



HAL
open science

Contribution de la combustion du bois à la qualité de l'air et étude de la réactivité atmosphérique des méthoxyphénols en chambre de simulation

Amélie Lauraguais

► To cite this version:

Amélie Lauraguais. Contribution de la combustion du bois à la qualité de l'air et étude de la réactivité atmosphérique des méthoxyphénols en chambre de simulation. Chimie théorique et/ou physique. Université du Littoral Côte d'Opale, 2014. Français. NNT : 2014DUNK0364 . tel-01259183

HAL Id: tel-01259183

<https://theses.hal.science/tel-01259183>

Submitted on 20 Jan 2016

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.



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

THESE

Présentée à l'Université du Littoral Côte d'Opale

pour l'obtention du grade de : Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

Discipline : Chimie

par

Amélie LAURAGUAIS

**Contribution de la combustion du bois à la qualité de l'air et étude de la réactivité
atmosphérique des méthoxyphénols en chambre de simulation**

Thèse soutenue le 27 novembre 2014

Directrice de thèse : Karine Deboudt *Maître de Conférences HDR (LPCA, ULCO)*
Encadrante : Cécile Coeur-Tourneur *Maître de Conférences (LPCA, ULCO)*

MEMBRES DU JURY :

Rapporteurs : Bénédicte Picquet-Varrault *Professeure*
Georges Le Bras *Directeur de Recherche*

Examineurs : Ian Barnes *Docteur*
Didier Voisin *Professeur*
Karine Deboudt *Maître de Conférences HDR*
Cécile Coeur-Tourneur *Maître de Conférences*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant pu contribuer de près ou de loin à ce travail thèse.

Je souhaite remercier le professeur Hervé Delbarre pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO).

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Mme Bénédicte Picquet-Varrault, M. Georges Le Bras, M. Ian Barnes et M. Didier Voisin.

Je veux faire part de ma gratitude envers ma directrice de thèse Karine Deboudt et mon encadrante Cécile Coeur-Tourneur pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ma thèse. Je remercie tout particulièrement Cécile pour ses qualités scientifiques et humaines, sa disponibilité, son aide et sa patience ainsi que pour le soutien permanent dont elle a fait preuve tout au long de ces trois années.

Je remercie beaucoup Andy Cassez pour sa disponibilité, sa patience, ses explications, son aide quand rien ne fonctionnait plus, son esprit pédagogique, sa gentillesse et enfin pour les grandes conversations dans le noir pendant les expériences.

Je remercie toutes les personnes sans qui ce travail n'aurait pu aboutir : Atallah El Zein et Emil Obeid, pour les expériences complémentaires, Xavier Mériaux, pour le prêt du spectroradiomètre. Un grand merci également à Guillaume Dhont pour les calculs du modèle d'Odum et Marc Fourmentin, pour les belles figures qu'il a réalisées.

Je remercie Weidong Chen pour m'avoir fait découvrir l'expérimentation avec des lasers.

Je remercie également le conseil régional du Nord-Pas de Calais et Ian Barnes pour la possibilité qui m'a été donnée de travailler six mois à la Bergische Universität Wuppertal, en Allemagne. Je tiens tout particulièrement à remercier Iustinian Bejan pour son aide et ses conseils.

Je remercie nos collaborateurs de l'ISM (Institut des Sciences Moléculaires) de l'Université de Bordeaux, M. Jean-Claude et Mme Thérèse Rayez pour les calculs théoriques qu'ils ont réalisés.

Je remercie aussi Julien Ratynski pour avoir facilité les démarches administratives.

Je remercie très chaleureusement, Michel (mon voisin de bureau), Lucie, Julien et mes collègues thésards (Hélène, Sophie, Ophélie, Rémi, Rabih, Sara, Clémence, Erwan, Christina...). Merci pour ces bons moments lors de mes visites à Dunkerque.

Un grand merci aussi à mes amies (Aurélie, Evelyne, Luciole, ...) pour leur soutien et leurs encouragements, en particulier en période de rédaction.

Mes dernières pensées vont à ma famille et mon chéri, sans le soutien de qui rien n'aurait été possible. Ils m'ont donné le moral et la force de réussir.

Sommaire

| | |
|---|-----|
| Liste des acronymes | 9 |
| Liste des tableaux | 13 |
| Liste des figures | 17 |
| Introduction | 23 |
| Chapitre I : Contexte Scientifique | 29 |
| I.1. L'atmosphère | 31 |
| I.1.1. La composition chimique..... | 31 |
| I.1.2. La structure verticale de l'atmosphère | 32 |
| I.2. Les mécanismes de dégradation des Composés Organiques Volatils (COV) | 34 |
| I.2.1. Généralités | 35 |
| I.2.2. La photolyse par le rayonnement solaire | 36 |
| I.2.3. Réaction avec les radicaux hydroxyles (OH)..... | 37 |
| I.2.4. La chimie de l'ozone..... | 39 |
| I.2.5. Le radical nitrate (NO ₃) | 40 |
| I.2.6. L'atome de chlore (Cl)..... | 40 |
| I.3. Les aérosols atmosphériques..... | 41 |
| I.3.1. Généralités | 41 |
| I.3.2. Effets des aérosols sur le climat, la santé et l'environnement | 43 |
| I.3.3. Sources, puits et composition des aérosols | 47 |
| I.4. La combustion de la biomasse | 58 |
| I.4.1 Emissions d'aérosols..... | 59 |
| I.4.2 Emissions des méthoxyphénols | 63 |
| I.5. Les chambres de simulation atmosphérique (CSA)..... | 65 |
| I.5.1. Construction d'une CSA : diversité d'options | 65 |
| I.5.2. Récapitulatif des caractéristiques des CSA utilisées dans le monde | 69 |
| I.6. Objectifs de ce travail | 72 |
| Chapitre II : La Chambre de Simulation Atmosphérique du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (CSA - LPCA) | 89 |
| II.1. Description de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA..... | 91 |
| II.2. Validation de la chambre de simulation du LPCA | 94 |
| II.2.1. Etanchéité de la chambre de simulation du LPCA | 94 |
| II.2.2. Temps de mélange des COV dans la chambre de simulation du LPCA | 95 |
| II.2.3. Caractérisation de l'irradiation de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA..... | 96 |
| II.2.4. Stabilité du PolyMéthacrylate de Méthyle (PMMA) | 101 |
| II.2.5. Formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) lors de l'ozonolyse de l' α -pinène | 110 |
| II.3. Conclusion sur la validité de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA | 118 |
| Chapitre III : Etude de la réactivité atmosphérique des méthoxyphénols avec les radicaux hydroxyles et nitrates | 125 |
| III.1. Etude des réactions : Guaiacol/Syringol + OH | 127 |
| III.1.1. Protocole expérimental..... | 127 |
| III.1.2. Etude de la réaction du syringol (2,6-diméthoxyphénol) avec les radicaux OH. | 131 |

| | |
|--|-----|
| III.1.3. Etude de la réaction du Guaiacol (2-méthoxyphénol) avec les radicaux hydroxyles | 141 |
| III.2. Détermination des constantes de vitesse pour la réaction des radicaux nitrates NO ₃ avec le 2-méthoxyphénol (guaiacol), le 3-méthoxyphénol (3-MP) et le 2,6-diméthoxyphénol (syringol) | 158 |
| III.2.1. Protocole expérimental..... | 158 |
| III. 2.2. Résultats et discussion..... | 160 |
| II.2.3. Implications atmosphériques | 170 |
| III.3. Conclusion sur la réactivité atmosphérique des MP | 171 |
| Chapitre IV : Etude de la réactivité atmosphérique des méthoxybenzènes et méthoxyphénols avec les radicaux hydroxyles et les atomes de chlore | 177 |
| IV.1. Description des chambres de simulation atmosphérique de l'Université Wuppertal. | 179 |
| IV.1.1. QUAREC (1080 L) | 179 |
| IV.1.2. Chambre en verre (480 L) | 181 |
| IV.2. Réactivité des composés aromatiques méthoxylés avec les radicaux hydroxyles (OH) | 182 |
| IV.2.1. Protocole expérimental | 182 |
| IV.2.2. Résultats et discussion | 183 |
| IV.3. Réactivité des composés aromatiques méthoxylés avec les atomes de chlore (Cl) .. | 193 |
| IV.3.1. Protocole expérimental | 193 |
| IV.3.2. Résultats et discussion | 194 |
| IV.3.4. Implications atmosphériques..... | 207 |
| Conclusion et perspectives | 213 |
| Annexes | 219 |

Liste des acronymes

| | |
|--------------|---|
| ADEME | : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie |
| AIDA | : Aerosols Interaction and Dynamics in the Atmosphere |
| AM | : Aromatiques Méthoxylés |
| AOS | : Aérosols Organiques Secondaires |
| ATD | : Autosampler Thermal Desorber |
| BUW | : Bergische Universität Wuppertal |
| CCM | : Centre Commun de Mesures |
| CCN | : Noyaux de Condensation des Nuages |
| CESAM | : Chambres Expérimentales de Simulation Atmosphérique Multiphasique |
| CGDD | : Commissariat Général du Développement Durable |
| CIRC | : Centre International de Recherche sur le Cancer |
| COV | : Composés Organiques Volatils |
| CPC | : Condensed Particle Counter |
| CRAC | : Centre for Research into Atmospheric Chemistry |
| CSA | : Chambres de Simulation Atmosphérique |
| DFT | : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité |
| DMA | : Differential Mobility Analyser |
| EC | : Carbone Élémentaire |
| ESI-LC-MS | : ElectroSpray Ionization-Liquid Chromatography-Mass Spectrometry |
| EUPHORE | : EUROpean PHOtoREactor |
| FE | : Facteur d'Emission |
| FID | : Flame Ionization Detector |
| GC | : Gas Chromatography |
| GC-EI-MS | : Gas Chromatography-Electronic Impact-Mass Spectrometry |
| GES | : Gaz à Effet de Serre |
| HAP | : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques |
| HELIOS | : cHambRE de simuLation atmosphérique à Irradiation naturelle d'Orléans |
| HIRAC | : Highly Instrumented Reactor for Atmospheric Chemistry |
| HR | : Humidité Relative |
| IBBCEAS | : Incoherent Broad-Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy |
| IPCC | : Intergovernmental Panel on Climate Change |
| IR | : InfraRouge |
| IRTF | : InfraRouge à Transformée de Fourier |
| ISM | : Institut des Sciences Moléculaires |
| LD | : Limite de Détection |
| LD-LI-ToF-MS | : Laser Desorption-Laser Ionization-Time of Flight-Mass Spectrometry |
| LISA | : Laboratoire Interdisciplinaire des Systèmes Atmosphériques |
| LPCA | : Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère |
| MBO | : 2-MéthylBut-3-èn-2-OL |
| MB | : MéthoxyBenzène |
| MEB | : Microscopie Electronique à Balayage |
| MET | : Microscopie Electronique à Transmission |
| MMA | : Méthacrylate de Méthyle |
| MMB | : 1-Méthoxy-2-MéthylBenzène |
| MP | : MéthoxyPhénols |
| MS | : Mass Spectrometry |
| NIST | : National Institute of Standards and Technology |
| OC | : Carbone Organique |
| OM | : Matière Organique |
| OPC | : Optical Particle Counter |
| PHLAM | : Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules |

| | |
|-------------------|---|
| PMMA | : PolyMéthacrylate de Méthyle |
| PTR-ToF-MS | : Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometry |
| QCL | : Quantum Cascade Lasers |
| QUAREC | : QUArtz REaCtor |
| SAPHIR | : Simulation of Atmospheric PHotochemistry In a large Reaction chamber |
| SIMU | : SIMUlation |
| SMPS | : Scanning Mobility Particle Sizer |
| Tenax/GC/FID | : Prélèvement sur cartouche Tenax puis analyse en GC-FID |
| ToF-SIMS | : Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy |
| ULCO | : Université du Littoral Côte d'Opale |
| UPLC/(-)ESI-TOFMS | : Ultra Performance Liquid Chromatography – ElectroSpray Ionization in negative mode – Time of Flight Mass Spectrometry |
| USB | : Unité Structurale de Base |
| UV | : Ultra-Violet |
| 2-MP | : 2-MéthoxyPhénol |
| 3-MP | : 3-MéthoxyPhénol |
| 3-NG | : 3-NitroGuaiacol |
| 4-MP | : 4- MéthoxyPhénol |
| 4-NC | : 4-NitroCatéchol |
| 4-NG | : 4-NitroGuaiacol |
| 5-NG | : 5-NitroGuaiacol |
| 6-NG | : 6-NitroGuaiacol |
| 2-M-4-MP | : 2-Méthoxy-4-MéthylPhénol |
| 2,3-DMP | : 2,3-DiMéthoxyPhénol |
| 2,6-DMP | : 2,6-DiMéthoxyPhénol |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Tableau I.1. Composition chimique de l'atmosphère [Brasseur et al., 1999]. | 31 |
| Tableau I.2. Sources de particules et estimation de leur production en Tg.an ⁻¹ [Ehhalt et al., 2001 et pour les valeurs ^a Forster et al., 2007]. | 48 |
| Tableau I.3. Emissions globales annuelles de COV (Tg.an ⁻¹) [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]. | 52 |
| Tableau I.4. Estimation des émissions annuelles de composés aromatiques en Tg.an ⁻¹ (d'après rapport IPCC 2001). | 54 |
| Tableau I.5. Emissions et facteurs d'émission (FE) des particules totales, PM ₁₀ , PM _{2,5} , PM ₁ pour le chauffage résidentiel au charbon, au fioul, au gaz naturel et au bois (moyennes des différents appareils pour chaque combustible) en France en 2005 (Source : CITEPA). | 60 |
| Tableau I.6. Ratios EC/OC, OC/lévoglucosan et lévoglucosan/mannosan pour différents types de combustion de biomasse et les émissions véhiculaires. | 64 |
| Tableau I.7. Récapitulatif des caractéristiques des principales CSA utilisées dans le monde. | 69 |

Chapitre II

| | |
|--|-----|
| Tableau II.1. Caractéristiques de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA. | 93 |
| Tableau II.2. Instruments analytiques associés à la chambre de simulation du LPCA. | 93 |
| Tableau II.3. Comparaison des constantes de photolyse du NO ₂ (J _{NO2}) de différentes chambres de simulation atmosphérique. | 99 |
| Tableau II.4. Conditions expérimentales utilisées pour les expériences sur la formation AOS à partir de l'ozonolyse de l' α -pinène. | 111 |
| Tableau II.5. Résultats des expériences sur la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse de l' α -pinène. | 112 |
| Tableau II.6. Comparaison des paramètres du rendement en AOS formés lors de l'ozonolyse de l' α -pinène dans la littérature ; « fit » réalisé avec un seul produit. | 117 |

Chapitre III

| | |
|---|-----|
| Tableau III.1. Constante de réaction du syringol avec les radicaux OH à (294 ± 3) K et durée de vie associée. | 134 |
| Tableau III.2. Conditions expérimentales utilisées pour les expériences sur les AOS formés par la réaction du syringol avec OH. | 136 |
| Tableau III.3. Résultats des expériences sur les AOS formés par la réaction du syringol avec OH. | 137 |
| Tableau III.4. Paramètres du rendement en AOS pour la réaction du syringol avec OH. | 140 |
| Tableau III.5. Conditions expérimentales utilisées pour les expériences sur les AOS formés par la réaction du guaiacol avec OH. | 142 |
| Tableau III. 6. Résultats des expériences sur les AOS formés par la réaction du guaiacol avec OH. | 143 |

| | |
|--|-----|
| Tableau III.7. Paramètres du rendement en AOS formés par la réaction du guaiacol avec OH. | 146 |
| Tableau III.8. Paramètres des rendements en AOS (modèles avec un seul produit) et les pressions de vapeur du guaiacol, du syringol et des crésols. | 148 |
| Tableau III.9. Extrapolation aux conditions atmosphériques..... | 149 |
| Tableau III.10. Produits détectés par GC-MS dans les phases gazeuse et particulaire pour les réactions des radicaux OH avec le guaiacol (les AOS ont été collectés en utilisant un dénudeur-filtre)..... | 151 |
| Tableau III.11. Constantes de réaction du guaiacol, 3-MP et syringol avec les radicaux NO ₃ à (294 ± 3) K et durées de vie associées. | 163 |
| Tableau III.12. Constantes de vitesse pour la réaction des radicaux nitrates avec une série de composés aromatiques (à T = (296 ± 2) K)..... | 167 |

Chapitre IV

| | |
|---|-----|
| Tableau IV.1. Constantes de vitesse pour la réaction des radicaux OH avec les aromatiques méthoxylés (AM) à (295 ± 2) K et durées de vie associées. | 189 |
| Tableau IV.2. Comparaison des constantes pour les réactions des radicaux OH avec une série de composés (à T = (296 ± 2) K). | 192 |
| Tableau IV.3. Constantes de vitesse pour la réaction des atomes de chlore avec les aromatiques méthoxylés (AM) à (295 ± 2) K et durées de vie associées. | 200 |
| Tableau IV.4. Comparaison des constantes pour les réactions des radicaux OH et des atomes de Cl avec une série de composés (à T = (296 ± 2) K)..... | 202 |

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|---|----|
| Figure I.1. Structure verticale de l'atmosphère terrestre [Finlayson-Pitts, 1986]. | 33 |
| Figure I.2. Diagramme schématique des processus chimiques et photochimiques clés affectant la composition de la troposphère. | 35 |
| Figure I.3. Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone troposphérique [Camredon et al., 2007] | 36 |
| Figure I.4. Flux solaire hors atmosphère et au niveau du sol. Les espèces responsables de l'absorption dans les divers domaines spectraux sont également indiquées (d'après Howard et al., 1960). | 37 |
| Figure I.5. Les différents modes de l'aérosol atmosphérique [Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000]. | 43 |
| Figure I.6. Forçage radiatif moyen global du système climatique exercé par les gaz à effet de serre et par l'aérosol atmosphérique [rapport IPCC 2013]. | 45 |
| Figure I.7. Niveau de pénétration des particules inhalées dans l'appareil respiratoire selon leur taille [Prouvost and Declercq, 2007]. | 46 |

Chapitre II

| | |
|--|-----|
| Figure II.1. Schéma de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA. | 92 |
| Figure II.2. Photographie de la chambre de simulation du LPCA. | 92 |
| Figure II.3. Profils temporels des concentrations de l'acétone, du benzène, du guaiacol et de l' α -phéllandrène. | 95 |
| Figure II.4. Zoom du profil temporel des concentrations de l'acétone, du benzène, du guaiacol et de l' α -phéllandrène sur les 60 premières minutes. | 96 |
| Figure II.5. Spectre de la lumière émise par un tube à fluorescence Philips TLD 58W/965. | 97 |
| Figure II.6. Spectroradiomètre Trios (RAMSES ACC-UV-VIS 320-950 nm). | 97 |
| Figure II.7. Spectre de transmission du PMMA. | 98 |
| Figure II.8. Spectre de l'irradiation disponible à l'intérieur de la chambre de simulation à différentes distances de la paroi (de 0,5 à 2 m) sur laquelle sont fixés les tubes à fluorescence. | 98 |
| Figure II.9. Formule chimique du PolyMéthacrylate de Méthyle (PMMA, à gauche) et son monomère Méthacrylate de Méthyle (MMA, à droite). | 101 |
| Figure II.10. Chromatogrammes d'un blanc de chambre (air sec purifié dans le noir) et d'un blanc de chambre après 2 heures d'irradiation (air sec purifié sous irradiation) (Analyses par Tenax/GC/FID). | 102 |
| Figure II.11. Profil temporel de la concentration en nombre de particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air sec purifié dans le noir et avec irradiation) (Mesures réalisées avec un SMPS). | 102 |
| Figure II.12. Profil temporel de la concentration massique en particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air sec purifié dans le noir et avec irradiation) (Mesures réalisées avec un SMPS). | 103 |

| | |
|--|-----|
| Figure II.13. Chromatogrammes d'un blanc de chambre (blanc de CSA), après introduction de CH ₃ ONO et après 2 heures d'irradiation (présence de radicaux OH) (Analyses par Tenax/GC/FID). | 104 |
| Figure II.14. Profil temporel de la concentration en nombre de particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air purifié dans le noir, CH ₃ ONO dans le noir, CH ₃ ONO sous irradiation, OH) (Mesures réalisées avec un SMPS). | 105 |
| Figure II.15. Profil temporel de la concentration massique en particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air purifié dans le noir, CH ₃ ONO dans le noir, CH ₃ ONO sous irradiation, OH) (Mesures réalisées avec un SMPS). | 105 |
| Figure II.16. Profil temporel de la concentration en ozone ([O ₃]) (à gauche (a) la totalité du profil et à droite (b) le zoom sur les 20 premières minutes)..... | 106 |
| Figure II.17. ln([O ₃] ₀ /[O ₃] _t) en fonction du temps. | 107 |
| Figure II.18. Chromatogrammes d'un blanc de chambre et après introduction de l'ozone... .. | 108 |
| Figure II.19. Profil temporel du nombre de particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air sec purifié dans le noir, O ₃ dans le noir). | 109 |
| Figure II.20. Profil temporel de la concentration massique en particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air sec purifié dans le noir, O ₃ dans le noir). | 109 |
| Figure II.21. Spectre de masse (PTR-ToF-MS) d'un blanc de chambre et après introduction de N ₂ O ₅ | 110 |
| Figure II.22. Profil temporel des concentrations massiques en α-pinène (en µg.m ⁻³), ozone (en µg.m ⁻³) et AOS (concentration en nombre en cm ⁻³ ; M ₀ en µg.m ⁻³ ; concentration mesurée).. .. | 113 |
| Figure II.23. Courbe de rendement (rendement en AOS en fonction de la concentration massique en aérosols organique formé, M ₀) pour les expériences α-pinène + O ₃ | 115 |
| Figure II.24. Comparaison des courbes de rendement en AOS formés lors de l'ozonolyse de l'α-pinène et des « fit » effectués avec le modèle d'Odum à un seul produit..... | 116 |

Chapitre III

| | |
|--|-----|
| Figure III.1. Schéma du montage pour la synthèse du CH ₃ ONO. | 128 |
| Figure III.2. Photographie d'un dénudeur – filtre. | 130 |
| Figure III.3. Structure du syringol..... | 132 |
| Figure III.4. Données obtenues pour la réaction du syringol (2,6-DMP) avec les radicaux hydroxyles à (294 ± 3) K avec, comme référence, le <i>m</i> -crésol et le 1,3,5-triméthylbenzène.. .. | 133 |
| Figure III.5. Profil temporel des concentrations du syringol ([2,6-DMP] en µg.m ⁻³) et des AOS (M ₀ en µg.m ⁻³ ; concentration mesurée et concentration mesurée et concentration corrigée de la perte sur les parois)..... | 138 |
| Figure III.6. Concentration massique en AOS (M ₀ en µg.m ⁻³) en fonction de la concentration en syringol consommé (Δ[2,6-DMP] en µg.m ⁻³). | 139 |
| Figure III.7. Courbe de rendement (rendement en AOS en fonction de la concentration massique en aérosols organiques formés, M ₀) pour les expériences syringol + OH..... | 140 |

| | |
|---|-----|
| Figure III.8. Profils temporels typiques de concentrations obtenues pour le guaiacol et les AOS (mesures SMPS) pour la réaction guaiacol + OH. | 144 |
| Figure III.9. Concentration massique en AOS (M_0) en fonction de la concentration de guaiacol qui a réagi ($\Delta[2\text{-MP}]$) mesurée à la fin de la réaction. | 145 |
| Figure III.10. Courbe de rendement (rendement en AOS en fonction de la concentration massique en aérosols organiques formés, M_0) pour les expériences guaiacol + OH. | 146 |
| Figure III.11. Chromatogramme typique obtenu à partir des analyses des AOS collectés dans la chambre de simulation à la fin de la réaction du guaiacol avec les radicaux OH. | 150 |
| Figure III.12. Photographies en microscopie électronique à transmission (MET, à gauche) et à balayage (MEB, à droite) des AOS prélevés sur des grilles de carbone Lacey. | 153 |
| Figure III.13. Chromatogramme typique obtenu par les analyses en GC-MS de la phase gazeuse collectée dans la chambre de simulation à la fin du guaiacol avec les radicaux OH. | 154 |
| Figure III.14. Graphique typique des concentrations des principaux produits d'oxydation (4-NG et 3/6-NG) observés dans la phase gazeuse en fonction de la quantité de guaiacol qui a réagi ($\Delta[2\text{-MP}]$) avec les radicaux OH. | 155 |
| Figure III.15. Proposition de voies réactionnelles pour la réaction en phase gazeuse des radicaux OH avec le guaiacol. | 157 |
| Figure III.16. Profil temporel typique de la concentration du guaiacol (2-MP ; en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) mesurée par PTR-ToF-MS. | 160 |
| Figure III.17. Données obtenues pour la réaction du guaiacol (2-MP) avec les radicaux nitrates à (294 ± 3) K avec, comme références, le <i>m</i> -crésol et le <i>o</i> -crésol. | 161 |
| Figure III.18. Données obtenues pour la réaction du 3-MP avec les radicaux nitrates à (294 ± 3) K avec, comme références, le <i>m</i> -crésol et le <i>o</i> -crésol. | 161 |
| Figure III.19. Données obtenues pour la réaction du syringol (2,6-DMP) avec les radicaux nitrates à (294 ± 3) K avec, comme références, le catéchol et le 3-méthylcatéchol. | 162 |
| Figure III.20. Stabilité relative des adduits pour le guaiacol (à gauche) et le 3-MP (à droite). | 164 |
| Figure III.21. Calcul de densité électronique du guaiacol (à gauche) et 3-MP (à droite). | 164 |
| Figure III.22. Mécanisme chimique pour la réaction du phénol avec les radicaux NO_3 [Atkinson et al., 1992]. | 166 |

Chapitre IV

| | |
|--|-----|
| Figure IV.1. Schéma de la chambre de simulation atmosphérique de 1080 L de l'Université de Wuppertal. | 180 |
| Figure IV.2. Photographies de la chambre de simulation atmosphérique de 1080 L de l'Université de Wuppertal (l'extérieur, à gauche et l'intérieur, à droite). | 180 |
| Figure IV.3. Schéma de la chambre de simulation atmosphérique de 480 L de l'Université de Wuppertal. | 181 |
| Figure IV.4. Photographies de la chambre de simulation atmosphérique de 480 L de l'Université de Wuppertal (l'extérieur, à gauche et l'intérieur, à droite). | 181 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV.5. Données obtenues pour la réaction du méthoxybenzène (MB) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène..... | 184 |
| Figure IV.6. Données obtenues pour la réaction du 1-méthoxy-2-méthylbenzène (MMB) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène, le propène. | 184 |
| Figure IV.7. Données obtenues à (295 ± 2) K avec, comme références, le propène, le 1,3-butadiène et le 2-méthyl-2-butène..... | 185 |
| Figure IV.8. Données obtenues pour la réaction du 3-méthoxyphénol (3-MP) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène..... | 185 |
| Figure IV.9. Données obtenues pour la réaction du 4-méthoxyphénol (4-MP) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) k avec, comme références, le 1-butène et le propène..... | 186 |
| Figure IV.10. Données obtenues pour la réaction du 2-méthoxy-4-méthylphénol (2-M-4MP) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène. | 186 |
| Figure IV.11. Données obtenues pour la réaction du 2,3,-diméthoxyphénol (2,3-DMP) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le propène et le 1,3-butadiène. | 187 |
| Figure IV.12. Données obtenues pour la réaction du 2,6-diméthoxyphénol (2,6-DMP) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le 1,3-butadiène.. | 187 |
| Figure IV.13. Données obtenues pour la réaction du méthoxybenzène (MB) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène, le propène et le 1,3-butadiène.. | 195 |
| Figure IV.14. Données obtenues pour la réaction du 1-méthoxy-2-méthylbenzène (MMB) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène.. | 195 |
| Figure IV.15. Données obtenues pour la réaction du 2-méthoxyphénol (2-MP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références le 1-butène, le propène et le 1,3-butadiène.. | 196 |
| Figure IV.16. Données obtenues pour la réaction du 3-méthoxyphénol (3-MP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène, le propène et l'isoprène..... | 196 |
| Figure IV.17. Données obtenues pour la réaction du 4-méthoxyphénol (4-MP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène..... | 197 |
| Figure IV.18. Données obtenues pour la réaction du 2-méthoxy-4-méthylphénol (2-M-4-MP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène.. | 197 |
| Figure IV.19. Données obtenues pour la réaction du 2,3-diméthoxyphénol (2,3-DMP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène, le propène et le 1,3-butadiène. | 198 |
| Figure IV.20. Données obtenues pour la réaction du 2,6-diméthoxyphénol (2,6-DMP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme référence le 1-butène, le propène et le 1,3-butadiène. | 198 |

Introduction

De nos jours, l'évolution et la gestion de notre environnement sont devenues des questions majeures. En effet, les problématiques liées à la pollution atmosphérique ne sont plus à démontrer (effet de serre, destruction de l'ozone stratosphérique, pollution photochimique, impacts sanitaires, ...) et il est aujourd'hui reconnu qu'il existe des relations entre santé publique et qualité de l'air.

Afin de réduire la consommation des énergies fossiles et ainsi limiter les émissions de gaz à effet de serre, l'un des objectifs du Grenelle de l'Environnement est de porter à 23% la part des énergies renouvelables en France dans la consommation d'énergie finale en 2020.

Le bois représente une alternative à l'utilisation des énergies fossiles et dans notre pays son utilisation représente la première source d'énergie renouvelable. Les émissions de polluants liées à la combustion de la biomasse proviennent en très grande majorité (97%) du secteur domestique, avec près de six millions de ménages français se chauffant aujourd'hui au bois [ADEME 2009]. En termes de bilan d'émissions, le bois-énergie ne constitue pas une source majeure de pollution par le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote et les dioxines. Par contre sa contribution est notable vis-à-vis des particules fines, des composés organiques volatils, du monoxyde de carbone et des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Les résultats du programme européen CARBOSOL chargé d'étudier la pollution particulaire en composés carbonés ont déjà montré que la combustion mal contrôlée de la biomasse (c'est-à-dire par les feux de cheminée, les feux agricoles ou les feux de jardin) est responsable de 50 à 70% de la pollution carbonée particulaire hivernale en Europe. Ce constat se vérifie partout en Europe et aussi bien pour les masses d'air étudiées près du sol qu'en altitude [Jaffrezo et al., 2005 ; Legrand and Puxbaum, 2007 ; Marchand et al., 2004 ; Puxbaum et al., 2007].

A ce jour, bien qu'il soit reconnu que la combustion du bois dans l'habitat influence la qualité de l'air extérieur, très peu d'études ont été réalisées afin de caractériser sa contribution potentielle à la dégradation de l'air intérieur [ADEME, 2009 ; Naeher, 2007]. Le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) a pourtant classé les fumées de combustion du bois comme probablement cancérigènes [CIRC, 2006].

L'objectif de ce travail est de mieux appréhender la contribution de la combustion du bois à la qualité de l'air. Pour répondre à cette problématique, nous avons étudié en chambre de simulation, la réactivité atmosphérique de composés émis lors de la pyrolyse la lignine (un des principaux polymères du bois), les méthoxyphénols. Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) et à la Bergische Universität Wuppertal (BUW, Allemagne).

Ce manuscrit de thèse s'organise en quatre chapitres :

Le premier propose un état de l'art sur la chimie troposphérique au travers d'une étude bibliographique qui comporte :

- une description des processus de pollution induits par la photochimie atmosphérique en phase gazeuse,
- une présentation générale de la physico-chimie des aérosols atmosphériques et plus précisément celle sur les Aérosols Organiques Secondaires (AOS),
- une description de la combustion du bois en termes d'émissions,
- et une présentation des caractéristiques des différentes Chambres de Simulation Atmosphérique (CSA) utilisées à travers le monde.

Le second chapitre s'articule autour des tests effectués pour valider la chambre de simulation du LPCA. Nous avons vérifié que le matériau utilisé pour les parois (le PMMA ou PolyMéthacrylate de Méthyle) n'induisait pas d'artéfact lors de son irradiation et des réactions chimiques effectuées avec l'ozone, les radicaux hydroxyles et les radicaux nitrates.

Le troisième chapitre décrit l'étude de la réactivité des radicaux OH avec le syringol (2,6-diméthoxyphénol ; détermination de la constante de réaction et estimation des rendements en AOS) et le guaiacol (2-méthoxyphénol ; estimation des rendements en AOS et identification / quantification des produits d'oxydation gazeux et particulaires). Enfin les résultats relatifs à l'étude cinétique de la réaction des radicaux nitrates avec le guaiacol, le 3-méthoxyphénol et le syringol sont également présentés.

Le quatrième chapitre montre les résultats des travaux effectués dans les CSA de la BUW, laboratoire dans lequel j'ai effectué un séjour de six mois financé par le conseil régional de la région Nord- Pas de Calais. Ces travaux concernent la détermination des constantes de vitesse pour les réactions des méthoxyphénols (anisole, 2-méthylanisole, guaiacol, 3-méthoxyphénol,

4-méthoxyphénol, 2-méthoxy-4-méthylphénol, syringol et 2,3-diméthoxyphénol) avec les radicaux hydroxyles (OH) et les atomes de chlore (Cl).

Enfin, la conclusion synthétise les résultats importants de ce travail de thèse et des perspectives d'études complémentaires sont proposées.

Références

ADEME, **2009**. Le bois énergie et la qualité de l'air-Note de synthèse.

Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., and Yarwood, G. The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons – Oxford University Press, New York, **2002**.

CIRC, **2006**. International Agency for Research on Cancer, Press Release N°172. 29 novembre.

Hanson D.J. Toxics release inventory report shows chemical emissions continuing to fall – Chemical and Engineering News, July 15, **1996**, 29-30.

Jaffrezo, J.L., Chapuis, D., Jacob, V., Masclat, P., Besombes J., L., Leoz-Garziandia, E., **2005**. POVA (Pollution des Vallées Alpines). Programme PRIMEQUAL 2/PREDIT. Rapport final.

Legrand M., Puxbaum H. Summary of the CARBOSOL project: present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe – J. Geophys. Res. 112, **2007**, (D23S01).

Marchand N., Chevron N., Masclat P., Aymoz G., Jaffrezo J.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two french alpine valleys: sources and temporal patterns – Atmos. Chem. Phys. 4, **2004**, 1167-1181.

Naeher L. P., Brauer M., Lipsett M., Zelikoff J. T., Simpson C. D., Koenig J. Q., Smith K. R. Woodsmoke Health Effects: A Review – Inhalation Toxicology 19, **2007**, 67-106.

Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background – J. Geophys. Res. 112, **2007**, (D23S05).

Chapitre I : Contexte **Scientifique**

I.1. L'atmosphère

I.1.1. La composition chimique

L'atmosphère, l'enveloppe fine et fragile d'air autour de la Terre, est constituée de différents composés chimiques dont les prédominants sont l'azote (78%), l'oxygène (21%) et l'argon (0,9%) (Tableau I.1). Ces gaz, chimiquement stables, ont des durées de vie très longues aux vues des destructions chimiques et sont par conséquent bien mélangés dans l'atmosphère. Les composés minoritaires, tels que la vapeur d'eau (H₂O), le gaz carbonique (CO₂), l'ozone (O₃), le méthane (CH₄), les hydrocarbures non méthaniques, les espèces azotées et les Composés Organiques Volatils (COV) jouent un rôle important en dépit de leurs faibles concentrations. Ils influent sur la transmission des rayonnements solaires et terrestres dans l'atmosphère et par conséquent interviennent dans le système climatique de la Terre.

Tableau I.1. Composition chimique de l'atmosphère [Brasseur et al., 1999].

| Constituant | Formule chimique | Rapport volumique | Sources majoritaires |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|--|
| Azote | N ₂ | 78,084% | Biologique |
| Oxygène | O ₂ | 20,948% | Biologique |
| Argon | Ar | 0,934% | Inerte |
| Dioxyde de carbone | CO ₂ | 360 ppm | Combustion, océan, biosphère |
| Méthane | CH ₄ | 1,7 ppm | Biogénique et anthropique |
| Hydrogène | H ₂ | 0,55 ppm | Biogénique, anthropique et photochimique |
| Oxyde nitreux | N ₂ O | 0,31 ppm | Biotique et anthropique |
| Monoxyde de carbone | CO | 50-200 ppm | Photochimique et anthropique |
| Ozone troposphérique | O ₃ | 10-500 ppm | Photochimique |
| Ozone stratosphérique | O ₃ | 0,5-10 ppm | Photochimique |
| Hydrocarbures non méthaniques | C _x H _y | 5-20 ppb | Biogénique et anthropique |

| | | | |
|----------------------|----------------------------------|---------------|--|
| Espèce azotées | NO _y | 10 ppt-1 ppm | Sols, foudre, anthropique |
| Ammoniac | NH ₃ | 10 ppt-1 ppb | Biogénique |
| Radicaux hydroxyles | OH | 0,1-10 ppt | Photochimique |
| Radicaux peroxydes | HO ₂ | 0,1-10 ppt | Photochimique |
| Péroxyde d'hydrogène | H ₂ O ₂ | 0,1-10 ppb | Photochimique |
| Formaldéhyde | CH ₂ O | 0,1-1 ppb | Photochimique |
| Dioxyde de soufre | SO ₂ | 10 ppt-1 ppb | Photochimique, volcanique et anthropique |
| Sulfure de diméthyle | CH ₃ SCH ₃ | 10-100 ppt | Biogénique |
| Disulfure de carbone | CS ₂ | 1-300 ppt | Biogénique et anthropique |
| Sulfure de carbonyle | OCS | 500 ppt | Biogénique, volcanique et anthropique |
| Sulfure d'hydrogène | H ₂ S | 5-500 ppt | Biogénique et volcanique |
| Sulfate particulaire | SO ₄ ²⁻ | 10 ppt-10 ppb | Photochimique et anthropique |

La distribution spatiale et temporelle des espèces chimiques dans l'atmosphère est déterminée par différents processus incluant les émissions, le transport, les dépôts et les réactions chimiques et photochimiques. Nos études s'insèrent dans ce dernier domaine. Un rappel des principales réactions chimiques se produisant dans la troposphère sera présenté dans le chapitre sur la réactivité des Composés Organiques Volatils (COV) (chapitre I.2).

