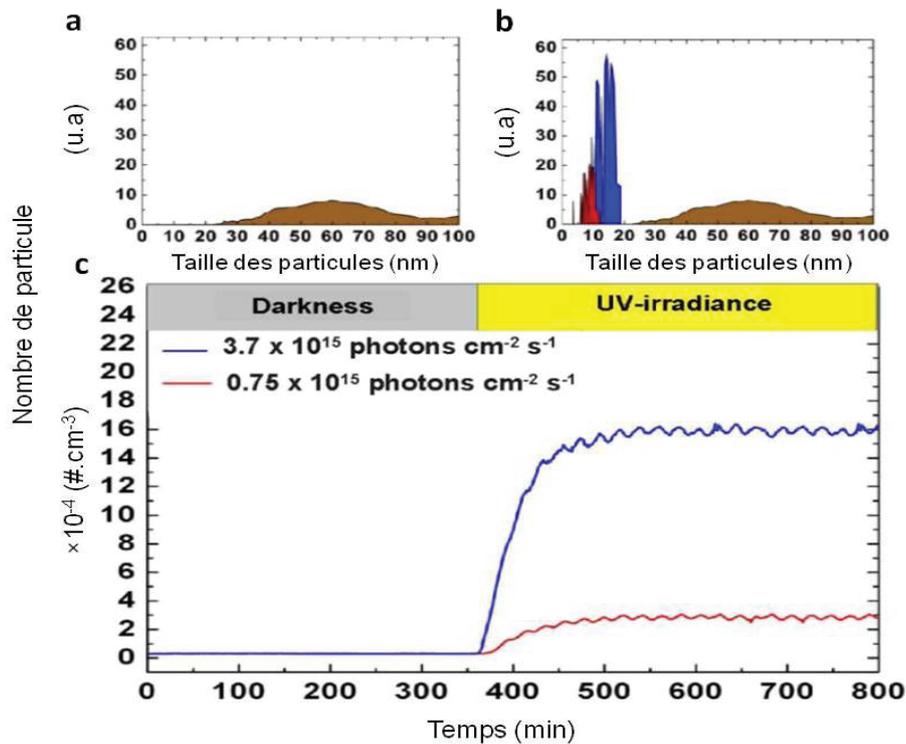


Figure IV.4 : Evolution du nombre et de la taille des particules en fonction de l'irradiation UVA comprise entre 300 et 420 nm, une humidité relative de 50%, une concentration en SO_2 de 700 ppbv et une concentration en ATD de 3000 \#.cm^{-3} . **a.** Distribution en taille des particules à l'obscurité **b.** Distribution en taille des particules sous irradiation UV-A **c.** Evolution du nombre total de particules en fonction du temps.

Dans un premier temps, les particules d'ATD sont exposées à l'humidité, au dioxyde de soufre et sont dans l'obscurité. Dans ces conditions aucune évolution du nombre et de la taille des particules n'est observée. Le graphique IV.a représente la distribution en taille des particules à cet instant. Cette distribution (couleur marron) représentant les poussières d'ATD, correspond à la taille des particules d'ATD que nous injectons dans le réacteur. Aussitôt que nous appliquons une irradiation UV-A de $0,75 \times 10^{15} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (courbe rouge sur le graphique b et c), nous observons une augmentation du nombre total de particules jusqu'à un plateau stable dans le temps atteignant $25 \times 10^3 \text{ \#.cm}^{-3}$.

Les oscillations observées, dans la partie sous irradiation, sont dues au système de séchage d'air que nous utilisons. Les paliers de décompression du sécheur induisent une légère perte de pression conduisant aux oscillations régulières que nous observons sur la figure IV.4. Ces oscillations ne sont visibles que lorsque le nombre de particules augmente car, comme nous allons le voir sous irradiation, nous avons une présence de particules plus petites qui sont plus sensibles à ces variations. Sur le graphique **b**, représentant la distribution en taille des particules sous irradiation, nous voyons apparaître une nouvelle distribution en taille de particules (courbe rouge figure IV.4.b). Ce nouveau mode de distribution, centré autour de 10 nm, ne semble pas affecter le mode de distribution associé aux particules d'ATD précédemment injectées (courbe marron figure IV.4 a et b). L'augmentation du nombre de particules est donc due à la formation des nouvelles particules ultrafines observées sur le graphique **b**.

Lorsque l'intensité de l'irradiation lumineuse (courbe bleu figure IV.4 b et c) augmente, nous observons un accroissement en nombre et en taille des particules (distribution en bleu figure IV.4.b et c). La distribution en taille associée aux particules d'ADT reste stable pendant l'augmentation de l'intensité lumineuse. Par contre, l'augmentation en nombre de particules observée sur le graphique **b** nous montre que la croissance des particules est uniquement associée à la formation des nouvelles particules ultrafines.

De plus, à une intensité lumineuse de l'UV-A de $3,7 \times 10^{15}$ photons.cm⁻².s⁻¹, nous observons une croissance en taille des nouvelles particules formées par rapport aux conditions où l'intensité lumineuse était de $1,5 \times 10^{15}$ photons.cm⁻².s⁻¹. Un incrément du nombre d'aérosols entraîne une croissance des collisions de ces derniers. Ces collisions induisent le phénomène de coagulation des particules expliquant ainsi le rapide grossissement observé figure IV.4.b, avec un décalage du mode de distribution des nouvelles particules de 8 à 15 nm.

4.2.1 Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction des divers paramètres expérimentaux

La lumière est un élément clef concernant ce phénomène de formation de nouvelles particules. Pour mieux comprendre sa contribution dans ce-dit phénomène, ainsi que celles des différents paramètres expérimentaux (humidité relative, concentration en O₂, concentration en SO₂, temps de résidence des ATD, concentration des ATD), nous allons établir des cinétiques sur la production de ces nouvelles particules.

4.2.1.1 Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction du flux lumineux

L'évolution du nombre de nouvelles particules formées en fonction du flux lumineux est présentée figure IV.5.

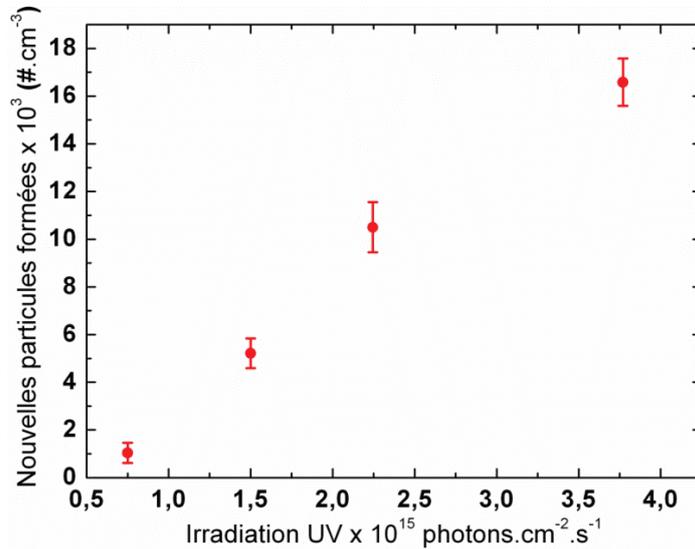


Figure IV.5 : Evolution de la concentration en nouvelles particules formées en fonction du flux lumineux avec une humidité relative de 50%, une concentration en SO_2 de 140 ppbv et une concentration en ATD de 3000 #.cm^{-3} .

La figure IV.5 montre le nombre de nouvelles particules formées en fonction de l'intensité lumineuse entre $0,75$ et $2,5 \times 10^{15}$ photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Comme aucune formation de nouvelles particules n'est observée à l'obscurité, nous pouvons tracer une droite passant par zéro représentant l'évolution de la formation des nouvelles particules en fonction de l'intensité lumineuse. Au-delà de $2,5 \times 10^{15}$ photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, nous observons une déviation de la linéarité. En effet, comme l'a expliqué Hermann

en 2010 dans sa publication sur les paramètres fondamentaux de la photocatalyse hétérogène, au delà d'une certaine valeur, les paires électrons/trous photogénérées sont tellement nombreuses que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente (cf. Figure IV.6). Ce phénomène ralentit ainsi l'efficacité du processus [Hermann , 2010]. Généralement au-delà de cette valeur, la vitesse évolue selon une loi d'ordre compris en 0 et 1, et en général en fonction de la racine

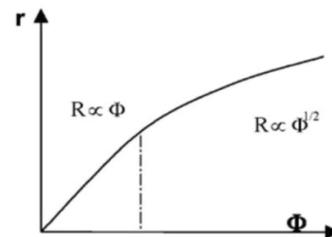


Figure IV.6 : Influence du flux photonique sur la vitesse de réaction en photocatalyse hétérogène par Hermann [Hermann, 2010].

carré du flux Φ . Cette tendance permet donc de confirmer la nature photocatalytique du processus mis en jeu.

4.2.1.2 Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction de l'humidité relative

Les conditions expérimentales concernant l'évolution de l'humidité du système, présentée figure IV.7, sont similaires aux conditions précédentes avec un flux lumineux fixé à $2,2 \times 10^{15}$ photons.cm².s⁻¹.

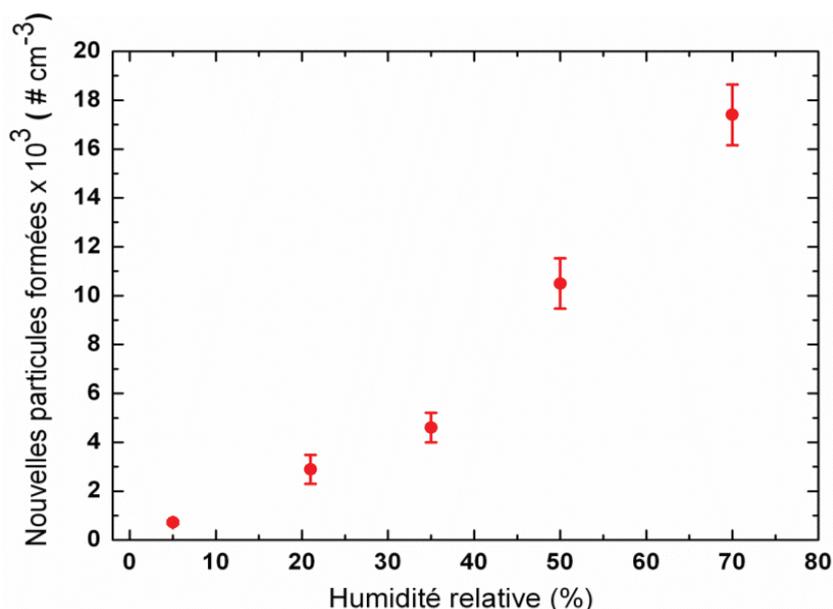


Figure IV.7 : Evolution de la concentration en nouvelles particules formées en fonction de l'humidité.

Habituellement, les réactions photocatalytiques en présence d'humidité évoluent en deux phases.

- Première phase : une hausse de l'humidité augmente la production de radicaux.
- Deuxième phase : le surplus d'humidité relative (au alentour de 30% \pm 10% suivant l'échantillon) un film d'eau recouvre la particule [Kozlov et *al.*, 2003 ; Gustafon et *al.*, 2006]. Ce film entraîne ensuite une adsorption compétitive entre le dioxygène et l'eau limitant ainsi l'accès aux sites réactifs et diminuant ainsi la production de radicaux hydroxyle (OH) [Zhang et *al.*, 2007].

Dans notre cas, une augmentation constante du nombre de nouvelles particules formées est seulement responsable de la production de radicaux OH. Il a déjà été montré que l'eau a un rôle primordial dans la formation de particules [Curtius, 2006]. Ici, l'eau sera donc utile à la production de radicaux hydroxyle mais aussi à la formation des nouvelles particules formées par nucléation.

4.2.1.3 Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction de la concentration en dioxygène

Pour étudier le rôle du dioxygène dans la formation de nouvelles particules, nous avons remplacé toutes les lignes de gaz d'air de notre système par des lignes de gaz d'azote pur. Une ligne de dioxygène pur a ensuite été ajoutée pour la dilution de l'azote.

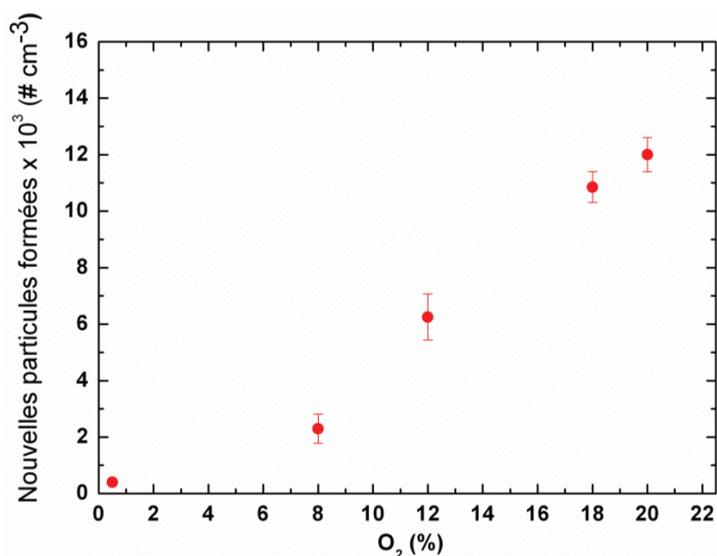


Figure IV.8 : Evolution de la concentration en nouvelles particules formées en fonction du pourcentage de dioxygène dans l'azote et une humidité relative de 50%, une concentration en SO₂ de 140 ppbv, une concentration en ATD de 3000 #.cm⁻³ et un flux lumineux de $2,2 \times 10^{15}$ photons.cm².s⁻¹.

La figure IV.8 montre l'augmentation de la formation de nouvelles particules en fonction du taux de dioxygène. En effet, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, la présence combinée des deux paramètres, un oxydant (le dioxygène) et un réducteur (l'eau) est nécessaire en photocatalyse pour éviter une recombinaison des paires électrons/trou. Dans ce cas-ci, l'eau et le dioxygène vont former respectivement, *via* un contact avec les paires électron/trou produites, des radicaux OH[•] et des radicaux O₂^{•-} à la surface des poussières d'ATD. La présence d'humidité et de dioxygène est donc une condition nécessaire pour observer la formation du radical OH[•] puis la formation de nouvelles particules.

4.2.1.4 Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction de la concentration en dioxyde de soufre

Pour l'étude de l'évolution de ce gaz ainsi que pour les prochaines études, nous réutiliserons l'air comme gaz vecteur. Les conditions expérimentales des autres paramètres restent inchangées. Sur la figure IV.9 représentant l'évolution de la formation de nouvelles

particules en fonction de la concentration en dioxyde de soufre, nous voyons que plus la concentration en dioxyde de soufre est élevée, plus le nombre de nouvelles particules formées est important.

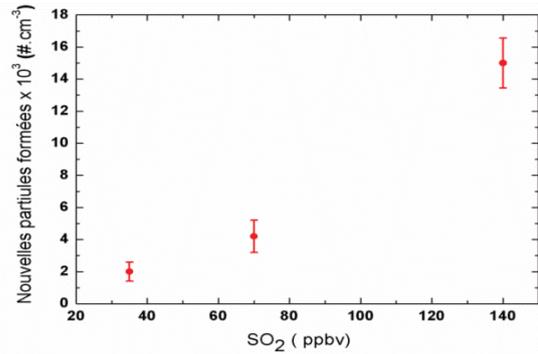
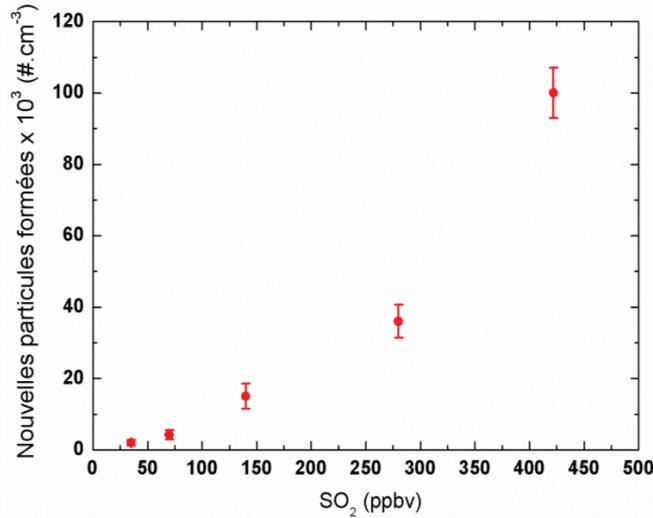


Figure IV.9 : Evolution de la concentration en nouvelles particules formées en fonction de la concentration en dioxyde de soufre.

En photocatalyse hétérogène, une augmentation de la concentration du réactant induit un accroissement de la vitesse de réaction jusqu'à un plateau où celui-ci sera en excès (figure IV.10). Dans notre cas, un accroissement linéaire du nombre de particules en fonction de l'augmentation de la concentration en dioxyde de soufre indique que nous n'avons pas atteint la limite de la réaction dans ces conditions expérimentales. En effet, la formation de nouvelles particules continue de croître au-delà de 400 ppbv en dioxyde de soufre. La limite de la réaction aurait été observée à travers un excès en dioxyde de soufre représenté par l'atteinte d'un plateau (cf. figure.10).

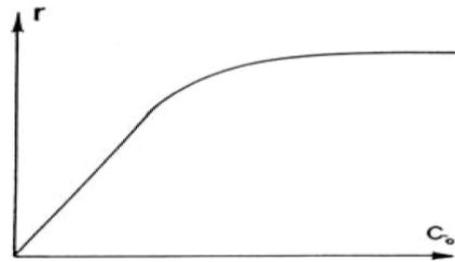


Figure IV.10 : Evolution de la concentration initiale du réactif en photocatalyse [Hermann, 2010].

Il est intéressant de noter, dans le zoom de la figure IV.9, que la formation de nouvelles particules n'est pas négligeable même à de faibles concentrations en dioxyde de soufre. Les résultats dans ces conditions (<100ppbv) pourraient représenter l'atmosphère d'une région modérément polluée à polluée.

4.2.1.5 Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction du temps de résidence des ATD dans le réacteur

L'évolution du temps de résidence des poussières d'ATD dans le réacteur, présentée figure IV.11, s'est effectuée par des changements de position de l'injecteur d'aérosols sans modification de débit.

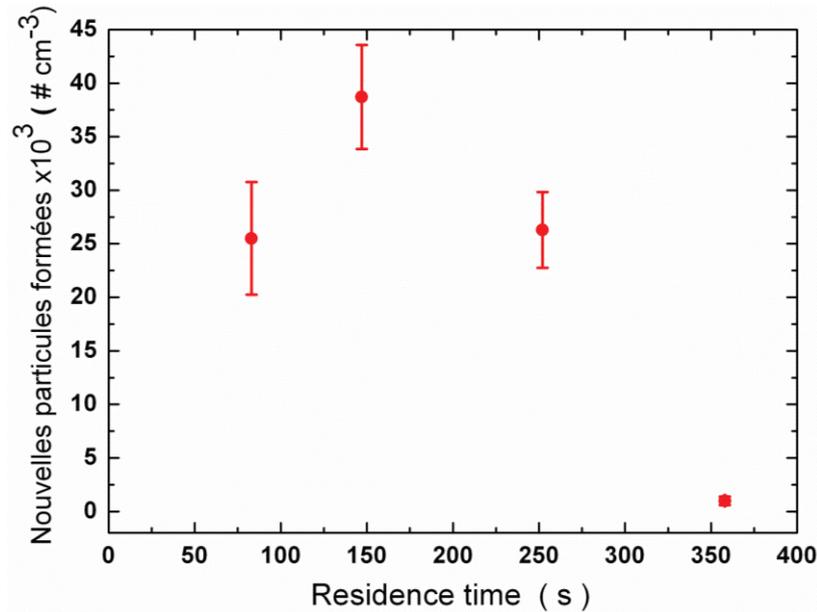


Figure IV.11 : Evolution de la concentration en nouvelles particules formées en fonction du temps de résidence des particules de poussières d'ATD dans le réacteur avec une humidité relative de 50%, une concentration en SO₂ de 170 ppbv, une concentration en ATD de 3000 #.cm⁻³ et un flux lumineux de 2,2 x 10¹⁵ photons.cm².s⁻¹.

La figure IV.11 montre qu'après avoir atteint un maximum, la formation de nouvelles particules diminue en fonction de l'augmentation du temps de résidence des poussières d'ATD dans le réacteur. Quand le temps de résidence est long, le nombre de collisions des particules entre elles et/ou sur les parois du réacteur augmente. Ces collisions entraînent la coagulation de ces particules diminuant ainsi le nombre total de particules observées à la sortie du réacteur.

4.2.1.6 Evolution de la formation de nouvelles particules en fonction du nombre de poussières d'ATD

Dans l'atmosphère, les concentrations en particules de poussière minérale évoluent en fonction des conditions météorologiques. Une forte concentration de poussières minérales implique une augmentation de la surface disponible de ces dernières. Pour l'étude de cette évolution, le nombre de particules d'ATD utilisé est compris entre 700 #.cm⁻³ et 20000 #.cm⁻³.

La distribution en taille des particules d'ATD n'évolue pas en fonction du nombre de particules injectées.

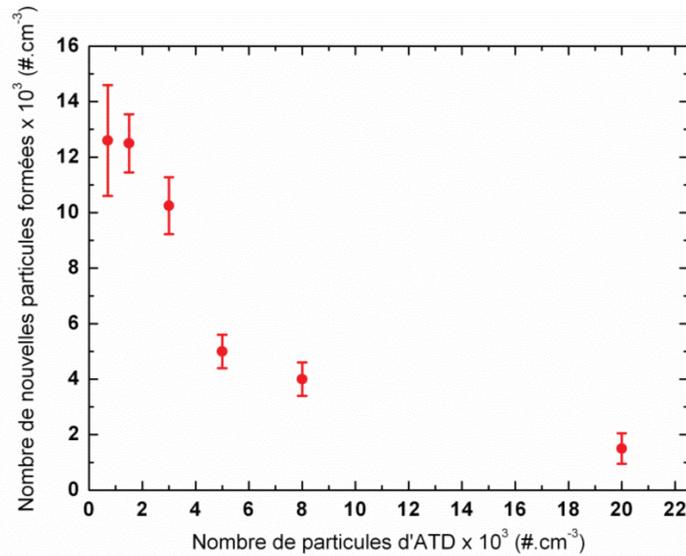


Figure IV.10 : Evolution de la concentration en nouvelles particules formées en fonction de la concentration en particules de poussières d'ATD avec une humidité relative de 50%, une concentration en SO₂ de 140 ppbv et un flux lumineux de $2,2 \times 10^{15}$ photons.cm².s⁻¹.

La figure IV.10 montre que plus le nombre de particules de poussières d'ATD est faible plus la formation de nouvelles particules est importante. Comme la distribution en taille des particules est constante, la surface est directement liée au nombre de poussières d'ATD. Donc, plus la surface des poussières d'ATD est grande, moins la formation de nouvelles particules est favorisée. En effet, une augmentation de la surface des poussières d'ATD accroît (de la même manière que la croissance du temps de résidence) la probabilité de collision des nouvelles particules, mais cette fois-ci uniquement sur les poussières d'ATD.