I.1.2. La structure verticale de l'atmosphère

L'atmosphère joue un rôle primordial sur l'environnement dans lequel nous vivons. Elle est maintenue autour de la Terre par gravitation et une de ses caractéristiques est la distribution verticale de sa température et de sa pression. C'est d'ailleurs à partir des profils de température qu'un certain nombre de couches ont été mises en évidence. La Figure I.1 présente la structure verticale de l'atmosphère.

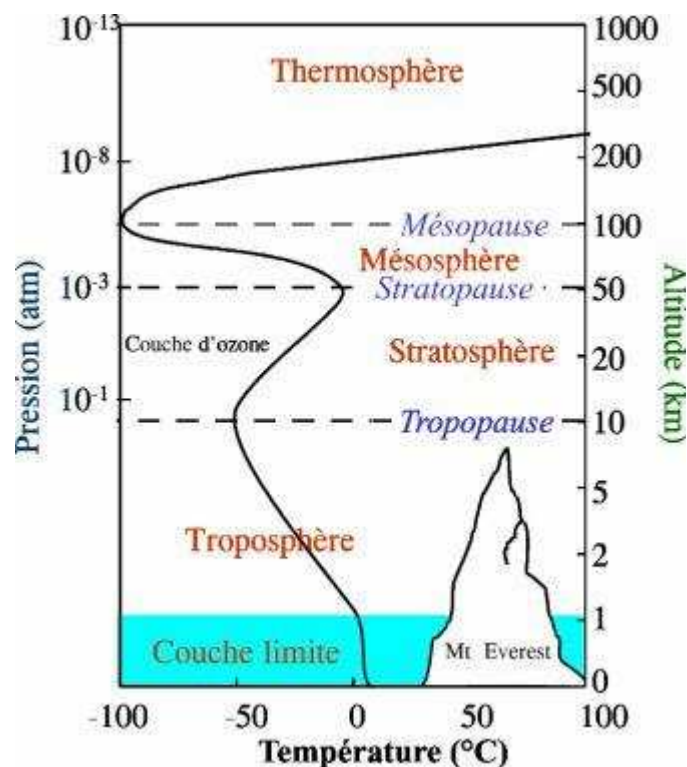


Figure I.1. Structure verticale de l'atmosphère terrestre [Finlayson-Pitts, 1986].

Les différentes couches différenciées sont les suivantes :

- *La troposphère.* Du sol jusqu'à la tropopause située à une altitude de 8 à 18 km selon les latitudes. Son gradient thermique vertical est négatif. L'air chaud près de la surface de la Terre peut aisément monter en altitude car il est moins dense que l'air plus froid présent au-dessus de lui. Cependant, dans la couche limite atmosphérique (0 à \cong 1 km), la température peut augmenter avec l'altitude. Une telle situation appelée « inversion de température » limite le mélange vertical de l'air entraînant des épisodes de pollution. La troposphère contient 85-90% de la masse de l'atmosphère et environ 10 % de l'ozone atmosphérique. Celui-ci est au contact des espèces vivantes avec lesquelles il agit comme une espèce irritante et polluante. Il est alors qualifié de « mauvais ozone » en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux.

- *La stratosphère.* Elle s'étend de la tropopause jusqu'à une altitude d'environ 50 km. Le gradient de température positif empêche les mouvements verticaux importants. C'est dans cette zone que se concentre 90 % de l'ozone de l'atmosphère. L'ozone stratosphérique agit

comme une couche protectrice en absorbant le rayonnement Ultra-Violet (UV) solaire le plus énergétique (UV-B et UV-C, $\lambda < 290$ nm). L'ozone de la stratosphère est au contraire de l'ozone troposphérique qualifié de « bon ozone » puisqu'il nous protège du rayonnement UV solaire néfaste pour les différentes formes de vie terrestre. L'augmentation de la température avec l'altitude résulte de l'absorption du rayonnement solaire par la couche d'ozone. La température atteint 0°C à 50 km.

- *La mésosphère.* Elle se situe au-delà de la stratosphère et voit une nouvelle décroissance de la température jusqu'à environ -100°C vers 80-90 km.

Ces trois couches de l'atmosphère constituent l'*homosphère*. Au-delà de 90 km se trouve l'*hétérosphère* qui se compose :

- de la *thermosphère* qui s'étend jusqu'à une altitude de 700 km. La température y augmente pour atteindre des valeurs maximales qui sont étroitement liées aux quantités d'énergie reçues du soleil. Les molécules peuvent y être fortement ionisées ou dissociées en atomes, on parle alors de l'*ionosphère*.

- de l'*exosphère* où les molécules échappent à l'attraction terrestre.

Dans les travaux réalisés au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés uniquement aux processus ayant lieu dans la troposphère.

I.2. Les mécanismes de dégradation des Composés Organiques Volatils (COV)

La Figure I.2 montre une représentation schématique des processus chimiques et photochimiques clés affectant la composition de la troposphère. Les réactions de photolyse sont primordiales pour l'initiation de la chimie atmosphérique : elles sont à la fois sources et puits de la plupart des oxydants troposphériques.

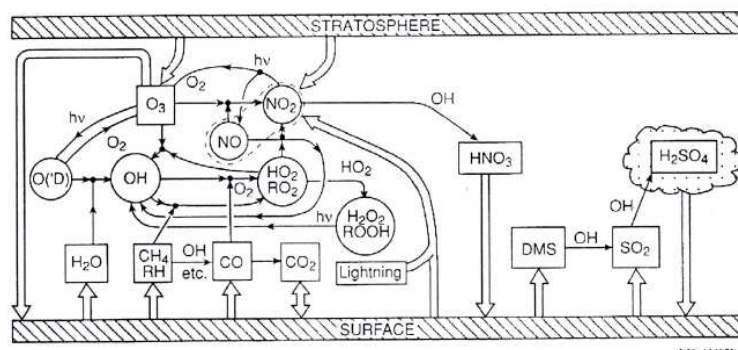


Figure I.2. Diagramme schématisé des processus chimiques et photochimiques clés affectant la composition de la troposphère. Le symbole R correspond à un radical organique et $h\nu$ représente l'absorption du rayonnement solaire [Brasseur et al., 1999].

I.2.1. Généralités

L'oxydation en phase gazeuse des Composés Organiques Volatils est initiée par des réactions avec les radicaux hydroxyles (OH), l'ozone (O_3), les radicaux nitrates (NO_3) ou via la photolyse. Sous certaines conditions dans une atmosphère marine, les atomes de chlore (Cl) peuvent également oxyder les COV. L'importance relative de ces réactions compétitives dépend de la structure du COV et des conditions ambiantes [Atkinson and Arey, 2003]. Elles conduisent à la formation d'un ensemble de composés organiques contenant un ou plusieurs groupements fonctionnels oxygénés, comme par exemple les fonctions aldéhydes ($-C(O)H$), cétone ($-C(O)-$), alcool ($-OH$), nitrate ($-ONO_2$), peroxyacyl nitrate ($-C(O)OONO_2$), acide carboxylique ($-C(O)OH$), hydroperoxyde ($-OOH$) et acide percarboxylique ($-C(O)-OOH$) qui ont tendance à rendre les produits moins volatils [Hallquist et al., 2009] (Figure I.3). Des Aérosols Organiques Secondaires (AOS) peuvent ainsi être formés à partir du transfert gaz/particule de composés organiques partiellement oxydés. Ce transfert est en compétition avec une oxydation plus avancée dans la phase gazeuse et il en résulte une complexité de la composition chimique du mélange de COV et des AOS ainsi qu'une complexité des réactions chimiques correspondantes. Les mécanismes d'oxydation peuvent également mener à des ruptures des chaînes de carbone formant des produits oxygénés de plus faible poids moléculaire ayant une volatilité plus élevée. L'étape ultime de l'oxydation des COV en phase gazeuse convertit tout le carbone en CO_2 .

Ainsi l'atmosphère contient des milliers de composés organiques oxygénés qui diffèrent par leurs structures, leurs propriétés physico-chimiques (réactivité avec les différents oxydants de

l'atmosphère, photolabilité, volatilité et solubilité dans l'eau) et leur tendance à se condenser. Enfin les processus de dégradation des COV peuvent avoir un impact sur la formation d'ozone et de radicaux libres.

Les COV cycliques peuvent former des produits dits d'ouverture qui ont souvent le même nombre d'atomes carbone que le composé parent. Dans le cas des cyclo-alcènes, des hydrocarbures aromatiques et des terpènes (dont la plupart possède un cycle), l'oxydation se fait préférentiellement par un mécanisme d'addition sur le cycle et les produits formés possèdent donc généralement un (voire plus) groupements fonctionnels polaires. Ils sont par conséquent moins volatils que le COV parent [Hoffman et al., 1997 ; Odum et al., 1997 ; Griffin et al., 1999 ; Hallquist et al., 2009].

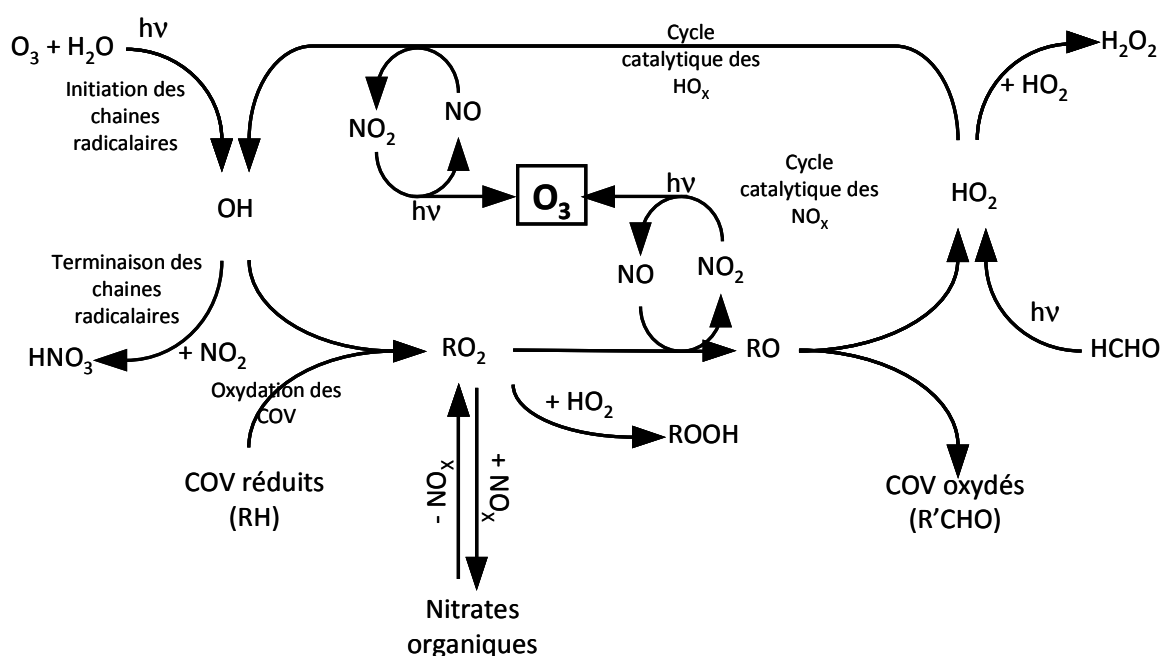


Figure I.3. Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone troposphérique [Camredon et al., 2007]

I.2.2. La photolyse par le rayonnement solaire

Le rayonnement solaire est la principale source d'énergie dans l'atmosphère. Le soleil, assimilé à un corps noir de température ≈ 5770 K, émet majoritairement dans le domaine spectral allant du proche UV à l'IR. Lors de la pénétration du rayonnement solaire dans l'atmosphère terrestre, ce spectre est modifié. Ainsi, entre 80 et 100 km d'altitude, les

longueurs d'onde inférieures à 190 nm sont absorbées par les molécules d'oxygène et d'azote. Entre 20 et 50 km d'altitude, l'ozone stratosphérique absorbe les radiations des longueurs d'onde comprises entre 190 et 290 nm. Enfin, le rayonnement solaire dans le domaine spectral de 290 à 3000 nm peut atteindre le sol terrestre. Dans la troposphère ($z = 0-18$ km), plusieurs phénomènes peuvent encore modifier ce spectre solaire résiduel. Les molécules comme le gaz carbonique, la vapeur d'eau, l'ozone et le formaldéhyde sont capables d'absorber les radiations solaires dans cette gamme de longueurs d'onde (Figure I.4).

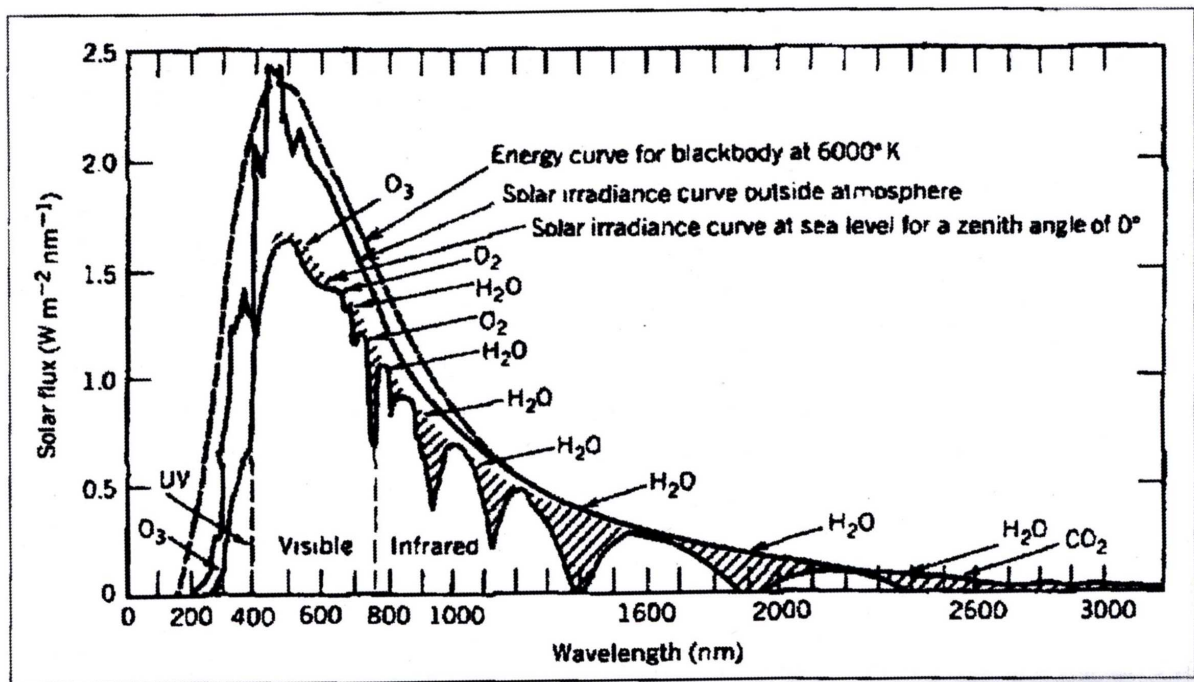
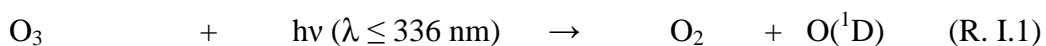


Figure I.4. Flux solaire hors atmosphère et au niveau du sol. Les espèces responsables de l'absorption dans les divers domaines spectraux sont également indiquées (d'après Howard et al., 1960).

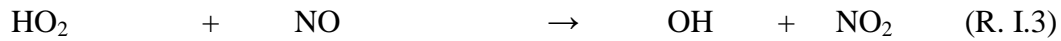
I.2.3. Réaction avec les radicaux hydroxyles (OH)

Le radical hydroxyle (OH) est considéré comme l'oxydant majoritaire de la troposphère. En effet, il réagit avec la plupart des gaz traces et contrôle leur durée de vie ainsi que leur concentration dans l'atmosphère. Globalement, la source la plus importante de radicaux OH résulte de la photolyse de l'ozone dans le proche UV [Wayne, 1988] :

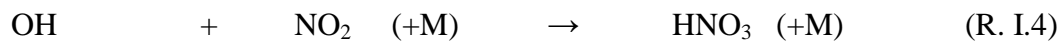




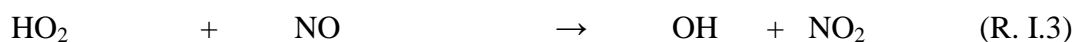
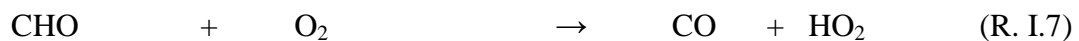
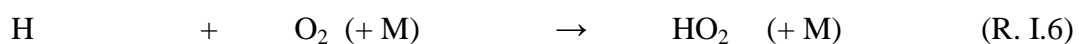
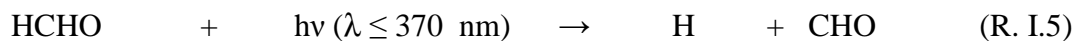
L'oxydation du CO et des COV est une source nette de OH après conversion de HO₂ en OH (Figure I.3) :



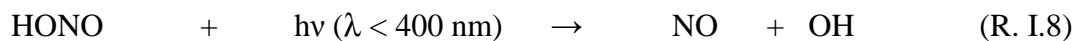
En milieu modérément pollué (NO_x ≈ 1 ppb), cette source de OH devient prédominante alors qu'en milieu fortement pollué (NO_x ≈ 10 ppb) les radicaux hydroxyles sont consommés via la réaction avec le dioxyde d'azote NO₂ pour former de l'acide nitrique HNO₃ (R. I.4 ; M correspond à un gaz inerte (O₂ ou N₂) stabilisant la réaction) :



En milieu pollué, la photolyse des aldéhydes, principalement le formaldéhyde HCHO, est aussi une source importante de radicaux OH :



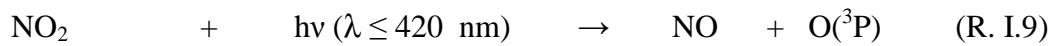
Une autre source de radicaux OH, potentiellement importante en milieu pollué, est la photolyse de l'acide nitreux, HONO, produit par des réactions hétérogènes mettant en jeu les NO_x [Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000] :



Il faut mentionner aussi que l'ozonolyse des alcènes peut être une source significative de radicaux OH, de jour comme de nuit.

I.2.4. La chimie de l'ozone

L'ozone troposphérique est majoritairement d'origine photochimique ($\approx 90\%$), l'autre source étant le transport depuis la stratosphère. Il est formé dans l'air par la photolyse de NO_2 à des longueurs d'onde inférieures à 420 nm [Schurath, 1985] :



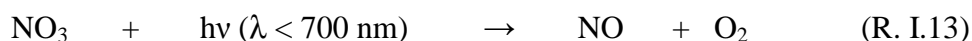
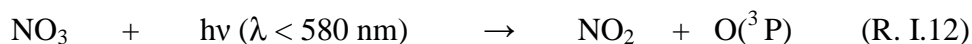
Il s'établit ainsi un équilibre photo-stationnaire entre O_3 , NO et NO_2 , appelé cycle de Leighton [Brasseur and Solomon, 1984]. Ce cycle ne produit toutefois pas d'ozone supplémentaire et la source nette d' O_3 provient des réactions d'oxydation de NO en NO_2 par les radicaux hydroperoxydes (HO_2) et peroxydes (RO_2) produits eux-mêmes par oxydation du monoxyde de carbone (CO) et/ou des composés organiques volatils (Figure I.2).

Les puits d'ozone sont principalement la photolyse (R. I.1) et le dépôt sur les surfaces. Les réactions de O_3 avec les NO_x et les composés organiques insaturés sont aussi des puits d'ozone (Figure I.2). L'ozone est ainsi un oxydant important des COV insaturés, de nuit comme de jour.

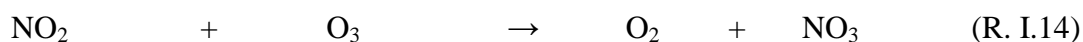
Les concentrations d'ozone actuelles, qui résultent d'un équilibre entre sources et puits, varient de quelques dizaines de ppb en troposphère naturelle à plusieurs centaines de ppb lors d'épisodes de pollution. Les concentrations d'ozone ont été augmentées de manière importante dans l'atmosphère depuis le début de l'ère industrielle, en raison de l'augmentation des émissions de ses précurseurs, à savoir le monoxyde de carbone (CO), les COV et les oxydes d'azote. En plus de son rôle oxydant, l'ozone contribue de manière significative à l'effet de serre additionnel (IPCC 2013).

I.2.5. Le radical nitrate (NO₃)

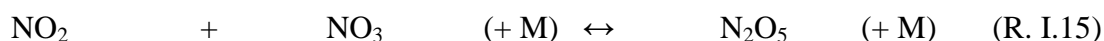
Les radicaux nitrate peuvent jouer un rôle important dans la chimie nocturne ; le jour, ils sont rapidement photolysés (R. I.12 et R. I.13).



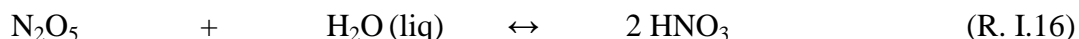
Ils sont produits par la réaction du NO₂ avec l'ozone suivant la réaction suivante :



Les radicaux NO₃ ainsi formés peuvent ensuite réagir avec le NO₂ pour former le pentoxyde de diazote (N₂O₅) via l'équilibre suivant :



Le N₂O₅ constitue un réservoir de radicaux nitrates, sa décomposition thermique donnant NO₃ et NO₂. Il peut en outre s'hydrolyser par contact avec des surfaces humides et former de l'acide nitrique (HNO₃) :



La concentration de NO₃ est de quelques dizaines de ppt en atmosphère continentale habitée [Wayne et al., 1991] et peut atteindre plusieurs centaines de ppt dans les zones éloignées [Brown and Stutz, 2012].

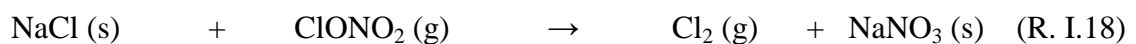
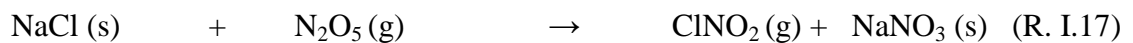
I.2.6. L'atome de chlore (Cl)

Les processus de dégradation initiés par les atomes de chlore sont considérés comme peu importants sauf en région côtière où les concentrations en Cl peuvent atteindre 1×10^5 atomes.cm⁻³ [Pszenny et al., 2007]. De récentes campagnes de terrain réalisées aux États-

Unis, au Canada et en Allemagne ont mis en évidence la formation d'atome de Cl à partir du chlorure de nitrite (ClNO₂) dans des régions continentales éloignées des côtes et des régions marines [Riedel et al., 2013 ; Thornton et al., 2010 ; Mielke et al., 2011 ; Phillips et al., 2012]. Ces études suggèrent que la chimie des atomes de Cl est plus importante en milieu rural contrairement à ce qui avait été envisagé par le passé.

Des concentrations plus élevées d'atomes de chlore peuvent également se trouver dans l'atmosphère autour de sites industriels où le dichlore est largement utilisé comme dans l'industrie plastique, dans le traitement de l'eau et comme agent blanchissant.

L'évaporation des embruns marins peut libérer dans l'atmosphère des particules solides de chlorure de sodium (NaCl) et du chlore moléculaire (Cl₂). Les aérosols de NaCl réagissent alors avec des espèces gazeuses telles que le pentoxyde de diazote et le chlorure de nitrate (ClONO₂) :



La photolyse de ClNO₂ et de Cl₂ libère ensuite des atomes de chlore.



I.3. Les aérosols atmosphériques

I.3.1. Généralités

Les aérosols atmosphériques se composent de particules solides ou liquides qui sont en suspension dans l'air (avec des diamètres compris entre 0,002 et 100 µm). Ces aérosols jouent un rôle clé dans de nombreux processus environnementaux. Ils sont capables de diffuser et d'absorber le rayonnement solaire et les radiations terrestres. Ils peuvent également influencer la formation des nuages et participer à des réactions hétérogènes dans l'atmosphère, affectant

ainsi l'abondance et la distribution des gaz atmosphériques traces qui s'adsorbent éventuellement à leur surface [Andreae and Crutzen, 1997 ; Haywood and Boucher, 2000].

Les aérosols peuvent être composés d'une fraction inorganique et d'une fraction carbonée dont les proportions dépendent de leurs sources. La fraction inorganique peut contenir des sulfates, nitrates, ammonium, des ions de sel de mer (Na^+ , Cl^- , ...), des métaux traces et des éléments de la croûte terrestre (silicates). La fraction carbonée est constituée de carbone élémentaire et de carbone organique.

On distingue trois modes d'aérosols (Figure I.5):

- Le **mode de nucléation** correspondant aux petites particules (1 à 80 nm). Il est divisé en particules ultrafines (1 à 10 nm) et noyaux d'Aitken (10 à 80 nm).
- Les fines particules ont tendance à coaguler entre elles pour former des particules plus grosses (80 nm à 1-2 μm) : c'est le **mode d'accumulation**.
- Le troisième, le **mode mécanique** est indépendant des deux autres, il se rapporte aux grosses particules (> 2,5 μm) qui sont émises directement dans l'atmosphère.

Toute particule propagée immédiatement et sans modification dans l'atmosphère est qualifiée d'aérosol primaire, tandis que les particules du mode de nucléation qui sont issues de réactions de composés en phase gazeuse dans l'atmosphère sont qualifiées d'aérosols secondaires. La nature des sources des aérosols influera sur leur taille et leur composition chimique.

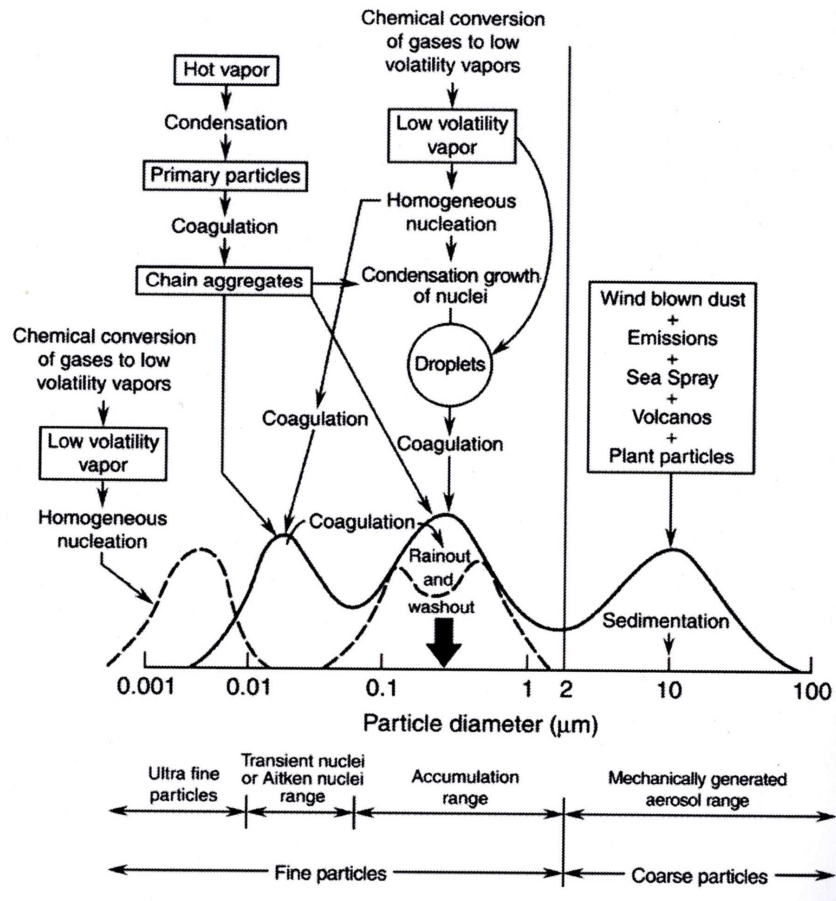


Figure I.5. Les différents modes de l'aérosol atmosphérique [Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000].

I.3.2. Effets des aérosols sur le climat, la santé et l'environnement

I.3.2.1. Les effets des aérosols sur le climat

L'aérosol atmosphérique influe sur le bilan radiatif terrestre et on distingue les effets direct et indirect.

L'effet direct résulte de l'interaction des rayonnements solaire et tellurique avec les particules elles-mêmes, il est déterminé par les propriétés optiques de l'aérosol. La diffusion du rayonnement solaire induit un effet négatif et donc un refroidissement net de l'atmosphère, l'absorption du rayonnement IR réfléchi par la surface de la Terre induit un effet positif et donc un réchauffement net.

L'effet indirect désigne l'intervention de l'aérosol atmosphérique dans la microphysique des nuages conduisant à une modification de leurs propriétés radiatives. Ainsi, une augmentation des concentrations en aérosols jouant le rôle de noyaux de condensation des nuages (CCN) entraîne une augmentation du nombre de gouttelettes dans le nuage, et à teneur constante en eau liquide, une diminution de leur taille. Un grand nombre de gouttelettes de petite taille est beaucoup plus efficace pour la dispersion du rayonnement solaire qu'un nombre plus faible de gouttelettes de taille plus grandes. Il en résulte un effet négatif sur le bilan radiatif. De plus, à cause de la diminution de leur taille, la précipitation des gouttelettes devient moins fréquente, ce qui prolonge les durées de vie des nuages et augmente leur épaisseur. Ceci entraîne également un effet radiatif négatif [Novakov and Penner, 1993 ; Novakov and Corrigan, 1996].

Les effets sur le bilan radiatif se mesurent par le forçage radiatif. Celui-ci est défini comme étant la variation moyenne du flux radiatif net (solaire et IR terrestre) à la tropopause, associé notamment à la variation du contenu atmosphérique de gaz ou d'aérosols actifs vis-à-vis du rayonnement. Il s'exprime en watts par mètre carré ($W.m^{-2}$).

La Figure I.6 montre les dernières estimations des différents forçages radiatifs du système terrestre présentées dans le rapport IPCC 2013. Elle donne des estimations de $-0,27 W.m^{-2}$ en moyenne (dans une gamme de $-0,77$ à $+0,23 W.m^{-2}$) pour le forçage radiatif lié aux aérosols pour l'effet dit « direct » et de $-0,55 W.m^{-2}$ (dans un domaine de $-1,33$ à $-0,06 W.m^{-2}$) pour l'effet dit « indirect ». De manière générale, l'ensemble des aérosols sulfatés participe au refroidissement net du système terrestre alors qu'à l'inverse, le carbone élémentaire issu de la combustion de fuels fossiles participe au réchauffement net. Concernant le carbone organique issu de la combustion des fuels fossiles et les aérosols de combustion de la biomasse, les aérosols nitrés et les poussières minérales, l'effet (réchauffement ou refroidissement) est moins net compte tenu des incertitudes sur le forçage radiatif.

Les aérosols ont donc un rôle potentiellement très important sur le bilan radiatif du système terrestre.

Plus les particules sont fines plus elles sont capables de pénétrer en profondeur dans le système respiratoire et ainsi causer des dommages (Figure I.7).

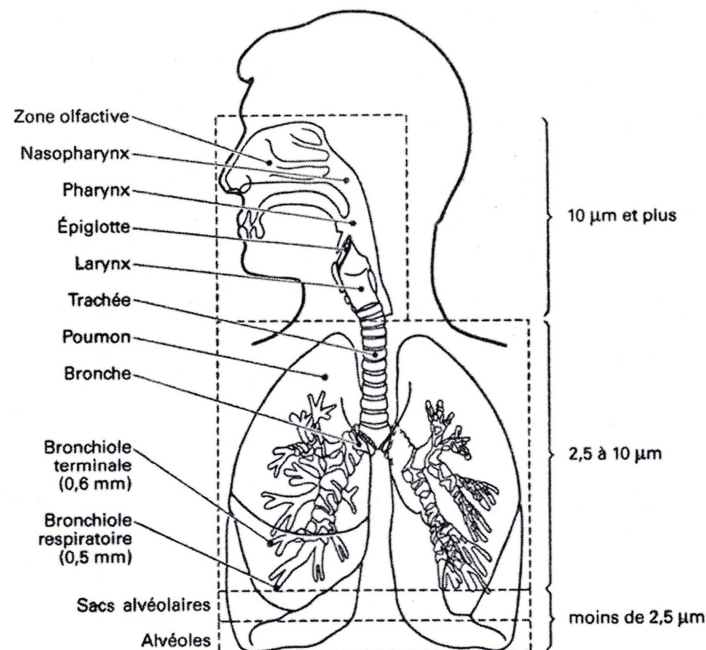


Figure I.7. Niveau de pénétration des particules inhalées dans l'appareil respiratoire selon leur taille [Prouvost and Declercq, 2007].

La Figure I.7 montre que les particules les plus grosses (taille supérieure à $10\ \mu\text{m}$) sont filtrées par le système ciliaire du nez et ne parviennent pas à pénétrer dans le système respiratoire. Entre $2,5$ et $10\ \mu\text{m}$ de diamètre, les particules sont arrêtées dans les voies respiratoires supérieures (larynx, trachée, bronches) et peuvent être éliminées relativement rapidement par des mécanismes naturels tels que la toux. Les particules dont le diamètre est inférieur à $2,5\ \mu\text{m}$ peuvent passer la barrière sanguine et aller affecter d'autres organes. Les composés chimiques des particules ont également une influence importante sur le risque sanitaire. Parmi ces substances organiques (saturées ou insaturées, aromatiques, chlorées, bromées, oxygénées, soufrées et nitrées...) ou inorganiques (acides, métaux, ...), certaines peuvent avoir des caractères toxiques, cancérigènes ou mutagènes (aromatiques, HAP, ...).

L'impact des aérosols atmosphériques sur la visibilité est lié aux phénomènes de diffusion et d'absorption du rayonnement solaire. Ils sont responsables de la majorité de la diffusion de la lumière observée notamment lors d'épisodes de pollution urbaine, ayant pour conséquence la réduction de la visibilité et la diminution du contraste [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]. Les études menées par Wu et al. ont montré que des épisodes de fortes concentrations en

particules dans l'atmosphère sont très souvent liés à une réduction notable de la visibilité [Wu et al., 2005].

Les aérosols peuvent également avoir un impact sur les écosystèmes. Les plantes entretiennent une relation d'étroite dépendance avec leur environnement : le sol, l'eau et l'air. Les grosses particules vont agir physiquement en se déposant sur les feuilles, perturbant ainsi leur activité photosynthétique. Les plus petites particules peuvent pénétrer à l'intérieur des végétaux par l'intermédiaire des stomates et des cuticules et agir par voie chimique [Smith and Jones, 2000].

I.3.3. Sources, puits et composition des aérosols

Les particules émises dans l'atmosphère proviennent aussi bien de sources biogéniques que d'activités anthropiques. Dans la première catégorie, sont incluses les poussières minérales, les émissions volcaniques, les embruns marins et les particules de matière végétale mises en suspension (débris de plantes, pollens...). Les émissions des particules attribuées aux activités humaines sont liées principalement aux combustions des dérivés du pétrole et de la biomasse, et aux processus industriels mettant en œuvre des produits solides pulvérulents (sidérurgie, cimenteries, etc.).

Une fois émis dans l'atmosphère, les aérosols peuvent soit y subir des transformations telles que des réactions d'oxydation, soit être éliminés par dépôt sec ou sédimentation (dépôt direct des particules sur la surface), soit par dépôt humide (incorporation des particules dans des gouttelettes de nuages suivie de précipitations ou lessivage de la colonne d'air par les gouttes de pluie). Les particules de grosse taille ($> 1 \mu\text{m}$) sont relativement vite éliminées de l'atmosphère (quelques jours) par sédimentation (dépôt sec). Les particules ultrafines (1 à 10 nm) et les noyaux d'Aitken (10 à 90 nm) coagulent rapidement et ont ainsi également des durées de vie courtes, parfois de l'ordre de quelques minutes. Les particules du mode d'accumulation ont les durées de vie les plus longues dans l'atmosphère, typiquement quelques semaines. Elles sont trop petites pour une élimination rapide par sédimentation, leurs puits majeurs étant le dépôt humide.

Le Tableau I.2 présente les différentes sources de particules ainsi qu'une estimation de leur taux de production globale annuelle [Rapports IPCC, 2001 et 2007]. Trois catégories d'aérosols y sont indiquées : inorganique, carbone élémentaire et organique. L'aérosol carboné élémentaire et l'aérosol organique font partie de ce qu'on nomme l'aérosol carboné.

Tableau I.2. Sources de particules et estimation de leur production en Tg.an⁻¹ [Ehhalt et al., 2001 et pour les valeurs ^a Forster et al., 2007].

| Type d'aérosol | | Source | Production estimée (Tg.an ⁻¹) |
|--------------------------------|------------|---------------|---|
| Aérosol inorganique | Primaire | Biogénique | Poussière minérale 1000 – 3000 |
| | | | Sels marins 1000 – 6000 |
| | Secondaire | Volcanique | Sulfates 6,4 – 8,8 ^a |
| | | Anthropique | Sulfates 68 – 93 ^a |
| | | | Nitrates 10 – 19 |
| | | Biogénique | Sulfates 17,4 – 23,8 ^a Nitrates 2 – 8 |
| Aérosol de carbone élémentaire | Primaire | Anthropique | Combustion fossile + Biocarburant 4,6 ^a |
| | | et Biogénique | Feux de biomasse 3,3 ^a |
| | | | Aviation 0,006 |
| Aérosol organique | Primaire | Anthropique | Combustion fossile + Biocarburant + Feux de biomasse 5 – 17 ^a dont 2,4 pour la combustion fossile |
| | | Biogénique | Débris végétaux, pollen 0 -90 |
| | Secondaire | Anthropique | Aromatiques (précurseurs) 0,3 – 1,8 |
| | | Biogénique | Terpènes (précurseurs) 8 - 40 |

I.3.3.1. Composition de l'aérosol inorganique

L'aérosol inorganique primaire naturel (poussières minérales, sels marins) constitue une source majeure de particules atmosphériques. Les poussières se composent d'éléments insolubles ou moins solubles dans l'eau tels que les aluminosilicates, le manganèse et les métaux de transition (comme le fer). Les sels marins sont produits à la surface des océans par l'éclatement de bulles, et émis dans l'air sous forme de cristaux. La composition de ces cristaux est approximativement celle de l'eau de mer qui contient du sodium, du chlore, du magnésium, et du potassium [Seinfeld and Pankow, 1997]. Ces composés sont souvent très solubles dans l'eau favorisant la capture de l'eau atmosphérique et donc la formation de nuages.