Les figures IV.9 et IV.10 suggèrent donc que la nucléation est limitée par un phénomène de coagulation. Le fait que les précédentes études répertoriées dans la littérature sur les interactions entre le dioxyde de soufre et des poussières minérales n'aient pas observé ce phénomène proviendrait de l'utilisation de minéraux ayant des surfaces trop grandes [Usher et al., 2002 ; Baltrusaitis et al., 2007 ; Higashi et al., 2009].

Une augmentation de la surface des poussières d'ADT dans notre cas, pourrait également conduire à une conversion du dioxyde de soufre en ions sulfate (comme il l'a été observé dans les précédentes études).

4.2.2 Caractérisation des produits formés

En référence à la littérature existante, les poussières minérales ont une forte capacité d'adsorption envers des polluants atmosphériques tels que le dioxyde d'azote ou le dioxyde de soufre. Il a été montré que ces poussières minérales convertissaient le dioxyde d'azote en nitrate et le dioxyde de soufre en sulfate à leur surface lors qu'elles traversent des régions polluées [Silva *et al.*, 2000; Matsuki *et al.*, 2005 ; Adams *et al.*, 2007]. La possibilité que des ions sulfate soient produits sur la surface des ATD durant les précédentes cinétiques n'est donc pas exclue. Pour étudier cela, nous avons utilisé un spectromètre de masse à aérosols (AMS, Aerodyne) et une chromatographie ionique (Metrohm® 881 Compact IC). Cependant, aucune de ces deux approches n'a pu confirmer la production de tels oxydes à la surface des aérosols.

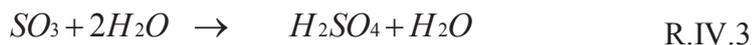
Malgré la sensibilité de l'AMS ($0,01\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), les faibles quantités de poussières minérales générées ne constituent pas un support suffisant pour que l'instrument détecte d'éventuelles traces de sulfate.

Pour les analyses chromatographiques, un flacon barboteur, contenant de l'eau milliQ, a été placé à la sortie du réacteur. La solution contenant les particules de poussières d'ATD a ensuite été placée dans un bain ultrason puis filtrée avant injection dans la chromatographie. Les chromatogrammes ont bien révélé une présence d'ions sulfate, cependant nous ne pouvons pas savoir si ces sulfates proviennent de la surface des particules de poussières d'ATD ou de la réaction entre le dioxyde de soufre et/ou l'acide sulfurique et l'eau.

Toutefois, malgré la limite de détection de ces deux méthodes, la possibilité qu'une partie du SO_2 soit convertie en sulfate à la surface des particules n'est pas exclue. Néanmoins, la formation de nouvelles particules a clairement été observée.

Un mécanisme de formation de nouvelles particules initiée par le dioxyde de soufre a déjà été établi dans la littérature. Celui-ci, montre que les molécules de SO_2 subissent des processus d'oxydation conduisant à la production de H_2SO_4 , connu pour être un précurseur de nucléation [Kolb *et al.*, 1994 ; Pandis *et al.*, 1995 ; Zhang.R *et al.* 2011 ; Berndt.T *et al.* 2008 ; A. Laaksonen *et al.* 2008]. Le mécanisme simplifié de ce procédé d'oxydation a notamment été démontré par Eisele [Eisele *et al.*, 1997], selon :





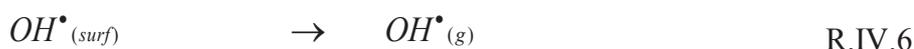
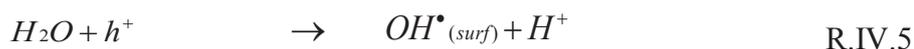
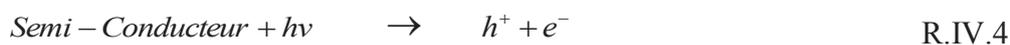
Les oxydes métalliques présents dans les poussières d'ATD peuvent produire des radicaux hydroxyle à leur surface en présence lumière. Or, les trois précédentes réactions ont lieu uniquement en phase gazeuse. Ceci nous conduit donc à trois hypothèses :

1. l'acide sulfurique, formé par les trois réactions, désorbe de la surface des poussières d'ADT ;
2. les SO_3 , formés *via* la réaction R.IV.1 et R.IV.2, désorbent de la surface des poussières d'ADT ;
3. les radicaux OH désorbent directement de la surface des poussières d'ADT.

La première hypothèse suppose la désorption de l'acide sulfurique de la surface des particules d'ATD. Cependant, la très faible pression de vapeur saturante de l'acide sulfurique rend très peu probable une telle désorption (environ 0,0001 mbar pour une température de 20°C).

Dans le deuxième postulat, le SO_3 formé devrait désorber de la surface des poussières d'ATD pour réagir avec des molécules d'eau en phase gazeuse (issues de l'humidité du milieu). Cette réaction conduirait ainsi à la production d'acide sulfurique dans la phase gazeuse, selon la réaction R.IV.3. Ce mécanisme nécessite que la première réaction (IV.1) s'établisse à la surface des poussières d'ATD (hypothèse probable). Cependant, il nécessite également que la réaction entre le SO_3 et l'eau, présente à la surface des ATD, soit suffisamment lente pour permettre la désorption du SO_3 . Ce processus n'est que très peu probable.

La troisième hypothèse propose donc une désorption des radicaux OH. Récemment, des chercheurs ont réussi à observer des radicaux OH à proximité de la surface de dioxyde de titane sous irradiation UV [Vincent G et *al.*, 2008 ; Thiebaud J et *al.*, 2008 et 2010 et Bahrini et *al.*, 2010] selon :



L'hypothèse la plus probable semble donc être la troisième. Pour vérifier cela, nous avons ajouté du cyclohexane, connu pour être un piègeur de OH, dans la phase gazeuse.

L'addition de « piègeur de OH » dans la phase gazeuse supprime totalement le phénomène de nucléation (figure IV.11).

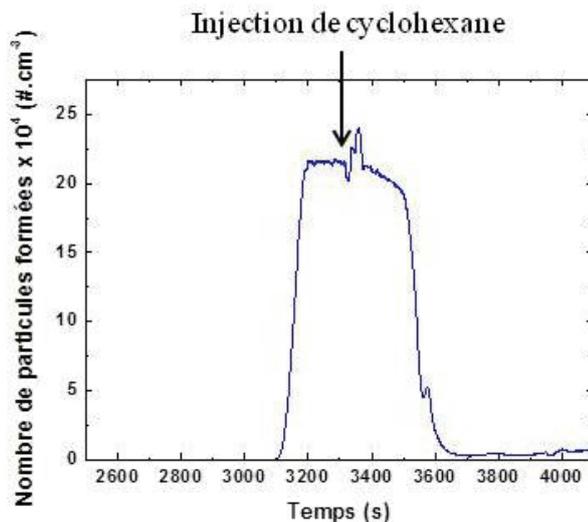


Figure IV.11 : Inhibition de la nucléation par l'ajout de cyclohexane

Cette observation supporte fortement l'hypothèse d'une chimie en phase gazeuse impliquant une production hétérogène de radicaux OH.

Les poussières minérales pourraient finalement être des sources de radicaux hydroxyle gazeux sous l'effet de l'irradiation UV-A. De plus, l'oxydation des molécules de SO_2 par ces derniers conduirait à la production d'acide sulfurique, qui est un précurseur bien connu pour la nucléation des particules [Kolb *et al.*, 1994 ; Pandis *et al.*, 1995].

Le mécanisme réactionnel proposé ici, formule R.IV.1-6, fournit le rapport stœchiométrique entre les produits et réactifs mis en jeu dans la production de nouvelles particules. Grâce à des données issues de la littérature, nous allons pouvoir connaître le nombre de molécules d'acide sulfurique nécessaire pour un nombre donné de particules formées. En établissant une équation résumant les résultats de l'évolution de plusieurs paramètres sur la nucléation (humidité, flux lumineux, concentration en dioxyde de soufre et surface de poussières d'ATD), nous pourrions prédire le nombre de nouvelles particules formées en fonction de conditions bien précises. Finalement, l'utilisation de ce modèle lié aux données de la littérature va nous permettre d'accéder à un rendement de désorption de radicaux OH.

4.2.3 Modèle de formation de nouvelles particules

En regroupant les résultats des précédentes cinétiques, nous allons créer un modèle nous permettant d'estimer le nombre de nouvelles particules formées en fonction de différentes conditions expérimentales. La création de ce modèle sera donc basée sur l'élaboration d'une équation regroupant les résultats issus de l'évolution de divers paramètres expérimentaux. Les paramètres concernés par ce modèle sont :

- l'évolution de la nucléation en fonction du flux lumineux ;
- l'évolution de la nucléation en fonction de l'humidité relative ;
- l'évolution de la nucléation en fonction de la surface des poussières d'ATD ;
- l'évolution de la nucléation en fonction de la concentration en SO₂.

Toutes les courbes empiriques correspondant aux évolutions des paramètres cités précédemment ont un point de mesure commun élaboré dans des conditions expérimentales similaires. Ce point de référence, appelé P_r , a été élaboré à une concentration de 140 ppbv de dioxyde de soufre, 50% d'humidité relative, $2,2 \times 10^{15}$ photons.cm⁻².s⁻¹ et une densité de surface de poussière d'ATD de $5,94 \times 10^7$ nm².cm⁻³ (Conversion nombre/surface élaborée *via* un SMPS).

Une évolution en fonction de la surface des poussières d'ATD nous semblait plus adaptée à ce modèle qu'une évolution en fonction du nombre de particules d'ATD comme nous l'avons présenté dans le paragraphe 4.2.1.6. Les résultats en unité de surface seront plus facilement transposables à d'autres mesures, ce qui pourrait faciliter la comparaison des données.

L'élaboration de ce modèle consiste à calquer la tendance de 3 courbes, représentant l'évolution des paramètres précédents, sur une courbe de référence. La courbe représentant l'évolution de la formation des nouvelles particules en fonction de l'intensité lumineuse sera, arbitrairement, la courbe de référence. Une courbe d'ajustement sera appliquée à ce graphique comme présenté dans la figure IV.12.a. Avant d'adapter une courbe d'ajustement aux autres graphiques, ceux-ci seront d'abord normalisés par rapport au point P_r . L'axe des ordonnées de ces graphiques (figures IV.12.b.c et d) est donc un pourcentage relié à la formation de nouvelles particules ou la valeur 1 correspond au point P_r . Cette valeur nous permettra finalement d'accéder à une estimation du nombre de nouvelles particules formées par le produit des équations issues des courbes d'ajustement des graphiques de la figure IV.12.

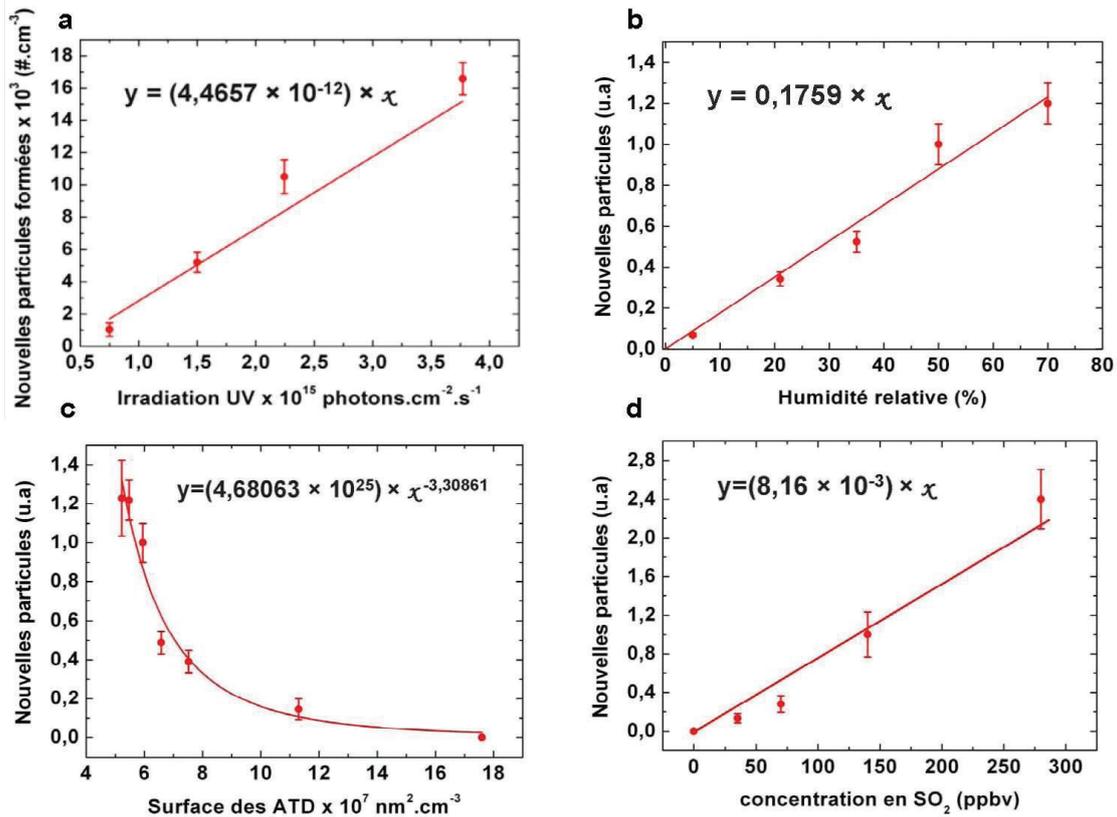


Figure IV.12 : Courbe d'ajustement en fonction, **a.** de l'irradiation UV, **b.** de l'humidité relative, **c.** de la surface d'ATD injectée, **d.** de la concentration en SO_2 .

L'équation finale Eq.IV.1 prévoyant ainsi la formation de nouvelles particules en fonction de l'évolution des différents paramètres cités précédemment est :

$$[Nb_{sae}] = 3 \times 10^{10} \times \Phi \times [SO_2] \times RH \times [MD_{surf}^{-3.31}] \quad \text{Eq.IV.1}$$

où $[Nb_{sae}]$ est le nombre de nouvelles particules formées en $\# \cdot \text{cm}^{-3}$;

Φ est l'irradiation UV $\times 10^{15}$ photons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$;

$[SO_2]$ est la concentration en SO_2 en ppbv ;

$[RH]$ est l'humidité relative en pourcentage ;

$[MD]$ est la surface des particules de poussière injectées en $\text{nm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$.

Relativement aux conditions expérimentales, cette équation est bornée et ne s'applique que pour :

- $30 < [SO_2] < 300$ ppbv ;
- $0 < \Phi < 3,7 \times 10^{15}$ photons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$;

- $10 < [RH] < 65\%$;
- $5,22 < [MD] < 1,76 \times 10^8 \text{ nm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$.

D'après le mécanisme proposé, la formation de nouvelles particules est directement liée à la désorption de radicaux hydroxyle. Les données issues de la littérature exprimant le nombre de particules créées en fonction du nombre de molécules d'acide sulfurique, permettront donc de remonter à la quantité de radicaux hydroxyle désorbés.

4.2.4 Rendement quantique

La meilleure manière d'exprimer l'efficacité d'un procédé en photochimie est le rendement quantique. Ce rendement est défini par le rapport de la vitesse de dégradation d'un composé sur la vitesse d'absorption des photons. Le rendement qui nous intéresse ici est le rendement de désorption des radicaux hydroxyle. N'ayant aucun moyen expérimental de mesurer cela, la connaissance du nombre de molécules d'acide sulfurique contenu dans une particule formée de 10 nm nous permettra *via* la stoechiométrie des réactions R.IV.1-3 de remonter au nombre de radicaux OH désorbés.

Il a récemment été mis en relation le nombre de particules nucléées en fonction du nombre de molécules de H_2SO_4 en phase gazeuse [Sipilä *et al.*, 2010] .

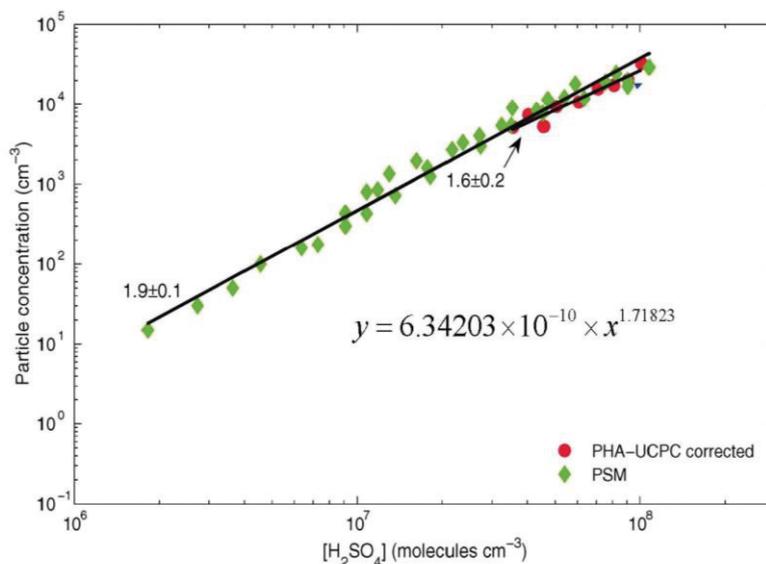


Figure IV.13 : Graphique représentant le nombre de molécules de H_2SO_4 par particule formée (issue de Sipilä *et al.*, 2010).

Les analyses de Sipilä *et al.* utilisées dans cette thèse ont été réalisées avec un PHA-UCPC (Pulse Height–Analyzing Ultrafine-Condensation Particle Counter) puis avec un PSM (Particle-Size Magnifier) combinés à un CI-MS (Chemical Ionization Mass Spectrometer). Le

résultat des deux couplages est reporté sur la figure IV.13 avec l'équation d'ajustement considérée pour les données PSM pour sa plus large gamme de mesure. La stoechiométrie des équations (IV.1-3) nous permet de supposer qu'un seul radical OH est nécessaire pour former une molécule de H₂SO₄. Ceci nous permet donc d'avoir une relation directe entre le nombre de particules nucléées et le nombre de radicaux OH nécessaire pour cette nucléation avec un rapport un pour un. Nous pouvons en conséquence utiliser l'équation d'ajustement de la figure IV.13. En considérant que pour chaque molécule de H₂SO₄, nous avons besoin d'une molécule OH, nous pouvons remplacer le nombre de molécules de H₂SO₄ par le nombre de radicaux OH désorbés dans l'équation de la figure IV.12. Nous avons donc :

$$Nb_{sa} = 6.34203 \times 10^{-10} \times OH^{1.71823} \quad \text{Eq.IV.2}$$

Nb_{sa} étant le nombre de particules d'acide sulfurique.

Ce qui nous donne :

$$OH = e^{\left(\frac{1}{1.71828} \times \ln \left[\frac{Nb_{sa}}{6.34203 \times 10^{-10}} \right] \right)} \quad \text{Eq.IV.3}$$

En remplaçant ensuite le nombre de particules formées expérimentalement (Nb_{sae}) dans l'équation Eq.IV.3, nous pouvons approximer le nombre de radicaux OH désorbés selon les conditions expérimentales. Cette équation permet de définir le nombre de radicaux hydroxyle désorbés en fonction du flux lumineux apporté. Le rendement quantique de la désorption de radicaux hydroxyle en fonction de nos conditions expérimentales pourra donc être calculé selon:

$$\xi = \frac{\nu}{\varphi} \quad \text{Eq.IV.4}$$

où ν est le nombre de radicaux OH désorbés par unité de temps ;
 φ est le nombre de photons efficaces par unité de temps.

Dans notre cas, le nombre de photons efficaces est le nombre maximum de photons perçus à la surface des poussières. Suivant les conditions expérimentales, les rendements quantiques se situent entre 8.67×10^{-5} et $1,84 \times 10^{-4}$. Expérimentalement en photocatalyse, des rendements quantiques de l'ordre de 0,1% sont fréquemment observés [Chauvin et *al.*, 2011; Benkelberg et *al.*, 1995]. La différence entre nos valeurs et les valeurs de la littérature

vient du fait que nous ne prenons pas en compte tous les radicaux OH produits. En effet, comme nous l'avons évoqué plus haut, il est fort probable qu'une partie du SO₂ soit convertie en sulfate à la surface des particules.

Cette conversion nécessite aussi une consommation de radicaux OH qui, cette fois-ci, restent en surface. Ce précédent rendement quantique comparé au rendement quantique de la littérature correspondrait au pourcentage de radicaux OH désorbés.

L'équation Eq.IV.1 suggère donc que les poussières minérales induiraient un phénomène de nucléation dans des régions polluées à modérément polluées. Cependant, en raison de la compétition entre la nucléation et les puits de condensation sur la surface des particules préexistantes, ce phénomène peut être observé dans l'atmosphère seulement dans des conditions pauvres en poussière minérale.

4.3 Campagnes de mesure

Dans l'environnement, la concentration moyenne globale de SO₂ est inférieure à 1 ppbv dans les régions continentales non polluées et peut atteindre jusqu'à plusieurs centaines de ppbv dans les milieux urbains pollués [Seinfeld et *al.*, 1998]. Les concentrations en dioxyde de soufre utilisées dans cette étude sont similaires voire supérieures à celles des régions polluées (allant de 40 à 300 ppbv dans notre cas et de plusieurs dizaines de ppbv au sein des régions polluées). Les analyses dans des conditions «non polluées» sont au-delà de nos capacités.

Les sections suivantes illustrent les résultats de plusieurs campagnes de mesure qui semblent supporter les observations faites au laboratoire pendant mes travaux de thèse. La première campagne de mesure ayant eu lieu au Nord de la Chine a été coordonnée par le groupe du Prof. Dr. Wang et *al.* [Wang et *al.*, 2008]. La deuxième campagne de mesure a été coordonnée par l'IFT (Leibniz-Institute For Tropospheric Research) de Leipzig en Allemagne où les mesures de terrain se sont établies proche de Pékin en Chine. La troisième campagne de mesure a eu lieu à Lyon en France sous la direction du LASIM (Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire).

4.3.1 Campagne de mesure élaborée au Nord de la Chine

Cette campagne de mesure a été élaborée dans les zones côtières au Nord de la Chine de 2 avril au 16 mai 2006. Les mesures aéroportées ont été réalisées à l'aide d'un CPC (modèle 3090) pour la mesure du nombre de particules, d'un EEPS (Engine Exhaust Particle Sizer spectrometer de TSI) pour la mesure de la taille des particules et d'un analyseur de NO_x et de SO₂. Pendant la campagne de fortes concentrations en SO₂ ont été rapportées allant de 10,7 à 53,74 ppbv. Les mesures de la concentration en nombre et en taille des particules ont été faites à différentes altitudes de 400 à 2800m (figure IV.14).

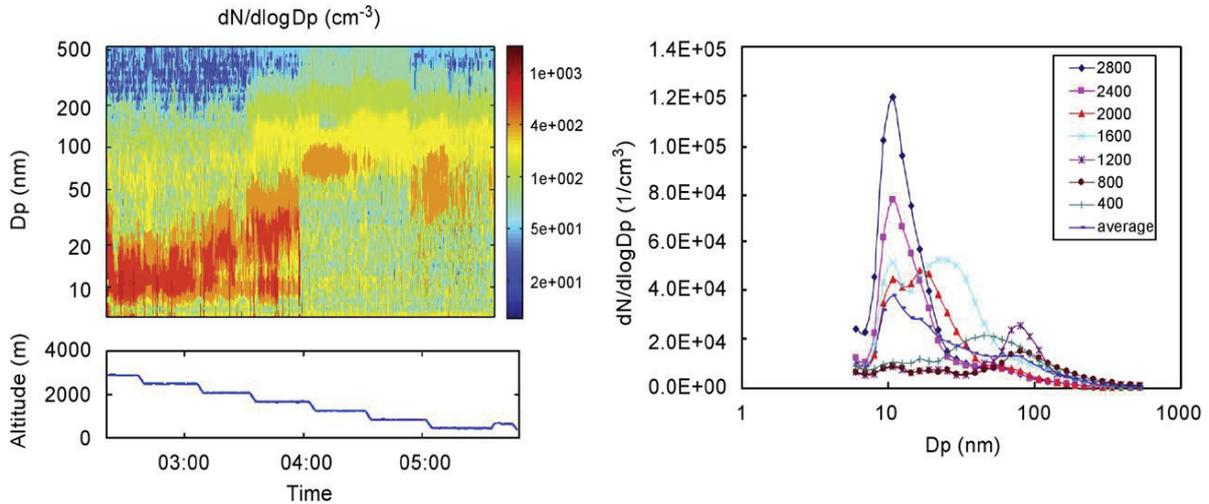


Figure IV.14 : Mesure de particules lors de la campagne de Wang et *al.* 2008 le 9 avril 2006. Graphique issue de la publication [Wang et *al.*,2008].

La figure IV.14 montre l'apparition d'un important nombre de nouvelles particules ultrafines autour de 10 nm de diamètre. Cette étude rapporte que ce phénomène de nucléation est corrélé avec des épisodes de panache de poussières de sable. Les nouvelles particules se forment que lors des passages de faibles tempêtes de sable.

4.3.2 Campagnes de mesure dirigées par l'IFT et le LASIM

Les précédentes observations de Wang et *al.* nous ont conduit à développer des collaborations avec deux laboratoires ayant effectué des campagnes de mesure en atmosphère réelle. Elles nous ont rassurés sur la corrélation entre nos résultats et ceux observés en atmosphère réelle.

4.3.2.1 Campagne de mesure proche de Pékin par l'IFT

Cette campagne de mesure a été réalisée à Wuqing situé à une cinquantaine de kilomètres au Sud-ouest de Pékin en Chine. Les mesures ont débuté le 2 mars 2009 et se sont achevées le 4 avril 2009.

La première problématique est de distinguer les panaches de particules de poussière minérale des autres panaches particulaires. Pour cela, les concentrations moyennes en masse des aérosols (TPS : masse Totale de Particules en Suspension) seront comparées. Des concentrations élevées en TPS (pour des TPS $\leq 20 \mu\text{m}$) indiquent une plus forte concentration en grosses particules. En effet, celles-ci contribuent plus fortement à la concentration totale en masse de particules que les plus petites. Une tempête de sable étant constituée essentiellement de « grosses » particules, une haute concentration en TPS reflètera ainsi la présence de ces tempêtes.

Finalement, pour différencier les panaches particulaires, une concentration moyenne des TPS est calculée pour les PM_1 et PM_{10} ⁴. Ce calcul a été établi grâce aux données combinées d'un TDMPS (Twin Differential Mobility Particle Sizer) et d'un APS (Aérodynamique Particule Sizer).

Le tableau IV.1 résume les événements la veille et le jour de la formation de nouvelles particules. Les signes « + » et « - » du tableau représentent respectivement les jours de formation de nouvelles particules et les jours où cette formation n'est pas observée. En fonction de chacun de ces jours la concentration en masse totale de particules en suspension et le rapport de masse entre les PM_1 et les PM_{10} sont rapportés.

Tableau IV.1. : Concentration des TPS et rapport PM_1/PM_{10} mesurés à la station météorologique de Wuqing (39°23'9"N, 117°1'26"E).

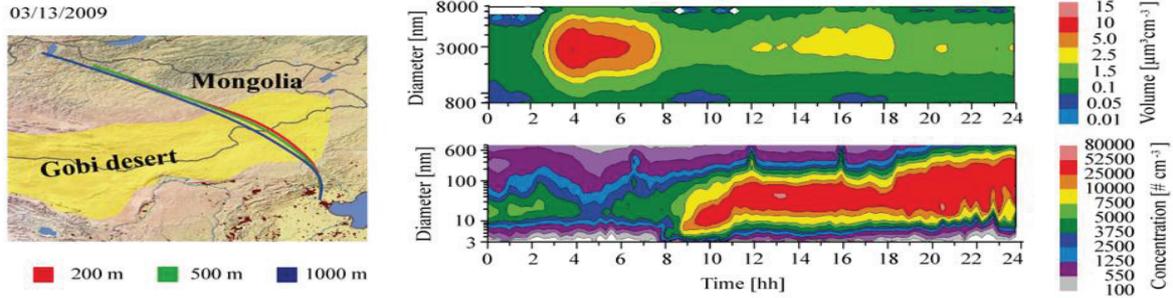
Jour de mesure [mm/jj/aaaa]	Formation de nouvelles particules	TPS concentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	PM_1/PM_{10}
03/08/2009	-	256	0.4
03/09/2009	+	39	0.6
03/12/2009	-	274	0.3
03/13/2009	+	23	0.6
03/21/2009	-	222	0.3
03/22/2009	+	21	0.8
03/24/2009	-	88	0.5
03/25/2009	+	85	0.6
03/26/2009	+	34	0.7
03/30/2009	-	156	0.4
03/31/2009	+	98	0.3
04/01/2009	+	50	0.6
Moyenne du jour précédent la nucléation		199 ± 77	0.4 ± 0.1
Moyenne le jour de la nucléation		51 ± 28	0.6 ± 0.1

⁴ PM_x : Particules de taille inférieure à $x \mu\text{m}$.

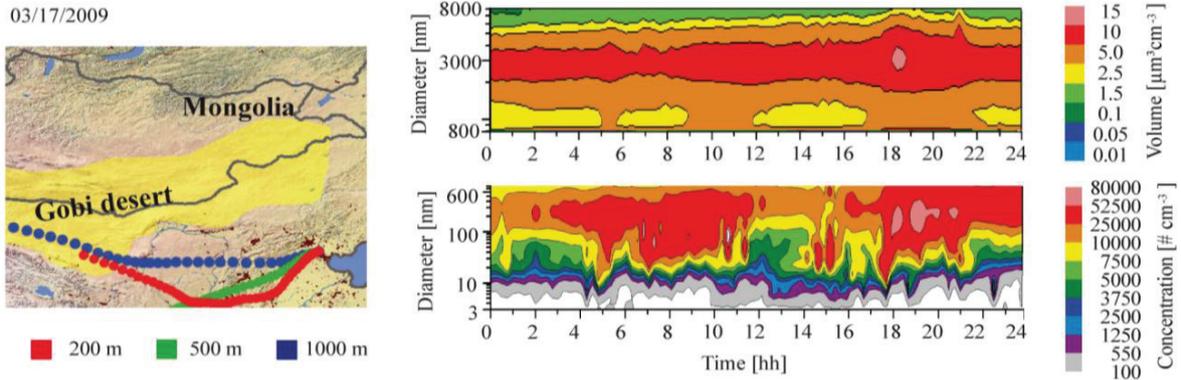
Le jour précédent la formation de nouvelles particules, aucun événement de nucléation n'est observé. Les valeurs élevées de PM_{10} et la masse totale de particules en suspension (TPS $\leq 20 \mu m$) sont utilisées comme indicateurs d'événements de panaches de poussières. Tous les jours précédents la nucléation, les concentrations massiques TPS étaient plus élevées. En revanche, de plus faibles concentrations en masse de TPS ont été détectées le jour de formation des nouvelles particules ultrafines. De plus, les faibles valeurs du rapport PM_1/PM_{10} observées le jour précédent l'événement, indique que la fraction en particules de « grande » taille est dominante. Les particules submicroniques sont principalement d'origine secondaire alors que la plupart des particules de grande taille proviennent de sources primaires telles que la remise en suspension de matière terrestre (comme les poussières minérales). Par conséquent, les basses valeurs du rapport PM_1/PM_{10} observées tous les jours précédents l'évènement de nucléation (Tableau I.V.1), indiqueraient une teneur plus élevée en poussière minérale dans l'atmosphère.

Les trajectoires des poussières calculées avec le modèle NOAA HYSPLIT ont été utilisées pour évaluer l'origine de ces particules (Figure IV.15 colonne de gauche). Cette figure montre que pour tous les jours de formation de nouvelles particules, les parcelles d'air provenaient des régions désertiques du Gobi en Mongolie et du Nord de la Chine. Ces trajectoires confirment la contribution des sources de poussières du désert de Gobi (colonne de gauche, zone jaune).

a.



b.



c.

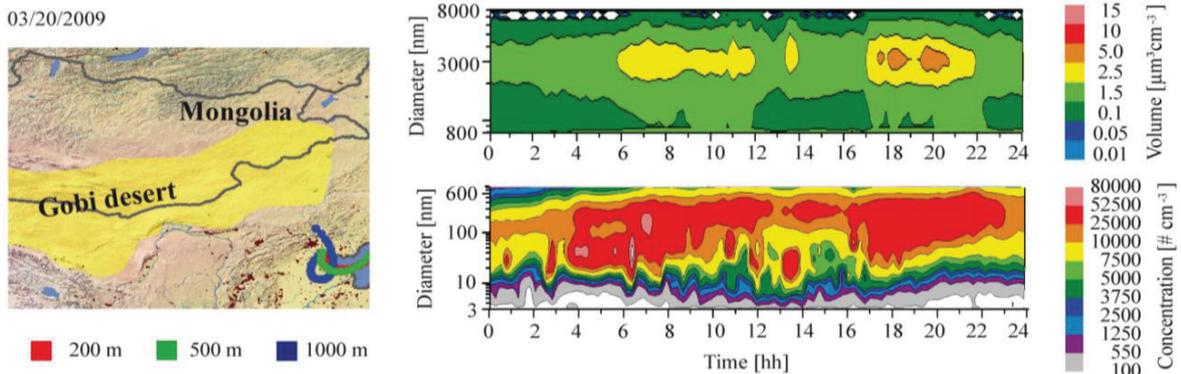


Figure IV.15 : Résultats de mesures in situ réalisées à la station météorologique Wuqing, en Chine (39° 23'9 "N, 117 ° 1'26" E). **a.** Représente un jour de formation de nouvelles particules. **b.** Représente un jour typique de tempête avec une masse et une concentration élevée en TPS. **c.** Représente une journée typique avec une faible concentration en PM_{10} en relation avec la concentration massique des TPS (aucune formation de nouvelles particules n'a été observée ce jour là.)

Les colonnes de gauche représentent le trajet des particules pendant 24 heures (calculé par NOAA HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories, version 4.8) à différentes altitudes, 200, 500 et 1000 m en débutant à 8 heure (heure locale).

Les graphiques en haut à droite représentent la distribution en volume des particules dans une gamme de taille comprise entre 0,8 et 8 μm (indiquant la présence de poussières grossières).

Les graphiques en bas à droite représentent les concentrations en nombre de particules avec un diamètre compris entre 3 et 800 nm (plage de données en couleur) en fonction de l'heure locale de la journée (axe des abscisses) et le diamètre de particules (axe des ordonnées).

Les figures IV.15 b et c montrent que les événements de nucléation ne sont pas observés lors de fortes tempêtes de sable. Le constat est le même lorsque les particules de poussières désertiques ne sont pas mises à contribution. Sur les 29 jours d'échantillonnage, 9 tempêtes de sable et 7 événements de nucléation ont été mesurés. Ces 7 événements sont apparus à chaque fois, et seulement à la suite d'une tempête de sable. La figure IV.15.a montre que la formation de nouvelles particules est observée au lever du soleil juste après le passage d'une tempête de sable. Les nouvelles particules se forment donc lorsqu'il ne reste qu'une faible concentration en particules de poussières désertiques.

Ces mesures de terrain montrent qu'un phénomène inattendu de formation de nouvelles particules ultrafines en conjonction avec les tempêtes de poussières a lieu fréquemment. Ces résultats semblent supporter les résultats issus des expériences de laboratoire dans le sens où:

- la formation de nouvelles particules ultrafines est corrélée avec la surface des poussières minérales disponible ;
- ce phénomène n'apparaît que le jour, ce qui implique une nécessité de l'irradiation solaire.

4.3.2.2 Campagne de mesure à Lyon fait par le LASIM

La campagne de mesure LIDAR (Light Detection And Ranging) a été réalisée lors d'épisodes de poussières sahariennes en juillet 2010 à Lyon (France). Pendant cette campagne, une analyse des profils verticaux atmosphériques des particules par rétrodiffusion a été menée. La télédétection LIDAR est sensible aux modes de particules fines et ultrafines dans la troposphère libre. Lors de leurs récents travaux, l'équipe du LASIM a évalué un coefficient de rétrodiffusion des particules (β -UV) qui est proportionnel à la concentration en nombre de particules pour les deux modes de tailles précédemment cités [Miffre et *al.* 2011]. Ces deux modes de particules peuvent être différenciés suivant leur forme. Les particules ultrafines issues de la nucléation sont des particules liquides, donc sphériques. Les « plus grosses particules », issues de tempêtes de sable, en revanche ne le sont pas. Finalement la distinction entre les particules sphériques des particules non-sphériques pourra être établie. Un coefficient de rétrodiffusion sera donc attribué aux deux modes de particules observés. Le coefficient de rétrodiffusion noté β_s correspondra aux particules sphériques et β_d aux particules non-sphériques. La figure IV.16 montre le coefficient de rétrodiffusion β_s en fonction de l'éclairement solaire au lever du jour.

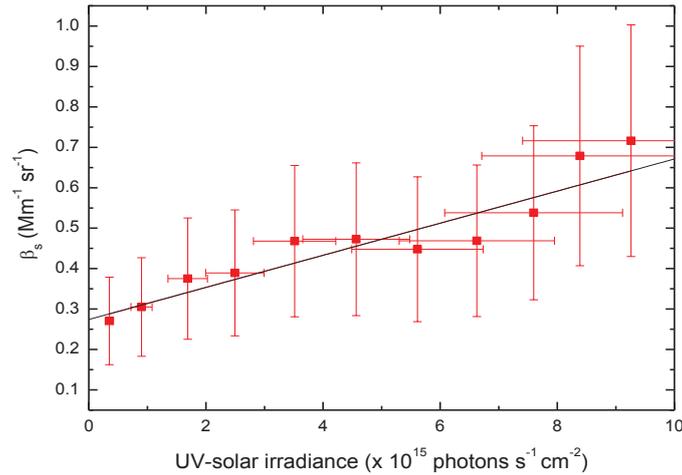


Figure IV.16 : Mesures LIDAR réalisées à Lyon (France) le 9 juillet 2010, lors d'un long épisode de poussière du Sahara. Le graphique présente les coefficients de rétrodiffusion des particules ultrafines β en fonction de l'irradiation UV solaire au lever du jour avec une concentration de particules de poussière et une humidité constante.

Sur la figure IV.16, l'augmentation β_s en fonction de l'accroissement du rayonnement UV solaire, (pour une concentration en particules non-sphériques faible) traduit une augmentation en nombre des particules ultrafines.

Pour vérifier la provenance des aérosols, un modèle permettant de retracer la trajectoire des particules a été utilisé. Le modèle FLEXTRA a permis de connaître l'origine des particules non-sphériques en retraçant leur trajectoire sur une durée de sept jours (figure IV.17).

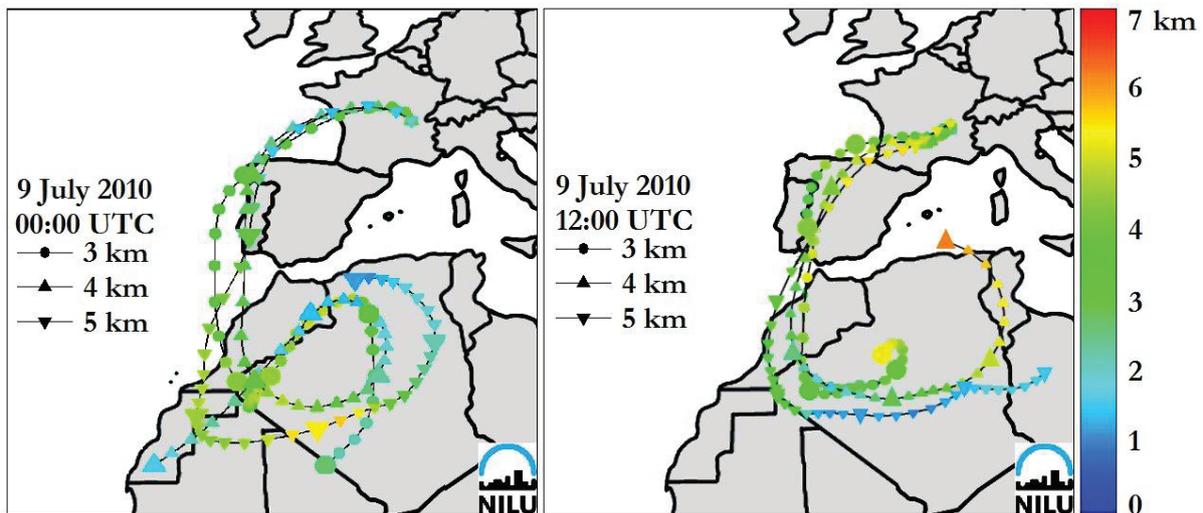


Figure IV.17 : Evidence de la présence de poussières provenant du désert du Sahara le 9 juillet 2010, durant la nuit (0h UTC) et pendant le jour (12h UTC). Résultats issus du modèle FLEXTRA avec un traçage de la trajectoire des particules sur 7 jours à 3 altitudes différentes, 3, 4 et 5km.

Ce modèle supporte la présence de poussières de sable provenant du désert du Sahara les jours de mesure.

La figure IV.18 montre β_s en fonction de β_d pendant les heures de la journée et de la nuit.

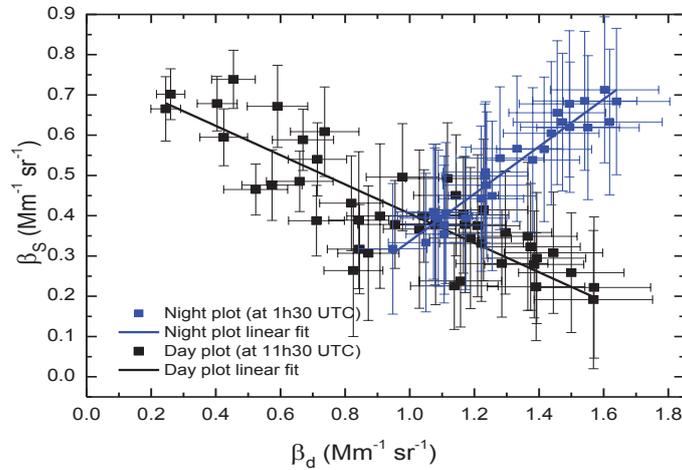


Figure IV.18 : Mesure LIDAR réalisée à Lyon (France) le 9 juillet 2010, lors d'un long épisode de poussière du Sahara. Le graphique présentant les coefficients de rétrodiffusion β en fonction de β_d montre une corrélation négative pendant les heures de lumière du jour (points noirs) et une corrélation positive pendant les heures nocturnes (points bleus).

Pendant la journée, un maximum de β_s est observé pour la plus faible valeur de β_d . Contrairement aux observations nocturnes où la tendance est inversée. Les particules ultrafines sont plus abondantes lorsque le nombre de particules non-sphériques (les poussières minérales dans ce cas) diminue pendant la journée (en présence de lumière).

Finalement, cette campagne de mesure appuie aussi nos résultats de laboratoire dans le sens où :

- une augmentation du nombre de particules ultrafines est observée en fonction de l'augmentation de l'irradiation solaire ;
- une corrélation et anti-corrélation entre le nombre de particules ultrafines et le nombre de particules de poussière minérale sont observées.

La littérature suggère que le dioxyde de soufre gazeux est converti en sulfate à la surface de minéraux [Grassian *et al.*, 2007 ;Charith *et al.*, 2012 ;Baltrusaitis *et al.*, 2011]. Or dans ce chapitre, les interactions chimiques entre le dioxyde de soufre et les poussières minérales ne se déroulent pas suivant ces hypothèses. En effet, la conversion du dioxyde de soufre SO₂ en sulfate attendue à la surface des particules de poussière minérale n'a pas pu être observée en laboratoire. Au lieu de ça, une importante formation de particules ultrafines provenant de l'interaction entre le dioxyde de soufre et les poussières minérales sous l'effet de l'irradiation UV-A a été systématiquement observée. Ce phénomène est renforcé avec l'augmentation indépendante de trois paramètres: l'irradiation UV-A, la concentration en dioxyde de soufre et l'humidité relative.

Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons proposé un mécanisme réactionnel dans lequel les propriétés photocatalytiques des surfaces des poussières minérales conduiraient à la désorption de radicaux hydroxyle. Ce sont finalement ces radicaux qui initieraient la conversion de dioxyde de soufre en acide sulfurique, précurseur bien connu dans la nucléation des particules atmosphériques.

Les collaborations avec les laboratoires de l'IFT (Allemagne) et du LASIM (France) ont permis d'extrapoler les résultats issus du laboratoire aux conditions environnementales. Ces travaux rapportent le même phénomène de formation de nouvelles particules ultrafines avec une dépendance de la nucléation envers la concentration en poussière minérale et l'intensité lumineuse.

Finalement, les poussières minérales n'agiraient pas seulement comme des puits de gaz à l'état de trace, elles seraient aussi une source de radicaux hydroxyle gazeux. Dans le premier chapitre, il a été montré que ces radicaux ont une forte aptitude à altérer la capacité d'oxydation de l'atmosphère ainsi qu'à initier la formation de nouvelles particules. A travers cette production de radicaux, l'impact des poussières minérales sur la chimie atmosphérique serait donc plus étendu que ce que nous pensions.

PHOTOCHEMIE DE
L'OZONE ET DU
DIOXYDE D'AZOTE SUR
DES POUSSIÈRES
MINÉRALES EN
SUSPENSION

Chapitre 5

Durant ces 20 dernières années, de nombreuses équipes de recherche se sont attelées à l’étude des interactions gaz/particules. Ces dernières ont mis en avant les cinétiques de capture de certaines espèces gazeuses tels que HNO_3 , N_2O_5 , SO_2 , O_3 , NO_2 , les radicaux OH ou HO_2 sur des poussières minérales [Chang *et al.*, 2005 ; Dentener *et al.*, 1993 ; Goodman *et al.*, 2001, Grassian *et al.*, 2002 ; Gustafsson *et al.*, 2006 ; Hanisch *et al.*, 2001, 2003 ; Jacob, 2000 ; Johnson *et al.*, 2005 ; Karagulian *et al.*, 2005 ; Kleffmann *et al.*, 2005 ; Krueger *et al.*, 2004 ; Underwood *et al.*, 2001 ; Usher *et al.*, 2003]. Ces études ont toutes été réalisées sur des films macroscopiques de poussière minérale nécessitant l’application de corrections pour les calculs de coefficients de capture.