L'aérosol inorganique secondaire est majoritairement composé de particules sulfatées, produites principalement par l'oxydation du SO₂ abondamment émis par l'activité volcanique mais aussi par les combustions d'énergie fossile. Les sulfates étant souvent associés au cation ammonium (NH₄⁺), il existe un déficit de charge positive, compensé par l'apport des ions H⁺. Ce phénomène explique que l'aérosol et donc les pluies ou neiges formées autour de l'aérosol après capture de la vapeur d'eau, présentent presque toujours un pH acide [Kulshrestha et al., 1996 ; Millet et al., 1996].

L'aérosol peut aussi être formé par oxydation des NO_x. Comme par exemple, en milieu marin, le NO₂ réagit avec des particules marines telles que le chlorure de sodium (NaCl) ou le bromure de sodium (NaBr) selon les réactions suivantes [Vogt and Finlayson-Pitts, 1994] :



I.3.3.2. Le carbone élémentaire (EC)

Nommé également « black carbon », le carbone élémentaire (EC) est quasi exclusivement composé d'atomes de carbone hautement polymérisés formant des plans de graphène, sa structure correspond à du graphite impur. L'EC est issu de l'association de plusieurs centaines de cristallites (couches polyaromatiques formées de cycles hexagonaux) de 2 à 3 nm de diamètre orientés au hasard les unes par rapport aux autres. L'empilement de plusieurs

cristallites constitue une unité structurale de base (USB). L'EC est émis directement dans l'atmosphère au cours de processus de combustion (combustion de fuel fossile, de biomasse et de bois) et est inerte chimiquement.

Le carbone élémentaire est souvent lié aux émissions de suies lors de la combustion, mais les particules de suies ne sont pas composées uniquement de carbone élémentaire. Elles contiennent aussi une fraction plus ou moins importante de matière organique adsorbée lors du refroidissement des produits de combustion. Il est donc difficile de dissocier complètement le carbone élémentaire du carbone organique (OC).

I.3.3.3. Le carbone organique (OC)

Le carbone organique (OC) peut être défini comme la fraction de l'aérosol regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés ou non. Ces espèces organiques particulières sont, soit émises directement dans l'atmosphère, soit formées par condensation ou nucléation des produits de dégradation photochimique de COV (par exemple, les Aérosols Organiques Secondaires – AOS). Les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) sont formés dans l'atmosphère par transfert de produits d'oxydation des COV en phase gazeuse vers la phase particulaire, comme décrit précédemment. Ces produits semi- ou non-volatils présentent une pression de vapeur saturante suffisamment faible pour permettre leur condensation directement sur eux-mêmes (nucléation homogène) ou sur des particules préexistantes (nucléation hétérogène) [Jacobson et al., 2000]. Ils participent de ce fait à l'accroissement de la masse particulaire.

L'OC est donc constitué d'une multitude de composés organiques différents. Les études de détermination de la composition chimique de cette fraction sont très importantes pour la caractérisation chimique de l'atmosphère et ont augmenté considérablement durant la dernière décennie. Elles ont permis d'identifier de nombreux composés organiques représentant globalement entre 10 et 70% en masse de l'OC émis selon les sources. Toutefois, des efforts de caractérisation et de compréhension restent à fournir. C'est dans ce contexte que se situe une partie des travaux réalisés au cours de cette thèse qui porte sur la formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) par l'oxydation des COV.

I.3.3.3.1. Les précurseurs des Aérosols Organiques Secondaires (AOS)

Le nombre de Composés Organiques Volatils (COV) mesurés dans l'atmosphère est estimé entre 10 000 et 100 000 [Goldstein and Galbally, 2007]. Ces COV (terpènes, aromatiques, composés oxygénés, chlorés....) peuvent subir plusieurs processus d'oxydation atmosphérique et ainsi former un grand nombre de composés polyfonctionnels qui peuvent contribuer à la formation et à la croissance des Aérosols Organiques Secondaires (AOS).

I.3.3.3.1.1. Les précurseurs d'origine biogénique

La végétation est une source d'émission importante de COV [Guenther et al., 1995] qui sont rapidement oxydés pour former des espèces oxygénées et des AOS. A l'échelle globale, l'émission biogénique de composés organiques gazeux est estimée à $\approx 1,2 \times 10^3 \text{ Tg.an}^{-1}$, ce qui est comparable avec celle du méthane [Guenther et al., 1995]. Les émissions de COV biogéniques dépendent fortement de la température, du rayonnement solaire et de l'activité biologique des plantes [Guenther et al., 1993] ; on distingue plusieurs familles de composés (Figure I.8) :

- Les hémiterpènes : C_5H_8 et $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ (isoprène, 2-méthylbut-3-èn-2-ol...),
- Les monoterpènes : $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (α -pinène, limonène...),
- Les sesquiterpènes : $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (longifolène, β -caryophyllène...).

L'isoprène est le principal composé organique biogénique émis par la végétation [Greenberg et al., 2004], mais les précurseurs majoritaires d'AOS sont les monoterpènes dont les plus abondants sont l' α - et le β -pinène, le sabinène et le limonène. Les taux d'émissions de ces composés sont reportés dans le Tableau I.3 [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 ; Guenther et al., 1995].

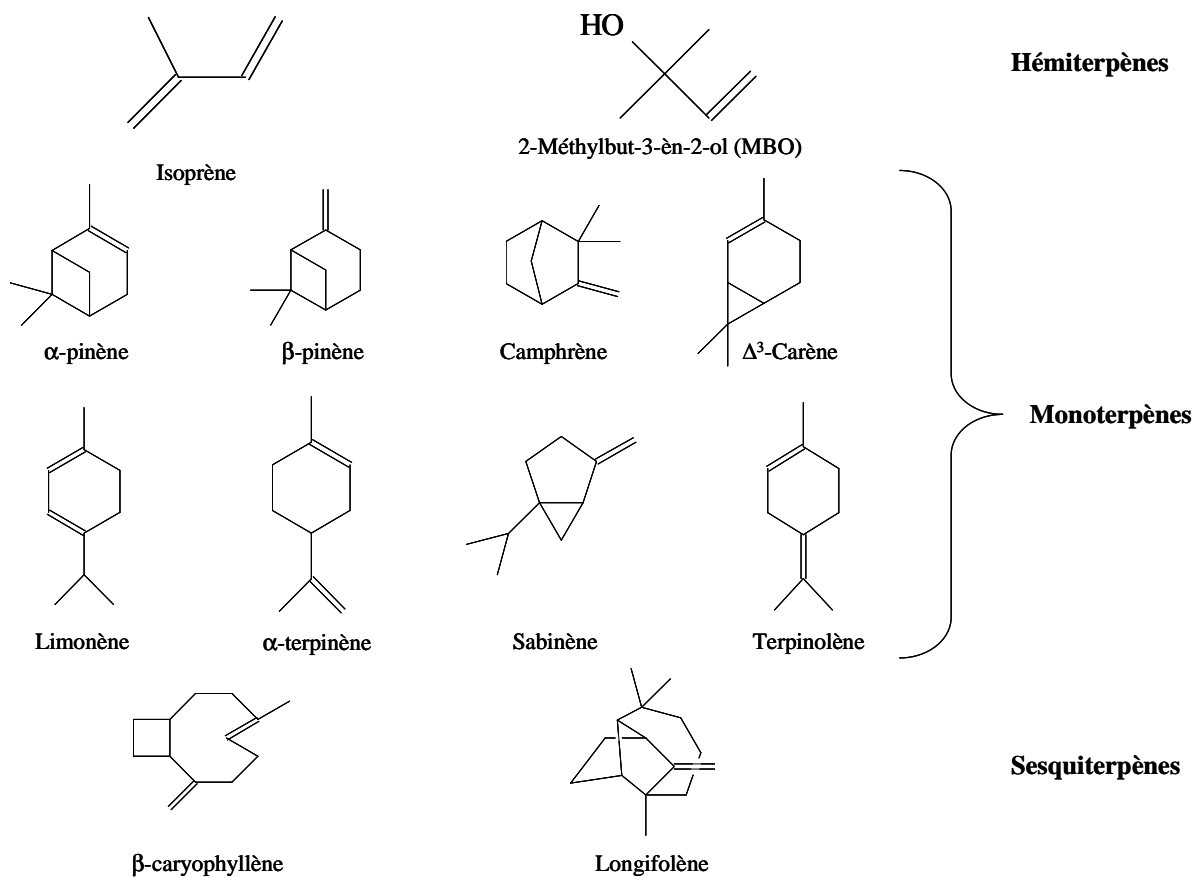


Figure I.8. Structure des hémiterpènes (C₅), monoterpènes (C₁₀) et sesquiterpènes (C₁₅) émis dans l'atmosphère par la végétation.

Tableau I.3. Emissions globales annuelles de COV (Tg.an⁻¹) [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000].

| Composé | Emissions (Tg.an ⁻¹) |
|---------------------|----------------------------------|
| Isoprène | 500 |
| α -pinène | 50 |
| β -pinène | 33 |
| Sabinène | 20 |
| Δ^3 -carène | 6 |
| Limonène | 33 |
| α -terpinène | 1,4 |
| sesquiterpènes | 15 |

Plusieurs études [Szidat et al., 2006 ; Lanz et al., 2007 ; Simpson et al., 2007 ; Schichtel et al., 2008] ont montré que plus de 90% des AOS totaux présents dans de nombreuses régions du continent européen pendant les mois d'été sont d'origine biogénique. L'oxydation de monoterpènes simples comme l' α -pinène conduit à la formation d'un mélange complexe de produits ayant des chaînes carbonées plus ou moins longues (C7 ou moins) qui peuvent contribuer à la formation d'AOS.

L'isoprène représente 50% des émissions de COV biogéniques (en masse), il est donc prépondérant dans l'atmosphère. Néanmoins l'isoprène n'est pas considéré comme le principal précurseur d'AOS de par son faible poids moléculaire [Bernard, 2009]. Claeys et al. [2004a] suggèrent qu'une faible fraction de l'isoprène est converti en AOS (0,2%). Ce taux de formation en AOS issus de l'oxydation de l'isoprène a été sous-estimé puisqu'il ne prenait pas en compte l'oxydation des produits de l'isoprène en phase aqueuse, contribuant de manière importante à la charge en AOS biogéniques dans l'atmosphère [Carlton et al., 2006 ; Claeys et al., 2004b].

Il subsiste aujourd'hui encore de grandes incertitudes sur les taux d'émission des sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$) du fait des difficultés d'échantillonnage et de leur grande réactivité. Ils sont considérés comme les composés ayant le potentiel de formation en AOS le plus important [Vizueté et al., 2004].

I.3.3.3.1.2. Les précurseurs d'origine anthropique

Les précurseurs d'AOS d'origine anthropique sont principalement des composés aromatiques. Ils sont émis en quantités plus faibles que les composés d'origine biogénique (Tableau I.4), mais les hydrocarbures aromatiques constituent une fraction importante (\approx 20-30%) de la totalité des COV en atmosphère urbaine [Calvert et al., 2002].

L'oxydation atmosphérique des hydrocarbures peut mener à la production d'ozone ainsi qu'à des espèces faiblement volatiles qui se répartissent entre les phases gazeuse et condensée ce qui conduit à la formation d'aérosols organiques secondaires. La contribution anthropique à la production globale des AOS est estimée à environ 10% par les modèles [Tsigaridis and Kanakidou, 2003], mais les mesures ambiantes suggèrent que les prédictions sous-estiment la production des AOS dans l'atmosphère ainsi que la part des aérosols d'origine anthropique [Heald et al., 2005, 2006 ; de Gouw et al., 2005 ; Volkamer et al., 2006].

Tableau I.4. Estimation des émissions annuelles de composés aromatiques en Tg.an⁻¹ (d'après rapport IPCC 2001).

| Composé | Emissions industrielles estimées (Tg.an ⁻¹) | Emissions estimées de la Combustion de la biomasse (Tg.an ⁻¹) |
|--------------------|---|---|
| Benzène | 6,3 | 3,99 |
| Toluène | 10,29 | 1,72 |
| Xylène | 7,56 | 0,504 |
| Triméthylbenzène | 1,47 | / |
| Autres aromatiques | 6,51 | 0,42 |

Dans l'atmosphère, les composés aromatiques sont principalement oxydés par les radicaux OH [Calvert et al., 2002]. En dépit des nombreuses études réalisées sur l'oxydation des hydrocarbures aromatiques [Volkamer et al., 2001, 2002 ; Olariu et al., 2002; Alvarez et al., 2007; Bejan et al., 2007; Ma et al., 2007a, b; Metzger et al., 2008...], les mécanismes de formation des AOS et leurs évolutions restent mal compris. En effet, il n'existe que quelques études sur la composition chimique des AOS produits à partir de composés aromatiques [Forstner et al., 1997 ; Jang and Kamens, 2001 ; Hamilton et al., 2006].

Généralement les réactions d'oxydation des composés aromatiques avec l'ozone sont lentes, avec des constantes de vitesse inférieures à $10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Atkinson et al., 1994 ; Volkamer et al., 2012 ; Olariu et al., 2000]. Cependant, des études cinétiques des réactions entre l'ozone et des benzènediols (catéchols) fournissent des constantes de vitesse supérieures à $10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante, ce qui donne à ces réactions un intérêt atmosphérique non négligeable [Tomas et al., 2003]. De plus, la formation de particules au cours de ces réactions a été observée [Coeur-Tourneur et al., 2009 et 2010a ; Olariu et al., 2003].

I.3.3.3.2. La formation des Aérosols Organiques Secondaires (AOS)

Les observations sur la formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) ont été obtenues grâce à des études réalisées en chambre de simulation atmosphérique ou dans des réacteurs à écoulement. Ces expériences se sont focalisées seulement sur quelques réactions de dégradations atmosphériques. Elles ont montré que la production d'AOS dépend de nombreux paramètres, à savoir :

- la concentration des COV,
- la température (T),
- l'humidité relative,
- l'irradiation,
- la concentration en NO_x,
- l'utilisation de piègeurs de radicaux OH et bi-radicaux de Criegee,
- l'existence de noyaux d'ensemencement,
- la présence de composés carbonylés.

I.3.3.3.2.1. Influence des concentrations en Composés Organiques Volatils (COV)

Un paramètre important influençant la formation des AOS étudié est la concentration initiale en COV. En effet, plus elle est élevée, plus la vitesse de réaction du composé parent avec l'oxydant augmente et la concentration massique en AOS est grande. Ceci s'explique par une augmentation des processus d'absorption favorisant le transfert de certaines espèces semi-volatiles de la phase gazeuse vers la phase particulaire [Hoffmann et al., 1997 ; Odum et al., 1996 ; Seinfeld and Pankow, 2003].

I.3.3.3.2.2. Influence de la température

Dans la littérature, il a été observé qu'une augmentation de la température entraîne une diminution du rendement en masse en AOS. En effet, l'élévation de la température induit un abaissement des taux de transfert liés à la pression de vapeur des composés. Ces observations sont basées sur l'équation de Clausius-Clapeyron [Hoffmann et al., 1997 ; Jonsson et al., 2008b ; Pathak et al., 2007 ; Saathoff et al., 2009 ; Stendy et al., 2006]. La répartition

gaz/particule n'est pas le seul paramètre affecté par les variations de température. En effet les processus réactionnels peuvent en être impactés : par exemple, avec la montée en température, la décomposition unimoléculaire des radicaux de Criegee est défavorisée au profit de leur stabilisation [von Hessberg et al., 2009].

I.3.3.3.2.3. Influence de l'humidité relative

Certaines études se sont intéressées à l'influence de l'humidité relative sur la formation des AOS. La plupart d'entre elles se sont focalisées sur les monoterpènes (α - et β -pinène, sabinène, limonène, Δ^3 -carène...). La majorité de ces travaux observent une augmentation de la quantité d'AOS avec l'humidité relative [Bonn et al., 2002a ; Cocker et al., 2001 ; Jonsson et al., 2006]. Néanmoins, les résultats obtenus sur les concentrations en nombre de particules divergent pour les études réalisées dans des conditions d'humidités relatives élevées (20-85%). Ainsi, Jonsson et al. [2006] observent une augmentation du nombre de particules formées lors de l'ozonolyse de l' α -pinène, du limonène et du Δ^3 -carène de 70 à 90% lorsque l'humidité relative augmente. Contrairement à ces études sur ces mêmes composés, il a été observé une diminution de ce nombre [Berndt et al., 2003 ; Bonn et al., 2002a] voire aucun effet si l'humidité augmente [Fick et al., 2003 ; Rohr et al., 2003]. Cette contradiction entre les différents travaux semble indiquer que l'effet de l'humidité relative sur la concentration en nombre des AOS est fonction de la nature du composé étudié [Jonsson et al., 2008a et b].

I.3.3.3.2.4. Influence de l'irradiation

D'autres paramètres influent sur les rendements massiques en AOS comme l'intensité et le domaine spectral de la source de lumière utilisée [Presto et al., 2005a ; Warren et al., 2008]. Lors de leur étude, Presto et al. [2005a] ont montré que l'exposition aux rayonnements UV réduit les rendements en AOS de 20 à 40% ; les UV favorisent la photolyse des intermédiaires stables et des produits finaux gazeux, réduisant par conséquent la formation des AOS. De même, Warren et al. [2008] ont montré que si l'irradiation est assurée par une lampe à arc ($390 < \lambda < 780$ nm), les rendements en AOS sont environ 20% plus faibles qu'en présence d'une lumière noire ($375 < \lambda < 405$ nm), pour une consommation de COV identique.

I.3.3.3.2.5. Influence de la concentration en oxydes d'azote (NO_x)

Des études se sont intéressées plus particulièrement à l'effet des NO_x sur la réactivité de certains COV. La photo-oxydation de l'isoprène [Kroll et al., 2006], du benzène [Ng et al., 2007a], des isomères du xylène (*o*-, *m*- et *p*-) [Ng et al., 2007a ; Song et al., 2005 et 2007], du toluène [Cao and Jang, 2008] et de l' α -pinène [Ng et al., 2007b] ont montré une diminution de la concentration en AOS formés lorsque la concentration en NO_x augmente. La même observation a été faite pour l'ozonolyse de l' α -pinène [Presto et al., 2005b]. L'influence de la concentration en NO_x sur la réactivité des COV est bien connue. La présence de NO empêche la formation d'hydropéroxydes non-volatils et par conséquent la production d'AOS [Johnsson et al., 2005 ; Ng et al., 2007a]. En revanche, l'ozonolyse des sesquiterpènes conduit à une formation d'AOS plus importante dans des conditions de concentrations en NO_x plus élevées [Chan et al., 2010].

I.3.3.3.2.6. Influence des piègeurs de radicaux hydroxyles (OH) et des bi-radicaux de Criegee

L'ozonolyse des COV conduit à la formation d'intermédiaires de réaction, les bi-radicaux de Criegee [Johnson and Marston, 2008]. Ces derniers peuvent se décomposer de façon unimoléculaire et former des radicaux hydroxyles.

Des études en chambre de simulation atmosphérique ont montré que les rendements en AOS peuvent varier en fonction du piègeur de OH utilisé (monoxyde de carbone, 2-butanol, cyclohexane, 1,3,5-triméthylbenzène...) [Keywood et al., 2004 ; Jenkin, 2004 ; Docherty et al., 2005 ; Jonsson et al., 2008a] qui influe sur le rapport [RO₂]/[HO₂]. Docherty et al. [2005] ont montré que le monoxyde de carbone favorise plus la formation de radicaux HO₂ par rapport au 2-butanol et au cyclohexane, et les rendements en aérosols sont donc plus élevés.

Quant aux piègeurs de bi-radicaux de Criegee (acétaldéhyde, butanone, acide acétique...), leur utilisation favorise la formation de particules organiques fines [Neeb et al., 1998 ; Tobias and Ziemann, 2000 ; Bonn et 2002b].

I.3.3.3.2.7. Influence de l'ensemencement

Des expériences ont été réalisées en introduisant au préalable des particules inorganiques ((NH₄)₂SO₄), appelées particules d'ensemencement, dans les CSA. Ces travaux ont concerné l'influence de la présence de noyaux de condensation sur les rendements de formation en AOS. Ces derniers sont résumés dans Hallquist et al. [2009]. De manière générale, il a été montré que l'introduction de noyaux d'ensemencement acides augmente les rendements massiques en AOS. Le caractère acide des particules préexistantes favoriserait les processus de catalyse des réactions en phase condensée, menant à des réactions de polymérisation (type aldolisation). Par contre, l'introduction de particules non acides n'affecte pas les rendements en AOS [Cocker et al., 2001].

I.3.3.3.2.8. Influence de la présence de composés carbonylés

Plusieurs études en laboratoire ont montré que les composés organiques atmosphériques, tels que les carbonylés, peuvent être transformés en produits de poids moléculaire plus élevé via des réactions hétérogènes entre les phases gazeuse et particulaire [Jang and Kamens, 2001 ; Jang et al., 2002, 2003a, b, 2004, 2005 ; Garland et al., 2006 ; Liggio and Li, 2006a, b ; Iinuma et al., 2007a, b ; Surratt et al., 2007a, 2008 ; Gómez-González et al., 2008]. La majorité de ces études ont observé que les rendements en AOS étaient plus élevés lors des réactions hétérogènes des aldéhydes comparées à celles des cétones [Jang et al., 2003]. En particulier, les aldéhydes α,β -insaturés (comme le 2,4-hexadiénal) et les composés α -oxocarbonylés (par exemple, le glyoxal) sont plus réactifs que les carbonylés aliphatiques dans les réactions hétérogènes [Jang et al., 2003b, 2005].

I.4. La combustion de la biomasse

Le bois-énergie représente une alternative à l'utilisation des énergies fossiles. Dans notre pays, le chauffage domestique au bois représente la première source d'énergie renouvelable. Les émissions de polluants liées à la combustion de la biomasse proviennent en très grande

majorité (97%) du secteur domestique, avec près de six millions de ménages français se chauffant aujourd'hui au bois [ADEME, 2009].

La combustion du bois est une source de composés gazeux et particulaires dans l'atmosphère [ADEME, 2009] et il est essentiel de déterminer sa contribution potentielle à la dégradation de la qualité de l'air intérieur et extérieur.

Les résultats du programme européen CARBOSOL chargé d'étudier la pollution particulaire en composés carbonés ont déjà montré que la combustion mal contrôlée de la biomasse (c'est-à-dire par les feux de cheminée, les feux agricoles ou les feux de jardin) est responsable de 50% à 70% de la pollution carbonée particulaire hivernale en Europe. Le type d'appareils utilisé (foyers, inserts, chaudière), son entretien, les essences de bois brûlées (tendre, dur), la forme sous laquelle se trouve le bois (bûche, granulés, briquettes), la qualité du bois, son humidité peuvent également influencer sur les facteurs d'émission des particules [ADEME, 2009]. Ce constat se vérifie partout en Europe et aussi bien pour les masses d'air étudiées près du sol qu'en altitude [Jaffrezo et al., 2005 ; Legrand and Puxbaum, 2007 ; Marchand et al., 2004 ; Puxbaum et al., 2007].

I.4.1 Emissions d'aérosols

Cette énergie utilisée depuis le temps des cavernes a un bilan carbone faible et émet peu de gaz à effet de serre. Le chauffage résidentiel est une source importante de particules, en particulier de PM_{2,5}. La quantité d'aérosols émise en masse et en facteur d'émissions dépend du combustible utilisé : biomasse, houille (charbon), fioul, gaz naturel et du type d'appareillage (foyers, chaudière individuelle, collective...). L'utilisation de la biomasse est le mode de chauffage le plus émetteur en particules (totales et fines) et en HAP avec un rendement énergétique inférieur aux autres combustibles. La composition chimique des aérosols est différente selon le combustible brûlé (Tableau I.5).

La combustion de la biomasse pour le chauffage constitue la plus importante source d'énergie renouvelable utilisée en France en 2009 (d'après le bilan annuel du CGDD, 2009), et elle est en perpétuelle augmentation suite aux deux programmes bois-énergie (2000-2006 et 2007-2010) mis en place par l'ADEME à la demande de l'Etat. La France est le premier producteur et consommateur européen de bois-énergie avec une consommation annuelle de 7,6 Mtep.

Tableau I.5. Emissions et facteurs d'émission (FE) des particules totales, PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁ pour le chauffage résidentiel au charbon, au fioul, au gaz naturel et au bois (moyennes des différents appareils pour chaque combustible) en France en 2005 (Source : CITEPA).

| Emissions nationales du secteur domestique en 2005 | Houille | | Fioul domestique | | Gaz naturel | | Biomasse | |
|--|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|
| | (rendement = 69%) | | (rendement = 83%) | | (rendement = 86%) | | (rendement = 48%) | |
| | FE en g.GJ ⁻¹ sortant | Emissions en tonnes | FE en g.GJ ⁻¹ sortant | Emissions en tonnes | FE en g.GJ ⁻¹ sortant | Emissions en tonnes | FE en g.GJ ⁻¹ sortant | Emissions en tonnes |
| Particules totales | 216 | 22 | 18 | 4984 | 0 | 0 | 908 | 138200 |
| PM₁₀ | 216 | 22 | 18 | 4984 | 0 | 0 | 863 | 131300 |
| PM_{2,5} | 214 | 22 | 18 | 4984 | 0 | 0 | 844 | 128600 |
| PM₁ | 212 | 21 | 15 | 4236 | 0 | 0 | 836 | 127300 |
| Somme 4 HAP^a | $2,3 \times 10^{-6}$ | $0,3 \times 10^{-6}$ | $2,3 \times 10^{-6}$ | 232×10^{-3} | 0 | 0 | 125×10^{-3} | 19 |

^a Les 4 HAP mesurée sont le benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indeno(123-cd)pyrène.

L'impact du chauffage au bois sur la qualité de l'air a été étudié depuis la fin du XXème siècle au Canada, particulièrement au Québec où le chauffage au bois représentait 47% des émissions de particules fines en 2000 [rapport Environnement Canada, 2004].

En Europe, la contribution de la combustion de la biomasse à l'émission d'aérosol organique a été très étudiée afin de mieux la quantifier. Ces études ont abouti aux estimations suivantes : 20% à Vienne (Autriche) [Caseiro et al., 2009], 30% à Oslo (Norvège) [Yttri et al., 2009], 40% à Zürich (Suisse) [Szidat et al., 2006], 35% à Gand (Belgique) [Zdrahal et al., 2002], 45 à 54% dans les vallées rhodaniennes en Suisse et 26 à 49% en vallées alpines en Europe [Lanz et al., 2010]. Au cours du programme européen CARBOSOL, Puxbaum et al. [2007] estiment la contribution de la combustion de biomasse à la matière organique des aérosols sur des sites de fond en Europe de l'Ouest comprise entre 1 et 6% en été. En hiver, elle représente 20% de matière organique en sites de montagnes et de 47 à 68% de l'OM sur des sites ruraux de plaine. Mais les contributions de la combustion de la biomasse à l'OM estimées par ces auteurs l'ont été par différentes méthodes d'évaluation des sources. La comparaison des résultats obtenus sur ces différents sites doivent donc être nuancées.

Une étude réalisée pendant l'hiver 2006-2007 dans quatre grandes agglomérations françaises a permis d'évaluer pour la première fois en France les contributions de la combustion de biomasse au carbone organique contenu dans les aérosols. Pour Paris, Lille, Strasbourg et Grenoble, ces fractions sont estimées respectivement à 40%, 52%, 60% et 72%. Les aérosols émis par la combustion de biomasse sont des aérosols carbonés, mais les profils chimiques des émissions dépendent eux aussi de nombreux facteurs (des appareils de chauffage, du combustible...). Le ratio carbone élémentaire/carbone organique est par contre systématiquement inférieur à 1 pour cette source alors qu'il est de l'ordre de 2 pour les émissions véhiculaires (Tableau I.6). Une centaine de composés peuvent être identifiés au sein des aérosols issus de la combustion de la biomasse [Fine et al., 2002 et 2004] et sont utilisés pour la caractériser :

- Les monosaccharides anhydres, en particuliers le lévoglucosan [Simoneit et al., 1999]. Il est reconnu comme traceur des émissions particulières liées à la combustion de la biomasse [ADEME, 2008 ; Inuma et al., 2010 ; Jordan et al., 2006 ; Nolte et al., 2001 ; Shauer et al., 2001 ; Simpson et al., 2005]. Sa durée de vie atmosphérique a été estimée à plus de 10 jours [Nolte et al., 2001] ;

- Les ions ferreux (Fe^{2+}), manganèse (Mn^{2+}), nitrates (NO_3^{2-}), sulfates (SO_4^{2-}), l'ammoniac (NH_3) qui ont été les premières espèces utilisées comme traceurs de la combustion du bois [McDonald et al., 2000]. Cependant il persistait de grandes incertitudes, en effet, ces composés ne sont pas spécifiques de la combustion de la biomasse et peuvent aussi être émis par d'autres sources (transport, fumée de cuisson des viandes, ...);
- Le potassium qui est également émis par d'autres sources majeures telles que les fumées de viande cuite et les déchets d'incinération [Schauer et al., 2001];
- Les HAP dont les concentrations relatives sont différentes de celles observées pour d'autres sources d'émissions. Le rétène, composé de type HAP alkylé, formé notamment lors de l'altération thermique de diterpénoïdes, est considéré comme un indicateur des émissions de combustion de biomasse, et plus particulièrement de celles liées aux combustions de bois tendres [Ramdahl, 1983; Schauer et al., 1996; Simoneit and Elias, 2000; Simoneit, 2002];
- Les méthoxyphénols ont été proposés comme traceurs de la combustion du bois, notamment le guaiacol (2-méthoxyphénol) et le syringol (2,6-diméthoxyphénol) [Hawthorne et al., 1988 et 1989; McDonald et al., 2000]. Une étude menée sur la guaiacol et ses dérivés majoritaires a montré qu'il existait une excellente corrélation entre les concentrations de ces composés dans les aérosols et la fraction de PM_{10} dans les fumées du chauffage résidentiel [Hawthorne et al., 1992]. Cependant des travaux ont montré que la durée de vie atmosphérique des méthoxyphénols est d'environ 2 h [Coeur-Tourneur et al., 2010b] ce qui suggère que ces composés ne peuvent être utilisés comme traceur de la combustion du bois qu'à proximité des sources;
- Les lipides [Simoneit, 2002];
- Les terpénoïdes : l'acide abiétique par exemple [Simoneit, 2002].

De plus, les ratios OC/lévoglucosan et lévoglucosan/mannosan sont spécifiques aux essences de bois brûlé (Tableau I.6) et sont utilisés pour distinguer les émissions de bois dur et tendre [Fine et al., 2002; Schmidl et al., 2008]. Par exemple, le ratio lévoglucosan/mannosan est en

moyenne proche de 15,2 pour les essences américaines de bois dur alors qu'il est de 2,5 pour les briquettes (également appelées bûches calorifiques et fabriquées à partir de sciures compactées).

I.4.2. Emissions des méthoxyphénols

Les méthoxyphénols sont émis par la combustion de la biomasse, et plus particulièrement la pyrolyse de la lignine. Ce sont des composés polaires à faible poids moléculaire et semi-volatils, présents en phases gazeuse et particulaire. Aux températures atmosphériques, la plupart des méthoxyphénols se trouvent majoritairement dans la phase gazeuse [Hays et al., 2002 ; Iinuma et al., 2010 ; Mazzoleni et al., 2007 ; Schauer et al., 2001 ; Simpson et al., 2005], mais certains sont dans la fraction fine ($PM_{2,5}$) des particules [Simpson et al. 2005]. Les facteurs d'émissions des méthoxyphénols totaux varient entre 900 et 4200 $mg.kg^{-1}$ de bois brûlé tandis que ceux du lévoglucosan sont compris entre 700 et 1940 $mg.kg^{-1}$ de bois brûlé [Schauer et al., 2001 ; Rogge et al., 1998]. Une dizaine de méthoxyphénols ont été identifiés lors de campagne de mesures : le guaiacol, le syringol, le méthylsyringol, le guaiacylacétone, l'acétonevanillone, l'acide homovanillique, le syringyl acétone, le coniféraldéhyde, le sinapylaldéhyde [Hays et al., 2002 ; Hawthorne et al., 1992 ; McDonald et al., 2000 ; Mazzoleni et al., 2007 ; Piot, 2011 ; Schauer et al., 2001 ; Simpson et al., 2005]. Les émissions issues du brûlage de conifères comportent des composés de type guaiacyl alors que celles des combustions de feuillus se composent de composés de types guaiacyl et syringyl [Kjällstand et al., 2000].

Tableau I.6. Ratios EC/OC, OC/lévoglucosan et lévoglucosan/mannosan pour différents types de combustion de biomasse et les émissions véhiculaires.

| Caractéristiques des sources | Références | Taille des PM | EC/OC | OC/lévoglucosan | Lévoglucosan/mannosan | |
|--|--|-----------------------|-------------------|-----------------|-----------------------|------------------------|
| Feuillage | Feuilles de jardin | Schmidl et al., 2008b | PM ₁₀ | 0,15 | 27,49 | 5,54 |
| | Feuillage mixte de feuillus | Hays et al., 2002 | PM _{2,5} | 0,03 | 4,12 | Mannosan non identifié |
| Bois | Mélange essences européennes (70% épicéa, 20% hêtre, 10% briquettes) | Schmidl et al., 2008a | PM ₁₀ | 0,41 | 5,57 | 3,64 |
| | Hêtre | Schmidl et al., 2008a | PM ₁₀ | 0,37 | 12,51 | 14,64 |
| | Briquettes (bois tendre) | Schmidl et al., 2008a | PM ₁₀ | 0,76 | 4,04 | 2,53 |
| | Moyenne d'essences américaines de bois dur | Fine et al., 2002 | PM _{2,5} | 0,04 | 7,38 | 15,18 |
| Emissions véhiculaires en tunnel français | El Haddad et al., 2009 | PM _{2,5} | 1,89 | / | / | |

I.5. Les chambres de simulation atmosphérique (CSA)

Dans les années 1970, les chambres de simulation atmosphérique (CSA) ont été développées afin d'étudier la chimie atmosphérique en laboratoire en faisant varier les paramètres physico-chimiques pouvant intervenir dans les problèmes environnementaux [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]. Les CSA permettent l'étude mécanistique des réactions chimiques et ainsi la validation des modèles chimiques [Carter et al., 2005]. Elles représentent également un outil pour explorer les impacts de composés d'intérêt dans des conditions atmosphériques particulières [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]. En effet, il est possible d'analyser les mécanismes de réactions chimiques d'une ou plusieurs espèces dans une chambre, dans laquelle les composés primaires sont introduits et irradiés par la lumière solaire naturelle ou artificielle. Les concentrations des composés parents et des produits de dégradation peuvent être mesurées au cours du temps. En variant les concentrations initiales ainsi que d'autres paramètres comme la température, la pression, l'humidité relative..., il est envisageable d'établir une relation entre les émissions et la qualité de l'air. Cependant l'extrapolation des données expérimentales à l'atmosphère est sujette à des incertitudes.

I.5.1. Construction d'une CSA : diversité d'options

En fonction de l'utilisation souhaitée de la CSA, qui aujourd'hui ne se limite plus aux études des réactions chimiques en phase gazeuse mais également à celles en phases particulaire et aqueuse, divers choix s'imposent quant aux matériaux de construction, à la forme, au volume, aux gammes de température et de pressions atteintes et aux sources d'irradiation utilisés.

Grâce à ces différents choix, les CSA construites à travers le monde ne se ressemblent pas et peuvent apporter des données complémentaires afin de mieux comprendre et évaluer les processus atmosphériques.

I.5.1.1. Choix des matériaux constituant les parois

La présence de parois est un des éléments les plus critiques lors de la construction d'une chambre de simulation. Le choix des matériaux influence les modes d'utilisation, mais aussi

les incertitudes des données obtenues (adsorption sur les parois des composés, introduction de réactions hétérogènes non prévues...). La surface des parois doit être chimiquement le plus inerte possible afin de réduire l'effet d'adsorption et de dégazage. Lorsqu'il est possible de faire varier la température et la pression à l'intérieur de la chambre, l'effet mémoire par contamination de molécules adsorbées sur les parois est minimisé. A l'heure actuelle, il existe trois principaux types de matériaux utilisés dans la construction de CSA :

- *Parois en verre (borosilicate, pyrex, quartz...)*. A l'origine des CSA, un grand nombre d'études ont été menées dans des chambres en verre pour explorer les cinétiques et les mécanismes de réactions atmosphériques en phase gazeuse [Barnes et al., 1982 ; Joshi et al., 1982 ; Behnke et al., 1988 ; Doussin et al., 1997]. Il s'agissait de petits réacteurs dont le volume variait entre quelques litres et plusieurs centaines de litres. Un inconvénient d'utiliser du verre est l'absorption de la lumière par les parois dans les longueurs d'onde inférieures à 350 nm [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986], ainsi la partie la plus importante de la photolyse dans ce domaine spectrale est sous-estimée.

- *Parois en film téflon*. Les chambre de grand volume en films FEP téflon ont été beaucoup utilisées pour explorer la chimie atmosphérique [Spicer, 1983 ; Kelly, 1982 ; Kelly et al., 1985 ; Carter et al., 2005]. Plusieurs études ont montré que le téflon est chimiquement inerte et présente une destruction de surface faible vis-à-vis des composés oxydants tels que l'ozone... [Kelly, 1982 ; Finlayson-Pitts and Pitts, 1986 ; Carter et al., 2005]. De plus, les films téflons adsorbent très peu les hydrocarbures sur ces surfaces. Enfin, ils transmettent les irradiations dans la gamme spectrale de 290 à 800 nm.

- *Parois en métal (inox, aluminium...)*. Une troisième possibilité pour les CSA est l'utilisation de matériaux rigides dont les surfaces sont inertes (inox, [Groth et al., 1972 ; Akimoto et al., 1979 ; Wagner et al., 2006]) ou couvertes par les matériaux inertes (film téflon ; Winer et al., 1979)].