La seule manière d’accéder à une mesure plus directe de ces coefficients est de contourner les problèmes de transport des gaz « traces » jusqu’aux échantillons et de diffusion de ces gaz à l’intérieur des pores des films à étudier. Dans l’optique de s’affranchir de ces corrections, nous avons développé le réacteur à écoulement d’aérosols. En effet, la suspension des particules permet au gaz d’accéder directement à toute la surface de celles-ci. De plus, contrairement à l’étude présentée dans le chapitre 4 la dernière version du générateur d’aérosols conçue (cf. chapitre 2) permet d’injecter suffisamment d’aérosols dans le réacteur pour la mesure de coefficients de capture.

L’objectif des travaux de ce chapitre consiste à confronter les valeurs des coefficients de capture, sous l’effet de la lumière, réalisées sur des aérosols de poussière minérale, à l’aide du réacteur à écoulement d’aérosols, avec celles mesurées sur des films macroscopiques de poussières afin de valider les corrections dues à la diffusion (vers le film et dans le film à analyser). Cette validation s’établira en juxtaposant nos données avec celles de la littérature [Nicolas *et al.*, 2009. et Ndour *et al.*, 2009 ; Ndour, 2007]. Ces deux études ont porté sur la mesure de coefficients de capture de l’ozone et du dioxyde d’azote sur des films de poussière minérale à l’aide d’un réacteur à écoulement aux parois induites (décrit dans le chapitre 2).

Après avoir présenté nos cinétiques de capture de l’ozone sur des poussières d’ATD, nous comparerons ensuite avec celles élaborées par Nicolas *et al.*. Dans un deuxième temps, nous exposerons les résultats issus de nos cinétiques de capture du dioxyde d’azote sur les poussières d’ATD que nous confronterons avec ceux de Ndour *et al.*. Finalement, une discussion sur la validation des facteurs correctifs appliqués pour l’étude des cinétiques de capture sur des films de poussières clôtura ce chapitre.

5.1 Réaction de l’ozone sur les poussières minérales

Les résultats issus des cinétiques de capture sont présentés en fonction de divers paramètres tels que :

- l’irradiation lumineuse ;
- l’humidité ;
- le temps de résidence des particules ;
- la surface des poussières minérales ;
- la concentration initiale en ozone.

Une comparaison de ces données avec les cinétiques de capture de l’ozone élaborées à l’IRCELYON par Nicolas et *al.*[Nicolas et *al.*, 2009] et Marième Ndour sera établie.

5.1.1 Mise en place du système d’analyse des gaz

Le besoin de séparer le flux d’ozone des particules minérales avant l’analyseur d’ozone nous a obligé à changer légèrement la partie finale du montage expérimental, puisque une injection directe des particules dans l’analyseur de gaz risquerait d’endommager l’appareil. Effectivement, le nombre important de particules de poussière présent dans ce flux ($2,2 \times 10^5 \text{ \#.cm}^{-3}$) pourrait non seulement abîmer l’instrument d’analyse mais aussi causer des artéfacts de mesures.

Pour éviter cela, nous avons utilisé une colonne DMA pour séparer les particules du gaz tel qu’il l’est décrit dans le chapitre 2. La présence d’un débit de dilution « *sheat air* » dans la colonne DMA apporte une dilution de 50% à notre échantillon. De plus, l’analyseur d’ozone utilisé possède une pompe interne non réglable fonctionnant à 1300 mL.min^{-1} . Les analyseurs de particules (CPC, SMPS) que nous utilisons en sortie du réacteur ont aussi des pompes internes fonctionnant à 300 mL.min^{-1} . L’ensemble du flux en sortie du réacteur étant de 900 mL.min^{-1} , cela nous oblige à rajouter un débit d’air diluant encore notre échantillon de moitié. Toutes ces dilutions réduisent fortement la concentration en ozone avant son entrée dans l’analyseur de gaz. Ces réductions sont telles qu’une augmentation de la concentration en ozone en amont du réacteur est nécessaire pour avoir des concentrations en ozone supérieures au bruit de l’analyseur d’ozone en sortie de DMA. Les concentrations en ozone présentent dans le réacteur ont finalement été plus fortes que prévu.

Alors que dans la troposphère réelle, l’ozone est à quelques dizaines de ppbv et que Nicolas et *al.* ont utilisé des concentrations de l’ordre de la centaines de ppbv, nous avons été obligés de travailler essentiellement autour de 250 ppbv.

5.1.2 Effet de la photochimie sur la capture de l’ozone.

La figure V.1 représente une expérience typique de l’évolution de la concentration en ozone en fonction du nombre de particules d’ATD injecté avec et sans irradiation UV.

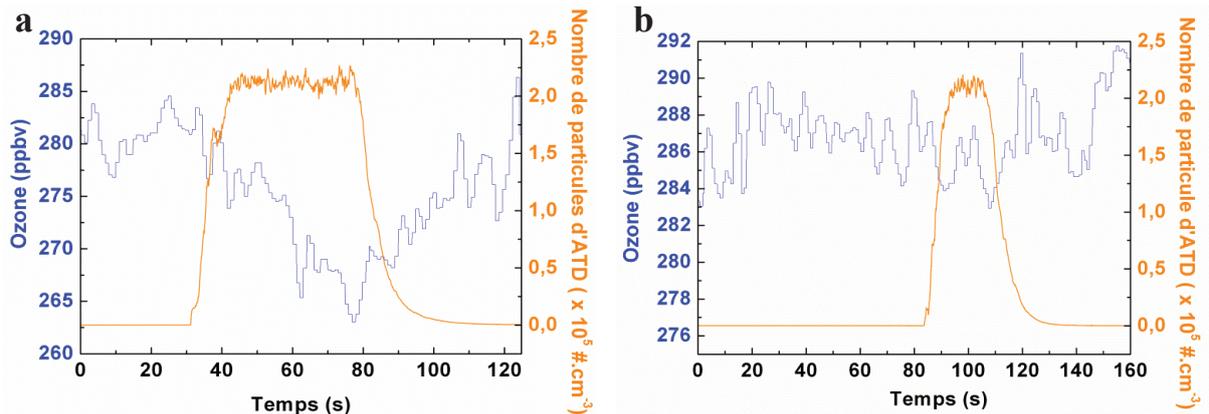


Figure V.1 : Evolution de la concentration en ozone en fonction de l’évolution du nombre de particules d’ATD en fonction du temps. **a.** Sous une irradiation ; **b.** dans l’obscurité.

L’important bruit du signal de la concentration en ozone ne nous permet pas d’observer de conversion d’ozone sur les poussières d’ATD à l’obscurité (figure V.1.b). C’est pour cela que les différentes cinétiques de réaction de l’ozone sur les ATD seront étudiées sous irradiation UV.

5.1.3 Influence du temps de résidence et de la surface des ATD sur la capture de l’ozone

L’absence de réactivité observée dans l’obscurité nous conduit à faire les études des évolutions des différents paramètres en présence de lumière. Lors des expériences concernant l’évolution des paramètres « temps de résidence » et « surface » des ATD, nous avons :

- une concentration en ozone de 256 ppbv ;
- un flux photonique de $1,5 \times 10^{15}$ photons.cm⁻².s⁻¹ ;
- une humidité de 34% ;
- une surface d’ATD de $2,6 \times 10^{10}$ nm².cm⁻³ pour la figure V3.a ;
- un temps de résidence des ATD de 40s pour la figure V3.b.

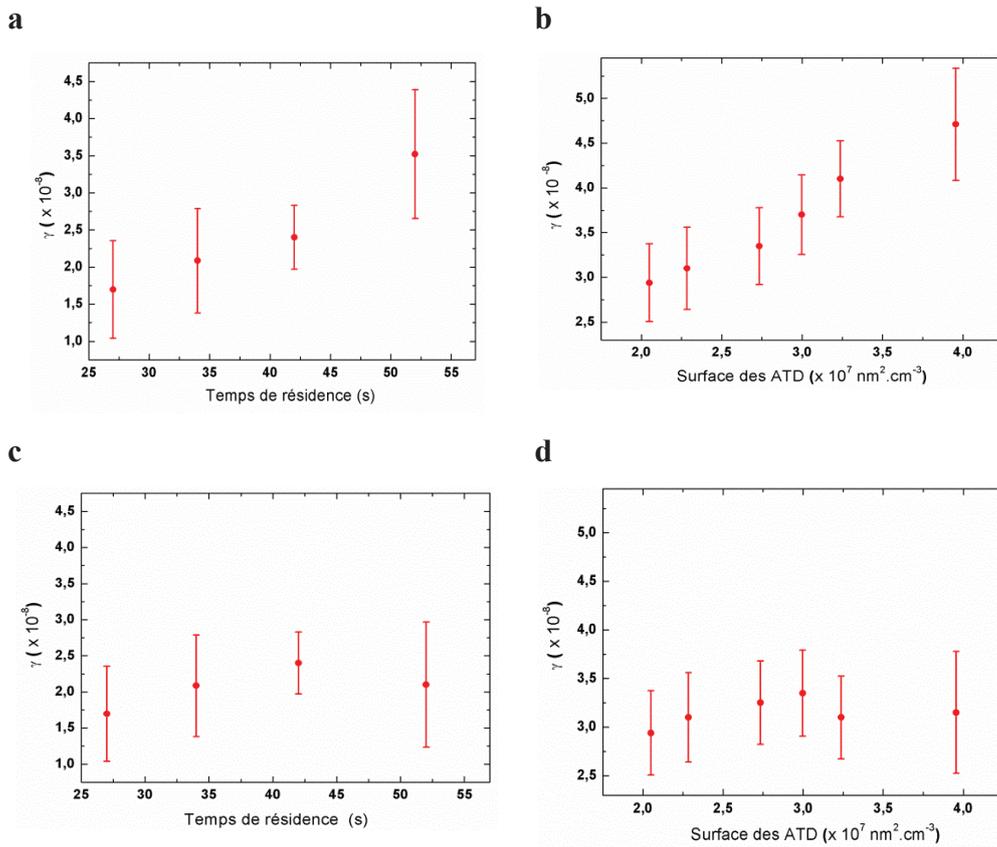


Figure V.2 : Evolution des coefficients de capture de l’ozone sur les ATD en fonction **a.** de la surface d’ATD mise en suspension dans le réacteur avant correction du dépôt; **b.** du temps de résidence des ATD dans le réacteur avant correction due au dépôt. **c.** de la surface d’ATD mise en suspension dans le réacteur après correction du dépôt; **d.** du temps de résidence des ATD dans le réacteur après correction due au dépôt.

L’augmentation des coefficients de capture en fonction de l’accroissement du temps de résidence et de la surface des ATD est due à un dépôt des ATD dans le tube à aérosol dans des conditions expérimentales « extrêmes » (soit un temps de résidence > 40 s et une surface des ATD $> 3 \times 10^7 \text{ nm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$). Ce dépôt de particules sur les parois du réacteur est à prendre en compte lors des calculs des coefficients de capture. Pour évaluer ce dépôt, nous avons comparé la concentration en particules d’ATD à la sortie du réacteur à écoulement avec la concentration en particules d’ATD en contournant le réacteur. La différence entre ces deux concentrations nous a permis d’estimer la surface de poussières réellement présente dans le réacteur lors des expériences.

Après avoir corrigé ce paramètre dans les conditions critiques, nous obtenons les coefficients de capture présentés dans la figure V.2 c et d.

Après corrections dues aux pertes aux parois, aucune évolution du coefficient de capture n’est constatée en fonction du temps de résidence et de la surface des particules de poussières d’ATD. Ceci signifie que l’interaction mise en jeu est bien une réaction d’ordre 1 dans laquelle n’intervient aucun problème de saturation de surface. Aucun facteur correctif sur les coefficients de capture n’a besoin d’être appliqué, contrairement aux études faites sur les réacteurs à écoulement aux parois induites.

5.1.4 Evolution des coefficients de capture en fonction de l’intensité lumineuse, de l’humidité relative et de la concentration initiale en ozone

Les conditions expérimentales concernant le temps de résidence des poussières d’ATD et leur surface n’engendrent aucun dépôt des ATD.

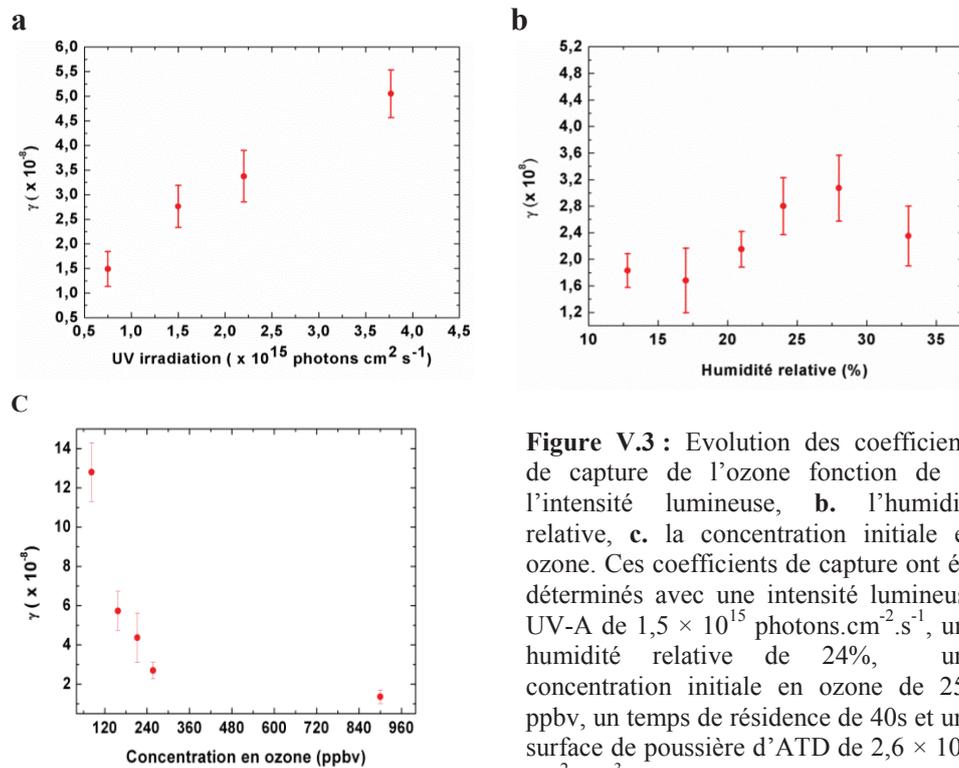


Figure V.3 : Evolution des coefficients de capture de l’ozone fonction de **a.** l’intensité lumineuse, **b.** l’humidité relative, **c.** la concentration initiale en ozone. Ces coefficients de capture ont été déterminés avec une intensité lumineuse UV-A de $1,5 \times 10^{15}$ photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, une humidité relative de 24%, une concentration initiale en ozone de 256 ppbv, un temps de résidence de 40s et une surface de poussière d’ATD de $2,6 \times 10^{10}$ $\text{nm}^2.\text{cm}^{-3}$.

La figure V.3.a présente une augmentation linéaire des coefficients de capture en fonction de l’intensité du flux lumineux. Cette linéarité suggère le caractère photocatalytique de la réaction mise en jeu [Herrmann, 2010].

L’évolution des coefficients de capture en fonction de l’humidité relative présente deux phases (figure V.3.b). Une première phase où les coefficients de capture augmentent jusqu’à une humidité d’environ 27% puis une deuxième où les coefficients diminuent au-delà de cette valeur.

Comme nous l’avons vu dans le chapitre 3, la tendance dessinée par ces deux phases est due à une adsorption compétitive entre O_2 et H_2O , limitant l’accès aux sites réactifs. Les coefficients de capture, présentés sur la figure V.3.c, diminuent en fonction de l’augmentation de la concentration initiale en ozone de 80 à 250 ppbv où ils atteignent un plateau. Ce type de dépendance a été observée dans de nombreuses études de chimie hétérogène [Ammann et *al.*, 2003 ; Jammoul et *al.*, 2008 ; Kwamena et *al.*, 2008 ; Brigante et *al.*, 2008] notamment Hanish [Hanish et *al.*, 2003] et Michel [Michel et *al.*, 2002 ; 2003] qui ont observé ce comportement lors des études de conversion d’ozone sur des poussières minérales. Tous ces auteurs expliquent ce comportement par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

Lors qu’un gaz entre en collision avec une surface, une partie des molécules et des atomes du gaz tendent à se fixer sur cette surface. Une recombinaison selon Langmuir-Hinshelwood décrit que deux molécules adsorbées sur une surface vont réagir entre elles pour former une troisième molécule (figure V.4) [Schuffenecker et *al.*, 1999]. La réactivité dépendra des molécules de gaz adsorbées. Lorsque nous augmentons la concentration en ozone, nous saturons les sites des poussières d’ATD accessibles. La diminution du coefficient de capture entre 80 et 200 ppbv, présenté figure V.3.c, s’explique donc par la saturation de ces sites.

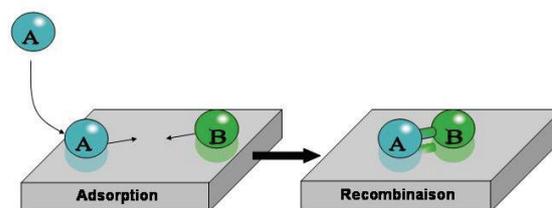


Figure V.4 : Schéma du mécanisme de recombinaison de type Langmuir-Hinshelwood.

5.1.5 Comparaison avec des coefficients de capture élaborés sur des tubes à écoulement aux parois induites

Une confrontation des données de nos cinétiques (cf. paragraphe 5.1.4) avec celles issues de la littérature sur des tubes à écoulement aux parois induites permettra de valider les corrections utilisées lors des calculs de ces coefficients sur des films de poussières. Toutefois, les différences entre les conditions expérimentales rendent parfois la juxtaposition des données difficile. Actuellement, seules les comparaisons des tendances évolutives des coefficients de capture seront possibles. C’est notamment le cas pour les évolutions des coefficients en fonction du flux lumineux et de l’humidité relative (figure V.5). Les coefficients de capture de la figure V.5 sont issus des données de Marième Ndour en 2007 après correction BET [Ndour, 2007]. Malgré la différence des conditions expérimentales, les évolutions des coefficients de capture en fonction, du flux lumineux (figure V.3.a et figure

V.5.a) et de l’humidité relative (figure V.3.b et figure V.5.b) ont des tendances très similaires aux nôtres.

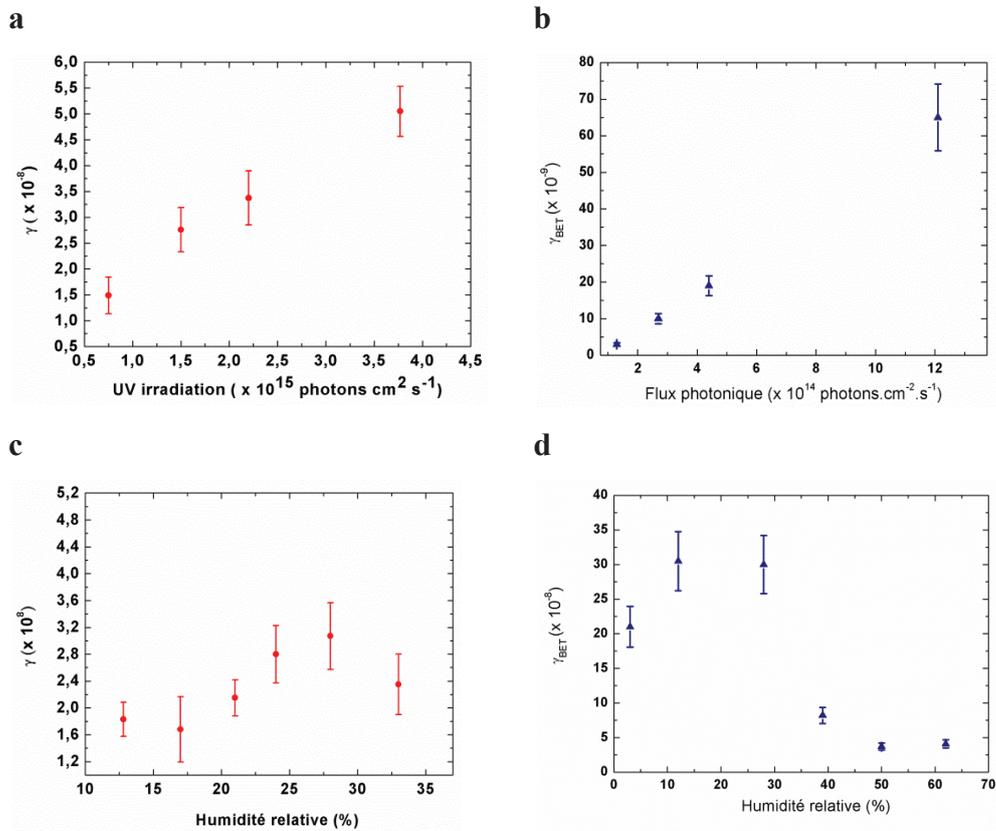


Figure V.5 : Comparaison des tendances d’évolutions des coefficients de capture en fonction **a.** du flux lumineux pour nos résultats (cf.figure V.4.a), **b.** du flux lumineux pour les données issues de la thèse de Marième Ndour élaboré à 119 ppbv d’ozone, 24% d’humidité relative sur un film de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 1wt%, et après correction BET **c.** de l’humidité relative pour nos données (cf. figure V.4.b), **d.** l’humidité relative pour les données issues de la thèse de Marième Ndour élaboré à 37 ppbv d’ozone, à 24% d’humidité avec un irradiation UV-A de $2,7 \times 10^{15}$ photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ sur un film de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 3wt% et après correction BET.

Les dépendances des coefficients de capture en fonction des humidités relatives sont aussi très similaires. Comme il l’a été discuté dans le chapitre 3, l’évolution des coefficients de capture en fonction de l’humidité relative présente deux phases (une phase de croissance suivie d’une diminution). La deuxième phase de décroissance de ces coefficients au-delà de 25% d’humidité relative est due à la formation d’un film d’eau à la surface des échantillons ralentissant ainsi l’accès de l’ozone aux surfaces [Gustafon *et al.*, 2006]. Le changement de phase est situé entre 25% et 28% d’humidité relative sur nos données et entre 13% et 28% pour les données de Marième Ndour.

Une comparaison plus directe de nos données sur l’évolution de la concentration initiale en ozone avec celles de Nicolas *et al.* [Nicolas *et al.*, 2009] sera finalement possible.

En effet, les conditions expérimentales des deux expériences sont relativement proches (cf. tableau V.1).

Tableau V.1 : Comparaison de nos conditions expérimentales avec celles de Nicolas et *al.*

	Nos données	Données de Nicolas et <i>al.</i>
Humidité relative	24%	24%
Concentration initiale en ozone	De 80 à 900 ppbv	De 50 à 290 ppbv
Echantillon utilisé	ATD (dont 0,33% de TiO ₂)	TiO ₂ /SiO ₂ (1 wt%)
Irradiation UV-A (300-420nm)	$1,5 \times 10^{15}$ photons.cm ⁻² .s ⁻¹	$2,7 \times 10^{14}$ photons.cm ⁻² .s ⁻¹

Les humidités relatives des deux systèmes sont identiques, les gammes de concentration initiale d’ozone se recoupent. Toutefois, les valeurs des teneurs en dioxyde de titane (responsable de la dégradation de l’ozone sous irradiation UV-A) de l’ATD ainsi que les valeurs de l’irradiation UV-A utilisées dans notre cas sont assez différentes de celles de Nicolas et *al.*

Pour comparer au mieux les deux résultats, une extrapolation des données est nécessaire. Pour cela, une première extrapolation sera appliquée à nos données en utilisant une courbe d’ajustement pour les données de la figure V.4.a (figure V.6).