I.5.1.2. Choix de la source d'irradiation

Selon l'irradiation utilisée, les CSA peuvent être réparties en deux catégories : les chambres extérieures (ou « outdoor ») et les chambres intérieures (ou « indoor »). Les chambres

extérieures sont irradiées directement par le rayonnement solaire, il s'agit souvent de grands réacteurs transparents (par exemple EUPHORE située à Valencia, en Espagne, SAPHIR à Jülich, en Allemagne et HELIOS à Orléans, en France). Néanmoins, les conditions expérimentales (intensité lumineuse, température...) peuvent être perturbées par la météo et les hydrométéores et les conditions de travail sont difficilement reproductibles. Les chambres intérieures équipées avec des sources d'irradiation artificielle sont généralement plus petites. Trois types de lampes permettent de simuler le rayonnement solaire pour les études en laboratoire :

- *Les tubes fluorescent « lampe noire »*. La distribution d'énergie d'une lampe noire, comme une lampe à mercure à basse pression, dépend fortement des propriétés de phosphore qui couvre sur les parois. En général, elle a une bonne intensité lumineuse dans la gamme spectrale de 300 à 400 nm, mais la distribution est très différente de celle du soleil. Par contre l'intensité lumineuse dans le domaine UV (290 à 340 nm) est beaucoup plus faible comparée à celle du soleil. Cela peut être gênant dans l'étude de la photochimie troposphérique puisqu'il s'agit d'une bande spectrale importante.

- *Lampe à arc à halogène « lampe de soleil »*. Leurs principes d'utilisation sont similaires à celles des lampes noires sauf que les protections des lampes (vitres) sont transparentes aux UV. L'intensité d'irradiation émise par ce type de lampe est donc très riche en UV qui peut descendre jusqu'à 270 nm.

- *Lampes xénon*. Les lampes xénon à haute pression sont les sources d'irradiation artificielle les plus fiables pour reproduire la distribution de l'énergie solaire au niveau du sol, dans la région spectrale de 290 à 700 nm. Le spectre d'une lampe xénon a une intensité riche dans le domaine autour de 300 nm. Les longueurs d'onde inférieures à 290 nm peuvent être éliminées par l'emploi de filtres [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]. De plus, les lampes xénon ont une bonne intensité dans la région spectrale supérieure à 400 nm.

I.5.1.3. Choix de l'enceinte

En fonction de l'enceinte, il existe deux types de CSA : les souples ou les rigides. Les chambres souples sont souvent des sacs téflons dans lesquels les expériences sont réalisées à

pression atmosphérique, comme l'UCR au Riverside [Carter et al., 2005] et EUPHORE à Valencia [Becker et al., 1996]. Les chambres rigides sont plutôt des réacteurs, tels que les chambres de Wuppertal [Barnes et al., 1982 ; Barnes et al., 1994], CRAC 1 [Thüner et al.2004], AIDA [Wagner et al., 2006] et HIRAC [Glowacki et al., 2007]. Comparés aux chambres souples, elles présentent les avantages suivants :

- Les expériences peuvent être effectuées dans les conditions à pression réduite permettant de simuler les environnements dans les couches supérieures de la troposphère ;
- L'évacuation de l'enceinte permet de nettoyer la chambre par des processus de désorption.

Finalement, les différents types de CSA sont très utilisés pour étudier la chimie troposphérique en diverses phases selon les besoins et les objectifs de recherche. Un bilan des caractéristiques des principales chambres de simulation qui existent dans le monde est présenté dans le Tableau I.7.

I.5.2. Récapitulatif des caractéristiques des CSA utilisées dans le monde

Tableau I.7. Récapitulatif des caractéristiques des principales CSA utilisées dans le monde.

| Année de mise en service | Chambre | Localisation | Matériau | V (m ³) | Forme | Source d'irradiation | Pression | Température | Référence |
|--------------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|-----------|-------------------------|---------------|-------------|-----------------------|
| 1968 | Bonn | Intérieur | Inox | 220 | Cylindre | Non | Evacuable | Ambiante | Groth et al., 1972 |
| 1976 | UCR Riverside | Intérieur | Alu recouvert d'un sac téflon | 5,8 | Cylindre | Lampes solaires | Evacuable | 253 – 373 K | Carter et al., 1979 |
| 1976 | Dearborn | Intérieur | Pyrex | 0,14 | Cellule | Lampes noires | Atmosphérique | Ambiante | Niki et al., 1981 |
| 1976 | UNC Chapel Hill | Extérieure (× 2) | Sac téflon | 312 | Rectangle | Soleil | Atmosphérique | Ambiant | Jeffries et al., 1976 |
| 1979 | NIES Japon | Intérieur | Inox recouvert d'un sac téflon | 6,065 | Cylindre | Lampes xénon | Evacuable | 273 – 473 K | Akimoto et al., 1979 |
| 1980 | Los Angeles | Intérieur | Alu recouvert d'un sac téflon | 5,8 | Cube | Lampexénon | Evacuable | Thermostaté | Winer et al., 1980 |
| 1981 | EPA | Extérieur | Sac téflon | 0,015 – 0,04 | Sac | Soleil | Atmosphérique | Ambiante | Lonneman et al., 1981 |
| 1981 | BUW-405 Wuppertal | Intérieur | Pyrex | 0,42 | Cylindre | Lampes noires et soleil | Evacuable | 223 -323 K | Barnes et al., 1982 |
| 1983 | BCL Ohio | Extérieur | Sac téflon | 17,3 | Sac | Soleil | Atmosphérique | Ambiante | Spicer, 1983 |
| 1985 | Michigan | Extérieur (× 8) | Sac téflon | 0,45 – 2 | Sac | Soleil | Atmosphérique | Ambiante | Kelly et al., 1985 |
| 1985 | Chapel Hill | Extérieur | Sac téflon | 25 | Sac | Soleil | Atmosphérique | Ambiante | Saucy et al., 1983 |

| | | | | | | | | | |
|------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|---------------|-----------------|-------------------------------|--------------------|-------------|----------------------|
| 1985 | Pasadena | Extérieur | Sac téflon | 65 | Sac | Soleil | Atmosphérique | Ambiante | Leone et al., 1985 |
| 1986 | QUAREC Wuppertal | Intérieur | Quartz | 1,0860 | Cylindre | Lampes noires | Evacuable | 273 -298 K | Barnes et al., 1994 |
| 1986 | CSIRO Australie | Extérieur | Sac | 4 × 0,2 | Sac | Lampes soleil | Atmosphérique | Ambiante | Evans et al., 1986 |
| 1988 | Bayreuth | Intérieur | Pyrex | 2,4 | - | Lampes métallogènes | - | 248 – 298 K | Behnke et al., 1988 |
| 1993 | UCR- SAPRC ETC Riverside | Intérieur | Sac téflon | 3 | Rectangle | Lampes noires | At- mosphérique | 298 – 304 K | Carter et al., 1993 |
| 1996 | EUPHORE Valencia | Extérieur | Sac téflon | 2 × 204 | Demi- sphère | Soleil | Ambiante | Ambiante | Becker, 1996 |
| 1996 | AIDA Karlsruhe | Intérieur | AlMg ₃ | 78 | 103 | Non | Atmosphérique | 183 – 333 K | Wagner et al., 2006 |
| 1997 | UCR-DTC Riverside | Intérieur (× 2) | Sac téflon | 5 | Cube | Lampes noires | Ambiante | Ambiante | Cater et al., 1997 |
| 1997 | UCR-CTC Riverside | Intérieur (× 2) | Sac téflon | 3,5 | Cube | Lampes xénon | Atmosphérique | Ambiante | Cater et al., 1997 |
| 1997 | CSA Créteil | Intérieur | Pyrex | 0,977 | Cylindre | Lampes noires et soleil | Evacuable | Ambiante | Doussin et al., 1997 |
| 2000 | CNRS- ERA1 Orléans | Intérieur | Sac téflon | 7,3 0,2 | Cube Sac | UVA UVC | Atmosphérique | 288 – 313 K | Vesine et al., 2000 |
| 2001 | Pasadena | Intérieur (× 2) | Sac téflon | 28 | Cube | Lampes noires | Atmosphérique | 288 – 323 K | Cocker et al., 2001 |
| 2002 | LOTASC 1, 2, 3 UBAY | Intérieur | Sac téflon / Pyrex | 0,69 – 3,2 | Cylindre | Lampes xénon | Atmosphérique | 253 – 298 K | Da Rosa et al., 2003 |

| | | | | | | | | | |
|------|------------------------------|--------------------|------------|--------------|------------------|----------------------------------|---------------|-------------|--------------------------|
| 2004 | CRAC 1, 2 UCC | Intérieur | Sac téflon | 3,91 6,35 | Cylindre Cube | Lampes TUV Lampes TL/05 | Atmosphérique | Ambiante | Thüner et al., 2004 |
| 2005 | UCR/CE- CERT Riverside | Intérieur (× 2) | Sac téflon | 90 | Cube | Lampes à mercure et noires | Atmosphérique | 278 – 318 K | Carter et al., 2005 |
| 2005 | PSI Suisse | Intérieur | Sac téflon | 27 | Cube | Lampes xénon | Atmosphérique | 288 – 303 K | Paulsen et al., 2005 |
| 2005 | SAPHIR Jülich | Extérieur (× 2) | Sac téflon | 270 | Cylindre | Soleil | Atmosphérique | Ambiante | Rohrer et al., 2005 |
| 2007 | HIRAC Leeds | Intérieur | Inox | 2,3 | Cylindre | Lampes TLK/05 | Evacuable | 250 – 320 K | Glowacki et al., 2007 |
| 2011 | CESAM Créteil | Intérieur | Inox | 4,2 | Cylindre | Lampes xénon | Evacuable | 290 – 297 K | Wang et al., 2011 |

I.6. Objectifs de ce travail

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse se situent dans la continuité des études réalisées dans le groupe « SIMU » du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) sur la réactivité atmosphérique des méthoxyphénols [Coeur-Tourneur et al. 2010].

Les connaissances sur la réactivité atmosphérique de ces composés étant limitées, il était nécessaire de poursuivre les études déjà entreprises, c'est à dire de s'intéresser à leurs réactions avec les principaux oxydants (les radicaux hydroxyles, les radicaux nitrates et l'atome de chlore), ce qui inclut la détermination des constantes de vitesse, l'identification et la quantification des produits d'oxydation ainsi que l'estimation des rendements en Aérosols Organiques Secondaires (AOS).

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la réactivité, en phase gazeuse, de certains méthoxyphénols.

Références

Abbey, D.E., Nishino, N., McDonnell, W.F., Burchette, R.J., Knutsen, S.F., Beeson, W.L., Yang, J.X. Long-Term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers – *Am. J. Respi. Crit. Care Med.* 159, **1999**, 373-382.

Adams, P. J. and Seinfeld, J. H. Predicting global aerosol size distributions in general circulation models – *J. Geophys. Res.*, 107(D19), **2002**, 4370, doi:10.1029/2001JD001010.

ADEME, **2009**. Le bois énergie et la qualité de l'air-Note de synthèse.

Akimoto, H., Sakamaki, F., Hoshino, M., Inoue, G., Okuda, M. Photochemical ozone formation in propylene – nitrogen oxide – dry air system – *Environ. Sci. Technol.* 13, **1979**, 53-58.

Alvarez, E. G., Viidanoja, J., Munoz, A., Wirtz, K., and Hjorth, J. Experimental confirmation of the dicarbonyl route in the photooxidation of toluene and benzene – *Environ. Sci. Technol.* 41, **2007**, 8362–8369.

Andreae, M. O. and Crutzen, P. J. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry – *Sci.* 276, **1997**, 1052–1058.

Atkinson, R., Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds – *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* 2, **1994**, 1-216.

Atkinson, R. and Arey, J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review – *Atmos. Environ.*, 37, Supplement No. 2, **2003**, S197–S219.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., and IUPAC Subcommittee. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species – *Atmos. Chem. Phys.*, 6, **2006**, 3625–4055.

Atkinson, R. Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: a revised estimation method – *Atmos. Environ.* 41, **2007**, 8468–8465.

Barnes, I., Bastian, V., Becker, K.H., Fink, E.H., Zabel, F. Reactivity studies of organic substances towards hydroxyl radicals under atmospheric conditions – *Atmos. Environ.* 16, **1982**, 545-550.

Barnes, I., Becker, K.H., Mihalopoulos, N. An FTIR product study of the photooxidation of dimethyl disulfide – *J. Atmos. Chem.* 18, **1994**, 267-289.

Becker, K.H. The European Photoreactor “EUPHORE”, final report – Wuppertal, European Community **1996**.

Behnke, W., Holländer, W., Koch, W., Nolting, F., Zetzch, C. A smog chamber for the studies of the photochemical degradation of chemicals in the presence of aerosols – *Atmos. Environ.* 22, **1988**, 1113-1120.

Bejan, I., Barnes, I., Olariu, R., Zhou, S. M., Wiesen, P., and Benter, T. Investigations on the gas-phase photolysis and OH radical kinetics of methyl-2-nitrophenols – *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, **2007**, 5686–5692.

Bernard F., thèse : Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques : Réactions avec OH, O₃ et NO₂, **2009**.

Berndt, T., Böge, O., and Stratmann, F. Gas-phase ozonolysis of alpha-pinene: gaseous products and particle formation – *Atmos. Environ.* 37, **2003**, 3933–3945.

Bonn, B., Schuster, G., Moortgat, G. K. Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis – *J. Phys. Chem. A* 106, **2002a**, 2869-2881.

Bonn, B. et Moortgat, G. K.: New particle formation during α - and β -pinene oxidation by O₃, OH and NO₃, and the influence of water vapour: particle size distribution studies – *Atmos. Chem. Phys.* 2, **2002b**, 183-196.

Bonn, B., Korhonen, H., Petäjä, T., Boy, M., and Kulmala, M. Understanding the formation of biogenic secondary organic aerosol from α -pinene in smog chamber studies: role of organic peroxy radicals – *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 7, **2007**, 3901-3939.

Brasseur, G., Solomon, P. *Aeronomy of the middle atmosphere: Chemistry and physics of the stratosphere and mesosphere* – D. Riedel Publishing Co., Dordrecht, **1984**.

Brasseur G.P., Orlando J.J., Tyndall G.S., *Atmospheric Chemistry and Global Change* – Oxford University Press ed., **1999**.

Brown, S.S., Stutz, J. Nighttime radical observation and chemistry – *Chem. Soc. Rev.* 41, **2012**, 6405-6447.

Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., and Yarwood, G. *The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons* – Oxford University Press, New York, **2002**.

Camredon, M., Aumont, B., Lee-Taylor, J., Madronich, S. The SOA/VOC/NO_x system: an explicit model of secondary organic aerosol formation – *Atmos. Chem. Phys.* 7, **2007**, 5599-5610.

Cao, G. and Jang, M. Secondary organic aerosol formation from toluene photooxidation under various NO_x conditions and particle acidity – *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8, **2008**, 14467–14495.

Carlton, A., Turpin, B., Lim, H.-J., Altieri, K. E. et Seitzinger, S. Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds – *Geophys. Res. Lett.*, 33(6), **2006**, L0682.

Carter, W.P.L., Lloyd, A.C., Sprung, J.L., Pitts Jr, J.N. Computer modelling of smog chamber data: progress in validation of a detailed mechanism for the photooxidation of propene and n-butane in photochemical smog – *Int. J. Chem. Kinet.* 11, **1979**, 45-101.

Carter, W.P.L., Pierce, J.A., Luo, D., Malkina, I.L. Environmental Chamber Study Of Maximum Incremental Reactivities Of Volatile Organic Compounds – Annual report **1995**.

Carter, W.P.L., Cocker III, D.R., Fitz, D.R., Malinkina, I.L., Burmiller, K., Sauer, C.G., Pisano, J.T., Bufalino, C., Song, C. A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation – *Atmos. Environ.* 39, **2005**, 7768-7788.

Caseiros, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C.A., Puxbaum, H. Wood burning impact on PM 10 in tree Austrian regions – *Atmos; Environ.* 43, **2009**, 2186-2195.

Chan, A. W. H., Chan, M. N., Surratt, J. D., Chhabra, P. S., Loza, C. L., Crouse, J. D., Yee, L. D., Flagan, R. C., Wennberg, P. O., Seinfeld, J. H. Role of aldehyde chemistry and NO_x concentrations in secondary organic aerosol formation – *Atmos. Chem. Phys.* 10, **2010**, 7169-7188.

Chung, S. H. and Seinfeld, J. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols – *J. Geophys. Res.* 107(D19), **2002**, 4407.

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo P., Maenhaut, W. Formation of secondary organic aerosol through photooxidation of isoprene – *Sci.* 303, **2004a**, 1173-1176.

Claeys, M., Wang, W., Ion, A., Kourtschev, I., Gelencsér, A. et Maenhaut, W. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide – *Atmos. Environ.*, 38(25), **2004b**, 4093-4098.

Cocker, D. R., Clegg, S. L., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part I: alpha-pinene/ozone system – *Atmos. Environ.* 35, **2001**, 6049–6072.

Coeur-Tourneur, C., Tomas, A., Guilloteau, A., Henry, F., Ledoux, F., Visez, N., Riffault, V., Wenger, J.C., Bedjanian, Y. Aerosol formation yields from the reaction of catechol with ozone – *Atmos. Environ.* 43, **2009**, 2360-2365.

Coeur-Tourneur C., Foulon V., Laréal M. Determination of aerosol yields from 3-methylcatechol and 4-methylcatechol ozonolysis in a simulation chamber – *Atmos. Environ.* 44, **2010a**, 852-857.

Coeur-Tourneur, C., Cassez, A., Wenger, J.C. Rate coefficients for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with 2-methoxyphenol (guaiacol) and related compounds – *J. Phys. Chem. A* 114, **2010b**, 11645-11650.

da Rosa, M.B., Krüger, H.-U. Thomas, S., Zetzsch, C. Photolytic debromination and degradation of decabromodiphenyl ether, an exploratory kinetic study in toluene – *Fresenius Environmental Bulletin* 12, **2003**, 940-945.

Davidson, C. I., Phalen, R. F., and Solomon, P. A. Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review – *Aerosol Sci. Technol.* 39, **2005**, 737–749.

De Gouw, J.A., Warnecke, C., Stohl, A., Wollny, A.G., Brock, C.A., Cooper, O.R., Holloway, J.S., Trainer, M., Fehsenfeld, F.C., Atlas, E.L., Donnelly, S.G., Stroud, V., Lueb, A. Volatile organic compounds composition of merged and aged forest fire plumes from Alaska and western Canada – *J. Geophys. Res. D: Atmos.* 111, **2005**, D10303.

Docherty, K. S., Wu, W., Lim, Y. B., and Ziemann, P. J. Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O₃ – *Environ. Sci. Technol.* 39, **2005**, 4049–4059.

Docherty, K. S., Stone, E.A., Ulbrich, I.M., DeCarlo, P.F., Snyder, D.C., Schauer, J.J., Peltier, R.E., Weber, R.J., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Grover, B.D., Eathough, J., Jimenez, J.L. Apportionment of primary and secondary organic aerosols in southern California during the 2005 study of organic aerosols in Riverside (SOAR-1) – *Environ. Sci. Technol.* 42, **2008**, 7655-7662.

Dodge, M. Chemical oxidant mechanisms for air quality modelling: critical review – *Atmos. Environ.* 34, **2000**, 2103-2130.

Donahue, N., Hartz, K., Chuong, B., Presto, A., Stanier, C., Rosenhorn, T., Robinson, A., and Pandis, S. Critical factors determining the variation in SOA yields from terpene ozonolysis: a combined experimental and computational study – *Faraday Discuss.* 130, **2005**, 295–309.

Doussin, J.F., Ritz, D., Durand-Jolibois, R., Monod, A., Carlier, P. Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry: New developments in the analytical device – *Analisis* 25, **1997**, 236-242.

El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J.L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J.L., Gille, G. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France – *Atmos. Environ.* 43, **2009**, 6190-6198.

Environnement Canada, **2004**. Campagne d'échantillonnage sur le chauffage résidentiel au bois. Rapport d'étude : 1999 à 2002. www.menv.gouv.qc.ca.

Evans, L.F., Weeks, I.A., Eccleston, A.J. A chamber study of photochemical smog in Melbourne, Australia - present and future – *Atmos. Environ.* 20, **1986**, 1355-1368.

Fick, J., Pommer, L., Nilsson, C. et Andersson, B. Effect of OH radicals, relative humidity, and time on the composition of the products formed in the ozonolysis of alpha-pinene – *Atmos. Environ.* 37, **2003**, 4087-4096.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood grown in the Southern United States – *Environ. Sci. Technol.* 36, **2002**, 1442-1451.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood types grown in the Midwestern and Western United States – *Environ. Engin. Sci.* 21, **2004**, 387-409.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N. Atmospheric chemistry, Fundamentals and experimental techniques – Willey Interscience Editions, New York **1986**.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N. The chemistry of Lower and Upper Atmosphere: Theory, experiments and applications – New-York, Academic Press. **2000**.

Firket, M. Sur les causes des accidents survenus dans la vallée de la Meuse, lors des brouillard de décembre 1930. Résultat de l'expertise judiciaire faite par MM. Dehalu, Schoofs, Mage, Batta, Bovy et Firket – *Bull. Acad. Roy. Med. Belg.* 11, **1931**, 683-734.

Forstner, H.J.L, Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition – *Environ. Sci. Technol.* 31, **1997**, 1345-1358.

Garland, R. M., Elrod, M. J., Kincaid, K., Beaver, M. R., Jimenez, J. L., and Tolbert, M. A. Acid-catalyzed reactions of hexanal on sulfuric acid particles: Identification of reaction products – *Atmos. Environ.*, 40, **2006**, 6863–687,.

Glowacki, D. R., Goddard, A., Hemavibool, K., Malkin, T. L., Commane, R., Anderson, F., Bloss, W. J., Heard, D. E., Ingham, T., Pilling, M. J., Seakins, P. W. Design of and initial results from a Highly Instrumented Reactor for Atmospheric Chemistry (HIRAC) – *Atmos. Chem. Phys.* 7, **2007**, 5371-5390.

Goldstein, A. H. and Galbally, I. E. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere – *Environ. Sci. Technol.*, 41, **2007**, 1514–1521.

Gómez-González, Y., Surratt, J. D., Cuyckens, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Blockhuys, F., Van Alsenoy, C., Maenhaut, W., and Claeys, M. Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-) electrospray ionization mass spectrometry – *J. Mass Spectrom.* 43, **2008**, 371–382.

Greenberg J.P., Guenther, A.B., Pétron, G., Wiedinmyer, C., Vega, O., Gatti, L.V., Tota, J., Fisch, G. Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes – *Global Change Biology* 10, **2004**, 651-662.

Griffin, R. J., Cocker III, D. R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons – *J. Geophys. Res.* 104, **1999**, 3555–3567.

Groth, W., Becker, K.H., et al. Study on great bonner sphere – *Naturwissenschaften*, 59, **1972**, 379.

Guenther, A.B., Zimmerman, P.R., Harley, P.C., Monson, R.K., Fall, R. Isoprene and monoterpènes emission rate variability: model evaluations and security analyses – *J. Geophys. Res.* 98, **1993**, 12609-12617.

Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, T., Zimmerman, P. A global model of natural volatile organic compound emissions – *J. Geophys. Res. Atmos.* 100, **1995**, 8873-8892.

Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, T., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th.F., Monod, A., Prévôt, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., and Wildt, J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues – *Atmos. Chem. Phys.* 9, **2009**, 5155-5236.

Hamilton, J.F., Lewis, A.C., Reynolds, J.C., Carpenter, L.J., Lubben, A. Investigation the composition of organic aerosol resulting from cyclohexene ozonolysis : low molecular weight and heterogeneous reaction products – *Atmos. Chem. Phys.* 6, **2006**, 4973-4984.

Harrison, R. M. and Yin, J. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? – *Sci. Total Environ.* 249, **2000**, 85–101.

Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Barckley, R.M., Krieger, M.S. Identification of Methoxylated Phenols as Candidate Tracers for Atmospheric Wood Smoke Pollution – *Environ. Sci. Technol.* 22, **1988**, 1191-1196.

Hawthorne, S.B, Krieger, M.S., Miller, D.J., Mathiason, M.B. Collection and Quantification of Methoxylated Phenol Tracers for Atmospheric Pollution from Residential Wood Stove – *Environ. Sci. Technol.* 23, **1989**, 470-475.

Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Langenfeld, J.J, Krieger, M.S. PM-10 high-volume collection and quantitation of semi- and nonvolatile phenols, methoxylated phenols, alkanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons from winter urban air and their relationship to wood smoke emissions – *Environ. Sci. Technol.* 26, **1992**, 2251-2262.

Hays, M. D., Geron, C. D., Linna, K. J., Smith, N. D., Schauer, J. J. Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels – *Environ. Sci. Technol.* 36, **2002**, 2281-2295.

Haywood, J. and Boucher, O. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review – *Rev. Geophys.* 38(4), **2000**, 513–543.

Heald, C.L., Jacob, D.J., Park, R.J., Russell, L.M., Huebert, B.J., Seinfeld, J.H., Liao, H., Weber, R.J. A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models – *Geophys. Res. Lett.* 32, **2005**, 1-4.

Heald, C.L., Jacob, D.J., Turquet, S., Hudman, R.C., Weber, R.J., Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Atlas, E.L., de Gouw, J.A., Warneke, C., Holloway, J.S., Neuman, A., Flocke, F.M., Seinfeld, J.H. Concentrations and sources of organic carbon aerosols in the free troposphere over North America – *J. Geophys. Res. D: Atmos.* 111, **2006**, D23S47.

Henze, D. K. and Seinfeld, J. H. Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation – *Geophys. Res. Lett.* 33, **2006**, L09812, doi:10.1029/2006GL025976.

Henze, D. K., Seinfeld, J. H., Ng, N. L., Kroll, J. H., Fu, T.-M., Jacob, D. J., and Heald, C. L. Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways – *Atmos. Chem. Phys.*, 8, **2008**, 2405-2420.

Hoffmann, T., Odum, J. R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons – *J. Atmos. Chem.* 26, **1997**, 189-222.

Howard, J. N., King, J. I. F., Gast, P. R. Thermal radiation. *Handbook of geophysics*, **1960**, chap. 16, Macmillan, New York.

Iinuma, Y., Müller, C., Böge, O., Gnauk, T., and Herrmann, H. The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions – *Atmos. Environ.*, 41, **2007a**, 5571–5583.

Iinuma, Y., Müller, C., Berndt, T., Böge, O., Claeys, M., and Herrmann, H. Evidence for the existence of organosulfates from beta-pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol – *Environ. Sci. Technol.*, 41, **2007b**, 6678–6683.

Iinuma Y., Böge O., Gräfe R., Herrmann H. Methyl-nitrocatechols: atmospheric tracer compounds for biomass burning secondary organic aerosols – *Environ. Sci. Technol.* 44, **2010**, 8453-8459.

IPCC, 2007: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IPCC, 2013: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I [Stocker, T.F., D. Qin, G.K. Plattner, M.M.B. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley].

Jacobson, M.C., Hanson, K.J., Charlson, N.R.J. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science – *Rev. Geophys.* 38, **2000**, 267-294.

Jaffrezo, J.L., Chapuis, D., Jacob, V., Masclat, P., Besombes J., L., Leoz-Garziandia, E., **2005**. POVA (Pollution des Vallées Alpines). Programme PRIMEQUAL 2/PREDIT. Rapport final.

Jang, M., Kamens, R.M. Characterization of Secondary Aerosol from the Photooxidation of Toluene in the Presence of NO_x and 1-Propene – *Environ. Sci. Technol.* 35, **2001**, 3626-3639.

Jang, M. S., Czoschke, N. M., Lee, S., and Kamens, R. M. Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions – *Sci.* 298, **2002**, 814–817.

- Jang, M., Lee, S., and Kamens, R. M. Organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of octanal in a flow reactor – *Atmos. Environ.* 37, **2003a**, 2125–2138.
- Jang, M., Carroll, B., Chandramouli, B., and Kamens, R. M. Particle growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls on preexisting aerosols – *Environ. Sci. Technol.* 37, **2003b**, 3828–3837.
- Jang, M., Czoschke, N. M., and Northcross, A. L. Atmospheric organic aerosol production by heterogeneous acid-catalyzed reactions – *Chem. Phys. Chem.*, 5, **2004**, 1646–1661.
- Jang, M., Czoschke, N. M., and Northcross, A. L. Semiempirical model for organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls – *Environ. Sci. Technol.*, 39, **2005**, 164–174.
- Jeffries, H., Fox, D., Kamens, R. Outdoors smog chamber studies: light effects relative to indoor chambers – *Environ. Sci. Technol.* 10, **1976**, 1006–1011.
- Jenkin, M. E.: Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from α - and β -pinene ozonolysis using MCM v3 – *Atmos. Chem. Phys.* 4, **2004**, 1741–1757.
- Jeong, C.H., Evans, G.J., Dann, T., Graham, M., Herod, D., Dabek-Zlotorzynska, E., Mathieu, D., Ding, L., Wang, D. Influence of biomass burning on wintertime fine particulate matter: Source contribution at a valley site in rural British Columbia – *Atmos. Environ.* 42, **2008**, 3684–3699.
- Johnson, D., Jenkin, M.E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M. Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons – *Environ. Chem.* 2, **2005**, 35–48.
- Johnson, D., Marston, G. The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere – *Chem. Soc. Rev.* 37, **2008**, 699–716.
- Jonsson, A.M., Hallquist, M., and Ljungström, E. Impact of humidity on the ozone initiated oxidation of limonene, Δ^3 -carene, and α -pinene – *Environ. Sci. Technol.* 40, **2006**, 188–194.
- Jonsson, A.M., Hallquist, M., and Ljungstrom, E. Influence of OH scavenger on the water effect on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of limonene, Δ^3 -carene, and α -pinene – *Environ. Sci. Technol.* 42, **2008a**, 5938–5944.
- Jonsson, A.M., Hallquist, M., and Ljungström, E. The effect of temperature and water on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of limonene, Δ^3 -carene, and α -pinene – *Atmos. Chem. Phys.* 8, **2008b**, 6541–6549.
- Jorand, F., Heiss, A., Perrin, O., Sahetchian, K., Kerhoas, L., and Einhorn, J. Isomeric hexyl-ketohydroperoxides formed by reactions of hexoxy and hexylperoxy radicals in oxygen – *Int. J. Chem. Kinet.* 35, **2003**, 354–366.
- Joshi, S.B., Dodge, M.C., Bufalini, J.J. Reactivities of selected organic compounds and contamination effects – *Atmos. Environ.* 16, **1982**, 1301–1310.

Jordan T.B., Seen A.J., Jacobsen G.E. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke – *Atmos. Environ.* 40, **2006**, 5316-5321.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J. Organic aerosol and global climate modelling: a review – *Atmos. Chem. Phys.*, 5, **2005**, 1053–1123.

Kelly, N.A. Characterization of fluorocarbon-film bags as smog chambers – *Environ. Sci. Technol.* 16, **1982**, 763-770.

Kelly, N.A., Olson, K.L., Wong, C.A. Tests for fluorocarbon and other organic vapour release by fluorocarbon film bags – *Environ. Sci. Technol.* 19, **1985**, 361-364.

Keywood, M. D., Kroll, J. H., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. Secondary organic aerosol formation from cyclohexene ozonolysis: effect of OH scavenger and the role of radical chemistry – *Environ. Sci. Technol.* 38, **2004**, 3343–3350.

Kjällstand, J., Ramnäs, O., Peterson, G. Methoxyphenols from biomass burning of Scandinavian forest plant materials – *Chemosphere* 41, **2000**, 735-741.

Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation – *Environ. Sci. Technol.* 40, **2006**, 1869–1877.

Kulshrestha, U.C., Sarkar, A.K., Srivastava, S.S., Parashar, D.C. Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Dheli (India) – *Atmos. Environ.* 30, **1996**, 4149-4154.

Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A.S.H. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra – *Atmos. Chem. Phys.*, 7, **2007**, 1503–1522.

Lanz, V.A., Prévôt, A.S.H., Alfarra, M.R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P.F., Gianni, M.F.D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D’Anna, B., George, C., Baltensperger, U. Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview – *Atmos. Chem. Phys.* 10, **2010**, 10453-10471.

Legrand, M., Puxbaum, H. Summary of the CARBOSOL project: present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe – *J. Geophys. Res.* 112, **2007**, (D23S01).

Leone, J.A., Flagan, R.C., Grosjean, D., Seinfeld, J.H. An outdoor smog chamber and modelling study of toluene-NO_x photooxidation – *Int. J. Chem. Kinet.* 17, **1985**, 177-216.

Le Treut, H., Somerville, R., Cubasch, U., Ding, Y., Mauritzen, C., Mokssit, A., Peterson, T., Prather, M. 2007: Historical Overview of Climate Change. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of*

the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Liggio, J. and Li, S.-M.: Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde in acidic sulfate aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 33, **2006a**, L13808, doi:10.1029/2006GL026079.

Liggio, J. and Li, S.-M.: Reactive uptake of pinonaldehyde on acidic aerosols, *J. Geophys. Res.*, 111, **2006b**, D24303, doi:10.1029/2005jd006978.

Lonneman, W.A., Bufalini, J.J., Kuntz, R.L., Meeks, S.A. Contamination from fluorocarbon films – *Environ. Sci. Technol.* 15, **1981**, 99-103.

Ma, Y., Luciani, T., Porter, R. A., Russell, A. T., Johnson, D., and Marston, G. Organic acid formation in the gas-phase ozonolysis of alpha-pinene – *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, **2007a**, 5084–5087.

Ma, Y., Willcox, T. R., Russell, A. T., and Marston, G. Pinic and pinonic acid formation in the reaction of ozone with alpha-pinene – *Chem. Commun.* 13, **2007b**, 1328–1330.

Marchand, N., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G., Jaffrezo, J.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two french alpine valleys: sources and temporal patterns – *Atmos. Chem. Phys.* 4, **2004**, 1167-1181.

Mazzoleni, L.R., Zielinska, B., Moosmüller, H. Emissions of levoglucosan, methoxyphenols, and organic acids from prescribed burns, laboratory combustion of wildland fuels, and residential wood combustion – *Environ. Sci. Technol.* 41, **2007**, 2115-2122.

McDonald, J.D., Zielinska, B., Fujita, E.M., Sagebiel, J.C., Chow, J.C., Watson, J.G. Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion – *Environ. Sci. Technol.* 34, **2000**, 2080-2091.

Metzger, A., Dommen, J., Gaeggeler, K., Duplissy, J., Prévôt, A.S.H., Kleffmann, J., Elshorbany, Y., Wisthaler, A., and Baltensperger, U. Evaluation of 1,3,5 trimethylbenzene degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCMv3.1, using environmental chamber data – *Atmos. Chem. Phys.* 8, **2008**, 6453–6468.

Mielke, L. H., Fugeson, A., Osthoff, H. D. Observation of ClNO₂ in a Mid-Continental Urban Environment – *Environ. Sci. Technol.* 45, **2011**, 8889-8896.

Millet, M., Sanusi, A., Wortham, H. Chemical composition of fogwater in an urban area: Strasbourg (France) – *Environ. Pollution* 94, **1996**, 345-354.

Neeb, P., Horie, O., and Moortgat, G.K. The ethene-ozone reaction in the gas phase – *J. Phys. Chem. A.* 102, **1998**, 6778–6785.

Nemery, B., Hoet, P.H.M., Nemmar, A. The Meuse Valley fog of 1930: an air pollution disaster – *The Lancet* 357, **2001**, 704-708.

Ng, N. L., Kroll, J. H., Chan, A. W. H., Chhabra, P. S., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene – *Atmos. Chem. Phys.* 7, **2007a**, 3909–3922.

Ng, N. L., Chhabra, P. S., Chan, A. W. H., Surratt, J. D., Kroll, J. H., Kwan, A. J., McCabe, D. C., Wennberg, P. O., Sorooshian, A., Murphy, S. M., Dalleska, N. F., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. Effect of NO_x level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes – *Atmos. Chem. Phys.* 7, **2007b**, 5159–5174.

Niki, H., Marker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P. An FTIR study of mechanisms for the HO radical initiated oxidation of C₂H₄ in the presence of NO: detection of glycoaldehyde – *Chem. Phys. Lett.* 80, **1981**, 499-503.

Nolte C.G., Schauer J.J., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere – *Environ. Sci. Technol.* 35, **2001**, 1912-1919.

Novakov, T., Penner, J.E. Large Contribution of Organic Aerosol to Cloud-Condensation-Nuclei Concentrations – *Nature* 365, **1993**, 823-826.

Novakov, T., Corrigan, C.E. Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles – *Geophys. Res. Lett.* 23, **1996**, 2141-2144.

Oberdorster, G., Oberdorster, E., and Oberdorster, J. Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles – *Environ. Health Persp.* 113, **2005**, 823–839.

Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields – *Environ. Sci. Technol.* 30, **1996**, 2580–2585.

Odum, J. R., Jungkamp, T. P. W., Griffin, R. J., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. The atmospheric aerosol forming potential of whole gasoline vapour – *Sci.* 276, **1997**, 96–99.

Olariu, R.I., Barnes, I., Becker, K.H., Klotz, B. Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH radicals with selected dihydroxybenzenes and benzoquinones – *Inter. J. Chem. Kinet.* 32, **2000**, 696-702.

Olariu, R. I., Barnes, I., Becker, K. H., Klotz, B., and Mocanu, R. FT-IR study of the ring-retaining products from the reaction of OH radicals with phenol, o-, m-, p-cresol – *Atmos. Environ.* 36, **2002**, 3685–3697.

Olariu, R.I., Tomas, A., Barnes, I., Wirtz, K. Atmospheric ozone degradation reaction of 1,2-dihydroxybenzene: aerosol formation study. In: *The European Photoreactor EUPHORE, fourth report 2001*. Ed. Institute of Physical Chemistry, Bergische Universität Wuppertal, Germany, **2003**, 54–71.

Pathak, R. K., Presto, A. A., Lane, T. E., Stanier, C. O., Donahue, N.M., and Pandis, S. N. Ozonolysis of α -pinene: parameterization of secondary organic aerosol mass fraction – *Atmos. Chem. Phys.* 7, **2007**, 3811–3821.

Paulsen, D., Dommen, J., Kalberer, M., Prévôt, A.S., Richter, R., Sax, M., Steinbacher, M., Weingartner, E., Baltensperger, U. Secondary organic aerosol formation by irradiation of 1,3,5-trimethylbenzene-NO_x-H₂O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics – Environ. Sci. Technol. 15, **2005**, 2668-78.

Phillips, G. J., Tang, M. J., Thieser, J., Brickwedde, B., Schuster, G., Bohn, B., Lelieveld, J., Crowley, J. N. Significant Concentrations of Nitryl Chloride Observed in Rural Continental Europe Associated with the Influence of Sea Salt Chloride and Anthropogenic Emissions – Geophys. Res. Lett. 39, **2012**, L10811, doi:10.1029/2012GL051912.

Piot, C., thèse : Polluants atmosphériques organiques particulaires en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions, **2011**.

Pope III, C. A. and Dockery, D. W. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect – J. Air Waste Manage 56, **2006**, 709–742.

Presto, A. A., Hartz, K. E. H., and Donahue, N. M. Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 1. Effect of UV radiation – Environ. Sci. Technol. 39, **2005a**, 7036–7045.

Presto, A. A., Hartz, K. E. H., and Donahue, N. M. Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 2. Effect of NO_x concentration – Environ. Sci. Technol. 39, **2005b**, 7046–7054.

Prouvost, H., Declercq, C. Effets des particules en suspension sur la santé respiratoire des enfants : Intérêt et faisabilité de l'étude d'un panel d'enfants lillois – ORS Nord – Pas-de-Calais, **2007**.

Pszenny, A. A. P., Fischer E. V., Russo R. S., Sive B. C., Varner R. K. Estimates of Cl atom concentrations and hydrocarbon kinetic reactivity in surface air at Appledore Island, Maine (USA), during International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation/Chemistry of Halogens at the Isles of Shoals – J. Geophys. Res. 112, **2007**, D10S13.

Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background – J. Geophys. Res. 112, **2007**, (D23S05).

Ramdahl, T. Retene – a molecular marker of wood combustion in air – Nature 306, **1983**, 580-582.

Riedel, T. P., Wagner, N. L., Dube, W. P., Middle, A. N., Young, C. J., Öztürk, F., Bahreini, R., VandenBoer, T. C., Wolfe, D. E., Williams, E. J. et al. Chlorine Activation within Urban or Power Plant Plumes: Vertically Resolved ClNO₂ and Cl₂ Measurements from a Tall Tower in a Polluted Continental Setting – J. Geophys. Res. Atmos. 118, **2013**, 8702-8715.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. Source of fine organic aerosol.9. Pine, oak and synthetic log combustion in residential fireplaces – Environ. Sci. Technol. 32, **1998**, 636-651.

Rohr, A., Weschler, C., Koutrakis, P., Spengler, J. D. Generation and quantification of ultrafine particles through terpene/ozone reaction in a chamber setting – *Aerosol Sci. Technol.* 37, **2003**, 4087-4096.

Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Brüning, D., Johnen, F.-J., Wahner, A., Kleffmann, J. Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR – *Atmos. Chem. Phys.* 5, **2005**, 2189-2201.

Saathoff, H., Naumann, K.-H., Möhler, O., Jonsson, A. M., Hallquist, M., Kiendler-Scharr, A., Mentel, Th. F., Tillmann, R., and Schurath, U. Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of α -pinene and limonene – *Atmos. Chem. Phys.* 9, **2009**, 1551–1577.

Salvi, S. and Holgate, S.T. Mechanisms of particulate matter toxicity – *Clinical and Experimental Allergy* 29, **1999**, 1187-1194.

Saucy, D.A., Kamens, R.M., Linton, R.W. An aerosol injection and outdoor chamber system for the study of atmosphere gas particle reactions – *Atmos. Environ.* 17, **1983**, 2617-2624.

Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers – *Atmos. Environ.* 30, **1996**, 3837-3855.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1–C29 organic compounds from fireplace combustion of wood – *Environ. Sci. Technol.* 35, **2001**, 1716-1728.

Schichtel, B. A., Malm, W. C., Bench, G., Fallon, S., McDade, C. E., Chow, J. C., Watson, J. G. Fossil and contemporary fine particulate carbon fractions at 12 rural and urban sites in the United States – *J. Geophys. Res.*, 113, **2008**, D02311.

Schmidl, C., Bauer, H., Dattler, A., Hitzenberger, R., Weissenboeck, G., Marr, I.L., Puxbaum, H. Chemical characterization of particle emissions from burning leaves – *Atmos. Environ.* 42, **2008a**, 9070-9079.

Smidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood growing in mid-European Alpine regions – *Atmos. Environ.* 42, **2008b**, 126-141.

Schurath, U. Grundlagen der chemischen kinetic in Atmospharische spurnstoffe und ihr physikalisch-chemisches verhalten by K.H. Becker und J. Lobel – Springer verlag, Berlin **1985**.

Seinfeld, J. H. and Pankow, J. F. Atmospheric chemistry and physics – John Wiley and Sons **1997**.

Seinfeld, J. H. and Pankow, J. F. Organic atmospheric particulate material – *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54, **2003**, 121–140.

Smith, K.E.C., and Jones, K.C. Particles and vegetations: implications for the transfert of particle-bound organic contaminants to vegetation – *Sci. Tot. Environ.* 246, **2000**, 207-236.

Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, N.F., Cass, G.R. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles – *Atmos. Environ.* 33, **1999**, 173-182.

Simoneit, B.R.T., Elias, V.O. Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean – *Marine Chem.* 69, **2000**, 301-312.

Simoneit, B.R.T. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion – *App. Geochem.* 17, **2002**, 129-162.

Simpson, C.D., Paulsen, M., Dills, R.L., Liu, L-J.S., Kalman, D.A. Determination of methoxyphenols in ambient atmospheric particulate matter: tracers for wood combustion – *Environ. Sci. Technol.* 39, **2005**, 631-637.

Simpson, D., Yttri, K., Klimont, Z., Kupiainen, K., Caseiro, A., Gelencsér, A., Pio, C., Legrand, M. Modeling carbonaceous aerosol over Europe. Analysis of the CARBOSOL and EMEP EC/OC campaigns – *J. Geophys. Res.* 112, **2007**, D23S14.

Song, C., Na, K. S., and Cocker, D. R. Impact of the hydrocarbon to NO_x ratio on secondary organic aerosol formation – *Environ. Sci. Technol.* 39, **2005**, 3143–3149.

Song, C., Zaveri, R. A., Alexander, M. L., Thornton, J. A., Madronich, S., Ortega, J. V., Zelenyuk, A., Yu, X. Y., Laskin, A., and Maughan, D. A. Effect of hydrophobic primary organic aerosols on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene – *Geophys. Res. Lett.*, 34, **2007**, L20803.

Spicer, W.C. Smog chamber studies of NO_x transformation rate and nitrate precursor relationships – *Environ. Sci. Technol.* 17, **1983**, 112-120.

Stendy, C., Pöschl, U., von Hessberg, P., Bilde, M., Nielsen, O. J. Moortgat, et G. K. Temperature dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of β -pinene – *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 6(5), **2006**, 10275-10297.

Surratt, J. D., Kroll, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Claeys, M., Sorooshian, A., Ng, N. L., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol – *Environ. Sci. Technol.*, 41, **2007**, 517–527.

Surratt, J. D., Gómez-González, Y., Chan, A.W. H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol – *J. Phys. Chem. A.* 112, **2008**, 8345–8378.

Szidat, S., Jenk, T. M., Synal, H.-A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., Baltensperger, U. Contributions of fossil fuel, biomass burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ¹⁴C – *J. Geophys. Res.*, 111, **2006**, D07206.

Thornton, J. A., Kercher, J. P., Riedel, T. P., Wagner, N. L., Cozic, J., Holloway, J. S., Dubé, W. P., Wolfe, G. M., Quinn, P. K., Middlebrook, A. M. et al., A Large Atomic Chlorine Source Inferred from Mid-Continental Reactive Nitrogen Chemistry – *Nature* 464, **2010**, 271-274.

Thüner, L. P., Bardini, P., Rea, G. J., Wenger, J. C. Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH and NO₃ Radicals with Dimethylphenols – *J. Phys. Chem. A* 108, **2004**, 11019-11025.

Tobias, H. J. and Ziemann, P. J. Thermal desorption mass spectrometric analysis of organic aerosol formed from reactions of 1-tetradecene and O₃ in the presence of alcohols and carboxylic acids – *Environ. Sci. Technol.* 34, **2000**, 2105–2115.

Tomas, A., Olariu, R.I., Barnes, I., Becker, H. Kinetics of the Reaction of O₃ with Selected Benzenediols – *Int. J. Chem. Kinet.* 35(6), **2003**, 223-230.

Tsigaridis, K., Kankidou, M. Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis – *Atmos. Chem. Phys.* 3, **2003**, 1849-1869.

Vésine, E., Bossoutrot, V., Mellouki, A., Le Bras, G., Wenger, J., Sidebottom, H. Kinetic and Mechanistic Study of OH- and Cl-Initiated Oxidation of Two Unsaturated HFCs: C₄F₉CH=CH₂ and C₆F₁₃CH=CH₂ – *J. Phys. Chem. A* 104, **2000**, 8512-8520.

Vizuete, W., Junquera, V., Allen, D.T. Sesquiterpene emissions and secondary organic aerosol formation potentials for southeast Texas – *Aerosol Sci. Technol.*, 38(12), **2004**, 167-181.

Vogt, R., Finlayson-Pitts, B.J. A diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopic (DRIFTS) Study of the Surface Reaction of NaCl with Gaseous NO₂ and HNO₃ – *J. Phys. Chem.* 98, **1994**, 3747-3755.

Volkamer, R., Platt, U., and Wirtz, K. Primary and secondary glyoxal formation from aromatics: experimental evidence for the bicycloalkyl-radical pathway from benzene, toluene and p-xylene – *J. Phys. Chem. A* 105, **2001**, 7865–7874.

Volkamer, R., Klotz, B., Barnes, I., Imamura, T., Wirtz, K., Washida, N., Becker, K. H., and Platt, U. OH-initiated oxidation of benzene – Part I. Phenol formation under atmospheric conditions – *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, **2002**, 1598–1610.

Volkamer, R., Jimenez, J.L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Molina, M.J. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected – *Geophys. Res. Lett.*, 33, **2006**, L17811.

von Hessberg, C., von Hessberg, P., Pöschl, U., Bilde, M., Nielsen, O. J. et Moortgat, G. K. Temperature and humidity dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of β-pinene – *Atmos. Chem. Phys.* 9(11), **2009**, 3583-3599.

Wagner, B., Bunz, H., Linke, C., Möhler, O., Naumann, K.H., Saathoff, H., Schnaiter, M., Schurath, U. Chamber simulations of cloud chemistry: the AIDA chamber – *Environ. Simul. Chamb.: Application to Atmos. Chem. Proc.* 62, **2006**, 67-82.

Wang, J., Doussin, J. F., Perrier, S., Perraudin, E., Katrib, Y., Pangui, E., Picquet-Varrault B. Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photosmog, aerosol and cloud chemistry research – *Atmos. Meas. Tech.* 4, **2011**, 2465–2494.

Warren, B., Chen, S. et Cocker III, D. R. Light intensity and light source influence on secondary organic aerosol formation for the m-Xylene/NO_x photooxidation system – *Environ. Sci. Technol.* 42(15), **2008**, 5461–5466.

Wayne, W.R.P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J. P., Canosa-Mas, C. E., Hjorth, J., Le Bras, G., Moortgat, G. K., Perner, D., Poulet, G., Restelli G., Sidebottom, H. The nitrate radical: physics, chemistry, and the atmosphere – *Atmos. Environ.* 25, **1991**, 1-203.

Winer, A.M., Breuer, G.M., Carter, W.P.L., Darnall, K.R., Pitts Jr, J.N. Effects of ultraviolet spectral distribution on the photochemistry of simulated polluted atmospheres – *Atmos. Environ.* 13, **1979**, 989-998.

Winer, A.M., Graham, R.A., et al. An evacuable chamber and solar simulator facility for the study of atmospheric photochemistry – *Environ. Sci. Technol.* 10, **1980**.

Wu, D., Tie, X.X., Li, C., Ying, Z., Kai-Hon Lau, A., Huang, J., Deng, X., Bi, X. An extremely low visibility event over the Guangzhou region: A case study – *Atmos. Environ.* 39, **2005**, 6568-6577.

Yttri, K.E., Dye, C., Braathen, O.A., Simpson, D., Steinnes, E. Carbaceous aerosols in Norwegian urban areas – *Atmos. Chem. Phys.* 9, **2009**, 2007-2020.

Zdrahal, Z., Oliveira, J., Vermeylen, R., Claeys, M., Maenhaut, W. Improved method for quantifying levoglucosan and related monosaccharides in atmospheric aerosols and application to samples from urban and tropical locations – *Environ. Sci. Technol.* 36, **2002**, 747-753.

Chapitre II : La Chambre de
Simulation Atmosphérique
du Laboratoire de Physico-
Chimie de l'Atmosphère
(CSA - LPCA)

Le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) possède une chambre de simulation atmosphérique (CSA) « indoor ». Sa création correspond à une volonté d'étudier la réactivité photochimique de polluants atmosphériques, en particulier celle des Composés Organiques Volatiles (COV). Les résultats attendus sont la détermination de constantes de vitesse avec les principaux oxydants atmosphériques (les radicaux OH, NO₃ et l'ozone) et la caractérisation / quantification des produits d'oxydation dans les phases gazeuse et particulaire (formation d'Aérosols Organiques Secondaires – AOS).

II.1. Description de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA

La chambre de simulation du LPCA est une enceinte cubique de 8 m³ (2 m × 2 m × 2 m) en Plexiglas (PolyMéthacrylate de Méthyle – PMMA). La pression à l'intérieur de la chambre est égale à la pression atmosphérique et la température est celle du laboratoire (294 ± 3) K. L'humidité relative peut varier par ajout de vapeur d'eau dans la chambre. Les caractéristiques de la CSA sont indiquées dans le Tableau II.1 ; un schéma et une photographie sont respectivement présentés sur les Figures II.1 et II.2.

L'élimination de tous les composés chimiques présents en phases gazeuse et particulaire entre deux expériences consécutives est nécessaire afin d'éviter des effets de mémoires liés notamment à la désorption des composés lourds et/ou des particules par les parois de la chambre.

La CSA étant composée de plaques de PMMA (PolyMéthacrylate de Méthyle) vissées entre elles, il n'est pas possible d'évacuer l'enceinte par pompage. Elle est donc nettoyée par balayage sous flux d'air sec purifié pendant 12 heures. Cette étape peut être précédée par l'introduction de quelques ppm d'ozone suivie d'une irradiation (pendant 2 à 3 heures).

L'accumulation des expériences entraîne une contamination des parois de la chambre et le balayage sous air sec purifié devient alors insuffisant ; un nettoyage manuel est donc réalisé périodiquement. Avant chaque manipulation, les « blancs » de chambre sont contrôlés par des analyses en Tenax/GC/FID, PTR-ToF-MS et SMPS.

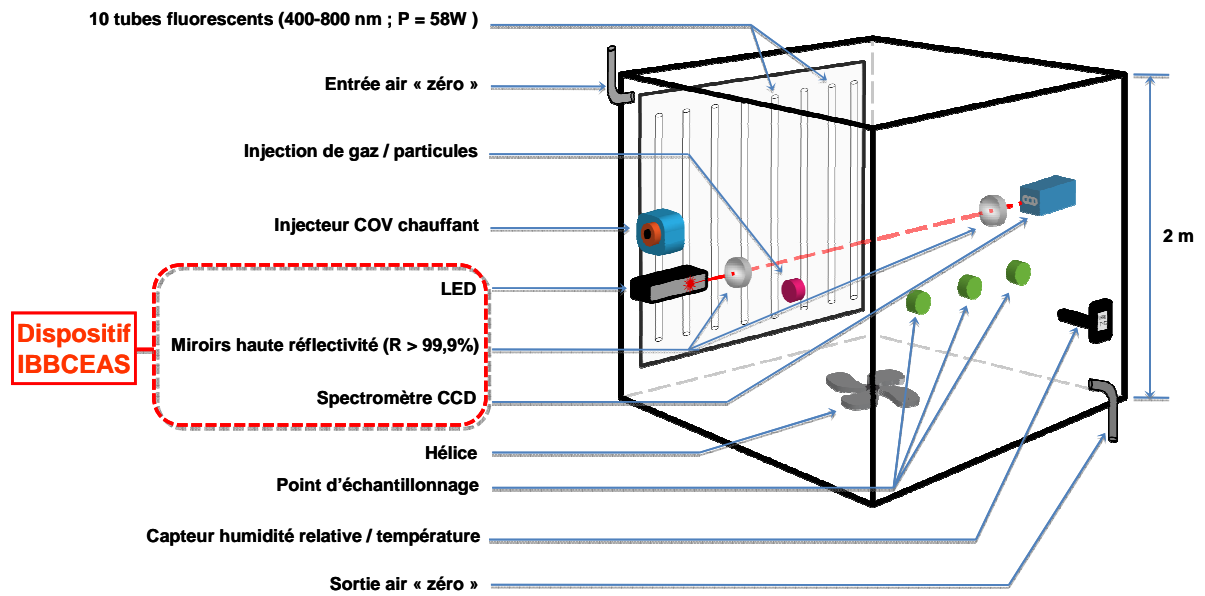


Figure II.1. Schéma de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA.

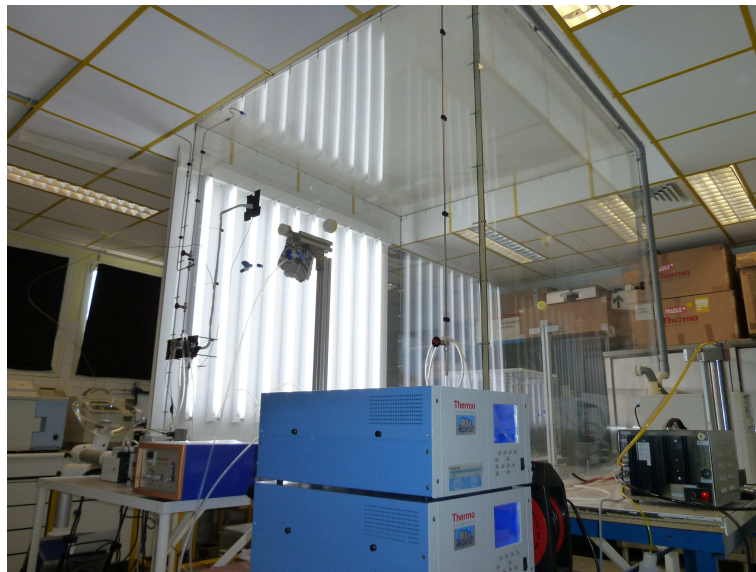


Figure II.2. Photographie de la chambre de simulation du LPCA.

Tableau II.1. Caractéristiques de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA.

| | |
|------------------------------------|--|
| Forme | cube |
| Taille | 2 m × 2 m × 2 m |
| Volume | 8 m ³ |
| Rapport S/V | 3 m ⁻¹ |
| Matériau | PolyMéthacrylate de Méthyle (PMMA) |
| Irradiation | 10 tubes à fluorescence (Philips TLD 58W/965 ; 400-850 nm) |
| Air purifié | Générateur d'air sec purifié (LGCAD 140 ; Dominick hunter) |
| Vitesse maximum de balayage | 6,6 m ³ .h ⁻¹ |
| Gamme de température | Température ambiante (292-298 K) |
| Pression | Pression atmosphérique |

La chambre est équipée d'instruments analytiques pour la mesure des phases gazeuses et particulaires atmosphériques (Tableau II.2).

Tableau II.2. Instruments analytiques associés à la chambre de simulation du LPCA.

| Instruments | Espèces détectées |
|--|---|
| ATD 400 – GC (Autosystem XL) – FID / MS (Turbomass), Perkin Elmer on-line et off-line | COV (ppb-ppm) |
| Turbomatrix – GC (Autosystem XL) – FID off-line, Perkin Elmer | Particules (après prélèvement sur filtre) |
| PTR-ToF-MS High Temperature, Ionicon | COV (20 ppt-ppb) |
| Scanned Mobility Particle Sizer (SMPS, GRIMM 5.404) | Particules (distribution granulométrique ; concentration en nombre, en volume et en masse), DMA court : 5-350 nm DMA longue : 10-100 nm N < 10 ⁷ P.cm ⁻³ |
| CPC (TSI 3010) | Particules 10-3000 nm N < 10 ⁴ P.cm ⁻³ |
| OPC (GRIMM 1108) | Particules 0,3-20 µm 0,1-100 000 µg.m ⁻³ |
| Analyseur d'ozone (absorption UV), Thermo Scientific 49i | O ₃ 0,5 ppb-200 ppm |
| Analyseur de NOx (chimiluminescence), Thermo Scientific 42i | NO et NO ₂ 0,4 ppb-100 ppm |

| | |
|--|--|
| IBBCEAS in-situ ($\lambda = 660 \text{ nm}$) | NO ₂ et NO ₃ |
| | LD(NO ₂) : 6 ppt (3 min) LD(NO ₃) : 3 ppt (3 min) |
| QCL (Quantum Cascade Lasers) on-line | N ₂ O ₅ |
| | LD : 30 ppb (30 s) |
| Sonde de température/humidité relative (Sensirion EK-H5 – Sensor SHT75) | Température et humidité relative |
| | T° : -40°C à 124°C |
| | HR : 0 – 100% |

II.2. Validation de la chambre de simulation du LPCA

Afin de caractériser la chambre de simulation atmosphérique du LPCA et de s'assurer qu'elle n'induit pas d'artéfacts lors de la simulation des réactions chimiques atmosphériques, différents tests ont été réalisés ; ils sont présentés dans la suite de ce chapitre.

II.2.1. Etanchéité de la chambre de simulation du LPCA

Pour s'assurer de l'étanchéité de la chambre de simulation, nous y avons introduit 4 COV et mesuré leurs concentrations en fonction du temps. La Figure II.3 présente les profils temporels obtenus lors du suivi pendant 3 heures des concentrations en acétone, benzène, guaiacol et en α -phéllandrène par PTR-ToF-MS (1 point toutes les 30 secondes). La stabilité des concentrations de ces composés montre que la chambre de simulation est bien étanche.

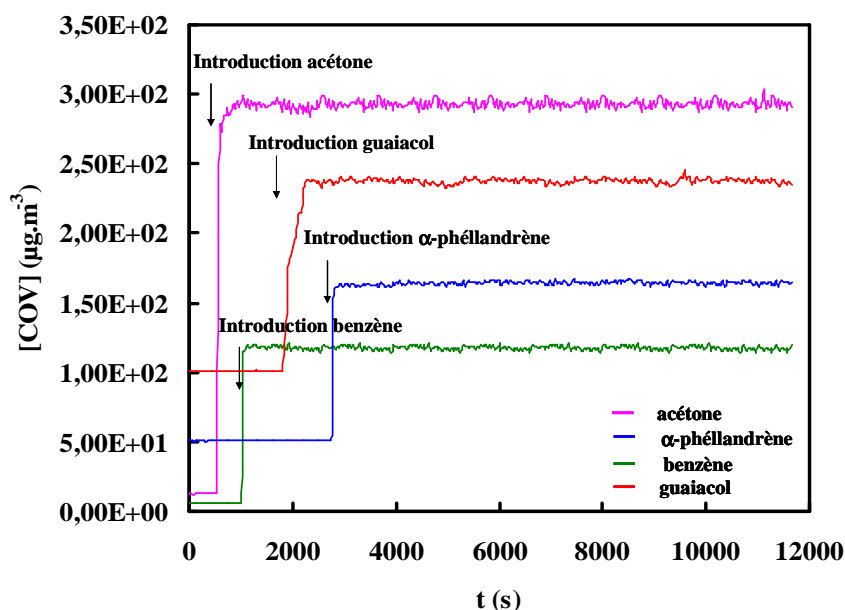


Figure II.3. Profils temporels des concentrations de l'acétone, du benzène, du guaiacol et de l' α -phéllandrène. Pour plus de clarté, les données relatives au benzène, au guaiacol et à l' α -phéllandrène ont été verticalement décalées, respectivement, de 5, 100 et 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

II.2.2. Temps de mélange des COV dans la chambre de simulation du LPCA

L'effet d'inhomogénéité des composés gazeux et particulaires peut engendrer de grandes incertitudes des systèmes chimiques lors d'études mécanistiques ou cinétiques. Par exemple, les constantes de réaction rapides sont directement proportionnelles aux concentrations des réactifs, ainsi toute inhomogénéité des concentrations peut introduire des erreurs. Par ailleurs, un bon mélange dans la chambre permet d'améliorer les conditions expérimentales, comme la température et l'humidité relative.

Dans cette partie du manuscrit, le temps de mélange dans la CSA des composés organiques volatils en phase gazeuse a été déterminé en injectant l'acétone, le benzène, l' α -phéllandrène (injecteur GC pour ces 3 COV) et le guaiacol (impingeur) et en suivant leurs concentrations par PTR-ToF-MS (Figure II.4).

Comme le montre la Figure II.4, des concentrations stables en COV sont obtenues dans la chambre en 180 s pour l'acétone, 120 s pour le benzène, 120 s pour l' α -phéllandrène et 480 s pour le guaiacol. Le temps de mélange dans la CSA est donc d'environ 140 s pour les COV et de 480 s pour les composés organiques semi-volatils (pour ces derniers c'est l'introduction

qui est plus longue). Pour les expériences réalisées sur la réactivité troposphérique des méthoxyphénols, la stabilisation des concentrations en COV sera attendue avant que l'oxydant (OH ou NO₃) soit introduit dans la CSA.

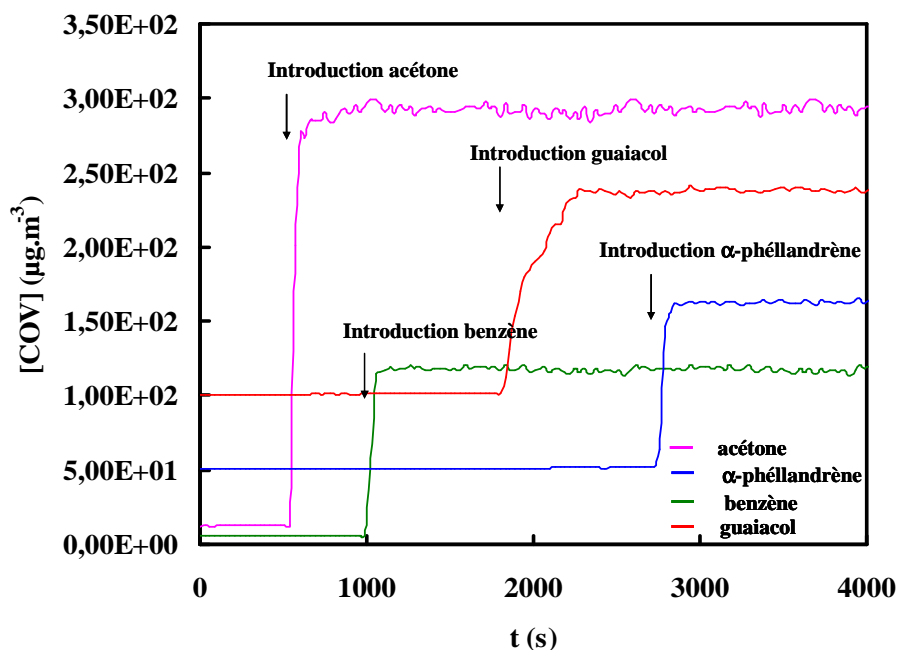


Figure II.4. Zoom du profil temporel des concentrations de l'acétone, du benzène, du guaiacol et de l'α-phéllandrène sur les 60 premières minutes. Pour plus de clarté, les données relatives au benzène, à l'α-phéllandrène et au guaiacol ont été verticalement décalées de 5, 50 et 100 µg.m⁻³.

II.2.3. Caractérisation de l'irradiation de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA

II.2.3.1. Gamme spectrale disponible à l'intérieur de la CSA

Un paramètre important des chambres de simulation atmosphérique est l'irradiation. En effet l'étude de la photochimie troposphérique nécessite l'utilisation d'une source lumineuse bien caractérisée et qui soit homogène.

L'irradiation dans la CSA du LPCA est assurée par 10 tubes à fluorescence Philips TLD 58W/965 placés à l'extérieur de la chambre (Figure II.2 du chapitre II.1.1). Le spectre d'émission d'un tube est présenté sur la Figure II.5, il est compris entre 350 et 800 nm.

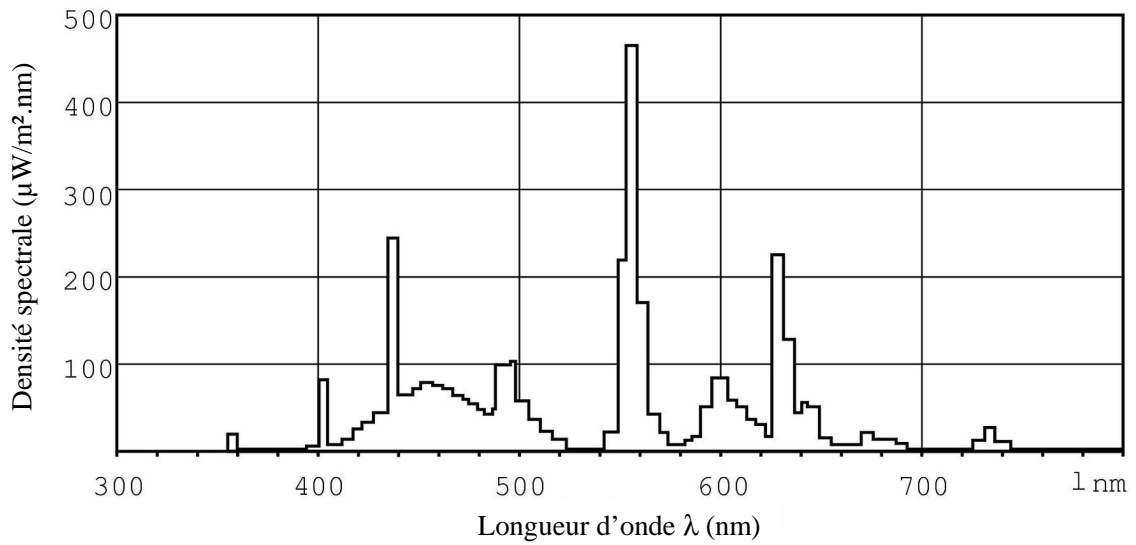


Figure II.5. Spectre de la lumière émise par un tube à fluorescence Philips TLD 58W/965.

Le flux lumineux dans la CSA a été mesuré avec un spectroradiomètre Trios (RAMSES ACC-UV-VIS 320-950 nm ; Figure II.6). Les longueurs d'ondes disponibles à l'intérieur de la chambre sont dans la gamme 400-800 nm (le PMMA coupe les longueurs d'onde inférieures à 400 nm ; Figures II.7 et II.8) ; elles correspondent à une partie seulement du spectre solaire disponible au niveau du sol qui est compris entre 290 et 900 nm (Figure I.4, chapitre I.2.2).

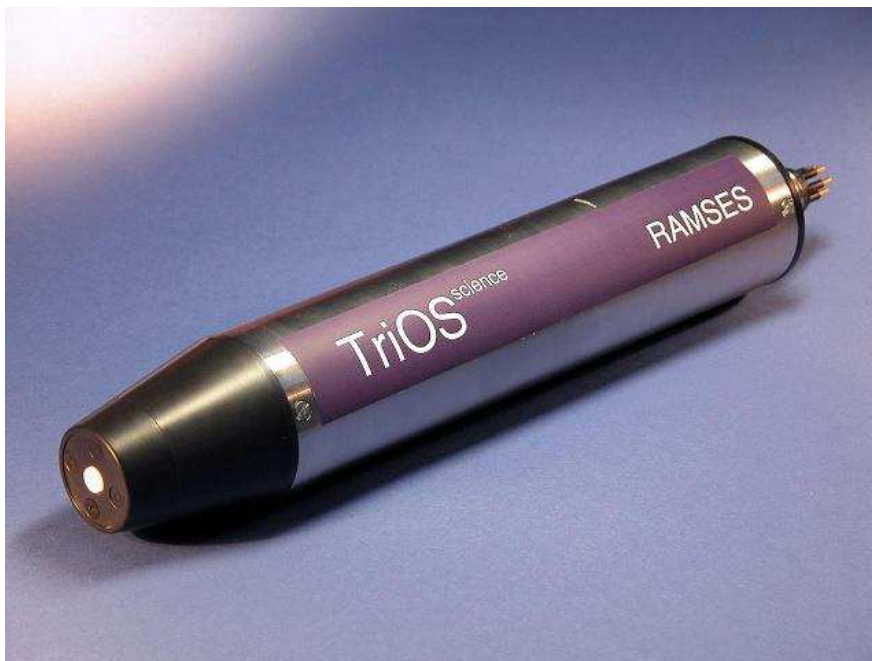


Figure II.6. Spectroradiomètre Trios (RAMSES ACC-UV-VIS 320-950 nm).

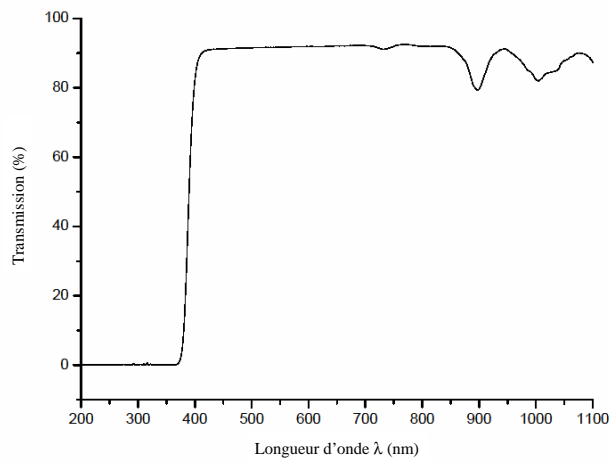


Figure II.7. Spectre de transmission du PMMA.

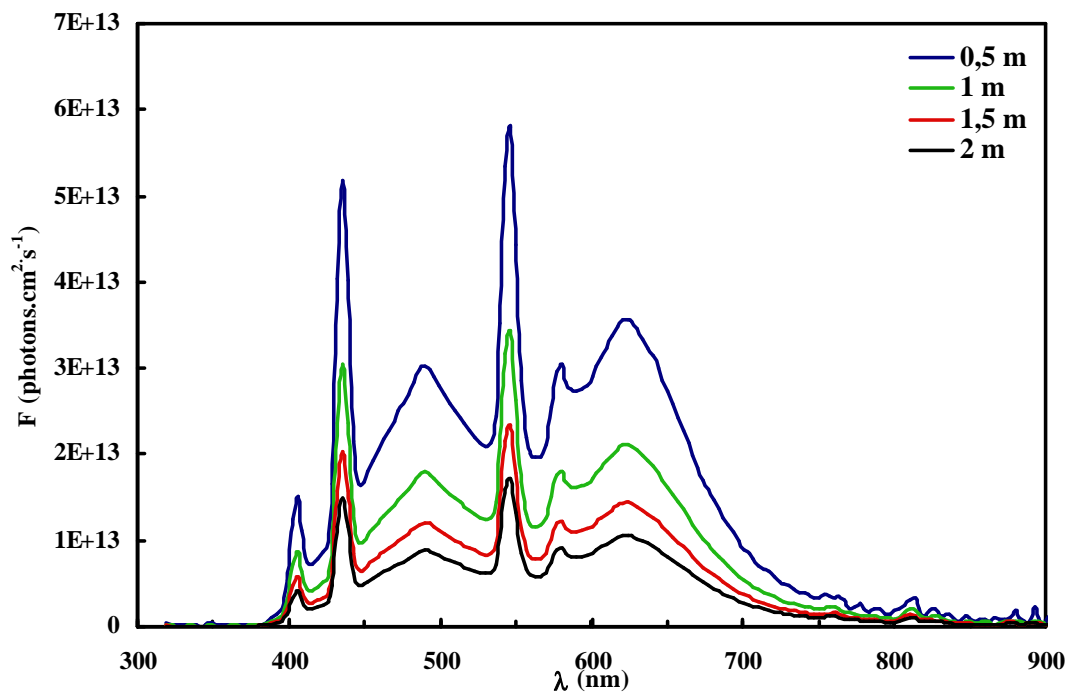


Figure II.8. Spectre de l'irradiation disponible à l'intérieur de la chambre de simulation à différentes distances de la paroi (de 0,5 à 2 m) sur laquelle sont fixés les tubes à fluorescence.

L'homogénéité de l'irradiation à l'intérieur de la chambre de simulation a été étudiée en mesurant l'intensité de l'irradiation à différentes distances (0,5 m, 1 m, 1,5 m et 2 m) de la paroi de la CSA sur laquelle sont fixées les lampes. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure II.8. Comme on pouvait s'y attendre, l'intensité lumineuse la plus élevée se trouve au

point le plus proche de la paroi supportant les tubes fluorescents et celle-ci diminue lorsqu'on s'en éloigne. Cette inhomogénéité peut cependant être compensée par la rotation de l'hélice qui assure un brassage mécanique des systèmes chimiques.

II.2.3.2. Calcul de la constante de photolyse du dioxyde d'azote (NO₂), J_{NO₂}

Afin de caractériser l'irradiation dans la CSA, nous avons déterminé la constante de photolyse du dioxyde d'azote (J_{NO₂}) correspondante. Ce paramètre peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$J_{\text{NO}_2} = \int_{\lambda} \Phi(\lambda)\sigma(\lambda)F(\lambda)d\lambda \quad \text{Eq. II.1}$$

où $\Phi(\lambda)$ est le rendement quantique de photolyse du NO₂, $\sigma(\lambda)$ la section efficace d'absorption du NO₂ et $F(\lambda)$ le flux actinique. Les données de $\Phi(\lambda)$ et de $\sigma(\lambda)$ sont disponibles dans la littérature [Finlayson-Pitts et al., 2000] et $F(\lambda)$ correspond au flux lumineux mesuré dans la CSA par le spectroradiomètre.

La constante de photolyse J_{NO₂} ainsi obtenue est de $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; elle est de 2 à 3 ordres de grandeur inférieure à celles mesurées dans l'atmosphère (dont les valeurs sont comprises entre $1,3 \times 10^{-3}$ et $8,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, selon l'angle zénithal ; Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000) ainsi que dans d'autres CSA (Tableau II.3).