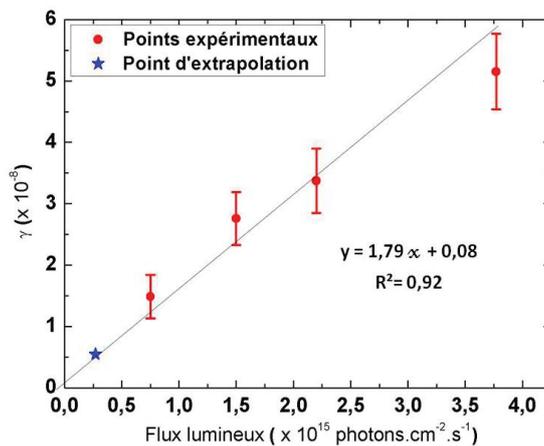


Figure V.6 : Extrapolation des coefficients de capture à une plus faible intensité lumineuse, correspondant à celle utilisée par Nicolas et *al.*

L’extrapolation de la figure V.6 pour le point de mesure à 256 ppbv sera ensuite appliquée sur les autres points de mesure de 90 à 900 ppbv.

Dans un second temps, une extrapolation des données de Nicolas et *al.*, sera établit en utilisant un graphique réalisé par [Ndour, 2007] sur l’évolution des coefficients de capture en fonction de la concentration en dioxyde de titane de l’échantillon.

De la même manière que pour la figure V.6, l’extrapolation sera élaborée en utilisant la courbe d’ajustement appliquée aux données de Ndour (figure V.7).

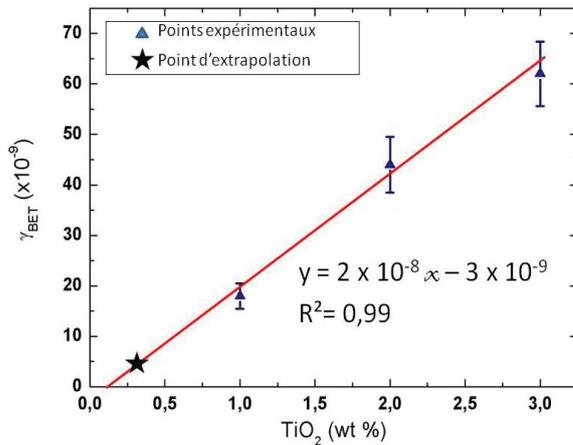


Figure V.7 : Extrapolation des coefficients de capture issus des données de [Ndour, 2007] à une plus concentration en dioxyde de titane, correspondant à celle des ATD que nous avons utilisées.

Les nouvelles courbes obtenues sont ensuite comparées entre elles (figure V.8).

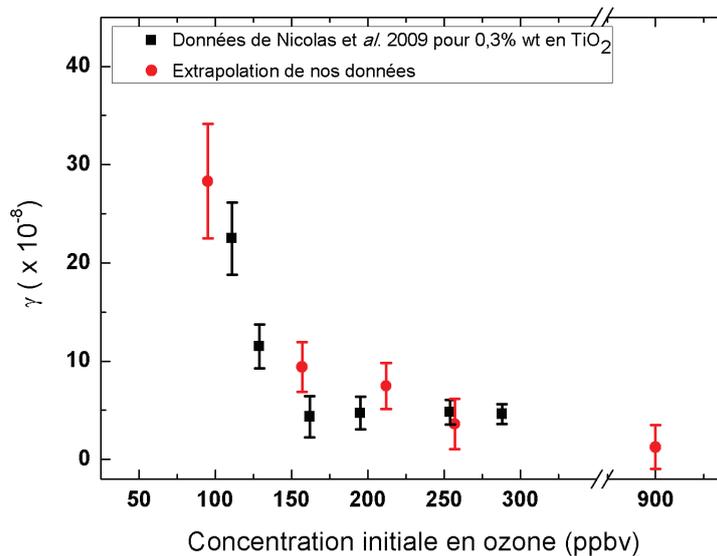


Figure V.8 : Comparaison de l’évolution des coefficients de capture de l’ozone en fonction de la concentration initiale en ozone entre : les résultats extrapolés de Nicolas et *al.* sur un tube à écoulement aux parois induites et l’extrapolation de nos résultats sur un réacteur à écoulement d’aérosols.

La figure V.8 montre que dans des conditions expérimentales proches, les coefficients de capture issus des deux systèmes expérimentaux (tube à écoulement aux parois induites et tube à écoulement d’aérosols) ont des valeurs voisines avec des variations inférieures à 5×10^{-8} .

5.2 Réaction du dioxyde d’azote sur les aérosols minéraux

Cette section commence par la présentation de l’adaptation du système expérimental à l’étude de conversion du dioxyde d’azote à la surface des poussières d’ATD. Ces interactions seront étudiées suivant l’évolution de différents paramètres tels que :

- le flux lumineux ;
- l’humidité relative ;
- la concentration initiale en dioxyde d’azote.

Durant la conversion du dioxyde d’azote, nous allons observer la formation de monoxydes d’azote et d’acides nitreux en phase gazeuse. La formation de ces deux espèces gazeuses sera ensuite présentée en fonction de la conversion en dioxyde d’azote.

Finalement, une comparaison des coefficients de capture issus de la conversion du dioxyde d’azote sur les poussières minérales sera établi entre nos données et celles de la littérature, élaborées sur des réacteurs à écoulement aux parois induites.

5.2.1 Mise en place du système d’analyse des gaz

La séparation des particules du gaz se fera également à l’aide d’une colonne DMA. L’analyseur de NO_x utilisé ici a une pompe interne inférieure à celle de l’analyseur d’ozone (700 mL.min⁻¹). Cela nous permet donc d’élaborer nos expériences à des concentrations en dioxyde d’azote moins critiques que celles utilisées pour l’ozone (au alentour de 110 ppbv). Un piège à acide nitreux placé entre le DMA « séparateur gaz/particules » et l’analyseur permettra de déterminer la formation d’acide nitreux mais aussi les réelles concentrations de dioxyde d’azote (cf. chapitre 2.2).

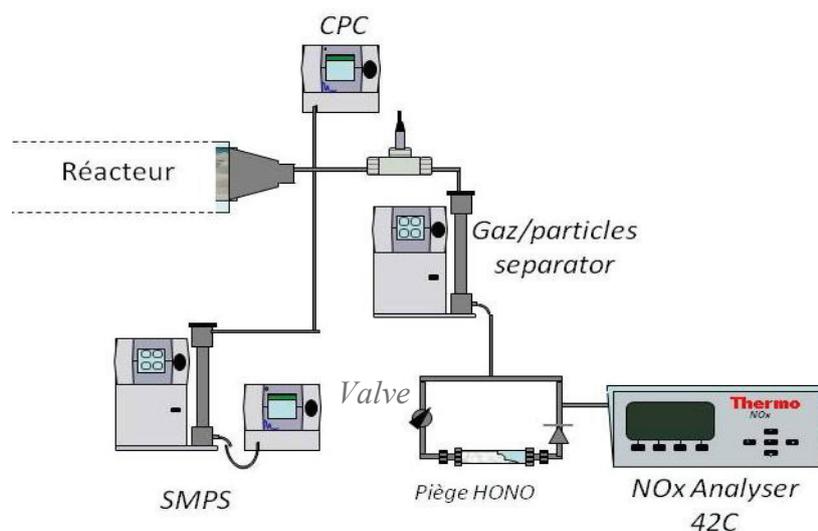


Figure V.8 : Schéma de montage des analyses de gaz en sortie du réacteur.

Le piège à acide nitreux est situé dans une boucle (cf.figure V.8). La valve présente sur le côté gauche de la boucle permet au gaz de se diriger, soit directement dans l’analyseur de NO_x , soit de passer par le piège. Le piège étant capable de retenir les espèces acides (plus précisément l’acide nitreux), la concentration en acide nitreux sera finalement déduite par la différence des mesures des deux voies précédentes.

La quantité d’acide nitreux calculée prend en compte les calibrations périodiques de ce piège qui retient entre 5 à 15 % de la concentration totale en dioxyde d’azote. Cette valeur est aussi prise en considération lors des calculs des coefficients de capture.

La figure V.9 présente l’évolution de la concentration en dioxyde d’azote en fonction de l’ajout de particules de poussières d’ATD et du piège à acide nitreux. La concentration en dioxyde d’azote lue par l’analyseur est en réalité la concentration de dioxyde d’azote ajoutée à celle de l’acide nitreux. En faisant passer le gaz par le piège à acide nitreux nous pouvons connaître la réelle concentration du dioxyde d’azote en sortie de réacteur.

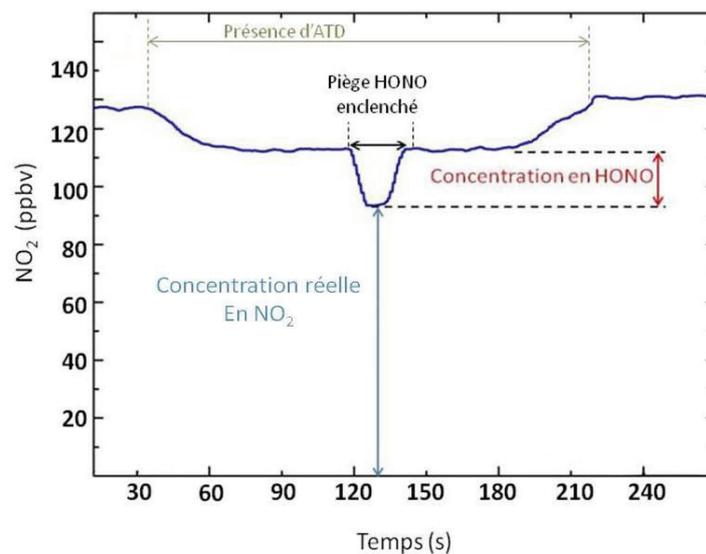


Figure V.9 : Evolution de la concentration en dioxyde d’azote en fonction de l’ajout de poussières d’ATD et du piège à acide nitreux.

5.2.2 Evolution et comparaison des coefficients de capture en fonction de l’intensité lumineuse, de l’humidité relative et de la concentration initiale en ozone

Dans la précédente partie, il a été observé que dans certaines conditions, le dépôt des particules de poussières d’ATD n’était pas négligeable. Nous avons donc gardé dans cette partie, les conditions expérimentales permettant de nous affranchir des corrections dues à ce dépôt dans le réacteur.

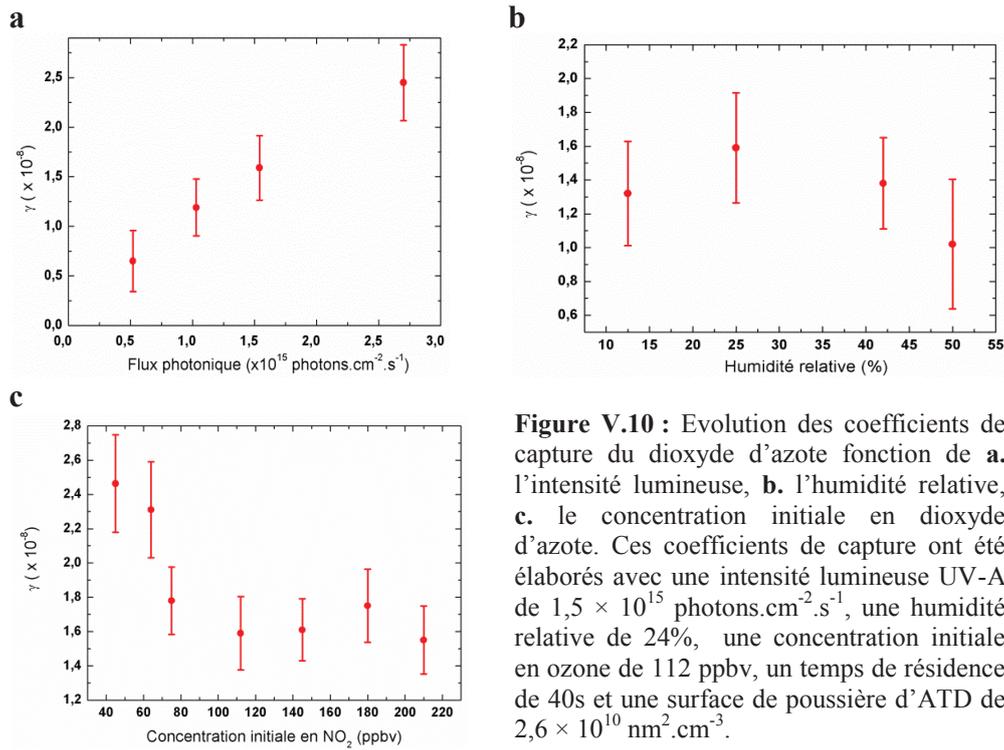


Figure V.10 : Evolution des coefficients de capture du dioxyde d’azote fonction de **a.** l’intensité lumineuse, **b.** l’humidité relative, **c.** le concentration initiale en dioxyde d’azote. Ces coefficients de capture ont été élaborés avec une intensité lumineuse UV-A de $1,5 \times 10^{15}$ photons. cm^{-2} . s^{-1} , une humidité relative de 24%, une concentration initiale en ozone de 112 ppbv, un temps de résidence de 40s et une surface de poussière d’ATD de $2,6 \times 10^{10}$ nm^2 . cm^{-3} .

La cinétique relative à l’évolution du flux photonique, figure V.10.a, sera comparée de façon indirecte avec les données issues de Marième Ndour sur un tube à écoulement aux parois induites. Les différentes conditions expérimentales utilisées par les deux méthodes sont trop importantes pour une comparaison directe des données. Seulement une comparaison des tendances sera possible dans ces cas là.

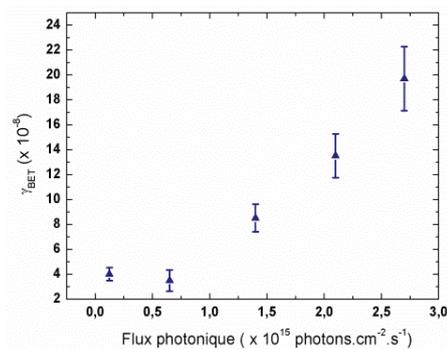


Figure V.11 : Evolution des coefficients de capture du dioxyde d’azote élaboré par Marième Ndour sur un tube à écoulement aux parois induite en fonction du flux photonique sur du $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1wt%) pour une concentration initiale en dioxyde d’azote de 62 ppbv et une humidité relative de 25%.

Pour la cinétique concernant l’humidité relative une double extrapolation sera nécessaire pour comparer nos données avec celles de Marième Ndour. L’intérêt de cette confrontation est que son expérience sur l’évolution du coefficient de capture en fonction de l’humidité relative a aussi été élaborée sur des poussières d’ATD avec une concentration initiale en dioxyde d’azote de 62 ppbv et un flux photonique de $2,7 \times 10^{15}$ photons. cm^{-2} . s^{-1} .

Les graphiques des figures V.10.a.c seront utilisés pour extrapoler nos données aux mêmes conditions que celles utilisées par Marième Ndour.

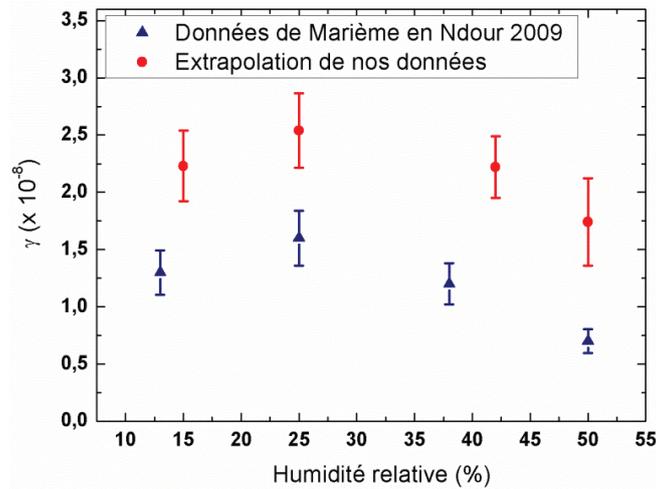


Figure V.12 : Comparaison de l’évolution des coefficients de capture du dioxyde d’azote sur de l’ATD en fonction de l’humidité relative entre : les résultats de Marième Ndour sur un tube à écoulement aux parois induites et l’extrapolation de nos résultats, sur un réacteur à écoulement d’aérosols.

Les valeurs des coefficients de capture mesurées entre les deux réacteurs ont un écart constant inférieur à 1×10^{-8} (figure V.12).

La dernière confrontation de nos résultats avec ceux de Ndour nécessite une extrapolation de nos données à une plus faible intensité lumineuse ainsi qu’une extrapolation des leurs à une concentration plus faible en TiO_2 (cf. Annexe 5 pour les données de Ndour, 2007). La comparaison des deux extrapolations est représentée figure V.13.

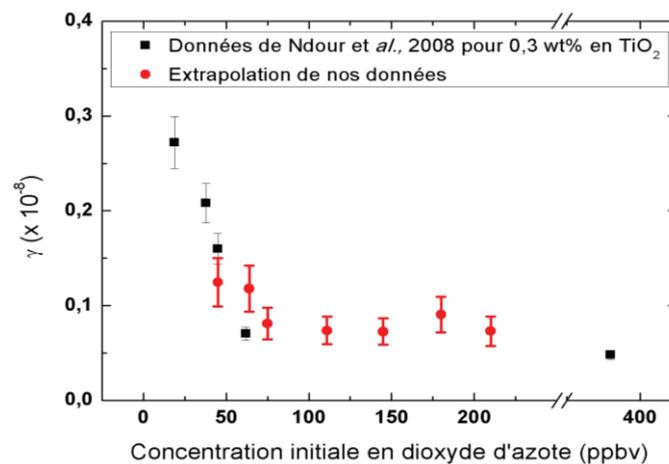


Figure V.13 : Comparaison de l’évolution des coefficients de capture du dioxyde d’azote en fonction de la concentration initiale dioxyde d’azote entre : l’extrapolation des résultats de Nicolas et al. sur un tube à écoulement aux parois induites avec une humidité relative de 25%, un flux photonique de $8,5 \times 10^{14}$ photons.cm⁻².s⁻¹ et l’extrapolation de nos résultats, sur un réacteur à écoulement d’aérosols.

L’écart des coefficients de capture sur les concentrations initiales du dioxyde d’azote provenant des deux types de réacteur est inférieur à $0,5 \times 10^{-8}$ entre les deux méthodes (figure V.13).

5.2.3 Evolution et comparaison des produits formés

Lors des précédentes cinétiques de capture, la conversion en dioxyde de d’azote s’accompagnait de la formation de monoxyde d’azote et d’acide nitreux. De telles formations ayant déjà été observées par Marième Ndour sur des mélanges de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (5wt%) lors des cinétiques de capture du dioxyde d’azote, une comparaison sur les rendements de production de deux produits formés sera établie.

5.2.3.1 Formation de monoxyde d’azote dans la phase gazeuse

La formation de monoxyde d’azote en phase gazeuse lors de la dégradation photocatalytique du dioxyde d’azote à la surface des poussières d’ATD est illustrée figure V.14. Après la stabilisation des signaux de gaz sous une irradiance UV-A de $1,54 \times 10^{15}$ photons.cm⁻².s⁻¹ et une humidité relative de 23,5%, une concentration de $2,6 \times 10^5$ #.cm⁻³ d’ATD sous forme d’aérosols a été injectée. Cette figure montre que sous irradiation, lorsque les poussières d’ATD sont en contact avec le dioxyde d’azote, une partie du gaz réagit avec la surface des poussières et aboutit à l’apparition de monoxyde d’azote dans la phase gazeuse. Lorsque les poussières d’ATD sont retirées, la concentration en monoxyde d’azote diminue jusqu’à la valeur correspondant à la photolyse du dioxyde d’azote.

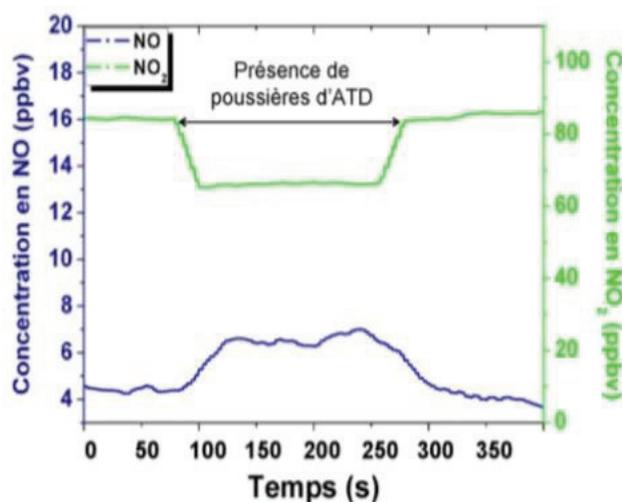


Figure V.14 : Exemple de graphique montrant l’apparition de NO dans la phase gazeuse en fonction de la disparition du dioxyde d’azote et d’irradiation.

5.2.3.2 Rendement en monoxyde d’azote

Pour connaître ce rendement, une évaluation de la formation de monoxyde d’azote en fonction de la disparition du dioxyde d’azote (à une humidité de 23,5%, une concentration en particules de poussières de $2,6 \times 10^5$ #.cm⁻³ et une irradiation variable de $0,5$ à $2,7 \times 10^{15}$ photons.cm⁻².s⁻¹) a été calculée.

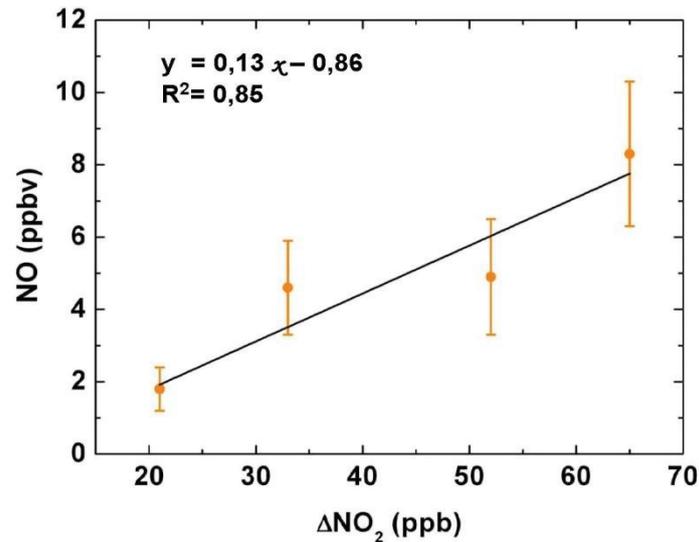


Figure V.15 : Evolution de la concentration en monoxyde d’azote formé dans la phase gazeuse en fonction de la consommation en dioxyde d’azote.

La figure V.15 établit le nombre de molécules de monoxyde d’azote formées en fonction du dioxyde d’azote consommé. La pente de la droite correspond au rendement de monoxyde d’azote qui, sur cette expérience, est de 9.6%.