Tableau II.3. Comparaison des constantes de photolyse du NO₂ (J_{NO₂}) de différentes chambres de simulation atmosphérique.

| CSA -Laboratoire | Irradiation | J _{NO₂} (s ⁻¹) | Référence |
|------------------|----------------------|--|-----------------------|
| LPCA | Tubes à fluorescence | 1×10^{-5} | Cette étude |
| HIRAC Leeds | Lampes noires | $1,93 \times 10^{-3}$ | Glowacki et al., 2007 |
| Riverside | Lampes au xénon | $4,33 \times 10^{-3}$ | Carter et al. 2005 |
| | Lampes noires | $3,17 \times 10^{-3}$ | |
| NIES Japon | Lampes au xénon | $4,20 \times 10^{-3}$ | Akimoto et al., 1979 |

| | | | |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------|
| CSA Créteil | Lampes noires et au xénon | $5,00 \times 10^{-3}$ | Doussin et al., 1997 |
| SAPR – 5800 Riverside | Lampes au xénon | $8,20 \times 10^{-3}$ | Carter et al., 1982 |
| SAPR – 6400 Riverside | Tubes à fluorescence | $7,50 \times 10^{-3}$ | Carter et al., 1982 |
| SAPR – 40000 Riverside | Soleil | $5,00 \times 10^{-3}$ | Carter et al., 1982 |
| CESAM Créteil | Lampes au xénon | $4,50 \times 10^{-3}$ | Wang et al., 2011 |

II.2.3.3. Conclusion sur la source lumineuse utilisée dans la CSA

L'irradiation à l'intérieur de la chambre de simulation du LPCA présente une gamme spectrale différente de celle du soleil, un J_{NO_2} plus faible et une inhomogénéité. De plus, la valeur du J_{NO_2} est également faible. Les études de réactions photochimiques troposphériques y sont cependant possibles, la photolyse du nitrite de méthyle (CH_3ONO ; dont le λ_{max} est à 360 nm) peut être utilisée comme source de radicaux OH (en revanche les photolyses de HONO, de H_2O_2 et de Cl_2 dont les λ_{max} sont à 355, 360 et 340 nm respectivement ne peuvent être envisagées).

Une amélioration possible pourrait être de remplacer les parois de la chambre par du film téflon qui est transparent aux UV et de changer les tubes Philips TLD 58W/965 par des lampes Osram Ultra vitalux (gamme de 250 à 2000 nm, 300 W) ce qui permettrait d'irradier la chambre avec des longueurs d'onde dans l'UV. Il serait également préférable de répartir les lampes Osram Ultra vitalux sur les différentes faces de la chambre afin d'avoir une irradiation plus homogène. De tels changements entraîneraient bien évidemment de nouveaux tests afin de vérifier que le PMMA est toujours inerte vis-à-vis de cette nouvelle source lumineuse.

A ce jour, ces modifications ne sont pas envisagées car le LPCA vient d'acquérir une nouvelle chambre de simulation atmosphérique en inox pourvue de lampes au xénon dont le rayonnement est proche de celui du soleil. La CSA en PMMA sera dans l'avenir dédiée aux études dans l'obscurité (réactions avec O_3 et NO_3).

II.2.4. Stabilité du PolyMéthacrylate de Méthyle (PMMA)

La chambre de simulation est en PolyMéthacrylate de Méthyle (PMMA ; Figure II.9) et des études ont été effectuées afin de tester la stabilité de ce matériau lorsque celui-ci est irradié et lorsqu'il se trouve en présence d'oxydants tels que l'ozone, les radicaux hydroxyles et les radicaux nitrates. Pour cela des mesures de la phase gazeuse et de la phase particulaire ont été réalisées, respectivement, par Tenax/GC/FID et avec un SMPS¹.

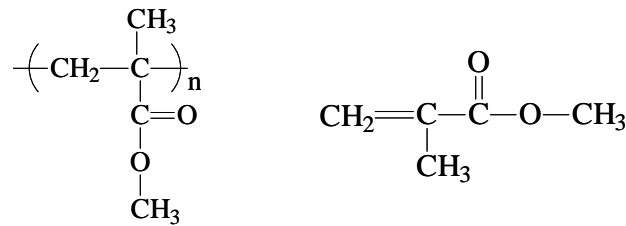


Figure II.9. Formule chimique du PolyMéthacrylate de Méthyle (PMMA, à gauche) et son monomère Méthacrylate de Méthyle (MMA, à droite).

II.2.4.1. Etude de la stabilité du PMMA en présence d'irradiation

La stabilité du PMMA lorsque celui-ci est soumis à l'irradiation des lampes a été étudiée à partir de la chambre contenant de l'air sec purifié qui a été placé dans le noir pendant 1 heure puis sous irradiation pendant 2 heures. Les profils temporels des concentrations des composés gazeux et particulaires (en nombre et en masse) sont présentés respectivement sur les Figures II.10, II.11 et II.12.

Les chromatogrammes des blancs de CSA (Figure II.10), réalisés respectivement dans le noir et après 2 heures d'irradiation, ne présentent aucune différence. Aux environs de 24 minutes, un pic est présent sur les deux analyses, il correspond au relargage de composés lourds par la colonne chromatographique suite à sa montée en température.

¹ Pour la concentration massique, nous avons utilisé une densité de 1,4 pour les particules [valeur recommandée par Hallquist et al., 2009].

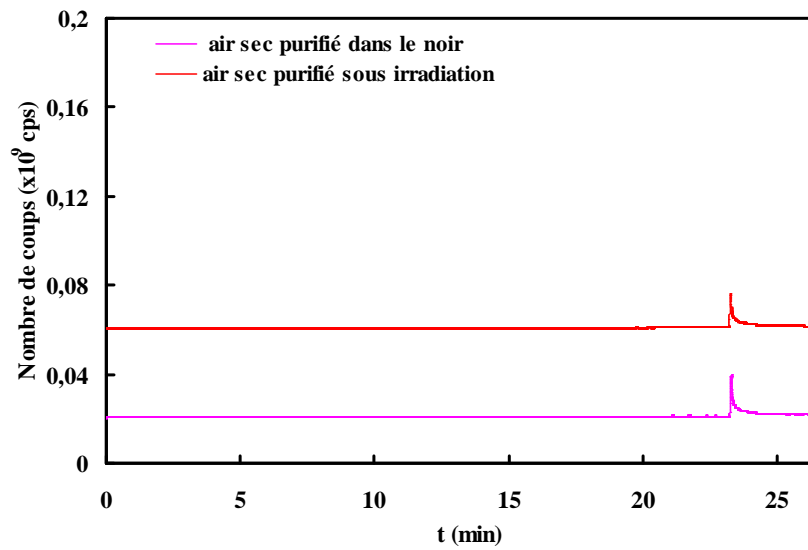


Figure II.10. Chromatogrammes d'un blanc de chambre (air sec purifié dans le noir) et d'un blanc de chambre après 2 heures d'irradiation (air sec purifié sous irradiation) (Analyses par Tenax/GC/FID).

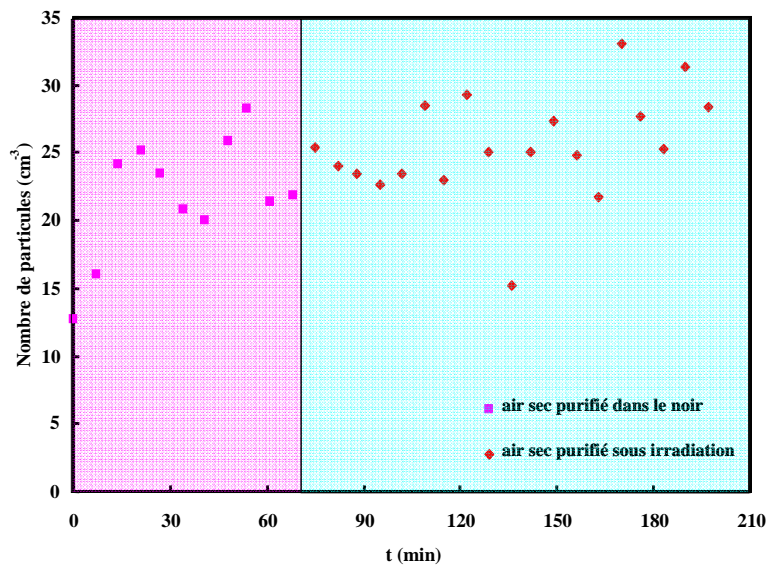


Figure II.11. Profil temporel de la concentration en nombre de particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air sec purifié dans le noir et avec irradiation) (Mesures réalisées avec un SMPS).

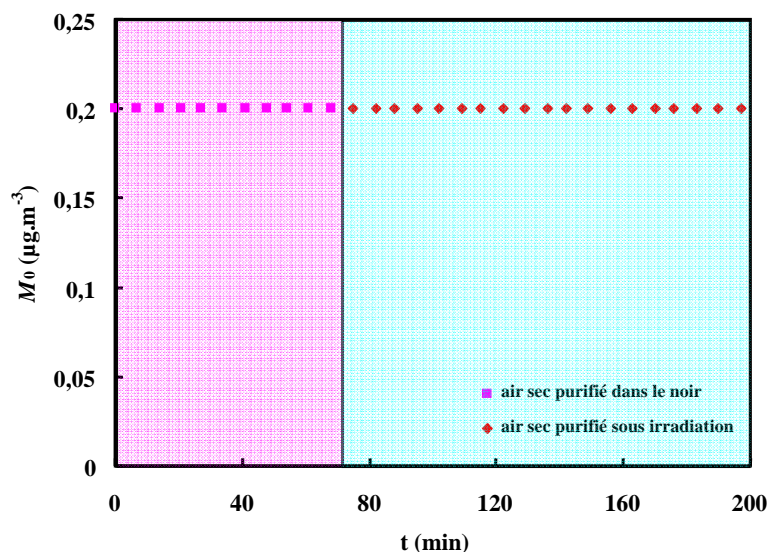


Figure II.12. Profil temporel de la concentration massique en particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air sec purifié dans le noir et avec irradiation) (Mesures réalisées avec un SMPS).

Les mesures de la concentration du nombre de particules réalisées en présence d'air sec purifié montrent une production d'aérosols de $1,7 \times 10^{-4}$ dans le noir et de $56,7 \times 10^{-4}$ particules.cm⁻³.s⁻¹ sous irradiation (avec des diamètres moyens de 57,6 et 25,5 nm, respectivement) ce qui peut être considéré comme négligeable. Ces particules proviennent probablement d'un relargage par les parois de la chambre. Le profil de concentration massique reste en revanche constant avec $0,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules ; cette valeur correspond au bruit de fond en particules de la CSA.

Ces analyses en GC-FID et SMPS permettent de conclure que le PMMA est inerte vis-à-vis de la source lumineuse utilisée dans la chambre.

II.2.4.2. Etude de la stabilité du PMMA en présence de radicaux hydroxyles (OH)

La stabilité des parois de la chambre de simulation a été également vérifiée en présence de radicaux hydroxyles. Une première partie des mesures a d'abord été réalisée avec de l'air sec purifié dans le noir (pendant 1 heure), puis en présence de nitrite de méthyle (CH₃ONO qui est le précurseur de radicaux OH utilisé) lampes éteintes (pendant 1 heure) et enfin avec les

lampes allumées (pendant 2 heures) afin de produire des radicaux hydroxyles (OH). Les concentrations en gaz et particules sont présentées sur les Figures II.13, II.14 et II.15.

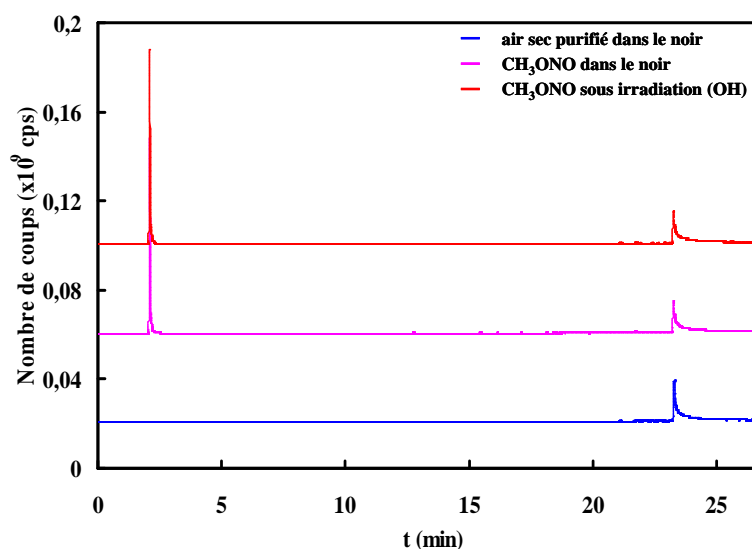


Figure II.13. Chromatogrammes d'un blanc de chambre (blanc de CSA), après introduction de CH_3ONO et après 2 heures d'irradiation (présence de radicaux OH) (Analyses par Tenax/GC/FID).

Sur les trois chromatogrammes de la Figure II.13, le pic à 24 minutes observé précédemment (chapitre II.2.4.1) est toujours présent. Les autres pics présents sur le chromatogramme de la CSA avec CH_3ONO correspondent à la phase de la colonne GC. Sur les analyses de la CSA en présence du nitrite de méthyle, nous pouvons constater qu'il y a un pic à 2 minutes d'analyse, témoin de la bonne introduction ce dernier. Dans ces conditions, le PMMA ne libère pas de composés en présence de CH_3ONO et d'OH.

Le profil des particules en nombre montre une augmentation de la concentration particulaire en fonction du temps quand le CH_3ONO est introduit dans la chambre. Par contre, lorsque les lampes sont allumées, la concentration en particules diminue. Les taux de formation des particules sans CH_3ONO , avec CH_3ONO dans l'obscurité et sous irradiation, sont respectivement de $1,33 \times 10^{-4}$, $73,3 \times 10^{-4}$ et $56,7 \times 10^{-4}$ particules. $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$; celles-ci ont un diamètre moyen de 50,5, 65,1 et 70,1 nm, respectivement. La diminution de la concentration du nombre de particules peut s'expliquer par leur coagulation comme semble l'indiquer l'augmentation de leur diamètre moyen sous irradiation.

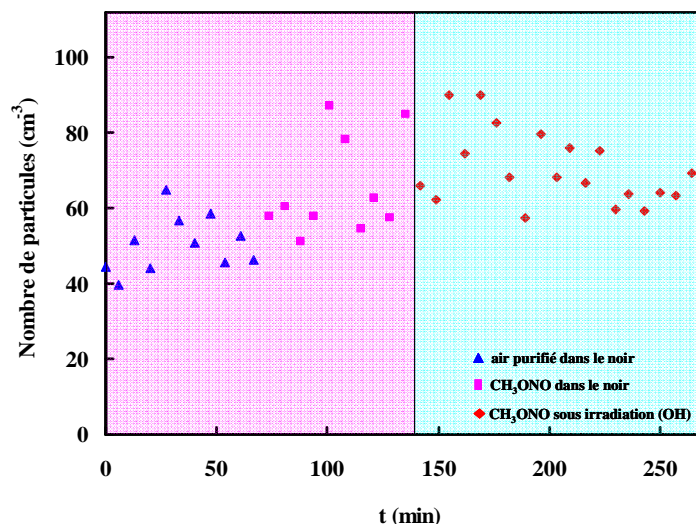


Figure II.14. Profil temporel de la concentration en nombre de particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air purifié dans le noir, CH₃ONO dans le noir, CH₃ONO sous irradiation, OH) (Mesures réalisées avec un SMPS).

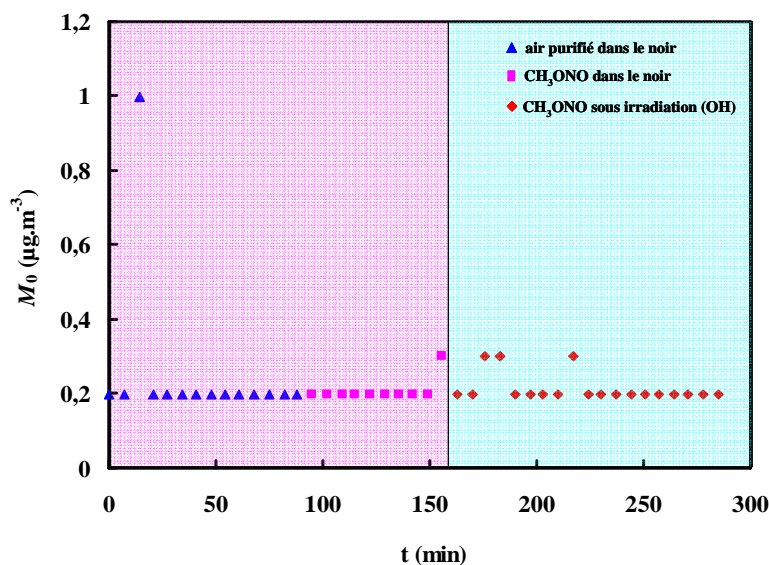


Figure II.15. Profil temporel de la concentration massique en particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air purifié dans le noir, CH₃ONO dans le noir, CH₃ONO sous irradiation, OH) (Mesures réalisées avec un SMPS).

En l'absence et en présence de CH₃ONO dans la chambre de simulation, dans l'obscurité ou sous irradiation, les profils de concentration massique en particules en fonction du temps montrent une grande stabilité (à l'exception de quelques points) avec une concentration massique de 0,2 µg.m⁻³ (cette valeur correspond au bruit de fond en aérosol de la CSA ; chapitre II.2.4.1).

Grâce à ces expériences (analyses en chromatographie et SMPS), nous pouvons conclure que le PMMA est inerte vis-à-vis du CH_3ONO et des radicaux OH

II.2.4.3. Etude de la stabilité du PMMA en présence d'ozone (O_3)

II.2.4.3.1. Pertes de l'ozone sur les parois de la CSA

Afin de déterminer les pertes de l'ozone sur les parois de la CSA, nous avons introduit dans la CSA différentes quantités d' O_3 et présentons les résultats pour 0,4 ppm (généralisé à partir d'une décharge corona en présence de dioxygène ; générateur C-Lasky C-010-DTI). En sortie du générateur un filtre à particules a été placé afin d'éviter l'introduction de particules dans la chambre. Les concentrations en ozone ont été suivies par photométrie UV à 254 nm (analyseur Thermo Scientific 49i). Le profil temporel des concentrations en O_3 correspondant est présenté sur la Figure II.16 ; il montre une décroissance des niveaux d'ozone en fonction du temps.

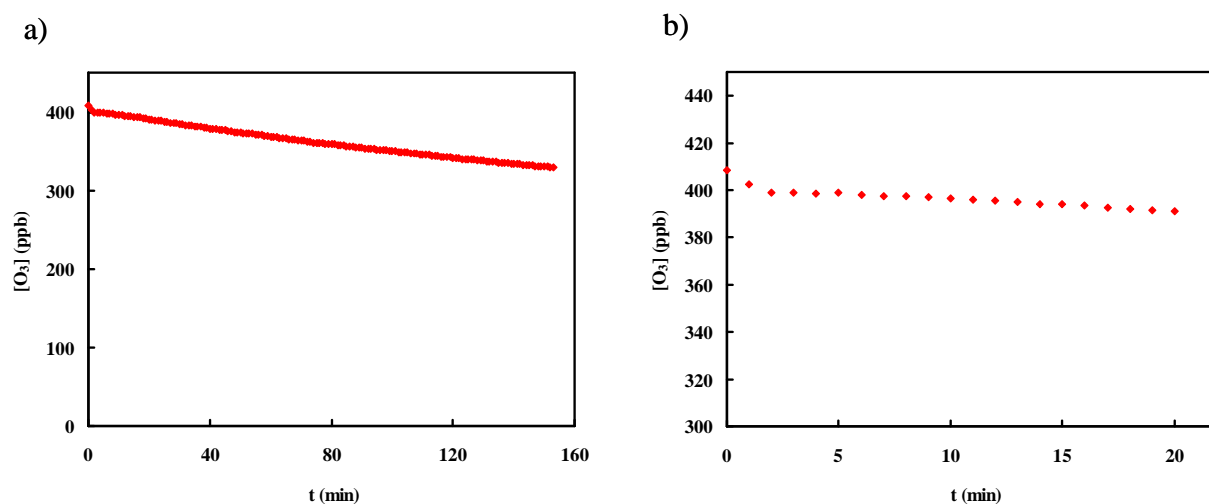


Figure II.16. Profil temporel de la concentration en ozone ($[\text{O}_3]$) (à gauche (a) la totalité du profil et à droite (b) le zoom sur les 20 premières minutes).

Pendant les 2 premières minutes qui suivent l'introduction de l'ozone, on observe une décroissance plus importante de la concentration d' O_3 que durant la suite de l'expérience.

Celle-ci est probablement liée à la dilution de l’ozone suite à l’homogénéisation des concentrations à l’intérieur de la chambre du fait de la proximité des points d’introduction et de prélèvement de l’ozone.

Pour déterminer la perte de l’ozone sur les parois de la CSA, nous avons choisi de ne pas prendre en compte les concentrations d’O₃ mesurées juste après son injection. Ces pertes suivent un processus cinétique d’ordre 1 :



dont le traitement conduit à l’équation suivante :

$$\ln\left(\frac{[\text{O}_3]_0}{[\text{O}_3]_t}\right) = -k_{\text{paroi}} \times t \quad (\text{Eq. II.2})$$

où k_{paroi} est la constante de la réaction R.II.1 et les indices 0 et t indiquent respectivement les concentrations initiale et à l’instant t.

La Figure II.17 représente $\ln([\text{O}_3]_0/[\text{O}_3]_t)$ en fonction du temps ; la pente de la droite de régression pour l’expérience est de $2,17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

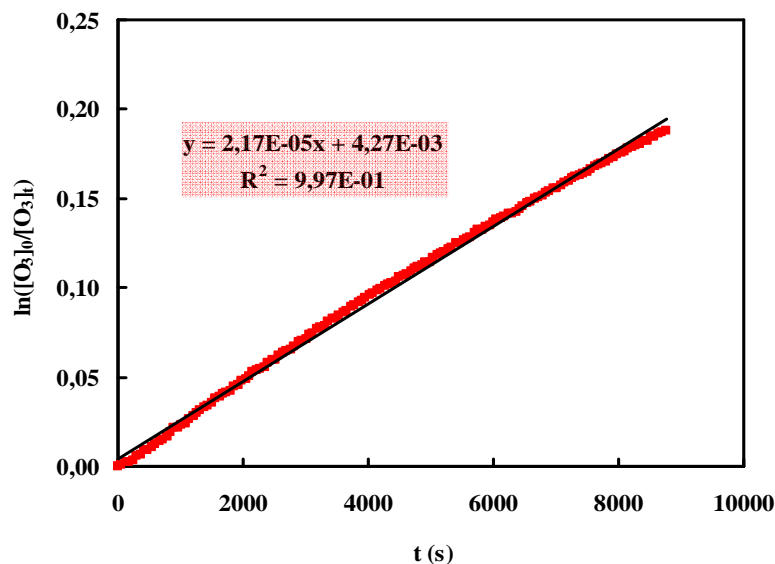


Figure II.17. $\ln([\text{O}_3]_0/[\text{O}_3]_t)$ en fonction du temps.

II.2.4.3.2. Formation de particules en présence d’ozone

Pour tester la stabilité du PMMA vis-à-vis de l’ozone, nous avons injecté différentes concentration d’ozone dans la chambre de simulation préalablement balayée par de l’air zéro. Nous présentons dans cette partie l’expérience réalisée avec 0,4 ppm d’O₃ et nous avons mesuré les concentrations en COV et en particules avant et après cette introduction. Les Figures II.18, II.19 et II.20 montrent respectivement les profils temporels de concentrations des composés gazeux et particulaires (en nombre et en masse).

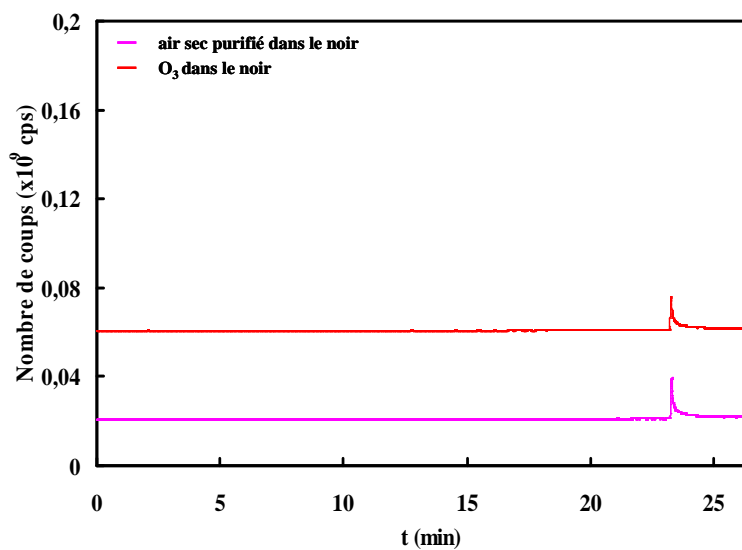


Figure II.18. Chromatogrammes d’un blanc de chambre et après introduction de l’ozone.

Les chromatogrammes ne présentent qu’un seul pic à environ 24 minutes correspondant aux impuretés présentes de la colonne. En présence d’ozone, la chambre n’émet donc aucun composé gazeux.

Les profils temporels de la concentration particulaire (Figure II.19) montrent une formation d’aérosols dans le noir de $73,3 \times 10^{-4}$ et $4,00 \times 10^{-1}$ particules.cm⁻³.s⁻¹ respectivement sans et avec de l’ozone, ce qui indique une production d’aérosols liée à la présence d’ozone dans la CSA. Ces particules proviennent probablement de l’ozonolyse de composés gazeux et/ou de particules adsorbées sur les parois de la CSA. Leur diamètre moyen est de 45 nm, ce qui n’entraîne pas de modification de la concentration massique en AOS qui reste égale à la valeur du bruit de fond de la CSA ($0,2 \mu\text{g.m}^{-3}$; Figure II.20).

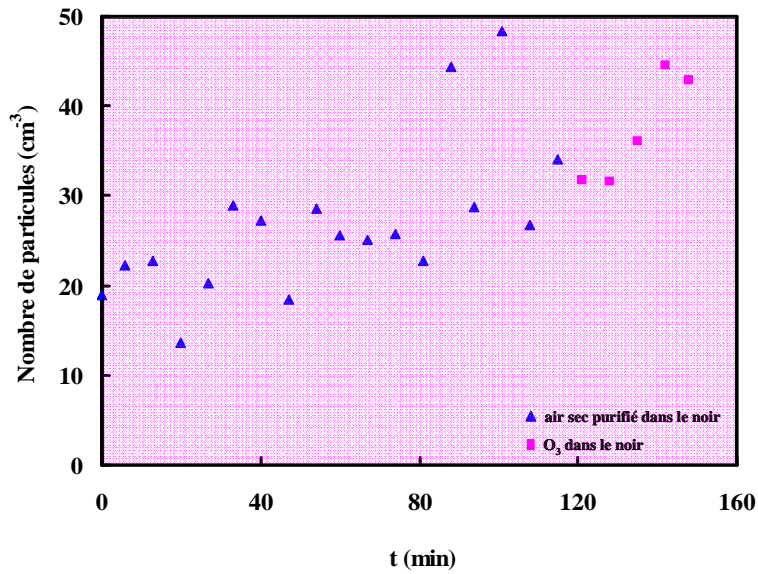


Figure II.19. Profil temporel du nombre de particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air purifié dans le noir, O₃ dans le noir).

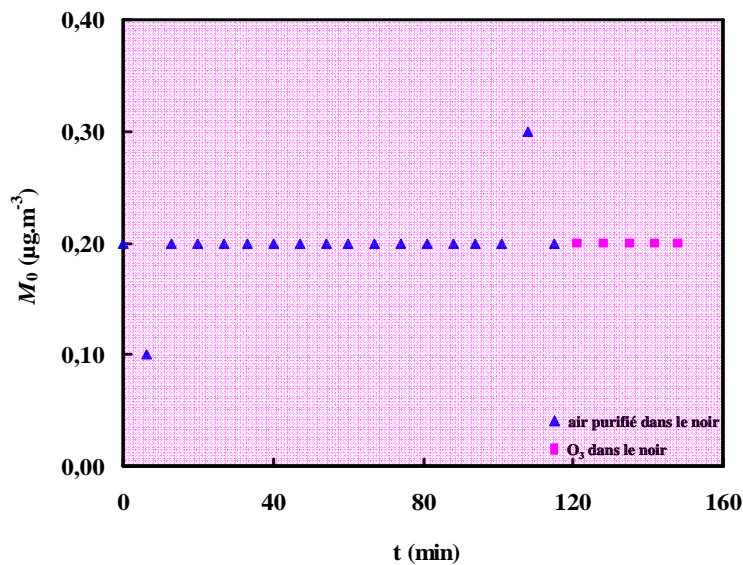


Figure II.20. Profil temporel de la concentration massique en particules dans la chambre de simulation dans différentes conditions (air purifié dans le noir, O₃ dans le noir).

II.2.4.4. Etude de la stabilité du PMMA en présence de radicaux nitrates (NO₃)

Enfin, la stabilité du PMMA vis-à-vis des radicaux NO₃ a aussi été étudiée. Les premières mesures ont été réalisées avec de l'air purifié dans le noir (pendant 1 heure) puis en présence de pentoxyde de diazote (N₂O₅) qui se décompose thermiquement afin de produire les

radicaux nitrates et du dioxyde d'azote (réaction R. I.15, chapitre I.2.5). Cette deuxième partie des mesures s'est également faite dans le noir (pendant 1 heure). Les concentrations des composés gazeux ont été suivies par PTR-ToF-MS (Figure II.21).

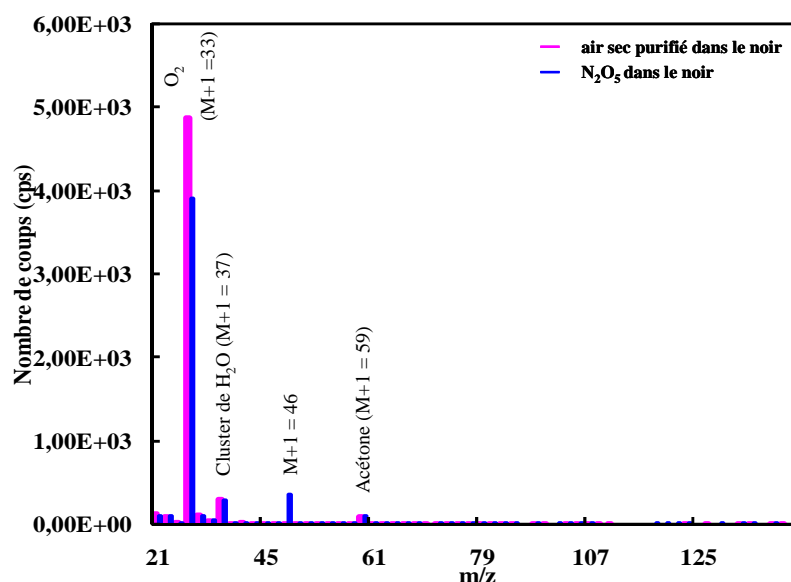


Figure II.21. Spectre de masse (PTR-ToF-MS) d'un blanc de chambre et après introduction de N₂O₅.

Après l'introduction du pentoxyde de diazote dans la CSA, on observe l'apparition d'un seul pic à la masse $M+1 = 46$. Le composé correspondant n'a pu être identifié, mais il est probablement lié à l'injection de N₂O₅ plutôt qu'à une dégradation du PMMA comme le suggère son profil temporel de concentration qui est stable.

Pour conclure sur l'inertie de la CSA vis-à-vis des radicaux NO₃, des analyses complémentaires de la phase particulaire devront également être effectuées avec le SMPS ; celles-ci seront réalisées prochainement, cet instrument analytique présentant momentanément un dysfonctionnement.

II.2.5. Formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) lors de l'ozonolyse de l' α -pinène

Pour finir la validation de la chambre, des expériences relatives à la formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) ont été réalisées. Pour ces tests, nous avons choisi d'étudier la réaction d'ozonolyse de l' α -pinène, celle-ci ayant fait l'objet d'un nombre important de

publications [Berndt et al., 2003 ; Cocker III et al., 2001 ; Griffin et al., 1999 ; Odum et al., 1996 ; Pathak et al., 2007 ; Presto et al., 2005 ; Putman et al., 2012 ; Saathoff et al., 2009 ; Shilling et al., 2008 ; Song et al., 2011 ; Wang et al., 2011...].

II.2.5.1. Conditions expérimentales

Ces travaux ont été réalisés à pression atmosphérique, une température de (294 ± 3) K et en présence d'une très faible humidité relative ($< 1\%$) ; les conditions initiales de chaque expérience sont résumées dans le Tableau II.4 ; celles-ci ont été effectuées en l'absence de particules d'ensemencement.

Dans les réactions d'ozonolyse des COV, des radicaux hydroxyles peuvent être formés lors du réarrangement des biradicaux de Criegee [Docherty and Ziemann, 2003]. Ces derniers entrent alors en compétition avec l'ozone et réagissent avec les composés organiques. Pour limiter cette interférence, nos travaux ont été réalisés en présence d'un piègeur des radicaux hydroxyles, le cyclohexane ($k_{OH} = 6,97 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, [Atkinson, 2003]. Celui-ci a été introduit dans des quantités telles que sa vitesse de réaction avec OH soit au moins 100 fois plus élevée que celle avec l' α -pinène.

Tableau II.4. Conditions expérimentales utilisées pour les expériences sur la formation AOS à partir de l'ozonolyse de l' α -pinène.

| Expérience | $[\alpha\text{-pinène}]_0^a$ (ppb) | $[\alpha\text{-pinène}]_0^b$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | $[\text{O}_3]_0^c$ (ppb) | $[\text{O}_3]_0^d$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | $[\text{cyclohexane}]_0^e$ (ppm) |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------|---|-------------------------------------|
| α-pinène#1 | 144 | 802 | 150 | 294 | 226 |
| α-pinène#2 | 254 | 1413 | 265 | 520 | 226 |
| α-pinène#3 | 428 | 2383 | 203 | 398 | 226 |
| α-pinène#4 | 587 | 3269 | 500 | 981 | 226 |
| α-pinène#5 | 696 | 3873 | 865 | 1697 | 226 |
| α-pinène#6 | 815 | 4539 | 300 | 589 | 226 |

^a Concentration initiale de l' α -pinène en ppb.

^b Concentration initiale de l' α -pinène en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

^c Concentration initiale en ozone en ppb mesuré par l'analyseur Thermo Scientific 49i.

^d Concentration initiale en ozone en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ mesuré par l'analyseur Thermo Scientific 49i.

^e Concentration initiale du cyclohexane en ppm ; le cyclohexane est utilisé comme piègeur de radicaux OH.

II.2.5.2. Résultats

Les concentrations massiques en α -pinène consommé ($\Delta[\alpha\text{-pinène}]$ en $\mu\text{g.m}^{-3}$) et en particules formées (M_0 en $\mu\text{g.m}^{-3}$) ainsi que les rendements (Y) en AOS obtenus pour l'ensemble de l'étude sont résumés dans le Tableau II.5. Les valeurs reportées correspondent à celles mesurées lorsque M_0 atteint une valeur maximale, soit après 1 à 2 heures de réaction, selon les conditions initiales.

Le rendement en AOS est calculé à partir du ratio entre la masse d'aérosols mesurée (M_0 en $\mu\text{g.m}^{-3}$; corrigée de la perte sur les parois) et la concentration en α -pinène consommée ($\Delta[\alpha\text{-pinène}]$ en $\mu\text{g.m}^{-3}$; Eq. II.3) :

$$Y = \frac{M_0}{\Delta[\alpha\text{-pinène}]} \quad (\text{Eq. II.3})$$

Dans ce calcul, nous avons supposé que la densité des particules était de 1. L'incertitude sur les valeurs de rendement en AOS est estimée à environ 30% (elle tient compte des incertitudes sur les concentrations en α -pinène analysées par GC/MS et celles en particules mesurées par le SMPS ; ces dernières prennent également en compte l'erreur sur la densité des aérosols).

Tableau II.5. Résultats des expériences sur la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse de l' α -pinène.

| Expérience | $\Delta[\alpha\text{-pinène}]^a$ ($\mu\text{g.m}^{-3}$) | M_0^b ($\mu\text{g.m}^{-3}$) | Rendement Y^c |
|--------------------|---|----------------------------------|-----------------|
| α -pinène#1 | 766 | 29 | 0,04 |
| α -pinène#2 | 1261 | 136 | 0,11 |
| α -pinène#3 | 1965 | 245 | 0,12 |
| α -pinène#4 | 3012 | 524 | 0,17 |
| α -pinène#5 | 3804 | 863 | 0,23 |
| α -pinène#6 | 3076 | 614 | 0,20 |

^a Concentration en α -pinène ayant réagi (en $\mu\text{g.m}^{-3}$).

^b Concentration massique en AOS formée (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) ; cette valeur a été déterminée en considérant une densité de 1 pour les particules.

^c Rendement en AOS.

II.2.5.3. Formation des Aérosols Organiques Secondaires (AOS)

Les données présentées dans les Tableaux II.4 et II.5, montrent que la formation d'Aérosols Organiques Secondaires est fortement dépendante de la concentration initiale en α -pinène, la production d'AOS étant d'autant plus importante que la concentration initiale en α -pinène est élevée.

Un profil temporel typique des concentrations massiques en α -pinène, ozone et AOS formés dans la CSA est présenté sur la Figure II.22 (expérience α -pinène#2).