Lors de l’étude de Ndour en 2007 [Ndour, 2007], un rendement de monoxyde d’azote avait été défini entre 2 et 20% suivant les conditions expérimentales. Toutefois, malgré la bonne corrélation entre nos résultats et ceux de Ndour, il est difficile de faire une réelle comparaison. En effet, Ndour a travaillé sur des films de mélange dioxyde de titane/silice à 5% et avec une irradiation bien inférieure à celle que nous utilisons (autour de $1,7 \times 10^{14}$ photons.cm⁻².s⁻¹).

5.2.3.3 Formation de l’acide nitreux dans la phase gazeuse

La détermination de la concentration en acide nitreux gazeux a été possible grâce à l’utilisation du piège en carbonate, présenté paragraphe 5.2.1. Les expériences ont montré que la formation d’acide nitreux était directement liée à la conversion du dioxyde d’azote. Un rendement de formation de cet acide pourra donc être établi en fonction de la disparition du dioxyde d’azote.

5.2.3.4 Rendement en acide nitreux

Pour calculer ce rendement, la formation de l’acide nitreux a été évaluée en fonction de la disparition du dioxyde d’azote dans les mêmes conditions que pour les mesures du rendement en monoxyde d’azote.

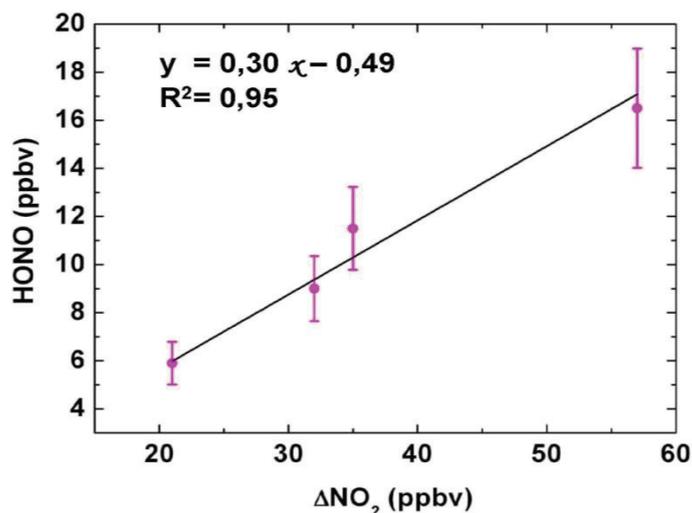


Figure V.16 : Evolution de la concentration en acide nitreux formé dans la phase gazeuse en fonction de la consommation en dioxyde d’azote.

Dans ces conditions, la pente de la droite, correspondant au rendement d’acide nitreux, nous donne un rendement de 30%.

Durant sa thèse, Marième Ndour a trouvé des rendements en acide nitreux allant de 20 à 80% selon le pourcentage de dioxyde de titane et les intensités d’irradiation. Les importantes différences entre les conditions expérimentales des deux systèmes ne permettent pas de faire de réelles comparaisons. Une formation d’acide nitreux a toutefois été détectée à chaque fois en phase gazeuse en présence de poussière minérale contenant du dioxyde de titane sous irradiation UV-A dans le réacteur à écoulement aux parois induites et dans le réacteur à écoulement d’aérosols.

5.3 Validation des corrections faites sur les coefficients de capture lors des interactions de gaz sur les films de poussières

Les différences entre les montages du réacteur à écoulement d’aérosols et du réacteur aux parois induites ont parfois compliqué les comparaisons des données issues de ces deux systèmes. En effet, les intensités d’irradiation UV-A entre les deux montages ne se trouvent pas toujours dans les mêmes gammes. De plus, les concentrations initiales en gaz « traces » dans notre cas ont dû être plus élevées que souhaitées. Pour finir, les échantillons utilisés n’ont pas toujours pu être les mêmes. Marième Ndour et Nicolas et *al.* ont beaucoup utilisé des mélanges de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Différents dosages de ce mélange leur ont permis d’évaluer l’importance de la concentration en dioxyde de titane sur les conversions des gaz « traces » concernés. Dans notre cas, il était impossible de préparer un mélange de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ à générer sous forme d’aérosols. Même avec un simple mélange de ces deux oxydes dans le générateur il aurait été difficile de conserver un rapport constant entre le dioxyde de titane et la silice. L’utilisation de l’ATD semblait être le meilleur compromis. En effet, l’ATD présente des concentrations en dioxyde de titane proches des mélanges utilisés Marième Ndour et Nicolas et *al.* (1 wt %) et de surcroît, correspond à un réel échantillon (sables désertiques d’Arizona). L’ATD a finalement permis de confronter nos résultats aux leurs ainsi qu’à établir de nouvelles données sur les conversions d’ozone et de dioxyde d’azote.

Suivant les conditions expérimentales (plus ou moins éloignées), seules les comparaisons de tendance ont été possibles pour l’ozone et le dioxyde d’azote. Les similitudes entre ces cinétiques (notamment les études d’évolution du flux photonique et de l’humidité relative) reflètent la présence d’un même type de réaction photochimique dans les deux conditions expérimentales.

Ce sont finalement, les extrapolations de nos données, à des flux photoniques et/ou des concentrations en gaz « traces » initiaux similaires aux conditions de Marième Ndour qui permettent de réelles comparaisons. Les écarts des coefficients de capture issus de l’extrapolation de nos données et ceux de Marième Ndour et Nicolas et *al.* sont tous relativement faibles.

La proximité de ces résultats valide finalement les corrections dues à la diffusion des gaz « traces » apportées par Marième Ndour et Nicolas et *al.* lors des calculs de leurs coefficients de capture. Pour ces calculs, ils ont tenu compte d’une part de la diffusion du gaz

« traces » jusqu’à l’échantillon et d’autre part de la diffusion de ce même gaz à l’intérieur des pores du film échantillon *via* la méthode BET.

Dans le cas du réacteur à écoulement d’aérosols, les ATD sont injectées à l’intérieur du flux de gaz contenant le gaz « traces », cela permet donc de s’affranchir de la diffusion du gaz à l’échantillon. De plus, le fait d’avoir les ATD sous forme d’aérosols, les gaz « traces » ont directement accès à toute la surface de l’échantillon sans avoir à s’infiltrer dans les pores de celui-ci. La correction de diffusion des gaz « traces » et la méthode BET sont donc validées expérimentalement grâce au réacteur à écoulement d’aérosols.

Si ce réacteur permet la validation des approximations utilisées avec un réacteur aux parois induites, les cinétiques sont difficiles à réaliser. En effet, il est bien plus difficile de retrouver deux fois les mêmes conditions expérimentales avec les réacteurs à écoulement d’aérosols qu’avec le réacteur aux parois induites. Même si le générateur d’aérosols est stable, il n’est pas aisé de retrouver la même concentration d’aérosols. De plus, chaque test effectué pollue le réacteur ce qui nécessite un long lavage, rinçage et séchage du réacteur.

Finalement, ce réacteur a prouvé que les particules minérales réagissaient de la même manière dans le réacteur aux parois induites et dans le réacteur à écoulement d’aérosols sous irradiation UV-A. Il a permis de valider expérimentalement les corrections théoriques utilisées pour les calculs relatifs au réacteur aux parois induites. Néanmoins, le réacteur aux parois induites reste l’outil le plus approprié à l’élaboration de cinétiques nombreuses. En effet, il est plus aisé avec un réacteur à écoulement aux parois enduites d’établir grand nombre de cinétique, dans des conditions expérimentales identiques, qu’avec un réacteur à écoulement d’aérosols.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Ce travail a été consacré à l'étude des interactions photochimiques des poussières minérales et des gaz « traces » tels que le dioxyde de soufre, l'ozone et le dioxyde d'azote.

L'étude de la chimie de réelles cendres volcaniques provenant de l'éruption de l'Eyjafjallajökull en Islande (2010) a fait l'objet de la première étude. Cette étude, faite *via* un tube à écoulement aux parois induites, a permis de déterminer des coefficients de capture (γ) du dioxyde de soufre sur les cendres volcaniques en présence de lumière. Ces coefficients, déterminés en fonction de l'évolution de l'intensité du flux photonique et de l'humidité relative, présentent des valeurs comprises entre 1×10^{-7} et 9×10^{-7} . Bien qu'aucun coefficient de capture n'ait été mesuré à l'obscurité, la présence d'une chimie dans le noir a été soulignée. Les analyses chimiques, MEB et XPS, réalisées sur les cendres volcaniques avant et après expériences ont montré que le dioxyde de soufre a été converti à la surface des cendres essentiellement sur des sites contenant du fer. Avec l'aide de la littérature préexistante sur la conversion du dioxyde de soufre sur les oxydes métalliques, un mécanisme réactionnel a été proposé. La faible quantité de cendres volcaniques que nous possédions ne nous a pas permis de réaliser des études supplémentaires ni d'utiliser le tube à écoulement d'aérosols. L'utilisation de ce tube permettrait d'accéder à de nouvelles conditions expérimentales plus proches des réelles conditions atmosphériques. L'intérêt d'étudier ces cendres en suspension dans le réacteur aurait été de simuler le phénomène de nucléation observé sur le panache volcanique de l'Eyjafjallajökull (Islande) au-dessus de Clermont-Ferrand (France) [Boulon *et al.*, 2011].

Ce phénomène de nucléation a d'ailleurs été observé lors de l'étude de la photochimie hétérogène des poussières minérales désertiques et du dioxyde de soufre, avec le tube à écoulement d'aérosols. Cette formation de nouvelles particules ultrafines (< 15 nm) n'a été observée que lors d'une présence simultanée de dioxyde de soufre, d'humidité relative, d'irradiation UV-A et de poussière minérale contenant des oxydes métalliques photoréactifs. Des cinétiques sur la formation de ces nouvelles particules ont révélé qu'un accroissement indépendant du flux photonique, de l'humidité relative, du pourcentage en dioxygène et de la concentration initiale en dioxyde de soufre augmentait la formation de ces particules ultrafines. Ces études ont également mis en avant l'importance de la surface des poussières minérales exposée au dioxyde de soufre. En effet, ce phénomène n'a été observable que lorsqu'une faible surface de poussière minérale était révélée ($\leq 11 \times 10^7$ nm².cm⁻³). Au-delà de cette surface, la nucléation diminue jusqu'à disparaître par ré-adsorption des particules formées.

Finalement, tous les résultats expérimentaux incitent à croire que la nucléation observée est induite par une désorption de radicaux hydroxyle de la surface des poussières minérales à la phase gazeuse. L'absence de ce phénomène lors des précédentes études issues de la littérature sur la photochimie du dioxyde de soufre en présence d'oxydes métalliques est causée par la trop grande surface des macro-films utilisés [Ullerstam et *al.*, 2002 ; Baltrusaitis et *al.*, 2007 ; Higashi et *al.*, 2009]. Lors de campagnes de mesure, l'IFT de Leipzig (pour des mesures établies en Chine) et le LASIM (pour des mesures réalisées en France) ont observé un phénomène de nucléation corrélé avec la présence d'aérosols désertiques. Une collaboration avec ces deux laboratoires a permis d'étudier en détail les similitudes du phénomène observé en atmosphère réelle et en laboratoire. Ces campagnes de mesure de terrain supportent indirectement nos résultats de laboratoire dans le sens où cette nucléation en atmosphère réelle n'apparaît que lors d'une faible présence de sables désertiques et de lumière.

Il serait désormais intéressant d'étudier ce phénomène de façon microscopique. Nous avons proposé dans cette thèse un rendement quantique théorique de désorption de radicaux hydroxyle de la surface des poussières minérales à la phase gazeuse. Néanmoins, aucune mesure directe du nombre de radicaux hydroxyle ne peut être réalisée avec un tel dispositif. Le laboratoire PC2A a récemment observé une présence de radicaux hydroxyle en phase gazeuse à proximité de la surface de dioxyde de titane sous irradiation UV-A [Vincent G et *al.*, 2008 ; Thiebaud J et *al.*, 2008 et 2010 et Bahrini et *al.*, 2010]. Il pourrait donc être intéressant d'étudier la migration de ces radicaux hydroxyle sous-irradiation et ainsi estimer un temps de vie de ces derniers en phase gazeuse.

Une augmentation de la surface des particules de poussière minérale injectées dans le réacteur permet finalement de mesurer des coefficients de capture de l'ozone et du dioxyde d'azote. Des mesures de coefficients de capture de ces deux gaz sur des macro-films de poussières désertiques et de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ont déjà été élaborées [Nicolas et *al.*, 2009; Ndour et *al.*, 2008; Ndour, 2007]. Néanmoins, les mesures de coefficients de capture sur ces macro-films nécessitent l'utilisation d'un facteur correctif pour pallier les problèmes de diffusion des gaz dans les pores des films. L'utilisation du réacteur à écoulement d'aérosols permet donc de passer outre. La reproduction des expériences réalisées dans la littérature, dans des conditions expérimentales les plus proches possibles, a permis de valider le facteur BET utilisé par la littérature pour les corrections lors des mesures de coefficients. Les limites de détection de nos systèmes d'analyse en relation avec le réacteur à écoulement d'aérosols n'ont pas permis d'observer de coefficients de capture à l'obscurité contrairement à Nicolas et Ndour.

Toutefois, sous irradiation UV-A, les différences entre les coefficients de capture réalisés sur le tube à écoulement d'aérosols et ceux observés par Nicolas et Ndour sont inférieurs à 3×10^{-8} . La proximité de ces résultats valide ainsi l'utilisation du facteur BET utilisé lors de la mesure de coefficients de capture sur les macro-films de poussière minérale.

Finalement, le réacteur à écoulement d'aérosols est un bon système permettant de valider les études macroscopiques et éventuellement d'observer de nouveaux phénomènes. Toutefois, la difficulté d'utilisation de ce réacteur n'en fait pas un bon outil pour la réalisation de cinétiques complexes et complètes. La combinaison des études réalisées avec ce réacteur et un réacteur à écoulement aux parois induites permettrait en définitive d'avoir des données expérimentales de laboratoire phénoménologiques et cinétiques complètes. Dans ce contexte, nous pourrions analyser, par XPS et MEB, la conversion des gaz traces sur les minéraux étudiés. De la même manière que nous l'avons fait sur les cendres volcaniques il serait intéressant de faire une identification des possibles nitrates formés à la surface des ATD.

Pour progresser davantage, il serait aussi pertinent d'étudier des cinétiques de capture en couplant simultanément deux gaz « traces ». Ceci permettrait d'analyser simultanément la compétition de réaction des deux gaz « traces » sur une même surface.

De plus, des résultats de photo-adsorption du dioxyde d'azote similaires à ceux observés sur des poussières minérales (inorganique), ont été constatés sur des films organiques [Stemmler et *al.*, 2007; Ammar et *al.*, 2010 ; Monge et *al.*, 2009]. Partant de ces résultats, des mesures de coefficients de capture couplées à des analyses chimiques sur un système mélangeant poussières inorganiques et organiques permettraient de mettre en évidence l'aspect compétitif de ces deux substrats.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adams JW, Rodriguez D and Cox RA, The uptake of SO₂ on Saharan dust: a flow tube study. *Atmos Chem Phys*; 5(2679-2689 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Alfonso L and Raga GB, The influence of organic compounds on the development of precipitation acidity in maritime clouds. *Atmos Chem Phys*; 4(1097-1111 DOI Electronic Resource Number (2004).
- Alonso-Perez S, Cuevas E, Querol X, Guerra JC and Perez C, African dust source regions for observed dust outbreaks over the Subtropical Eastern North Atlantic region, above 25 degrees N. *Journal of Arid Environments*; 78(100-109 DOI Electronic Resource Number (2012).
- Allegrini I, Febo A, Perrino C and Masia P, measurement of atmospheric nitric-acid in gas-phase and nitrate in particulate matter by means of annular denuders. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*; 54(3): 183-201 DOI Electronic Resource Number (1994).
- Ammann M, Poschl U and Rudich Y, Effects of reversible adsorption and Langmuir-Hinshelwood surface reactions on gas uptake by atmospheric particles. *Phys Chem Chem Phys*; 5(2): 351-356 DOI Electronic Resource Number (2003).
- Ammann M, Rossler E, Strekowski R and George C, Nitrogen dioxide multiphase chemistry: Uptake kinetics on aqueous solutions containing phenolic compounds. *Phys Chem Chem Phys*; 7(12): 2513-2518 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Ammar R, Monge ME, George C and D'Anna B, Photoenhanced NO₂ Loss on Simulated Urban Grime. *Chemphyschem*; 11(18): 3956-3961 DOI Electronic Resource Number (2010).
- Andreae MO and Henderson-sellers A. Chapter 10 Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. In *World Survey of Climatology*. Elsevier, pp. 347-398 (1995).
- Andreae MO and Rosenfeld D, Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*; 89(1-2): 13-41 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Angelini MM, Garrard RJ, Rosen SJ and Hinrichs RZ, Heterogeneous reactions of gaseous HNO₃ and NO₂ on the clay minerals kaolinite and pyrophyllite. *J Phys Chem A*; 111(17): 3326-3335 DOI Electronic Resource Number (2007).
- Ansmann A, Mattis I, Muller D, Wandinger U, Radlach M, Althausen D and Damoah R, Ice formation in Saharan dust over central Europe observed with temperature/humidity/aerosol Raman lidar. *J Geophys Res-Atmos*; 110(D18): 12 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, Crowley JN, Hampson RF, Hynes RG, Jenkin ME, Rossi MJ, Troe J and Wallington TJ, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV - gas phase reactions of organic halogen species. *Atmos Chem Phys*; 8(15): 4141-4496 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Bahrini, Chiheb, Parker, Alexander, Schoemaeker, Coralie, Fittschen. *Direct detection of HO₂ radicals in the vicinity of TiO₂ photocatalytic surfaces using cw-CRDS*. Elsevier, Kidlington, ROYAUME-UNI, (2010).
- Balkanski Y, Schulz M, Claquin T and Guibert S, Reevaluation of Mineral aerosol radiative forcings suggests a better agreement with satellite and AERONET data. *Atmos Chem Phys*; 7(81-95 DOI Electronic Resource Number (2007).
- Baltrusaitis J, Cwiertny DM and Grassian VH, Adsorption of sulfur dioxide on hematite and goethite particle surfaces. *Phys Chem Chem Phys*; 9(41): 5542-5554 DOI Electronic Resource Number (2007).

- Baltrusaitis J, Jayaweera PM and Grassian VH, Sulfur Dioxide Adsorption on TiO₂ Nanoparticles: Influence of Particle Size, Coadsorbates, Sample Pretreatment, and Light on Surface Speciation and Surface Coverage. *J Phys Chem C*; **115**(2): 492-500 DOI Electronic Resource Number (2011).
- Barbara J. F-P, James N., Pitts, book. chemistry of the upper and lower atmosphere, (2000).
- Bauer SE, Balkanski Y, Schulz M, Hauglustaine DA and Dentener F, Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: Influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations. *J Geophys Res-Atmos*; **109**(D2)Resource Number (2004).
- Bell N, Heard DE, Pilling MJ and Tomlin AS, Atmospheric lifetime as a probe of radical chemistry in the boundary layer. *Atmos Environ*; **37**(16): 2193-2205 DOI Electronic Resource Number (2003).
- Benkelberg HJ and Warneck P, photodecomposition of iron(iii) hydroxo and sulfato complexes in aqueous-solution - wavelength dependence of oh and so₄⁻ quantum yields. *J Phys Chem*; **99**(14): 5214-5221 DOI Electronic Resource Number (1995).
- Berndt T, Böge O and Stratmann F, Formation of atmospheric H₂SO₄/H₂O particles in the absence of organics: A laboratory study. *Geophys Res Lett*; **33**(15): L15817 DOI Electronic Resource Number (2006).
- Berndt T, Stratmann F, Bräsel S, Heintzenberg J, Laaksonen A and Kulmala M, SO₂ oxidation products other than H₂SO₄ as a trigger of new particle formation Part 1: Laboratory investigations. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **8**(3): 9761-9782 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Bian HS and Zender CS, Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake. *J Geophys Res-Atmos*; **108**(D21)Resource Number (2003).
- Blacet FE, photochemistry in the lower atmosphere. *Industrial and Engineering Chemistry*; **44**(6): 1339-1342 DOI Electronic Resource Number (1952)
- Bluth GJS, Casadevall TJ, Schnetzler CC, Doiron SD, Walter LS, Krueger AJ and Badruddin m, evaluation of sulfur-dioxide emissions from explosive volcanism - the 1982-1983 eruptions of galunggung, java, indonesia. *J Volcanol Geotherm Res*; **63**(3-4): 243-256 DOI Electronic Resource Number (1994).
- Boulon J, Sellegri K, Hervo M and Laj P, Observations of nucleation of new particles in a volcanic plume. *Proc Natl Acad Sci U S A*; **108**(30): 12223-12226 DOI Electronic Resource Number (2011).
- Brigante M, Cazoir D, D'Anna B, George C and Donaldson DJ, Photoenhanced uptake of NO₂ by pyrene solid films. *J Phys Chem A*; **112**(39): 9503-9508 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Brun E.A., Martinot-Lagarde A., Mathieu J.: Mécanique des fluides - Tome 1. Généralités, statique, écoulements à une dimension, conduites. Dunod (1960).
- Cantrell BK and Whitby KT, aerosol size distributions and aerosol volume formation for a coal-fired power-plant plume. *Atmos Environ*; **12**(1-3): 323-333 DOI Electronic Resource Number (1978).
- Carmichael GR, Zhang Y, Chen LL, Hong MS and Ueda H, Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea. *Atmos Environ*; **30**(13): 2407-2416 DOI Electronic Resource Number (1996).
- Cazoir D, Fine L, Ferronato C and Chovelon JM, Hydrocarbon removal from bilgewater by a combination of air-stripping and photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*; **235-236**(159-168 DOI Electronic Resource Number (2012).
- Cernigoj U, A tangar UkLi and Trebaje P, Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂

- photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*; **75**: 229-238 DOI Electronic Resource Number (2007).
- Chang RYW, Sullivan RC and Abbatt JPD, Initial uptake of ozone on Saharan dust at atmospheric relative humidities. *Geophysical Research Letters*; **32**(14) Resource Number (2005).
- Chauvin J, Lafalet F, Chardon-Noblat S, Deronzier A, Jakonen M and Haukka M, Towards New Molecular Photocatalysts for CO₂ Reduction: Photo-Induced Electron Transfer versus CO Dissociation within [Os(NN)(CO)(2)Cl-2] Complexes. *Chem-Eur J*; **17**(15): 4313-4322 DOI Electronic Resource Number (2011).
- Chen H, Stanier CO, Young MA and Grassian VH, A Kinetic Study of Ozone Decomposition on Illuminated Oxide Surfaces. *J Phys Chem A*; **115**(43): 11979-11987 DOI Electronic Resource Number (2011).
- Cooney DO, Davis EJ and Kim S-S, Mass transfer in parallel-plate dialyzers – A conjugated boundary value problem. *The Chemical Engineering Journal*; **8**(3): 213-222 DOI Electronic Resource Number (1974).
- Crowley JN, Ammann M, Cox RA, Hynes RG, Jenkin ME, Mellouki A, Rossi MJ, Troe J and Wallington TJ, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V - heterogeneous reactions on solid substrates. *Atmos Chem Phys*; **10**(18): 9059-9223 DOI Electronic Resource Number (2010).
- Curtius J, Nucleation of atmospheric aerosol particles. *C R Phys*; **7**(9-10): 1027-1045 DOI Electronic Resource Number (2006).
- D'Anna B, Jammoul A, George C, Stemmler K, Fahrni S, Ammann M and Wisthaler A, Light-induced ozone depletion by humic acid films and submicron aerosol particles. *J Geophys Res-Atmos*; **114**(12) DOI Electronic Resource Number (2009).
- D'Arrigo R, Wilson R and Tudhope A, The impact of volcanic forcing on tropical temperatures during the past four centuries. *Nature Geoscience*; **2**(1): 51-56 DOI Electronic Resource Number (2009).
- Delmas R, Peuch Vincent-Henri, Megie Gerard, Physique et chimie de l'atmosphère. *book* Resource Number (2005).
- Delmelle P, Stix J, Baxter PJ, Garcia-Alvarez J and Barquero J, Atmospheric dispersion, environmental effects and potential health hazard associated with the low-altitude gas plume of Masaya volcano, Nicaragua. *Bulletin of Volcanology*; **64**(6): 423-434 DOI Electronic Resource Number (2002).
- Dentener, F J, Crutzen and P J. *Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols : impact on the global distributions of NO_x, O₃, and OH*. American Geophysical Union, Washington, DC, ETATS-UNIS, (1993).
- Dentener FJ, Carmichael GR, Zhang Y, Lelieveld J and Crutzen PJ, Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *J Geophys Res-Atmos*; **101**(D17): 22869-22889 DOI Electronic Resource Number (1996).
- Duc TM, Analyse de surface par ESCA-Principe et instrumentation. *technique de l'ingénieur* Resource Number (1998).
- Eisele FL, Mauldin RL, Tanner DJ, Fox JR, Mouch T and Scully T, An inlet/sampling duct for airborne OH and sulfuric acid measurements. *J Geophys Res-Atmos*; **102**(D23): 27993-28001 DOI Electronic Resource Number (1997).
- El Zein A and Bedjanian Y, Interaction of NO₂ with TiO₂ surface under UV irradiation: measurements of the uptake coefficient. *Atmos Chem Phys*; **12**(2): 1013-1020 DOI Electronic Resource Number (2012).
- Elshorbany YF, Kurtenbach R, Wiesen P, Lissi E, Rubio M, Villena G, Gramsch E, Rickard AR, Pilling MJ and Kleffmann J, Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile. *Atmos Chem Phys*; **9**(6): 2257-2273 DOI Electronic Resource Number (2009).