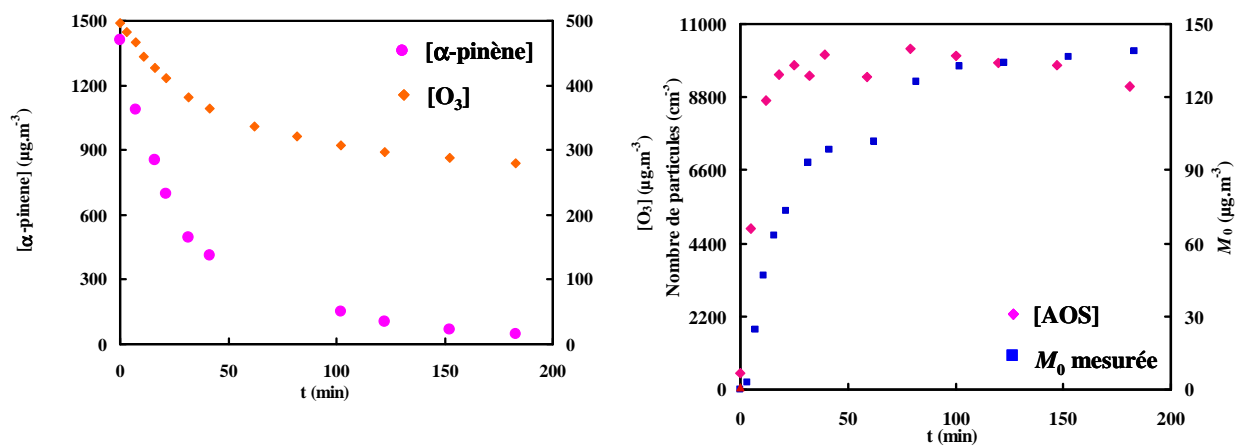


Figure II.22. Profil temporel des concentrations massiques en α -pinène (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), ozone (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et AOS (concentration en nombre en cm^{-3} ; M_0 en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; concentration mesurée).

Les données représentées correspondent à celles de l'expérience α -pinène#2 (conditions initiales : $3873 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de l' α -pinène et $497 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d' O_3).

La perte sur les parois des particules a été déterminée dans le noir par suivi de la décroissance de la concentration massique des aérosols (M_0) à la fin de chaque expérience, après introduction d'oxyde d'azote (NO) pour consommer l'ozone restant. Les valeurs de k_{paroi} sont de l'ordre de $0,03\text{-}0,04 \text{ h}^{-1}$, ce qui conduit à une durée de vie de l'AOS dans la CSA de 25 à 33 heures.

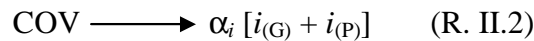
La concentration massique en AOS augmente ensuite rapidement puis se stabilise (après environ 2 heures pour l'expérience α -pinène#2).

II.2.5.4. Rendements en Aérosols Organiques Secondaires (AOS) pour l'ozonolyse de l' α -pinène

Les rendements en AOS peuvent être décrits par un modèle semi-empirique basé sur la répartition entre les phases gazeuse et particulaire des produits semi-volatils [Odum et al., 1996 ; Pankow, 1994a,b]. Dans ce modèle, le rendement (Y) en AOS d'un composé particulier est donné par :

$$Y = \sum_i M_0 \frac{\alpha_i K_i}{1 + K_i \times M_0} \quad (\text{Eq. II.4})$$

α_i est le coefficient stœchiométrique massique d'un produit semi-volatil i :



K_i est la constante d'équilibre de répartition gaz/particule du produit semi-volatil i (en $\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$) :



$$K_i = \frac{[i_{(P)}]}{[i_{(G)}] \times M_0} \quad (\text{Eq. II.5})$$

$[i_{(G)}]$ est la concentration du produit i dans la phase gazeuse (en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),

$[i_{(P)}]$ est la concentration du produit i dans la phase particulaire (en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),

M_0 est la concentration massique totale en aérosol (en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

La constante K peut également être calculée de manière théorique à partir de la relation suivante (Pankow et al., 1994a).

$$K_{\text{théorique}} = \frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times P_L \times 10^6} \quad (\text{Eq. II.6})$$

MW_{om} , Masse molaire moyenne des composés organiques dans les AOS

f_{om} , Fraction des particules qui sont organiques (ici = 1)

γ_{om} , Coefficient d'activité (supposé égal à 1)

P_L , Pression de vapeur saturante (Torr).

La Figure II.23 présente le rendement Y en fonction de la concentration massique en AOS (M_0 en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenu pour l'ensemble de l'étude (chaque point correspondant à une expérience).

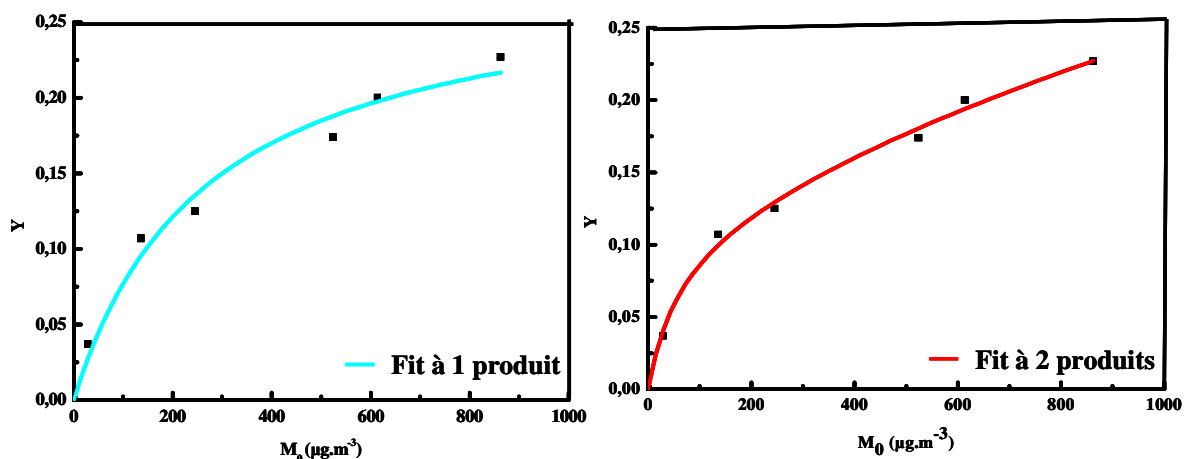


Figure II.23. Courbe de rendement (rendement en AOS en fonction de la concentration massique en aérosols organique formé, M_0) pour les expériences α -pinène + O_3 . La courbe bleue représente le « fit » obtenu avec un seul composé et la courbe rouge celui obtenu avec deux composés.

Les données expérimentales obtenues ont été traitées en utilisant le modèle semi-empirique de répartition gaz/particule [Odum et al., 1996 ; Pankow, 1994 a,b]. Le « fit » a été testé en utilisant le modèle avec un seul produit. Celui-ci conduit à une valeur de α de $0,28 \pm 0,02$ et de K de $(3,72 \pm 0,96) \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\mu\text{g}^{-1}$. Le « fit » effectué avec deux produits a donné des valeurs de α et K aberrantes malgré une représentation cohérente (Figure II.23).

Les données que nous avons obtenues lors des réactions de l' α -pinène avec l' O_3 sont comparées avec quelques valeurs de la littérature afin de vérifier si elles sont en accord avec celles publiées (Figure II.24, Tableau II.6). Pour la modélisation des données publiées, nous avons également réalisé le « fit » avec un seul produit car le « fit » avec deux produits a conduit à des valeurs aberrantes.

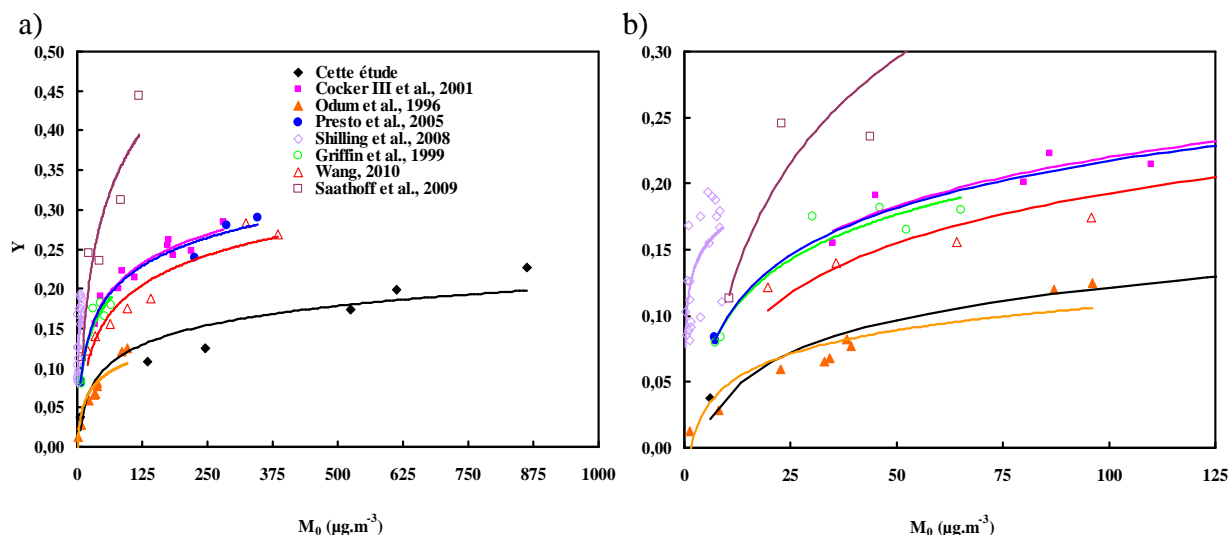


Figure II.24. Comparaison des courbes de rendement en AOS formés lors de l’ozonolyse de l’ α -pinène et des « fit » effectués avec le modèle d’Odum à un seul produit (à gauche (a) la totalité des mesures et à droite (b) le zoom pour les études de Saathoff et al. [2009], Odum et al. [1996] et Griffin et al. [1999]).

La Figure II.24 montre que nos données sont en accord avec celles obtenues par Odum et al. [1996] bien que ces derniers aient utilisé des particules d’ensemencement. Pour les autres études présentées, les rendements obtenus sont plus importants.

Dans le Tableau II.6., les valeurs de α obtenus dans les différentes études sont globalement en accord, elles varient entre 0,16 et 0,53 et K entre $3,72 \times 10^{-3}$ et $81,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$. Celles-ci peuvent être expliquées par des conditions expérimentales variables (conditions de température et d’humidité différentes, présence ou non de noyaux d’ensemencement, choix du piègeur de radicaux OH)...

Malgré la dispersion des résultats proposés dans la littérature, il est raisonnable d’affirmer que nos données sont en accord avec celles publiées à ce jour, ce qui constitue une validation de la CSA du LPCA qui permet d’étudier la formation d’AOS à partir de précurseurs organiques gazeux.

Tableau II.6. Comparaison des paramètres du rendement en AOS formés lors de l'ozonolyse de l' α -pinène dans la littérature ; « fit » réalisé avec un seul produit.

| α -pinène + O ₃ | α | K (10 ⁻³ m ³ . μ g ⁻¹) | R ² | T (K) | HR (%) | Noyau d'ensemencement | Piègeur |
|--|-------------|--|----------------|---------|---------|---|----------------------------|
| Nos données | 0,28 ± 0,02 | 3,72 ± 0,96 | 0,97 | 295 | <1 | / | cyclohexane |
| Cocker III et al., 2001^a | 0,30 ± 0,01 | 32,2 ± 6 | 0,90 | 293-323 | 1-85 | / | 2-butanol |
| Griffin et al., 1999^a | 0,22 ± 0,02 | 81,1 ± 21,3 | 0,94 | 303-310 | 5 | (NH ₄) ₂ SO ₄ (5000-10000 particules.cm ⁻³) | 2-butanol |
| Odum et al., 1996^a | 0,20 ± 0,01 | 16,4 ± 3 | 0,98 | 298 | NA | (NH ₄) ₂ SO ₄ (5000-10000 particules.cm ⁻³) | / |
| Presto et al., 2005^a | 0,29 ± 0,01 | 56,2 ± 14,5 | 0,97 | 295 | <10 | / | 2-butanol |
| Saathoff et al., 2009^a | 0,53 ± 0,12 | 25,8 ± 15,1 | 0,85 | 243-313 | 0,02-78 | / | cyclohexane – 2-butanol |
| Shilling et al., 2008^a | 0,16 ± 0,01 | 23,3 ± 11,2 | 0,92 | 298 | 40 | (NH ₄) ₂ SO ₄ (5000-8000 particules.cm ⁻³) | 1-butanol |
| Wang, 2010^a | 0,29 ± 0,03 | 22,3 ± 7 | 0,83 | 295 | <1 | / | / |

^aDans la littérature, ces données ont été « fittées » avec les modèles à deux produits. Nous n'avons pas réussi à reproduire la régression dans ces conditions.

II.3. Conclusion sur la validité de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA

Les différents tests réalisés sur la chambre de simulation atmosphérique du LPCA ont montré que le PPMA utilisé pour les parois n'induisait pas d'artéfact suite à son irradiation, ni à la présence d'ozone, de radicaux NO_3 ou de radicaux OH. La source lumineuse, bien que différente du spectre solaire au niveau du sol terrestre, permet de réaliser des expériences d'oxydation des COV par les radicaux hydroxyles à partir de la photolyse du CH_3ONO (à $\lambda < 400$ nm). D'autres sources de radicaux OH, tels que H_2O_2 ($\lambda < 360$ nm) ou HONO ($\lambda < 405$ nm), ne peuvent en revanche pas être employées du fait de l'absence des longueurs d'onde inférieure à 400 nm à l'intérieur de la chambre. Enfin cette chambre permet également de faire des études dans l'obscurité comme l'oxydation des COV par l'ozone et par les radicaux nitrates.

Nous avons également montré que des études sur la formation d'AOS à partir de précurseurs gazeux pouvaient également être réalisables dans la CSA du LPCA. La durée de vie des AOS dans la chambre étant de 25 à 33 heures, il est donc possible de suivre leur vieillissement.

Références

Aihara, K., Urano, Y., Higuchi, T., Hirobe, M. Mechanistic studies of selective catechol formation from o-methoxyphenols using a copper(II) ascorbic-acid dioxygen system – J. Chem. Soc. Perk. T., 2, **1993**, 2165–2170.

Akimoto, H., Sakamaki, F., Hoshino, M., Inoue, G., Okuda, M. Photochemical ozone formation in propylene – nitrogen oxide – dry air system – Environ. Sci. Technol. 13, **1979**, 53-58.

Atkinson, R., Pitts, J.N. Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of hydroxyl radicals with methoxybenzene and o-cresol over the temperature range 299-435 K – J. Phys. Chem. 81, **1977**, 1607-1611.

Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J. Reactions of hydroxyl and nitrogen trioxide radicals with phenol, cresols, and 2-nitrophenol at 296 ± 2 K – Environ. Sci. Technol. 26, **1992**, 1397-1403.

Atkinson, R. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes – Atmos. Chem. Phys. 3, **2003**, 2233-2307.

Bejan, I., El Aal, Y. A., Barnes, I., Benter, T., Bohn, B., Wiesen, P., Kleffman, J. The photolysis of ortho-nitrophenols, a new gas phase source of HONO – Phys. Chem. Chem. Phys. 8, **2006**, 2028-2035.

Bejan, I., Barnes, I., Olariu, R., Zhou, S., Wiesen, P., Benter, T. Investigations on the gas-phase photolysis and OH radical kinetics of methyl-2-nitrophenols – Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 42, **2007**, 5686-5692.

Berndt, T., Böge, O., Stratmann, F. Gas-phase ozonolysis of α -pinene, gaseous products and particle formation – Atmos. Environ. 37, **2003**, 3933-3945.

Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., Yarwood, G. The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons – Eds., Oxford University Press, New York, N.Y., **2002**.

Carter, W. P.L., Winer, A. M., Pitts Jr, J.N. Effects of kinetic mechanisms and hydrocarbon composition on oxidant-precursor relationships predicted by the ekma isopleth technique – Atmos. Environ. 16, **1982**, 113-120.

Carter, W.P.L., Cocker III, D.R., Fitz, D.R., Malikina, I.L., Burmiller, K., Sauer, C.G., Pisano, J.T., Bufalino, C., Song, C. A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation – Atmos. Environ. 39, **2005**, 7768-7788.

Cocker III, D.R., Clegg, S.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. The Effect of Water on Gas-Particle Partitioning of Secondary Organic Aerosol. Part I, α -pinene/ozone System – Atmos. Environ. 35, **2001**, 6049-6072.

Coeur-Tourneur, C., Henry F., Janquin M-A., Brutier L. Gas-phase reaction of hydroxyl radicals with m-, o- and p-cresol – *Int. J. Chem. Kinet.* 38, **2006**, 553-562.

Coeur-Tourneur, C., Tomas, A., Guilloteau, A., Henry, F., Ledoux, F., Visez, N., Riffault, V., Wenger, J.C., Bedjanian, Y. Aerosol formation yields from the reaction of catechol with ozone – *Atmos. Environ.* 43, **2009**, 2360-2365.

Coeur-Tourneur C., Foulon V., Laréal M. Determination of aerosol yields from 3-methylcatechol and 4-methylcatechol ozonolysis in a simulation chamber – *Atmos. Environ.* 44, **2010a**, 852-857.

Coeur-Tourneur, C., Cassez, A., Wenger, J.C. Rate coefficients for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with 2-methoxyphenol (guaiacol) and related compounds – *J. Phys. Chem. A* 114, **2010b**, 11645-11650.

Docherty, K., Ziemann, P. Effects of stabilized Criegee intermediate and OH radical scavengers on aerosol formation from reactions of β -pinene with O_3 – *Aerosol Sci. Technol.* 37, **2003**, 877.

Doussin, J.F., Ritz, D., Durand-Jolibois, R., Monod, A., Carlier, P. Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry, New developments in the analytical device – *Analisis* 25, **1997**, 236-242.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N. *The chemistry of Lower and Upper Atmosphere, Theory, experiments and applications* – New-York, Academic Press. **2000**.

Glowacki, D. R., Goddard, A., Hemavibool, K., Malkin, T. L., Commane, R., Anderson, F., Bloss, W. J., Heard, D. E., Ingham, T., Pilling, M. J., Seakins, P. W. Design of and initial results from a Highly Instrumented Reactor for Atmospheric Chemistry (HIRAC) – *Atmos. Chem. Phys.* 7, **2007**, 5371-5390.

Griffin, R.J., Cocker III, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. Organic Aerosol Formation from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons – *J. Geophys. Res.* 104, **1999**, 3555-3567.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U. et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol, current and emerging issues – *Atmos. Chem. Phys.* 9, **2009**, 5155-5236.

Henry, F., Coeur-Tourneur, C., Ledoux, F., Tomas, A., Menu, D. Secondary organic aerosol formation from the gas phase reaction of hydroxyl radicals with m-, o- and p-cresol – *Atmos. Environ.* 42, **2008**, 3035–3045.

Howard, J.N., King, J.I.F., Gast, P.R. *Thermal radiation Handbook of geophysic* – Cap. 16, Macmiller, New York, **1960**.

Johnson, D., Jenkin, M.E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M. Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons – *Environ. Chem.* 2, **2005**, 35-48.

- Kitanovski, Z., Grgić, I., Yasmeeen F., Claeys M., Čusak, A. Development of a liquid chromatographic method based on ultraviolet–visible and electrospray ionization mass spectrometric detection for the identification of nitrocatechols and related tracers in biomass burning atmospheric organic aerosol – *Rapid Communication in Mass Spectrometry* 26, **2012**, 793-804.
- Koop, T., Bookhold, J., Shiraiwa M., Pöschl, U. Glass transition and phase state of organic compounds, dependency on molecular properties and implications for secondary organic aerosols in the atmosphere – *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, **2011**, 19238-19255.
- Kwok, E. S. C., Atkinson, R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constant for gas-phase organic compound using a structure-reactivity relationship, an update – *Atmos. Environ.* 29, **1995**, 1685-1695.
- Moriarty, J., Wenger, J., Sidebottom, H., Mellouki, A., LeBras, G. J., Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals with cyclic ethers and aliphatic diethers – *J. Phys. Chem. A* 107, **2003**, 1499-1505.
- Ng, N.L., Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene – *Atmos. Chem. Phys.* 7, **2007**, 3909–3922.
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F.M., Collins, D., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields – *Environ. Sci. Technol.* 3, **1996**, 2580-2585.
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Forstner, H.J.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation – *Environ. Sci. Technol.* 31, **1997b**, 1890–1897.
- Ofner, J., Krüger, H.U., Grothe, H., Shmitt-Kopplin, P., Whitmore, K., Zetzsch, C. Physico-chemical characterization of SOA derived from catechol and guaiacol – a model substance for the aromatic fraction of atmospheric HULIS – *Atmos. Chem. Phys.* 11, **2011**, 1–15.
- Olariu, R.I., Tomas, A., Barnes, I., Wirtz, K., **2003**. Atmospheric ozone degradation reaction of 1,2-dihydroxybenzene, aerosol formation study. In, *The European Photoreactor EUPHORE, fourth report 2001*. Ed. Institute of Physical Chemistry, Bergische Universität Wuppertal, Germany, 54–71.
- Pankow, J. F. An absorption model of gas/particles partitioning of organic compounds in the atmosphere – *Atmos. Environ.* 28, **1994a**, 185-188.
- Pankow, J. F. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol – *Atmos. Environ.* 28, **1994b**, 189-193.
- Pathak, R.K., Presto, A. A., Lane, T. E., Stanier, C. O., Donahue, N. M., Pandis, S. N. Ozonolysis of α -pinene, parameterization of secondary organic aerosol mass fraction – *Atmos. Chem. Phys.* 7, **2007**, 3811-3821.

Presto, A.A., Huff Hartz, K.E., Donahue, N.M. Secondary Organic Aerosol Production from Terpene Ozonolysis.1. Effect of UV Radiation – *Environ. Sci. Technol.* 39, **2005**, 7036-7045.

Presto, A. A., Donahue, N. M. Investigation of alpha-pinene plus ozone secondary organic aerosol formation at low total aerosol mass – *Environ. Sci. Technol.* 10, **2006**, 3536-3543.

Prinn, R.G., Weiss, R.F., Miller, B.R., Huang, F.N., Alyea, J., Cunnold, D.M., Fraser, P.J., Hartley, D.E., Simmonds P.J. Atmospheric trends and lifetime of CH₃CCl₃ and global OH concentrations – *Science* 269, **1995**, 187-192.

Putmana, A.L., Offenberg, J.H., Fissehac, R., Kundua, S., Rahnc, T.A., Mazzoleni, L.R. Ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry characterization of α -pinene ozonolysis SOA – *Atmos. Environ.* 46, **2012**, 164-172.

Saathoff, H., Naumann, K.-H., Möhler, O., Jonsson, A.M., Hallquist, M., Kiendler-Scharr, A., Mentel, Th.F., Tillmann, R., Schurath, U. Temperature Dependence of Yields of Secondary Organic Aerosols from the Ozonolysis of a-pinene and Limonene – *Atmos. Chem. Phys.* 9, **2009**, 1551-1577.

Shilling, J.E., Chen, Q., King, S.M., Rosenoern, T., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., McKinney, K.A., Martin, S.T. Particle Mass Yield in Secondary Organic Aerosol Formed by the Dark Ozonolysis of α -pinene – *Atmos. Chem. Phys.* 8, **2008**, 2073-2088.

Shiraiwa, M., Ammann, M., Koop T., Pöschl, U. Gas uptake and chemical aging of semisolid organic aerosol particles – *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108, **2011**, 11003-11008.

Song, C., Zaveri, R.A, Shilling, J.E., Alexander, M. L., Newburn, M. Effect of Hydrophilic Organic Seed Aerosols on Secondary Organic Aerosol Formation from Ozonolysis of α -Pinene – *Environ. Sci. Technol.* 47, **2011**, 7323-7329.

Song, C., Na, K., Cocker, D.R. Impact of the hydrocarbon to NO_x ratio on secondary organic aerosol formation – *Environ. Sci. Technol.* 39, **2005**, 3143–3149.

Takekawa, H., Minoura, H., Yamazaki, S. Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons – *Atmos. Environ.* 37, **2003**, 3413–3424.

Tong, H.J., Reid, J.P., Bones, D.L., Luo, B.P., Krieger, U.K. Measurements of the timescales for the mass transfer of water in glassy aerosol at low relative humidity and ambient temperature – *Atmos. Chem. Phys.* 11, **2011**, 4739-4754.

Thüner, L.P., Bardini, P., Rea, G. J., Wenger, J. C. Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO₃ radicals with dimethylphenols – *J. Phys. Chem. A* 108, **2004**, 11019-11025.

Varfolomeev, M. A., Abaidullina, D. I., Solomonov, B. N., Verevkin, S. P., Emel'yanenko, V. N. Pairwise substitution effects, inter- and intramolecular hydrogen bonds in methoxyphenols and dimethoxybenzenes. thermochemistry, calorimetry, and first principles calculations – *J. Phys. Chem. B*, 114, **2010**, 16503–16516.

Wang, J., these : Caractérisation et mise en oeuvre d'une nouvelle Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (Projet CESAM), **2010**.

Wang, J., Doussin, J.-F., Perrier, S., Perraudin, E., Katrib, Y., Pangui, E., Picquet-Varrault, B. Design of a New Multi-Phase Experimental Simulation Chamber for Atmospheric Photosmog, Aerosol and Cloud Chemistry Research – Atmos. Meas. Tech. 4, **2011**, 315-384.

Yee, L.D., Kautzman K.E., Loza C.L., Schilling K.A., Coggon M.M., Chhabra P.S., Chan M.N., Chan A.W.H, Hersey S. P., Crounse J.D., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates, phenol and methoxyphenols – Atmos. Chem. Phys. 13, **2013**, 8019–8043. www.atmos-chem-phys.net/13/8019/2013/doi,10.5194/acp-13-8019-2013.

Zobrist, B., Marcolli, C., Pedernera, D.A., Koop, T. Do atmospheric aerosols form glasses? Atmos. Chem. Phys. 8, **2008**, 5221-5244.

Chapitre III : Etude de la
réactivité atmosphérique des
méthoxyphénols avec les
radicaux hydroxyles et
nitrate

Les méthoxyphénols sont des composés émis lors de la combustion de la biomasse (incluant les feux naturels et le chauffage résidentiel au bois). Ils sont issus de la pyrolyse de la lignine et se composent principalement de guaiacol (2-méthoxyphénol), syringol (2,6-diméthoxyphénol) et de leurs dérivés [Hays et al., 2002 ; Mazzoleni et al., 2007 ; McDonald et al., 2000 ; Schauer et al., 2001 ; Simpson et al., 2005]. Les méthoxyphénols sont des composés semi-volatils à haut poids moléculaire ; ils se répartissent entre les phases gazeuse et particulaire. Dans des conditions typiques de températures ambiantes, la majorité d'entre eux sont détectés dans la phase gazeuse [Hays et al., 2002 ; Mazzoleni et al., 2007 ; McDonald et al., 2000 ; Schauer et al., 2001 ; Simpson et al., 2005] et ils peuvent alors être chimiquement transformés via des processus de dégradation atmosphérique gazeux.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur la réactivité de ces composés avec les radicaux hydroxyles (détermination de constantes de réaction, estimation des rendements en AOS et identification des produits d'oxydation) et les radicaux nitrates (étude cinétique).

III.1. Etude des réactions : Guaiacol/Syringol + OH

III.1.1. Protocole expérimental

Ces travaux ont été effectués dans la CSA du LPCA à la pression atmosphérique, avec une température de (294 ± 3) K et une faible humidité relative ($< 1\%$).

III.1.1.1. Synthèse des radicaux hydroxyles (OH)

Les radicaux hydroxyles (OH) ont été générés à partir de la photolyse du nitrite de méthyle (CH_3ONO) à $\lambda \geq 400$ nm. Le CH_3ONO est synthétisé dans le noir par l'addition goutte à goutte d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4 à 50 % ; $V = 80$ mL) dans un mélange contenant du nitrite de sodium (NaNO_2 ; $m = 12$ g) et du méthanol (CH_3OH ; $V = 120$ mL). Le nitrite de méthyle ainsi formé est entraîné par un flux d'air pur vers un barboteur contenant une solution de potasse (KOH ; qui piège les traces d'acide) puis vers la chambre de simulation.



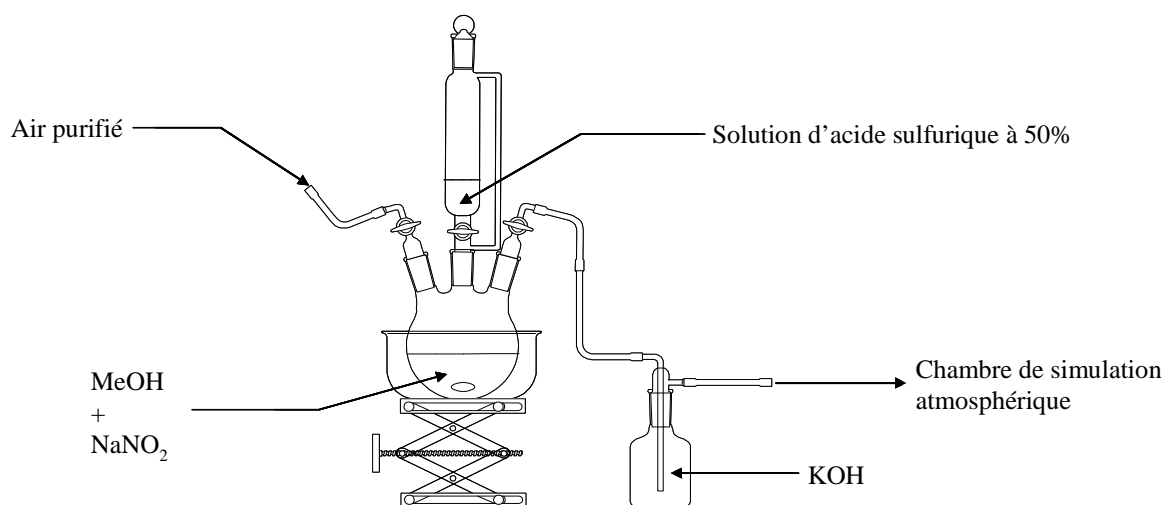
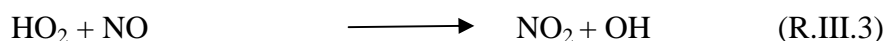
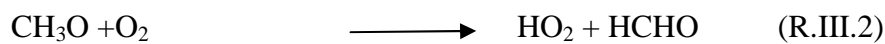


Figure III.1. Schéma du montage pour la synthèse du CH₃ONO.

III.1.1.2. Analyses de la phase gazeuse

III.1.1.2.1. Echantillonnage

La technique analytique utilisée pour quantifier les concentrations en Composés Organiques Volatils (COV) dans la chambre de simulation du LPCA (ULCO) est l'adsorption sur support solide. L'adsorbant utilisé est le Tenax TA (qui piège les COV entre C7 et C26). Les prélèvements ont été réalisés avec un débit compris entre 200 et 400 mL.min⁻¹.

III.1.1.2.2. Analyse qualitative

L'identification des produits d'oxydation en phase gazeuse a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à impact électronique (GC-EI-MS ; Autosystème XL – Turbomass, Perkin Elmer). Les données obtenues en GC-MS ont été enregistrées en mode TIC (Total Ion Count), avec une acquisition des masses comprises entre 33 et 500 uma (unités de masse atomique). La tension d'accélération utilisée est de 70 eV ce qui permet une comparaison des composés détectés avec ceux de la librairie NIST (the National Institute of Standards and Technology, 2005). Lorsque la similitude des spectres de

masse des produits observés avec ceux de la NIST est supérieure à 90%, ces derniers peuvent être considérés comme identifiés. Dans certains cas, l'identification a été complétée par la mesure en GC-MS de standards analysés dans les mêmes conditions.

III.1.1.2.3. Analyse quantitative

L'analyse quantitative des COV a été réalisée avec un GC-FID (Chromatographe en phase Gazeuse - Détecteur à Ionisation de Flamme). Les COV piégés sur le Tenax TA ont été thermiquement désorbés (pendant 15 minutes à 573 K) sous un flux d'hélium et « cryo-focalisés » dans un piège refroidi à 243 K par effet Peltier. Le piège a ensuite été chauffé en quelques secondes à 573 K (« flash-thermique ») ce qui a permis d'injecter les COV de « manière ponctuelle » dans la colonne chromatographique (colonne Restek Rxi-5Sil MS). Le chauffage du piège a été maintenu pendant 10 minutes afin de s'assurer de la désorption de l'ensemble des composés. Au début de l'injection, la colonne est maintenue à 313 K pendant 5 min, puis elle est programmée jusqu'à 523 K, avec une montée en température de 5 K.min⁻¹.

III.1.1.3. Analyses de la phase particulaire

III.1.1.3.1. Echantillonnage

La phase particulaire a été échantillonnée avec un débit de 8 L.min⁻¹ sur des filtres en fibres de quartz de 47 mm de diamètre (Whatman 1851-047 QMA) préalablement « grillés » (à 500°C pendant 12 heures), à intervalle régulier avant et pendant les expériences (toutes les 30 minutes). Après l'échantillonnage, les filtres ont été conservés dans une feuille d'aluminium à une température inférieure à 4°C jusqu'à leur analyse.

Afin d'éviter les artéfacts positifs résultant de l'adsorption d'espèces gazeuses sur le filtre pendant l'échantillonnage, un dénudeur annulaire a été placé en amont du filtre. Le dénudeur annulaire est constitué de 5 tubes en verre coaxiaux longs de 242 mm (Figure III.2). Ces tubes sont séparés par un espace de 1 mm favorisant l'écoulement de l'air passant à l'intérieur. Ce dispositif permet d'optimiser le piégeage de la phase gazeuse dans le dénudeur tandis que la phase particulaire ne fait que le traverser puis est collectée sur un filtre placé en aval.

Les parois internes du dénudeur sont recouvertes d'un adsorbant (une résine co-polymère XAD-4) qui permet le piégeage des composés organiques gazeux. Il adhère extrêmement bien à la paroi en verre et possède une grande surface spécifique ($725 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Les composés adsorbés sur le dénudeur ont été extraits et analysés. Cependant, comme la sensibilité était moins bonne que celle obtenue après prélèvements sur Tenax TA, nous avons choisi de traiter uniquement les prélèvements gazeux réalisés sur Tenax TA (le dénudeur permettant simplement de séparer les phases gazeuse et particulaire).

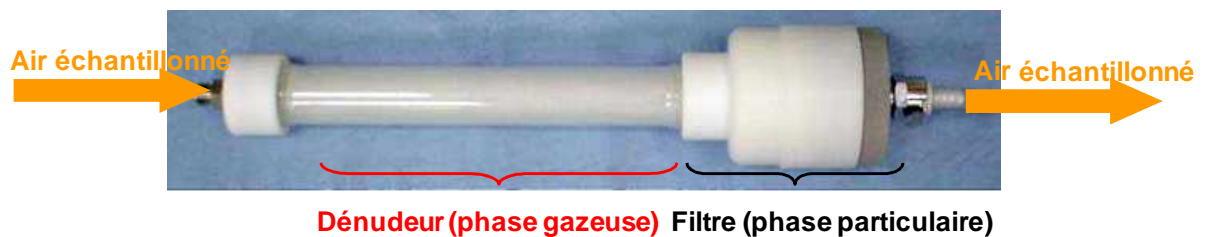


Figure III.2. Photographie d'un dénudeur – filtre.

Une collecte des particules par impaction en cascade (avec des diamètres de coupure de $10 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ et 100 nm) sur des grilles de carbone Lacey a aussi été réalisée pour l'observation individuelle de celles-ci en microscopie électronique.

III.1.1.3.2. Analyse qualitative

Afin de caractériser la composition de la phase particulaire, des analyses ont été réalisées en GC-MS. Les filtres prélevés ont été coupés en deux (pour dupliquer les analyses), introduits dans un tube en acier inoxydable puis désorbés thermiquement (ATD-400, Perkin Elmer) à 613 K pendant 15 min . Les conditions analytiques utilisées sont identiques à celles employées pour l'analyse de la phase gazeuse (chapitre III.1.1.2.2).

L'état physique des aérosols a également été étudié en microscopie électronique. Les particules ont été observées en microscopie électronique à transmission (MET – G2-20 twin FEI Tecnai – à 200 kV) et à balayage (MEB – Quanta 200 FEI – à 20 kV).

III.1.1.3.3. Analyse quantitative

L'analyse quantitative des aérosols a été réalisée avec un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer - GRIMM series 5.4) ainsi que par GC-FID.

Le SMPS se compose d'un compteur de noyaux de condensation (CPC - Condensation Particle Counter) et d'un analyseur de mobilité différentielle (DMA - Differential Mobility Analyser). Il permet de déterminer le nombre, le volume et la masse de particules par unité de volume, contenues dans un échantillon gazeux. Le CPC mesure le nombre de particules (à l'aide d'un faisceau laser) sans distinction de taille (gamme de concentration : 0,01 à 10^7 particules.cm⁻³ ; gamme de taille : 4,5 à 3000 nm). Le DMA « découpe » l'échantillon d'aérosol polydispersé en différentes fractions de taille d'aérosol monodispersé. Cet appareil sépare les particules en fonction de leur mobilité dans un champ électrique. Seules les particules possédant la charge et la taille appropriées vont vers la sortie du DMA pour entrer dans le CPC sous la forme d'un aérosol monodispersé. En fonction de la colonne DMA utilisée, il est possible de séparer les particules en 44 canaux de 5,5 à 350,4 nm (moyen DMA) ou de 11,1 à 1083,3 nm (long DMA). Dans notre étude, les concentrations massiques ont été déterminées en prenant une densité de 1,4 pour les particules [valeur recommandée ; Hallquist et al., 2009].

Les analyses en GC-FID ont été effectuées après thermo-désorption des filtres à 613 K pendant 15 min (Turbomatrix, Perkin Elmer). Les conditions chromatographiques sont celles décrites dans le chapitre III.1.1.2.3 pour l'analyse quantitative de la phase gazeuse.

III.1.2. Etude de la réaction du syringol (2,6-diméthoxyphénol) avec les radicaux OH

Le syringol (2,6-diméthoxyphénol ; 2,6-DMP ; Figure III.3) est un composé majoritaire émis par la combustion du bois dont la réactivité atmosphérique n'a pas encore été étudiée. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier sa réaction avec les radicaux hydroxyles (OH).

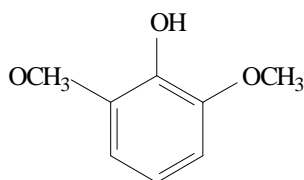


Figure III.3. Structure du syringol.