- Engelstaedter S and Washington R, Temporal controls on global dust emissions: The role of surface gustiness. *Geophysical Research Letters*; 34(15)Resource Number (2007).
- Folli A, Pade C, Hansen TB, De Marco T and Macphee DE, TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. *Cem Concr Res*; 42(3): 539-548 DOI Electronic Resource Number (2012).
- Frampton MW, Pryor WA, Cueto R, Cox C, Morrow PE and Utell MJ, Ozone exposure increases aldehydes in epithelial lining fluid in human lung. *Am J Respir Crit Care Med*; 159(4): 1134-1137 DOI Electronic Resource Number (1999).
- Fu H, Wang X, Wu H, Yin Y and Chen J, Heterogeneous uptake and oxidation of SO₂ on iron oxides. *J Phys Chem C*; 111(16): 6077-6085 DOI Electronic Resource Number (2007).
- Fuller EN, Schettler PD and Giddings JC, new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry*; 58(5): 18-27 DOI Electronic Resource Number (1966).
- George C, Streckowski RS, Kleffmann J, Stemmler K and Ammann M, Photoenhanced uptake of gaseous NO₂ on solid-organic compounds: a photochemical source of HONO? *Faraday Discussions*; 130(195-210 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Gillette D, A wind tunnel simulation of the erosion of soil: Effect of soil texture, sandblasting, wind speed, and soil consolidation on dust production. *Atmospheric Environment* (1967); 12(8): 1735-1743 DOI Electronic Resource Number (1978).
- Goodman AL, Li P, Usher CR and Grassian VH, Heterogeneous Uptake of Sulfur Dioxide On Aluminum and Magnesium Oxide Particles. *The Journal of Physical Chemistry A*; 105(25): 6109-6120 DOI Electronic Resource Number (2001).
- Grassian VH, Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles: Implications for the chemical balance of the troposphere. *J Phys Chem A*; 106(6): 860-877 DOI Electronic Resource Number (2002).
- Gutzwiller L, George C, Rossler E and Ammann M, Reaction kinetics of NO₂ with resorcinol and 2,7-naphthalenediol in the aqueous phase at different pH. *J Phys Chem A*; 106(50): 12045-12050 DOI Electronic Resource Number (2002).
- Hall, T. C., and F. E. Blacet (1952), Separation of the absorption spectra of NO₂ and N₂O₄ in the range of 2400-5000Å°, *J. Chem. Phys.*, 20(11), 1745–1749.
- Hanisch F and Crowley JN, The heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on authentic mineral dust samples, and on individual mineral and clay mineral components. *Phys Chem Chem Phys*; 3(12): 2474-2482 DOI Electronic Resource Number (2001).
- Hanisch F and Crowley JN, Heterogeneous reactivity of NO and HNO₃ on mineral dust in the presence of ozone. *Phys Chem Chem Phys*; 5(5): 883-887 DOI Electronic Resource Number (2003).
- Hanisch F and Crowley JN, Ozone decomposition on Saharan dust: an experimental investigation. *Atmos Chem Phys*; 3(119-130 DOI Electronic Resource Number (2003).
- Harker, A. B., et al. (1977), Photodissociation quantum yield of NO₂ in region 375 to 420 nm, *Chem. Phys. Lett.*, 50(3), 394-397.
- Haywood J and Boucher O, Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Rev Geophys*; 38(4): 513-543 DOI Electronic Resource Number (2000).
- Herman JR, Bhartia PK, Torres O, Hsu C, Seftor C and Celarier E, Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data. *J Geophys Res-Atmos*; 102(D14): 16911-16922 DOI Electronic Resource Number (1997).

- Hermann M, Wehner B, Bischof O, Han HS, Krinke T, Liu W, Zerrath A and Wiedensohler A, Particle counting efficiencies of new TSI condensation particle counters. *Journal of Aerosol Science*; **38**(6): 674-682 DOI Electronic Resource Number (2007).
- Herrmann J-M, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*; **99**: 461-468 DOI Electronic Resource Number (2010a).
- Herrmann J-M, Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; **216**: 85-93 DOI Electronic Resource Number (2010b).
- Higashi M and Takahashi Y, Detection of S(IV) Species in Aerosol Particles Using XANES Spectroscopy. *Environ Sci Technol*; **43**(19): 7357-7363 DOI Electronic Resource Number (2009).
- Hobbs PV, Introduction to Atmospheric Chemistry: A Companion Text to Basic Physical Chemistry for the Atmospheric Sciences. Mineral and Geological Chemistry Resource Number (2000).
- Huneeus N, Schulz M, Balkanski Y, Griesfeller J, Prospero J, Kinne S, Bauer S, Boucher O, Chin M, Dentener F, Diehl T, Easter R, Fillmore D, Ghan S, Ginoux P, Grini A, Horowitz L, Koch D, Krol MC, Landing W, Liu X, Mahowald N, Miller R, Morcrette JJ, Myhre G, Penner J, Perlwitz J, Stier P, Takemura T and Zender CS, Global dust model intercomparison in AeroCom phase I. *Atmos Chem Phys*; **11**(15): 7781-7816 DOI Electronic Resource Number (2011).
- Hunton DE, Viggiano AA, Miller TM, Ballenthin JO, Reeves JM, Wilson JC, Lee SH, Anderson BE, Brune WH, Harder H, Simpas JB and Oskarsson N, In-situ aircraft observations of the 2000 Mt. Hekla volcanic cloud: Composition and chemical evolution in the Arctic lower stratosphere. *J Volcanol Geotherm Res*; **145**(1-2): 23-34 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Jacob DJ, Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos Environ*; **34**(12-14): 2131-2159 DOI Electronic Resource Number (2000).
- Jammoul A, Gligorovski S, George C and D'Anna B, Photosensitized heterogeneous chemistry of ozone on organic films. *J Phys Chem A*; **112**(6): 1268-1276 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Jickells TD, An ZS, Andersen KK, Baker AR, Bergametti G, Brooks N, Cao JJ, Boyd PW, Duce RA, Hunter KA, Kawahata H, Kubilay N, laRoche J, Liss PS, Mahowald N, Prospero JM, Ridgwell AJ, Tegen I and Torres R, Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science*; **308**(5718): 67-71 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Jockel P, Brenninkmeijer CAM and Crutzen PJ, A discussion on the determination of atmospheric OH and its trends. *Atmos Chem Phys*; **3**(107-118) DOI Electronic Resource Number (2003).
- John H. Seinfeld and Pandis SN. *atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climat change*, (1998).
- Johnson ER, Sciegienka J, Carlos-Cuellar S and Grassian VH, Heterogeneous uptake of gaseous nitric acid on dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) and calcite (CaCO_3) particles: A knudsen cell study using multiple, single, and fractional particle layers. *J Phys Chem A*; **109**(31): 6901-6911 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Johnson MS, Meskhidze N, Solmon F, Gasso S, Chuang PY, Gaiero DM, Yantosca RM, Wu S, Wang Y and Carouge C, Modeling dust and soluble iron deposition to the South Atlantic Ocean. *J Geophys Res-Atmos*; **115**(Resource Number (2010)).
- Kan H, Wong C-M, Vichit-Vadakan N and Qian Z, Short-term association between sulfur dioxide and daily mortality: The Public Health and Air Pollution in Asia (PAPA)

- study. *Environmental Research*; 110(3): 258-264 DOI Electronic Resource Number (2010).
- Karagulian F and Rossi MJ, The heterogeneous chemical kinetics of NO₃ on atmospheric mineral dust surrogates. *Phys Chem Chem Phys*; 7(17): 3150-3162 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Karagulian F and Rossi MJ, The heterogeneous decomposition of ozone on atmospheric mineral dust surrogates at ambient temperature. *International Journal of Chemical Kinetics*; 38(6): 407-419 DOI Electronic Resource Number (2006).
- Karagulian F, Santschi C and Rossi MJ, The heterogeneous chemical kinetics of N₂O₅ on CaCO₃ and other atmospheric mineral dust surrogates. *Atmos Chem Phys*; 6(1373-1388 DOI Electronic Resource Number (2006).
- Kim SB, Cha WS and Hong SC, Photocatalytic degradation of gas-phase methanol and toluene using thin-film TiO₂ photocatalyst II. Kinetic study for the effect of initial concentration and photon flux. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 8(2): 162-167 DOI Electronic Resource Number (2002).
- Kinne S, Lohmann U, Feichter J, Schulz M, Timmreck C, Ghan S, Easter R, Chin M, Ginoux P, Takemura T, Tegen I, Koch D, Herzog M, Penner J, Pitari G, Holben B, Eck T, Smirnov A, Dubovik O, Slutsker I, Tanre D, Torres O, Mishchenko M, Geogdzhayev I, Chu DA and Kaufman Y, Monthly averages of aerosol properties: A global comparison among models, satellite data, and AERONET ground data. *J Geophys Res-Atmos*; 108(D20)Resource Number (2003).
- Kleffmann J, Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer. *Chemphyschem*; 8(8): 1137-1144 DOI Electronic Resource Number (2007).
- Kleffmann J, Gavriloaiei T, Hofzumahaus A, Holland F, Koppmann R, Rupp L, Schlosser E, Siese M and Wahner A, Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest. *Geophysical Research Letters*; 32(5)Resource Number (2005).
- Kolb CE, Cox RA, Abbatt JPD, Ammann M, Davis EJ, Donaldson DJ, Garrett BC, George C, Griffiths PT, Hanson DR, Kulmala M, McFiggans G, Poeschl U, Riipinen I, Rossi MJ, Rudich Y, Wagner PE, Winkler PM, Worsnop DR and O' Dowd CD, An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds. *Atmos Chem Phys*; 10(21): 10561-10605 DOI Electronic Resource Number (2010).
- Kolb CE, Jayne JT, Worsnop DR, Molina MJ, Meads RF and Viggiano AA, gas-phase reaction of sulfur-trioxide with water-vapor. *Journal of the American Chemical Society*; 116(22): 10314-10315 DOI Electronic Resource Number (1994).
- Kozlov DV, Panchenko AA, Bavykin DV, Savinov EN and Smirniotis PG, Influence of humidity and acidity of the titanium dioxide surface on the kinetics of photocatalytic oxidation of volatile organic compounds. *Russian Chemical Bulletin*; 52(5): 1100-1105 DOI Electronic Resource Number (2003).
- Krueger BJ, Grassian VH, Cowin JP and Laskin A, Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy. *Atmos Environ*; 38(36): 6253-6261 DOI Electronic Resource Number (2004).
- Kubo W & Tatsuma T (2006) Mechanisms of Photocatalytic Remote Oxidation. *Journal of the American Chemical Society* 128(50):16034-16035.
- Kwamena NOA and Abbatt JPD, Heterogeneous nitration reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-hexane soot by exposure to NO₃/NO₂/N₂O₅. *Atmos Environ*; 42(35): 8309-8314 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Laaksonen A, Kulmala M, Berndt T, Stratmann F, Mikkonen S, Ruuskanen A, Lehtinen KEJ, Maso MD, Aalto P, Petäjä T, Riipinen I, S-LS, Janson R, F. Arnold, M. Hanke, J. Ücker, B. Umann, K. Sellegri, C. D. O'Dowd and Viisanen Y, SO₂ oxidation products

- other than H₂SO₄ as a trigger of new particle formation – Part 2: Comparison of ambient and laboratory measurements, and atmospheric implications. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 8): 9673- 9695 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Langhaar, H.L.: Steady flow in the transition length of a straight tube. *Journal of Applied Mechanics*. A 55-58 (1942).
- Lee MC & Choi W (2002) Solid Phase Photocatalytic Reaction on the Soot/TiO₂ Interface: The Role of Migrating OH Radicals. *The Journal of Physical Chemistry B* 106(45):11818-11822.
- Leland JK and Bard AJ, photochemistry of colloidal semiconducting iron-oxide polymorphs. *J Phys Chem*; **91**(19): 5076-5083 DOI Electronic Resource Number (1987).
- Lunt DJ and Valdes PJ, The modern dust cycle: Comparison of model results with observations and study of sensitivities. *J Geophys Res-Atmos*; 107(D23): 16 DOI Electronic Resource Number (2002).
- Luo C, Mahowald NM and del Corral J, Sensitivity study of meteorological parameters on mineral aerosol mobilization, transport, and distribution. *J Geophys Res-Atmos*; **108**(D15) Resource Number (2003).
- Ma Q, Liu Y, Liu C, Ma J and He H, A case study of Asian dust storm particles: Chemical composition, reactivity to SO₂ and hygroscopic properties. *Journal of Environmental Sciences*; 24(1): 62-71 DOI Electronic Resource Number (2012).
- Mahowald NM, Baker AR, Bergametti G, Brooks N, Duce RA, Jickells TD, Kubilay N, Prospero JM and Tegen I, Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Glob Biogeochem Cycle*; **19**(4): 17 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Mahowald NM, Kloster S, Engelstaedter S, Moore JK, Mukhopadhyay S, McConnell JR, Albani S, Doney SC, Bhattacharya A, Curran MAJ, Flanner MG, Hoffman FM, Lawrence DM, Lindsay K, Mayewski PA, Neff J, Rothenberg D, Thomas E, Thornton PE and Zender CS, Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry. *Atmos Chem Phys*; **10**(22): 10875-10893 DOI Electronic Resource Number (2010).
- Malato S, Fernandez-Ibanez P, Maldonado MI, Blanco J and Gernjak W, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*; **147**(1): 1-59 DOI Electronic Resource Number (2009).
- Massman WJ, A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, AND NO₂ in air, O₂ AND N₂ near STP. *Atmos Environ*; **32**(6): 1111-1127 DOI Electronic Resource Number (1998).
- Matsuki A, Iwasaka Y, Shi GY, Zhang DZ, Trochkin D, Yamada M, Kim YS, Chen B, Nagatani T, Miyazawa T, Nagatani M and Nakata H, Morphological and chemical modification of mineral dust: Observational insight into the heterogeneous uptake of acidic gases. *Geophysical Research Letters*; **32**(22)Resource Number (2005).
- Michel AE, Usher CR and Grassian VH, Heterogeneous and catalytic uptake of ozone on mineral oxides and dusts: A Knudsen cell investigation. *Geophysical Research Letters*; 29(14)Resource Number (2002).
- Michel, A E, Usher, C R, Grassian and V H. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts. Elsevier, Kidlington, ROYAUME-UNI, (2003).
- Miffre A, David G, Thomas B, Rairoux P (2011) Atmospheric non-spherical particles optical properties from UV-polarization lidar and scattering matrix. *Geophysical Research Letters* 38:7.
- Mogili PK, Kleiber PD, Young MA and Grassian VH, Heterogeneous uptake of ozone on reactive components of mineral dust aerosol: An environmental aerosol reaction

- chamber study. *J Phys Chem A*; **110**(51): 13799-13807 DOI Electronic Resource Number (2006).
- Monge ME, D'Anna B and George C, Nitrogen dioxide removal and nitrous acid formation on titanium oxide surfaces-an air quality remediation process? *Phys Chem Chem Phys*; **12**(31): 8992-8999 DOI Electronic Resource Number (2010a).
- Monge ME, D'Anna B, Mazri L, Giroir-Fendler A, Ammann M, Donaldson DJ and George C, Light changes the atmospheric reactivity of soot. *Proc Natl Acad Sci U S A*; **107**(15): 6605-6609 DOI Electronic Resource Number (2010b).
- Monge ME, D'Anna B and George C, Photoenhanced uptake of NO₂ on soot. *Geochim Cosmochim Acta*; **73**(13): A894-A894 DOI Electronic Resource Number (2009).
- Ndour M, Nicolas M, D'Anna B, Ka O and George C, Photoreactivity of NO₂ on mineral dusts originating from different locations of the Sahara desert. *Phys Chem Chem Phys*; **11**(9): 1312-1319 DOI Electronic Resource Number (2009).
- Ndour M, photochimie des particules désertiques : impact sur la composition de l'atmosphère. *thèse* Resource Number (2007).
- Nejand BA, Sanjabi S and Ahmadi V, Sputter deposition of high transparent TiO₂-xNx/TiO₂/ZnO layers on glass for development of photocatalytic self-cleaning application. *Applied Surface Science*; **257**(24): 10434-10442 DOI Electronic Resource Number (2011).
- Nicolas M, Ndour M, Ka O, D'Anna B and George C, Photochemistry of Atmospheric Dust: Ozone Decomposition on Illuminated Titanium Dioxide. *Environ Sci Technol*; **43**(19): 7437-7442 DOI Electronic Resource Number (2009).
- O.Sigmarsson, preliminary interpretations of chemical analysis of tephra from Eyjafjallajökull volcano. *Tephra glass Institute of Earth Sciences* Resource Number (2010).
- O'Dowd CD and De Leeuw G, Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*; **365**(1856): 1753-1774 DOI Electronic Resource Number (2007).
- Pandis SN, Wexler AS and Seinfeld JH, dynamics of tropospheric aerosols. *J Phys Chem*; **99**(24): 9646-9659 DOI Electronic Resource Number (1995).
- Park JS & Choi W Enhanced Remote Photocatalytic Oxidation on Surface-Fluorinated TiO₂. *Langmuir* **20**(26):11523-11527. (2004)
- Park JS & Choi WY Remote photocatalytic oxidation mediated by active oxygen species penetrating and diffusing through polymer membrane over surface fluorinated TiO₂. *Chem. Lett.* **34**(12):1630-1631. (2005)
- Penner, J.E., Andreaa, M., Annegarn, H., et al. : Aerosols, their direct and indirect effects, in :Climate change 2001 : the scientific basis, contribution of working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change, edited by ; Houghton, JT et al., Cambridge UNiv. Press, Cambridge, UK, and New York, NY, USA, 291-336,2001.
- Phadnis MJ and Carmichael GR, Numerical investigation of the influence of mineral dust on the tropospheric chemistry of East Asia. *Journal of Atmospheric Chemistry*; **36**(3): 285-323 DOI Electronic Resource Number (2000).
- Pitts JN, formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres. *Environmental Health Perspectives*; **47**(JAN): 115-140 DOI Electronic Resource Number (1983).
- Prospero JM, Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States. *Proc Natl Acad Sci U S A*; **96**(7): 3396-3403 DOI Electronic Resource Number (1999).

- Qian XM, Zhang XT, Bai YB, Li TJ, Tang XY, Wang EK and Dong SJ, Photoelectrochemical characteristics of alpha-Fe₂O₃ nanocrystalline semiconductor thin film. *J Nanopart Res*; **2**(2): 191-198 DOI Electronic Resource Number (2000).
- Ravishankara AR, Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science*; **276**(5315): 1058-1065 DOI Electronic Resource Number (1997).
- Ried R.C , Prausnitz J.M and B.E P, the properties of gases and liquids. *4th ed Mc Graw Hill, New York* Resource Number (1987).
- Rose WI and Durant AJ, Fine ash content of explosive eruptions. *J Volcanol Geotherm Res*; **186**(1-2): 32-39 DOI Electronic Resource Number (2009).
- Rossi and Michel J. *Heterogeneous reactions on salts*. American Chemical Society, Washington, DC, ETATS-UNIS, (2003).
- Ruggieri F, Saavedra J, Fernandez-Turiel JL, Gimeno D and Garcia-Valles M, Environmental geochemistry of ancient volcanic ashes. *Journal of Hazardous Materials*; **183**(1-3): 353-365 DOI Electronic Resource Number (2010).
- Sanchez L, Peral J and Domenech X, Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B-Environmental*; **19**(1): 59-65 DOI Electronic Resource Number (1998).
- Sassen K, DeMott PJ, Prospero JM and Poellot MR, Saharan dust storms and indirect aerosol effects on clouds: CRYSTAL-FACE results. *Geophysical Research Letters*; **30**(12): 4 DOI Electronic Resource Number (2003).
- Schuffenecker L, Scacchi, G., Proust, B., Foucaut, J., Martel, L., Bouchy, M, Thermodynamique et cinétique chimiques. *Tec et Doc* Resource Number (1999).
- Seinfeld J.H. and Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley and Sons, New York. (1998).
- Shiraishi Y & Hirai T (2008) Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **9**(4):157-170.
- Sigmarsson O, Óskarsson N, Þórðarson Þ, Larsen G, Höskuldsson Á, preliminary interpretations of chemical analysis of tephra from Eyjafjallajökull volcano Tephra glass Institute of Earth Sciences (2010)
- Silva PJ, Carlin RA and Prather KA, Single particle analysis of suspended soil dust from Southern California. *Atmos Environ*; **34**(11): 1811-1820 DOI Electronic Resource Number (2000).
- Sipila M, Berndt T, Petaja T, Brus D, Vanhanen J, Stratmann F, Patokoski J, Mauldin RL, III, Hyvarinen A-P, Lihavainen H and Kulmala M, The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science*; **327**(5970): 1243-1246 DOI Electronic Resource Number (2010).
- Smith S.J. CE, Andres R., Lurz J., Historical Sulfur Dioxide Emissions 1850-2000: Methods and Results. *Department of Space Studies, University of North Dakota* Resource Number (2004).
- Smith SJ, van Aardenne J, Klimont Z, Andres RJ, Volke A and Arias SD, Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850-2005. *Atmos Chem Phys*; **11**(3): 1101-1116 DOI Electronic Resource Number (2011).
- Song CH and Carmichael GR, Gas-particle partitioning of nitric acid modulated by alkaline aerosol. *Journal of Atmospheric Chemistry*; **40**(1): 1-22 DOI Electronic Resource Number (2001).
- Stemmler K, Ammann M, Donders C, Kleffmann J and George C, Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid. *Nature*; **440**(7081): 195-198 DOI Electronic Resource Number (2006).

- Stemmler K, Ndour M, Elshorbany Y, Kleffmann J, D'Anna B, George C, Bohn B and Ammann M, Light induced conversion of nitrogen dioxide into nitrous acid on submicron humic acid aerosol. *Atmos Chem Phys*; **7**(16): 4237-4248 DOI Electronic Resource Number (2007).
- Stern DI, Global sulfur emissions from 1850 to 2000. *Chemosphere*; **58**(2): 163-175 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Stier P, Seinfeld JH, Kinne S and Boucher O, Aerosol absorption and radiative forcing. *Atmos Chem Phys*; **7**(19): 5237-5261 DOI Electronic Resource Number (2007).
- Stockwell WR and Calvert JG, the mechanism of the HO-SO₂ reaction. *Atmos Environ*; **17**(11): 2231-2235 DOI Electronic Resource Number (1983).
- Tatsuma T, Tachibana S-i, & Fujishima A (2001) Remote Oxidation of Organic Compounds by UV-Irradiated TiO₂ via the Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**(29):6987-6992.
- Tegen I and Fung I, modeling of mineral dust in the atmosphere - sources, transport, and optical-thickness. *J Geophys Res-Atmos*; **99**(D11): 22897-22914 DOI Electronic Resource Number (1994).
- Tegen I and Lacis AA, Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. *J Geophys Res-Atmos*; **101**(D14): 19237-19244 DOI Electronic Resource Number (1996).
- Tegen I, Harrison SP, Kohfeld K, Prentice IC, Coe M and Heimann M, Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: Results from a model study. *J Geophys Res-Atmos*; **107**(D21): 36 DOI Electronic Resource Number (2002).
- Tegen I and Schepanski K, The Global Distribution of Mineral Dust. Wmo/Geo Expert Meeting on an International Sand and Dust Storm Warning System; 7(Resource Number (2009).
- Thiebaud J, Parker A, Fittschen C, Vincent G, Zahraa O and Marquaire P-M, Detection of HO₂ Radicals in the Photocatalytic Oxidation of Methyl Ethyl Ketone. *The Journal of Physical Chemistry C*; **112**(7): 2239-2243 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Thiebaud Jrm, Thevenet F and Fittschen C, OH Radicals and H₂O₂ Molecules in the Gas Phase near to TiO₂ Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*; **114**(7): 3082-3088 DOI Electronic Resource Number (2010).
- Twomey SA, Piepgrass M and Wolfe TL, an assessment of the impact of pollution on global cloud albedo. *Tellus Ser B-Chem Phys Meteorol*; **36**(5): 356-366 DOI Electronic Resource Number (1984).
- Ullerstam, M., et al., The kinetics and mechanism of SO₂ oxidation by O₃ on mineral dust. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002. **4**(19): p. 4694-4699.
- Ullerstam M, Johnson MS, Vogt R and Ljungstrom E, DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO₂ and NO₂ on mineral dust. *Atmos Chem Phys*; **3**(2043-2051) DOI Electronic Resource Number (2003).
- Underwood GM, Li P, Al-Abadleh H and Grassian VH, A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles. *J Phys Chem A*; **105**(27): 6609-6620 DOI Electronic Resource Number (2001).
- Usher CR, Al-Hosney H, Carlos-Cuellar S and Grassian VH, A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles. *J Geophys Res-Atmos*; **107**(D23): 9 DOI Electronic Resource Number (2002).
- Usher CR, Michel AE, Stec D and Grassian VH, Laboratory studies of ozone uptake on processed mineral dust. *Atmos Environ*; **37**(38): 5337-5347 DOI Electronic Resource Number (2003).
- Van Thriel C, Schaper M, Kleinbeck S, Kiesswetter E, Blaszkewicz M, Golka K, Nies E, Raulf-Heimsoth M and Bruning T, Sensory and pulmonary effects of acute exposure

- to sulfur dioxide (SO₂). *Toxicol Lett*; 196(1): 42-50 DOI Electronic Resource Number (2010).
- Van Zelm R, Huijbregts MAJ, den Hollander HA, van Jaarsveld HA, Sauter FJ, Struijs J, van Wijnen HJ and de Meent DV, European characterization factors for human health damage of PM10 and ozone in life cycle impact assessment. *Atmos Environ*; 42(3): 441-453 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Vincent G, Aluculesei A, Parker A, Fittschen C, Zahraa O and Marquaire P-M, Direct Detection of OH Radicals and Indirect Detection of H₂O₂ Molecules in the Gas Phase near a TiO₂ Photocatalyst Using LIF. *The Journal of Physical Chemistry C*; **112**(25): 9115-9119 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Vlasenko A, Sjogren S, Weingartner E, Gaggeler HW and Ammann M, Generation of submicron Arizona test dust aerosol: Chemical and hygroscopic properties. *Aerosol Science and Technology*; 39(5): 452-460 DOI Electronic Resource Number (2005)
- Wagner C, Schuster G and Crowley JN, An aerosol flow tube study of the interaction of N₂O₅ with calcite, Arizona dust and quartz. *Atmos Environ*; **43**(32): 5001-5008 DOI Electronic Resource Number (2009).
- Wang W, Ma JZ, Hatakeyama S, Liu XY, Chen Y, Takami A, Ren LH and Geng CM, Aircraft measurements of vertical ultrafine particles profiles over Northern China coastal areas during dust storms in 2006. *Atmos Environ*; **42**(22): 5715-5720 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Witham CS, Oppenheimer C and Horwell CJ, Volcanic ash-leachates: a review and recommendations for sampling methods. *J Volcanol Geotherm Res*; 141(3-4): 299-326 DOI Electronic Resource Number (2005).
- Wong KW, Tsai C, Lefer B, Haman C, Grossberg N, Brune WH, Ren X, Luke W and Stutz J, Daytime HONO vertical gradients during SHARP 2009 in Houston, TX. *Atmos Chem Phys*; 12(2): 635-652 DOI Electronic Resource Number (2012).
- Young LH, Benson DR, Kameel FR, Pierce JR, Junninen H, Kulmala M and Lee SH, Laboratory studies of H₂SO₄/H₂O binary homogeneous nucleation from the SO₂+OH reaction: evaluation of the experimental setup and preliminary results. *Atmos Chem Phys*; 8(16): 4997-5016 DOI Electronic Resource Number (2008).
- Zender CS, Bian HS and Newman D, Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *J Geophys Res-Atmos*; **108**(D14): 19 DOI Electronic Resource Number (2003).
- Zhang L, Anderson WA, Sawell S and Moralejo C, Mechanistic analysis on the influence of humidity on photocatalytic decomposition of gas-phase chlorobenzene. *Chemosphere*; **68**(3): 546-553 DOI Electronic Resource Number (2007).
- Zhang R, Khalizov A, Wang L, Hu M and Xu W, Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chemical Reviews* Resource Number (2011).
- Zhang XY, Zhuang GS, Chen JM, Wang Y, Wang X, An ZS and Zhang P, Heterogeneous reactions of sulfur dioxide on typical mineral particles. *J Phys Chem B*; **110**(25): 12588-12596 DOI Electronic Resource Number (2006).
- Zhang Y, Young SW, Kotamarthi V and Carmichael gr, photochemical oxidant processes in the presence of dust - an evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation. *Journal of Applied Meteorology*; **33**(7): 813-824 DOI Electronic Resource Number (1994).
- Zhuang GS, Yi Z, Duce RA and Brown PR, link between iron and sulfur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols. *Nature*; **355**(6360): 537-539 DOI Electronic Resource Number (1992).

ANNEXES

Annexe 1 : Calcul des barres d'erreur	1
Annexe 2 : Spectres SMPS et CPC des ATD en suspension dans le réacteur à écoulement...	2
Annexe 3 : Spectres d'absorptions du dioxyde de titane et de l'oxyde de fer.....	3
Annexe 4 : Cartographie X de l'échantillon 1 provenant de Seljavellir (Islande)	4
Annexe 5 : Spectre XPS de l'échantillon 1 après traitement	5
Annexe 6 : Evolution du coefficient de capture du NO ₂ en fonction de la concentration de l'échantillon en TiO ₂	6

- Annexe 1 -

Calcul des barres d'erreurs

Durant cette thèse, lors des calculs d'incertitude il a été pris en compte toutes les combinaisons d'erreurs estimées pour les différentes variables selon l'équation suivante :

$$dy = \left| \frac{dy}{dS} \right| \Delta S + \left| \frac{dy}{dT} \right| \Delta T + \left| \frac{dy}{dk} \right| \Delta k + \left| \frac{dy}{F_{gaz}} \right| \Delta F_{gaz} + \left| \frac{dy}{dF_T} \right| \Delta F_T \quad \text{Eq.A.1}$$

Où F_{gaz} est le flux du gaz « trace » étudié ;

F_T est le flux total ;

T est la température ;

S est la surface des échantillons ;

k est la constante de cinétique du première ordre (utilisé lors des calculs de capture).

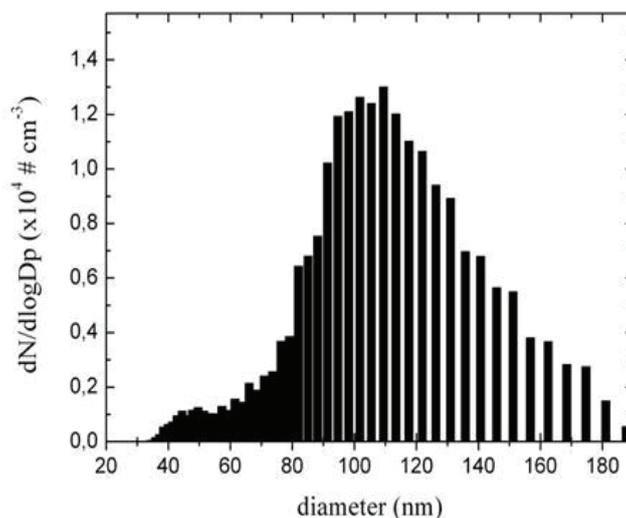
- Annexe 2 -**Spectres SMPS et CPC des ATD en suspension dans le réacteur à écoulement**

Figure A2.1 : Distribution en taille des ATD dans le réacteur à écoulement d'aérosols *via* le générateur B.

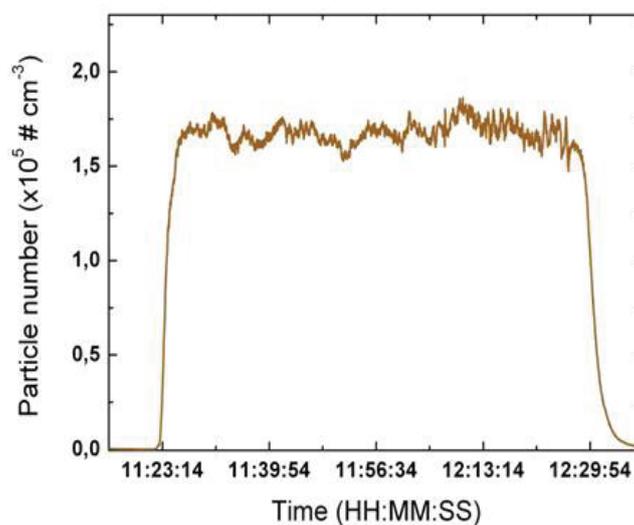


Figure A2.2 : Spectre CPC montrant la stabilité de la génération des ATD dans le tube à écoulement à aérosols.

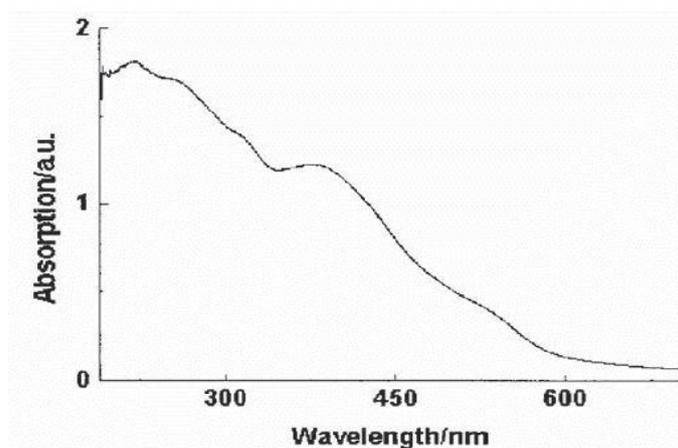
- Annexe 3 -**Spectres d'absorptions du dioxyde de titane et de l'oxyde de fer**

Figure A3.1 : Spectre UV-Visible du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Qian et *al.*, 2000].

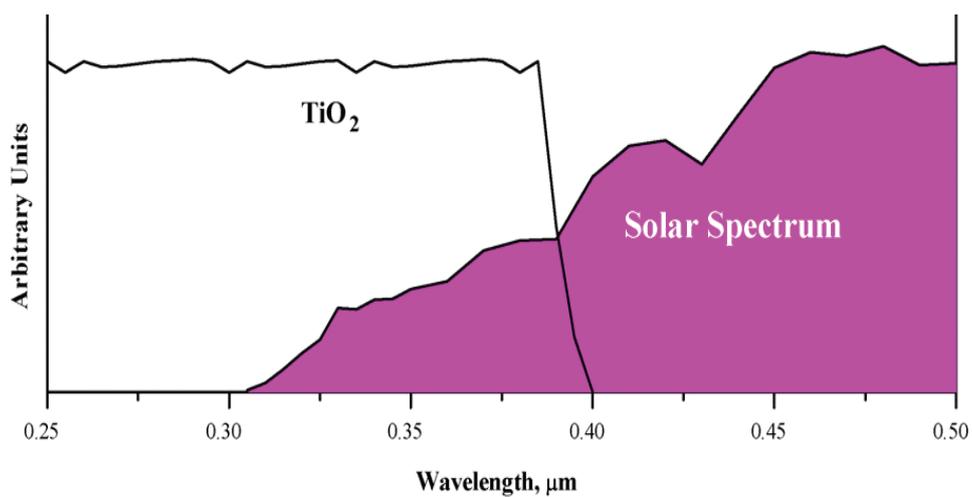
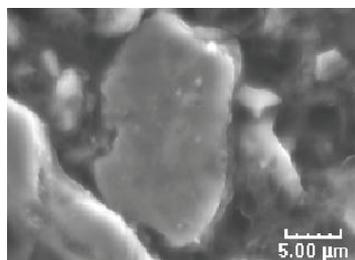
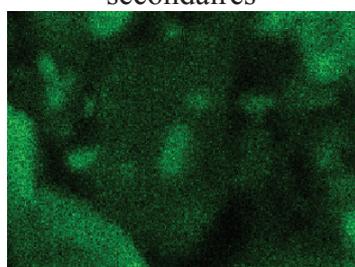


Figure A3.2 : Comparaison des spectres d'absorption du TiO_2 et d'émission solaire [Malato et *al.*, 2009].

- Annexe 4 -**Cartographie X de l'échantillon 1 provenant de Seljavellir
(Islande)**Image en électrons
secondaires

Répartition Na



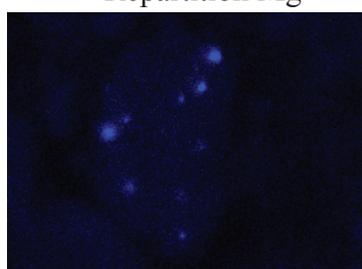
Répartition Mg



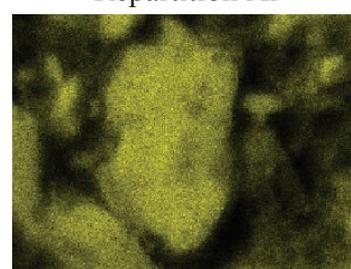
Répartition Al



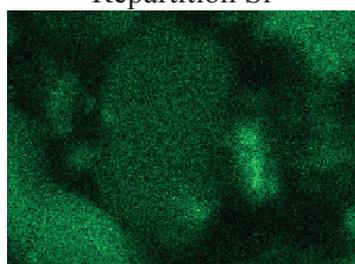
Répartition Si



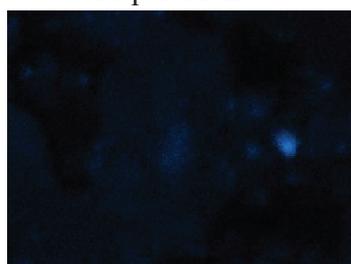
Répartition S



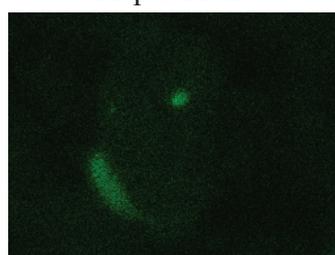
Répartition O



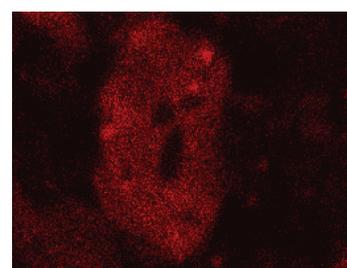
Répartition K



Répartition Ca



Répartition Ti



Répartition Fe

Figure A4.1 : Cartographie X de l'échantillon 1 provenant de Seljavellir (Islande).

- Annexe 5 -

Spectre XPS de l'échantillon 1 après traitement

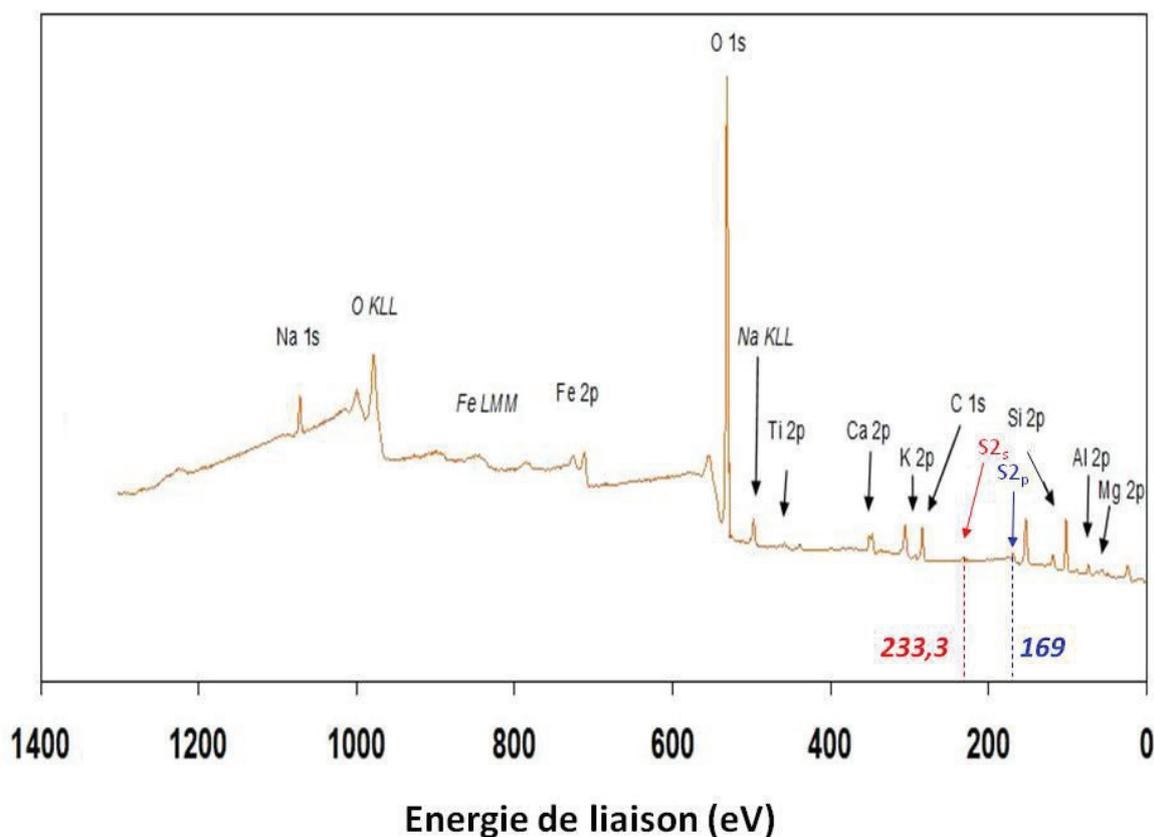


Figure A.5.1 : Spectre XPS de l'échantillon 1 exposé 3h dans l'obscurité puis 8h sous irradiation UV-A à 200 ppbv de dioxyde de soufre avec 40 % d'humidité relative. L'écart entre les deux orbitales S2s et S2p indique que le soufre est sous forme de sulfate à la surface de l'échantillon.

- Annexe 6 -

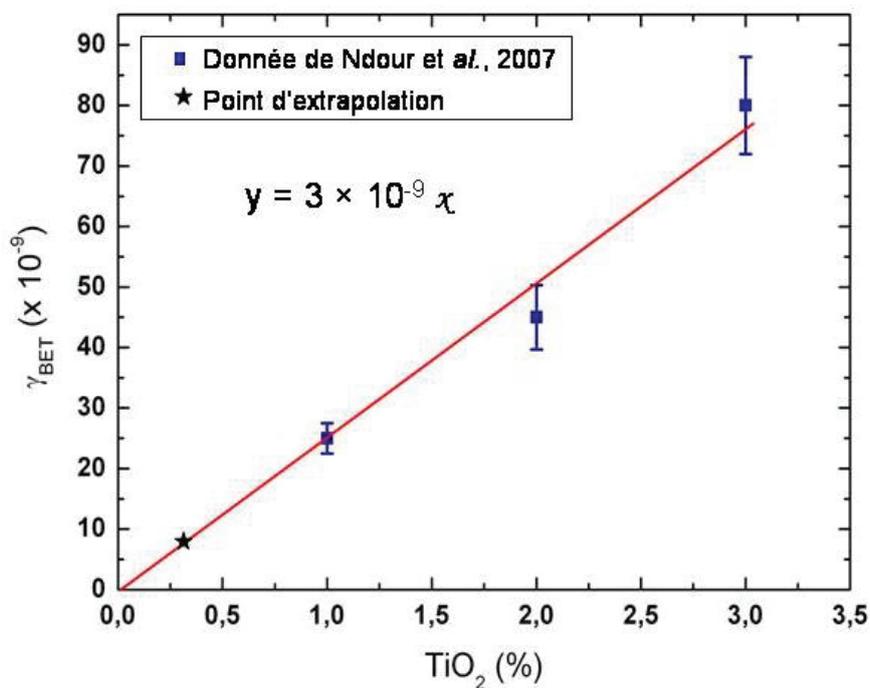
Evolution du coefficient de capture du NO₂ en fonction de la concentration de l'échantillon en TiO₂

Figure A6.1 : Evolution du coefficient de capture de NO₂ sur des films de TiO₂/SiO₂ en fonction de la concentration en TiO₂ [Ndour, 2007]. La courbe rouge représente la droite d'ajustement et l'étoile noire le point d'extrapolation utilisé pour la comparaison de données.