III.1.2.1. Détermination de la constante de vitesse k_{OH}

III.1.2.1.1. Conditions expérimentales

La constante de vitesse pour la réaction du syringol avec les radicaux hydroxyles (OH) a été déterminée par la méthode relative. Celle-ci consiste à comparer la décroissance d'un composé d'intérêt (ici le syringol) avec celle d'une référence dont la constante avec le radical OH est connue.



Le traitement cinétique des équations précédentes conduit à la relation suivante :

$$\ln \frac{[2,6\text{-DMP}]_0}{[2,6\text{-DMP}]_t} = \frac{k_{2,6\text{-DMP}}}{k_{\text{ref}}} \ln \frac{[\text{référence}]_0}{[\text{référence}]_t} \quad (\text{Eq. III.1})$$

où $k_{2,6\text{-DMP}}$ et k_{ref} sont les constantes de vitesse des réactions R. III.4 et R. III.5. Les indices 0 et t correspondent au temps initial t_0 et au temps t , respectivement. Les données cinétiques représentées graphiquement sous la forme de l'équation (Eq. III.1) doivent présenter une bonne linéarité et passer par l'origine avec une pente égale à $k_{2,6\text{-DMP}}/k_{\text{ref}}$.

Les composés de référence utilisés dans cette étude et leur constante de réaction avec OH (k_{ref} , en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont le 1,3,5-triméthylbenzène ($(5,67 \pm 0,02) \times 10^{-11}$; [Calvert et al., 2002]) et le *m*-crésol ($(5,88 \pm 0,92) \times 10^{-11}$; [Coeur-Tourneur et al., 2006]).

Au total, 8 expériences ont été réalisées pour la détermination de la constante de réaction entre le syringol et les radicaux OH : 4 avec le 1,3,5-triméthylbenzène et 4 avec le *m*-crésol (3-

méthylphénol), comme références. Les concentrations initiales des réactifs ont été comprises entre 0,7 et 2,5 ppmV.

III.1.2.1.2. Résultats et discussion

Des études préliminaires ont été effectuées afin de déterminer les pertes sur les parois de la chambre de simulation du syringol, du 1,3,5-triméthylbenzène et du *m*-crésol ; pour ces trois espèces celles-ci ne sont pas significatives.

Une calibration préalable a permis de vérifier la linéarité de la réponse du syringol en fonction de la quantité échantillonnée et de déterminer son Facteur de Réponse en GC-FID.

La Figure III.4 représente le tracé de $\ln([2,6\text{-DMP}]_0/[2,6\text{-DMP}]_t)$ en fonction de $\ln([\text{référence}]_0/[\text{référence}]_t)$. Les données relatives au 1,3,5-triméthylbenzène ont été déplacées verticalement de 0,3 pour plus de clarté.

Les points expérimentaux présentent une bonne linéarité et la droite de régression passe par l'origine, ce qui indique que le syringol et les références sont uniquement consommés via leur réaction avec les radicaux hydroxyles.

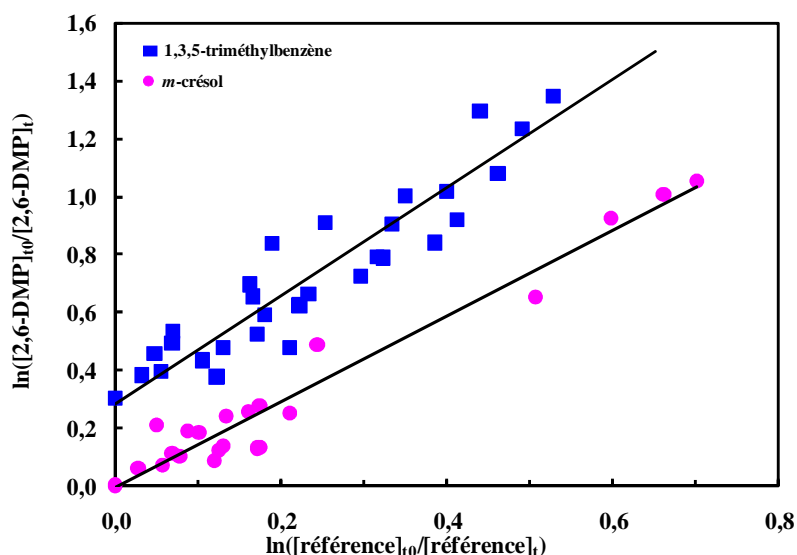


Figure III.4. Données obtenues pour la réaction du syringol (2,6-DMP) avec les radicaux hydroxyles à (294 ± 3) K avec, comme référence, le *m*-crésol et le 1,3,5-triméthylbenzène. Pour plus de clarté, les données relatives au 1,3,5-triméthylbenzène ont été verticalement décalées de 0,3 unités.

Les pentes des droites de la Figure III.4 ont permis de déterminer la valeur de la constante de réaction entre le syringol et les radicaux OH à partir des deux références (Tableau III.1).

Tableau III.1. Constante de réaction du syringol avec les radicaux OH à (294 ± 3) K et durée de vie associée.

| Composé | Référence | k_{COV}/k_{ref} | $k_{COV}^{a, b}$ | k_{COV} (moyen) ^b | k_{COV} (prédite) ^c | τ_{OH}^d |
|----------|------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| syringol | 1,3,5-triméthylbenzène | $1,87 \pm 0,12$ | $10,62 \pm 0,77$ | $9,65 \pm 1,62$ | 16,51 | 1,8 |
| | <i>m</i> -crésol | $1,48 \pm 0,08$ | $8,69 \pm 1,43$ | | | |

^a $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

^b Les erreurs indiquées incluent l'erreur sur la constante du composé de référence et deux fois l'écart-type résultant de la régression linéaire (Annexe 3).

^c Constantes calculées à partir de la relation structure-activité (SAR) [Kwok and Atkinson, 1995].

^d Durée de vie en heure. $\tau_{OH} = 1/k_{OH}[OH]$, avec $[OH] = 1.6 \times 10^6 \text{ molécule cm}^{-3}$ (valeur moyenne sur 12h) [Prinn et al., 1995].

Les valeurs de la constante pour la réaction entre le syringol et les radicaux hydroxyles obtenues avec les 2 références sont concordantes. La valeur retenue est $k_{2,6-DMP} = (9,65 \pm 1,62) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (cette valeur a été obtenue en calculant la moyenne arithmétique des valeurs déterminées avec les 2 références). L'erreur indiquée pour $k_{2,6-DMP}$ prend en compte l'erreur sur la constante des composés de référence (le détail du calcul est présenté dans l'Annexe 1).

III.1.2.1.2.1. Comparaison avec la valeur prédite par la méthode SAR

La valeur de $k_{2,6-DMP}$ obtenue expérimentalement a été comparée à celle calculée à partir de la relation structure - activité (SAR ; Annexe 2) développée par Kwok et Atkinson [1995] ($k_{2,6-DMP \text{ prédite}} = 16,51 \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; Tableau III.1). Cette méthode empirique se base uniquement sur la nature et la position des différents groupes fonctionnels de la molécule considérée. La valeur obtenue expérimentalement est environ 2 fois plus faible que celle déterminée de manière théorique. L'écart entre ces deux valeurs souligne la difficulté à prédire les constantes de vitesse des composés polyfonctionnels et la nécessité d'effectuer des mesures expérimentales. La faible performance de la méthode SAR avait déjà été observée pour d'autres composés organiques multifonctionnels [Cœur-Tourneur et al., 2010b ; Moriarty et al., 2003].

III.1.2.1.2.2. Implications atmosphériques

La constante de réaction déterminée pour la réaction du syringol avec les radicaux OH permet de calculer sa durée de vie atmosphérique (τ). La durée de vie est définie comme le temps nécessaire pour que la concentration initiale d'un composé soit divisée par e (e = nombre d'Euler $\approx 2,72$), elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$\tau = \frac{1}{k_{2,6\text{-DMP}}[\text{OH}]} \quad (\text{Eq. III.2})$$

Pour le calcul, la concentration moyenne en radicaux OH utilisée est égale à $1,6 \times 10^6$ molécules.cm⁻³ (moyenne journalière sur 12 heures) [Prinn et al., 1995]. La durée de vie du syringol ainsi obtenue est d'environ 2 heures (Tableau III.1). Cette valeur indique qu'une fois émis dans l'atmosphère, le syringol se dégrade rapidement en présence des radicaux hydroxyles. En outre, cette faible durée de vie indique qu'il ne peut être utilisé comme un traceur de la combustion du bois qu'à proximité des sources.

III.1.2.2. Détermination des rendements en Aérosols Organiques Secondaires (AOS)

Nos études réalisées dans la chambre de simulation du LPCA ont permis de mettre en évidence la formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) lors de la réaction du syringol avec les radicaux hydroxyles. Une série d'expériences a donc été effectuée afin de quantifier cette production et de déterminer les paramètres de rendement correspondants, ces données sont utilisables par les modèles prédictifs de la qualité de l'air.

III.1.2.2.1. Conditions expérimentales

Lors des expériences dans la CSA du LPCA, les conditions ont été les suivantes : pression atmosphérique, température de (294 ± 3) K et faible humidité relative (7-10%).

Dans le Tableau III.2 sont répertoriées les conditions expérimentales initiales de chacune des expériences. Toutes ces expériences ont été réalisées sans introduction préalable de particules (ensemencement). Les concentrations en radicaux OH ont été estimées à partir des premiers points de la décroissance en fonction du temps de la concentration en syringol.

Tableau III.2. Conditions expérimentales utilisées pour les expériences sur les AOS formés par la réaction du syringol avec OH.

| Expérience | [2,6-DMP] ₀ ^a (ppb) | [2,6-DMP] ₀ ^b (µg.m ⁻³) | [OH] ₀ ^c (molécules.cm ⁻³) |
|------------|---|---|--|
| Syringol#1 | 79 | 495 | 16,5 × 10 ⁶ |
| Syringol#2 | 134 | 846 | 9,3 × 10 ⁶ |
| Syringol#3 | 149 | 936 | 10,3 × 10 ⁶ |
| Syringol#4 | 234 | 1474 | 3,1 × 10 ⁶ |
| Syringol#5 | 272 | 1713 | 16,5 × 10 ⁶ |
| Syringol#6 | 305 | 1922 | 6,2 × 10 ⁶ |
| Syringol#7 | 564 | 3557 | 14,4 × 10 ⁶ |

^a Concentration initiale en syringol en ppb.

^b Concentration initiale en syringol en µg.m⁻³.

^c Concentration initiale en radicaux hydroxyyles (valeur estimée à partir des premiers points de la décroissance de la concentration en syringol).

III.1.2.2.2. Résultats et discussion

Dans le Tableau III.3 sont indiquées les concentrations massiques en syringol qui a réagi ($\Delta[2,6\text{-DMP}]$ en µg.m⁻³), en particules formées (M_0 en µg.m⁻³; corrigées de la perte sur les parois) ainsi que les rendements (Y) en AOS obtenus pour les 7 expériences. Les valeurs reportées sont celles mesurées lorsque M_0 atteint une valeur maximum, ce qui correspond à environ 1 à 2 heures de réaction, selon les conditions initiales.

Les concentrations massiques en aérosols ont été déterminées en considérant une densité de 1,4 pour les particules [Hallquist et al., 2009]. Elles ont été corrigées des pertes sur les parois de la chambre qui varie entre 0,08 et 0,11 h⁻¹ (la détermination du dépôt sur les parois, réaction d'ordre 1, a été effectuée dans le noir à la fin des différentes expériences ; Annexe 3).

Les rendements en AOS ont été calculés à partir du rapport entre la concentration massique en AOS corrigée de la perte sur les parois et la concentration consommée du syringol (cette relation a été décrite dans le chapitre II.1.2.5.2) :

$$Y = \frac{M_0}{\Delta[2,6\text{-DMP}]} \quad (\text{III.3})$$

L'incertitude sur ces valeurs est évaluée à environ 30%.

Tableau III.3. Résultats des expériences sur les AOS formés par la réaction du syringol avec OH.

| Expérience | $\Delta[2,6\text{-DMP}]^a$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | M_0^b ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | Rendement Y^c |
|------------|--|---|-----------------|
| Syringol#1 | 469 | 48 | 0,10 |
| Syringol#2 | 846 | 161 | 0,19 |
| Syringol#3 | 936 | 300 | 0,32 |
| Syringol#4 | 1281 | 461 | 0,36 |
| Syringol#5 | 1632 | 510 | 0,31 |
| Syringol#6 | 1760 | 579 | 0,33 |
| Syringol#7 | 3399 | 1121 | 0,33 |

^a Concentration en syringol ayant réagi (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

^b Concentration massique en AOS formée (corrigée de la perte sur les parois ; en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ; cette valeur a été déterminée en considérant une densité de 1,4 pour les particules [Hallquist et al., 2009].

^c Rendement en AOS.

III.1.2.2.1. Formation des AOS

Les données des Tableaux III.2 et III.3 montrent que la formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) est fortement influencée par la concentration initiale en syringol. Les concentrations en syringol plus élevées conduisent à une formation plus importante d'aérosols. Ce résultat est en accord avec la réactivité. En effet, l'augmentation de la concentration initiale en hydrocarbure entraîne la production en plus grande quantité de produits condensables et ainsi à une concentration massique (M_0) en AOS plus élevée. De plus, la présence d'aérosols favorise l'absorption des produits d'oxydation et donc influe directement sur la répartition gaz/particule de ces derniers. Ainsi des concentrations massiques en AOS plus élevées engendrent des rendements en AOS plus grands.

La Figure III.5 représente un profil temporel typique des concentrations massiques du syringol et des AOS obtenues dans la CSA (les données représentées correspondent à celles de l'expérience Syringol#7).

La Figure III.5 montre que la formation de particules se produit dès le début de la réaction entre le syringol et les radicaux OH. La concentration massique en AOS augmente ensuite rapidement puis se stabilise (après environ 2 heures pour l'expérience Syringol#7), ce qui correspond à un ralentissement de la réaction du fait de la réduction des concentrations en précurseurs.

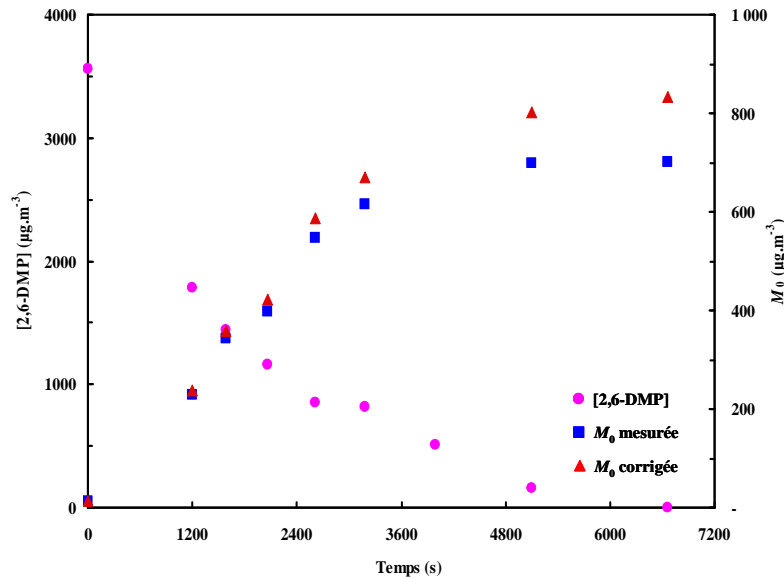


Figure III.5. Profil temporel des concentrations du syringol ([2,6-DMP] en $\mu\text{g.m}^{-3}$) et des AOS (M_0 en $\mu\text{g.m}^{-3}$; concentration mesurée et concentration corrigée de la perte sur les parois). Les données représentées correspondent à celles de l'expérience Syringol#7 (Conditions initiales : $3557 \mu\text{g.m}^{-3}$ de syringol et $14,4 \times 10^6$ radicaux OH.cm^{-3}).

La Figure III.6 montre l'évolution de la concentration massique en aérosol (M_0 en $\mu\text{g.m}^{-3}$) en fonction de la concentration en syringol qui a été consommée ($\Delta[2,6\text{-DMP}]$ en $\mu\text{g.m}^{-3}$) pour l'ensemble de l'étude (chaque point représentant une expérience). Elle montre une bonne linéarité ($R^2= 0,98$) entre la concentration massique en AOS (M_0) et la concentration en syringol consommée ($\Delta[2,6\text{-DMP}]$). Nous pouvons remarquer que la pente de cette droite a une valeur de 0,36 et qu'elle est égale à la valeur du plus fort rendement en AOS obtenu pour les différentes expériences (rendement de 0,36 ; Tableau III.3).

Nous observons également que la formation d'AOS nécessite une consommation minimum de syringol de $\approx 200 \mu\text{g.m}^{-3}$. Cette « valeur seuil » suggère que la production d'aérosols requiert soit la saturation des produits primaires condensables, soit que celle-ci fait suite à des réactions secondaires des produits gazeux d'oxydation primaire. L'analyse des produits de dégradation dans la phase particulaire permettrait de trancher en faveur de l'une et/ou de l'autre de ces hypothèses.

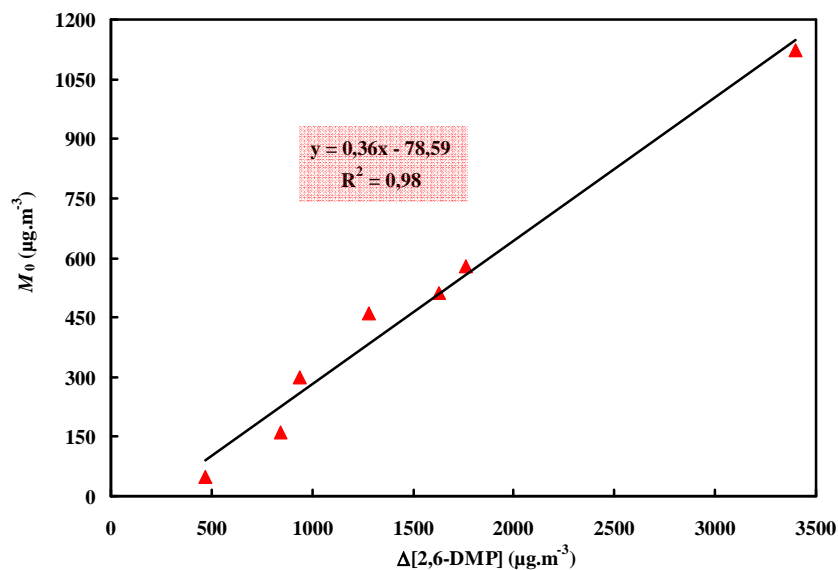


Figure III.6. Concentration massique en AOS (M_0 en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en fonction de la concentration en syringol consommé ($\Delta[2,6\text{-DMP}]$ en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ; chaque point représente une expérience.

III.1.2.2.2. Rendements en AOS

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre II.2.5.4, les rendements en aérosols peuvent être décrits par le modèle semi-empirique de répartition gaz/particule d'Odum et Pankow [Odum et al., 1996 ; Pankow, 1994 a,b].

La Figure III.7 présente le rendement Y en fonction de la concentration massique en AOS (M_0 en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenu pour l'ensemble de l'étude (chaque point correspondant à une expérience). Le « fit » a été effectué en utilisant le modèle d'Odum et Pankow avec un seul produit. Celui-ci conduit à une valeur de α' de $0,40 \pm 0,04$ et de K' de $(7,77 \pm 2,95) \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\mu\text{g}^{-1}$ (Tableau III.4). Le « fit » avec deux produits a été testé, mais il n'apporte aucune amélioration pour la représentation des données.

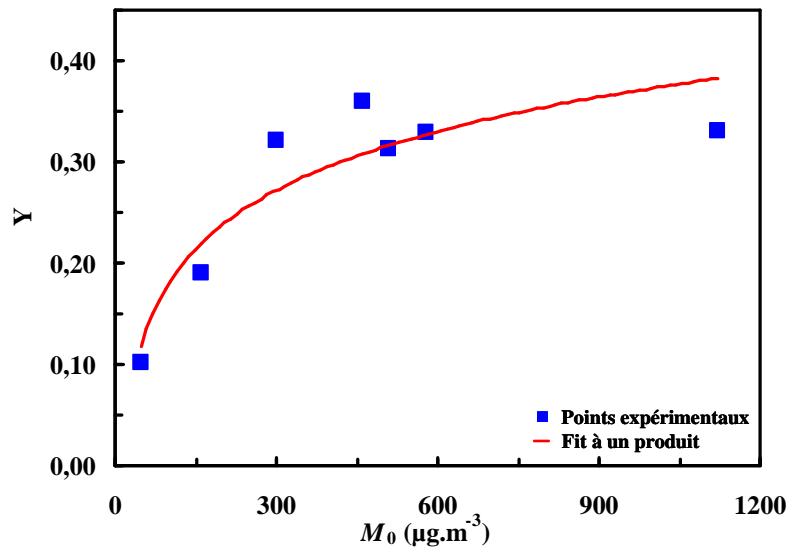


Figure III.7. Courbe de rendement (rendement en AOS en fonction de la concentration massique en aérosols organiques formés, M_0) pour les expériences syringol + OH. La courbe rouge représente le « fit » obtenu avec un seul composé. Les paramètres de la régression utilisée sont $\alpha' = 0,40$ et $K' = (7,77 \pm 2,95) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$.

Tableau III.4. Paramètres du rendement en AOS pour la réaction du syringol avec OH.

| | α' | $K' (10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1})$ | R^2 |
|-----------------|-----------------|---|-------|
| syringol | $0,40 \pm 0,04$ | $7,77 \pm 2,95$ | 0,89 |

Plusieurs études sur la formation d'AOS à partir de la réaction de composés aromatiques ont montré que les données expérimentales sur les rendements en aérosols pouvaient être traitées en utilisant un modèle à deux produits [Odum et al., 1996 et 1997b ; Song et al., 2005]. Cependant d'autres articles indiquent que les rendements en aérosols organiques formés lors de l'oxydation des aromatiques pouvaient également être décrits à partir d'un modèle à un produit [Coeur-Tourneur et al., 2009, 2010a ; Henry et al., 2008 ; Olariu et al., 2003 ; Takekawa et al., 2003].

Bien que l'aérosol organique soit souvent composé de plusieurs produits d'oxydation, la représentation des données expérimentales par un modèle à un seul composé indique :

- soit que la phase particulaire est composée d'un produit semi-volatile majoritaire,
- soit que les différentes espèces présentes dans l'aérosol ont des valeurs de α' et de K' voisines. Dans ce cas les paramètres α' et K' n'ont pas de significations physiques intrinsèques, mais représentent plutôt une valeur moyenne.

Il est intéressant de comparer la valeur de α' (0,40) à la pente de la Figure III.6 (0,36) qui semble correspondre au plus grand rendement Y en AOS déterminé dans cette étude.

α' représente la quantité totale de produits semi-volatils formés dans les phases gazeuse et particulaire alors que Y correspond uniquement à la phase particulaire (Y étant le rendement en AOS). Les valeurs de α' et de Y étant proches, cela suggère que les produits semi-volatils formés lors de l'oxydation du syringol par OH se retrouvent majoritairement dans la phase particulaire plutôt que dans la phase gazeuse. Cette observation est confirmée par les analyses de la phase gazeuse (prélèvements sur des cartouches de Tenax TA puis mesures en GC-FID) qui n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de produits de dégradation gazeux.

Ces travaux sur la réactivité du syringol avec les radicaux OH ont été publiés dans le journal « Atmospheric Environment » : Lauraguais et al., 2012 (Annexe 4).

III.1.3. Etude de la réaction du Guaiacol (2-méthoxyphénol) avec les radicaux hydroxyles

Le guaiacol est un des principaux méthoxyphénols issus de la pyrolyse de la lignine. La constante de vitesse pour la réaction de ce dernier avec les radicaux hydroxyles a été déterminée précédemment [Coeur-Tourneur et al., 2010b] ; elle indique une réactivité élevée avec une durée de vie atmosphérique correspondante de 2 heures.

Nous présentons dans ce chapitre l'étude de la réaction du guaiacol (2-méthoxyphénol) avec les radicaux OH, ce qui inclut la détermination des rendements en Aérosols Organiques Secondaires (AOS) et la caractérisation des produits d'oxydation gazeux et particulaires.

III.1.3.1. Détermination du rendement en AOS

III.1.3.1.1. Conditions expérimentales

Afin de quantifier les rendements de formation en AOS lors de la réaction du guaiacol (2-méthoxyphénol ; 2-MP) avec les radicaux OH, une série de 12 expériences a été réalisée à (294 ± 3) K, pression atmosphérique et faible humidité relative ($HR < 1\%$).

Les différentes conditions expérimentales utilisées pour cette étude sont résumées dans le Tableau III.5. Comme présenté précédemment, les concentrations en radicaux hydroxyles ont été estimées à partir des premiers points de la décroissance en fonction du temps de la concentration en guaiacol (chapitre III.1.2.2.1).

Tableau III.5. Conditions expérimentales utilisées pour les expériences sur les AOS formés par la réaction du guaiacol avec OH.

| Expérience | [2-MP] ₀ ^a (ppb) | [2-MP] ₀ ^b ($\mu\text{g.m}^{-3}$) | [OH] ₀ ^c (molécules.cm ⁻³) |
|-------------|--|---|--|
| Guaiacol#1 | 36 | 181 | $3,9 \times 10^6$ |
| Guaiacol#2 | 36 | 185 | $4,3 \times 10^6$ |
| Guaiacol#3 | 79 | 402 | $4,7 \times 10^6$ |
| Guaiacol#4 | 197 | 1000 | $2,7 \times 10^6$ |
| Guaiacol#5 | 310 | 1573 | $2,0 \times 10^6$ |
| Guaiacol#6 | 487 | 2469 | $1,2 \times 10^6$ |
| Guaiacol#7 | 575 | 2914 | $1,8 \times 10^6$ |
| Guaiacol#8 | 930 | 4715 | $2,4 \times 10^6$ |
| Guaiacol#9 | 1217 | 6168 | $2,5 \times 10^6$ |
| Guaiacol#10 | 1593 | 8076 | $1,1 \times 10^6$ |
| Guaiacol#11 | 1652 | 8375 | $4,0 \times 10^6$ |
| Guaiacol#12 | 1945 | 9858 | $3,8 \times 10^6$ |

^a Concentration initiale en guaiacol en ppb.

^b Concentration initiale en guaiacol en $\mu\text{g.m}^{-3}$.

^c Concentration initiale en radicaux hydroxyles (valeur estimée à partir des premiers points de la décroissance de la concentration en guaiacol).

III.1.3.1.2. Résultats et discussion

Dans le Tableau III.6 sont indiquées les concentrations massiques en guaiacol qui a réagi ($\Delta[2\text{-MP}]$ en $\mu\text{g.m}^{-3}$), en particules formées (M_0 en $\mu\text{g.m}^{-3}$; corrigée de la perte sur les parois) et le rendement (Y) en aérosol obtenu pour les 12 expériences. Comme pour l'étude des rendements en AOS de la réaction syringol + OH (chapitre III.1.2.2.2), ces travaux ont été réalisés sans noyaux d'ensemencement. Les valeurs reportées correspondent à celles mesurées

lorsque la masse de particules se stabilise (ce qui correspond à environ 2 à 3 heures d'irradiation, en fonction des conditions initiales).

La détermination de la perte des particules sur les parois de la chambre (réaction d'ordre 1) a été effectuée dans le noir à la fin des différentes expériences. La constante de vitesse déterminée k_{paroi} varie entre 0,10 et 0,15 h⁻¹ (Annexe 3).

Dans le chapitre III.1.2.2.2, nous avons indiqué que pour calculer le rendement en AOS, nous utilisons l'équation III.3 et que l'incertitude sur les valeurs des rendements est estimée approximativement à 30%.

Tableau III. 6. Résultats des expériences sur les AOS formés par la réaction du guaiacol avec OH.

| Expérience | $\Delta[2\text{-MP}]^a$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | M_0^b ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | Rendement Y^c |
|-------------|---|---|-----------------|
| Guaiacol#1 | 141 | 0,9 | 0,006 |
| Guaiacol#2 | 128 | 0,4 | 0,003 |
| Guaiacol#3 | 402 | 16 | 0,04 |
| Guaiacol#4 | 470 | 119 | 0,25 |
| Guaiacol#5 | 588 | 277 | 0,47 |
| Guaiacol#6 | 590 | 318 | 0,54 |
| Guaiacol#7 | 2274 | 1471 | 0,65 |
| Guaiacol#8 | 3157 | 2562 | 0,81 |
| Guaiacol#9 | 4391 | 2925 | 0,67 |
| Guaiacol#10 | 3071 | 2144 | 0,70 |
| Guaiacol#11 | 1342 | 1066 | 0,79 |
| Guaiacol#12 | 3695 | 3220 | 0,87 |

^a Concentration en guaiacol qui a réagi (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

^b Concentration massique en AOS formée (corrigée de la perte sur les parois ; en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ; cette valeur a été déterminée en considérant une densité de 1,4 pour les particules [Hallquist et al., 2009].

^c Rendement en AOS.

III.1.3.1.2.1. Formation des AOS

La Figure III.9 présente les profils typiques de concentration en fonction du temps obtenus pour le guaiacol et les AOS (expérience Guaiacol#8 ; conditions initiales : 4715 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de guaiacol et 2,4.10⁶ radicaux OH.cm⁻³). La formation des particules est observée dès les premières minutes de la réaction, et après environ 2 heures, elle atteint un plateau qui est cohérent avec une vitesse de réaction plus lente du fait de la diminution des concentrations en précurseurs.

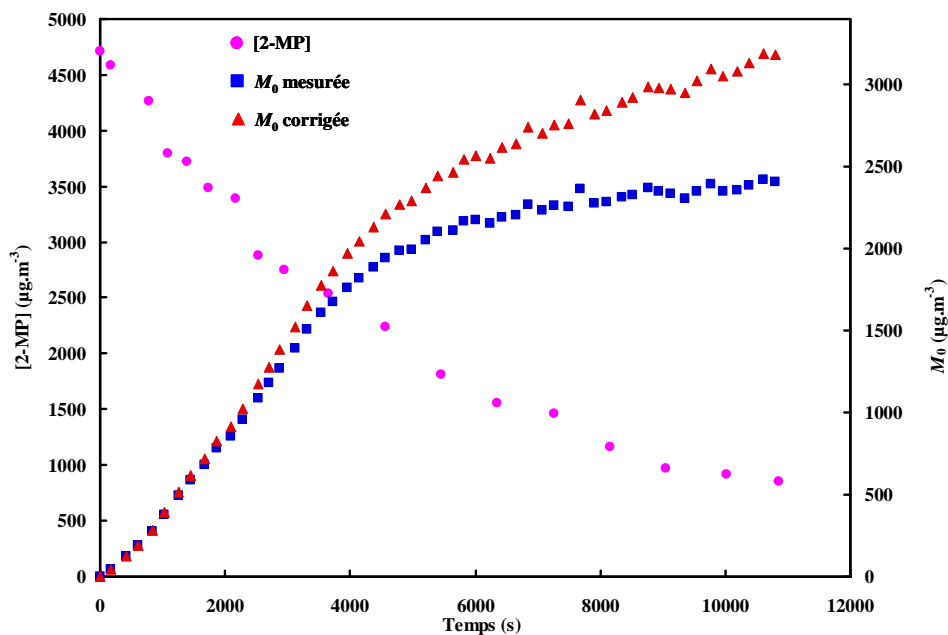


Figure III.8. Profils temporels typiques de concentrations obtenues pour le guaiacol et les AOS (mesures SMPS) pour la réaction guaiacol + OH (expérience Guaiacol#8 ; conditions initiales : $4715 \mu\text{g.m}^{-3}$ de guaiacol et $2,4 \times 10^6$ radicaux OH.cm^{-3}).

Les Tableaux III.6 et III.5 montrent que la concentration en guaiacol initialement introduite dans la chambre de simulation atmosphérique influe sur la quantité d’AOS formés (M_0 en $\mu\text{g.m}^{-3}$) : plus la concentration initiale en guaiacol est importante et plus la production d’AOS est élevée. La même observation a été faite dans le chapitre III.1.2.2.3.1 pour la réaction syringol + OH.

La Figure III.9 présente la concentration massique en AOS (M_0) en fonction de la concentration en guaiacol qui a réagi ($\Delta[2\text{-MP}]$) à la fin de chaque réaction ; chaque point symbolisant une expérience.

Les données présentent une très bonne linéarité ($R^2 = 0,97$), avec une pente de 0,79. Cette dernière valeur correspond aux rendements les plus élevés déterminés lors de l’étude guaiacol + OH ($Y = 0,87$; Tableau III.6) et semble représenter la limite supérieure des rendements en AOS pour cette réaction. L’extrapolation des données de la Figure III.9 suggère que la formation d’AOS est négligeable pour une consommation en guaiacol inférieure à $200 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ce résultat est confirmé par les rendements obtenus pour les expériences les moins concentrées (Guaiacol#1 et Guaiacol#2, respectivement réalisées avec des concentrations

initiales en guaiacol de $181 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $185 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pour lesquelles les concentrations massiques en AOS, M_0 , sont inférieures à $1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

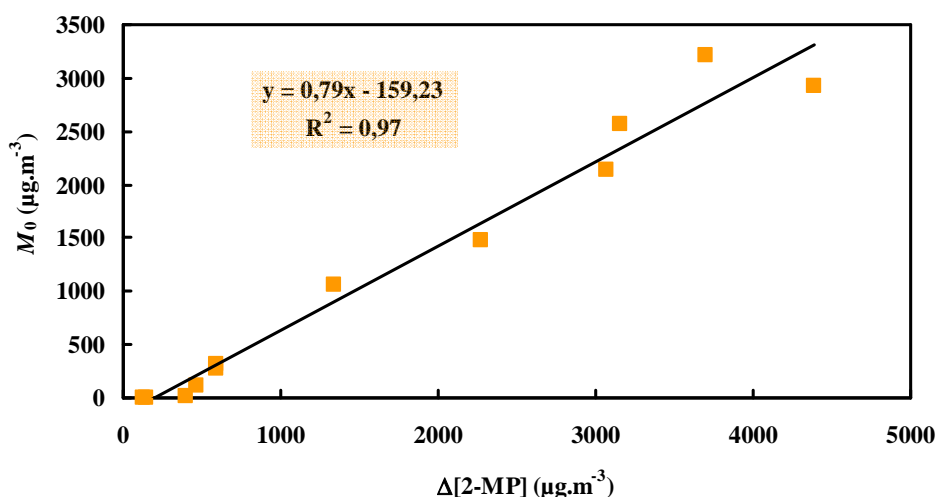


Figure III.9. Concentration massique en AOS (M_0) en fonction de la concentration de guaiacol qui a réagi ($\Delta[2\text{-MP}]$) mesurée à la fin de la réaction (chaque point symbolise une expérience).

III.1.3.1.2.2. Rendement en AOS

Comme présenté précédemment (chapitre II.2.5.4), les rendements en aérosols formés à partir de l'oxydation du guaiacol par les radicaux hydroxyles peuvent être décrits par le modèle semi-empirique développé par Odum et Pankow qui se traduit par l'équation II.4.

L'utilisation de ce modèle permet d'obtenir la Figure III.10 qui représente le rendement (Y) en fonction de la concentration massique en AOS (M_0). Sur celle-ci, sont représentés les points expérimentaux et le « fit » réalisé avec un seul produit.

La simulation de toutes les données $Y = f(M_0)$ à partir des données expérimentales obtenues lors de cette étude montre que le modèle à un produit permet de décrire les données expérimentales. Les paramètres obtenus à partir de la régression sont résumés dans le Tableau III.7.

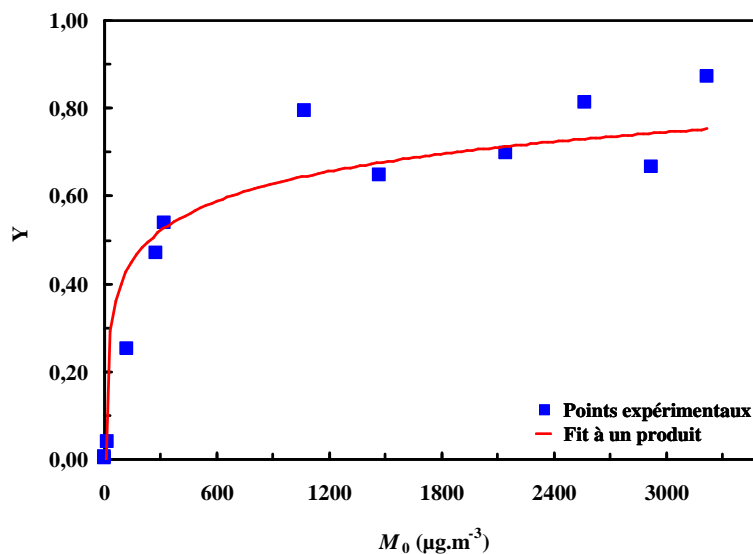


Figure III.10. Courbe de rendement (rendement en AOS en fonction de la concentration massique en aérosols organiques formés, M_0) pour les expériences guaiacol + OH. La courbe rouge représente le « fit » obtenu avec un seul composé. Les paramètres de la régression utilisés sont $\alpha'' = 0,83$ et $K'' = (4,72 \pm 1,18) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$.

Tableau III.7. Paramètres du rendement en AOS formés par la réaction du guaiacol avec OH.

| | α'' | K'' ($10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$) | R^2 |
|-----------------|-----------------|--|-------|
| guaiacol | $0,83 \pm 0,04$ | $4,72 \pm 1,18$ | 0,96 |

Tout comme pour la réaction syringol + OH (chapitre II.2.2.2.3.2), la comparaison de α'' (0,83) à la pente de la Figure III.9 (0,79) suggère que les composés faiblement volatils formés lors de la réaction du guaiacol avec les radicaux OH sont transférés presque en totalité dans la phase particulaire.

Les rendements en AOS pour la réaction du guaiacol avec les radicaux hydroxyles déterminés ici peuvent être comparés avec ceux obtenus dans la même chambre pour la réaction des crésols [Henry et al., 2008] et du syringol (chapitre II.1.2.2) avec OH. L'ensemble de ces travaux a été réalisé en présence de fortes concentrations en NO_x (> 10 ppm).

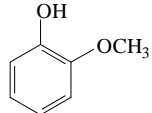
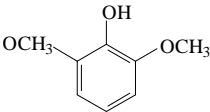
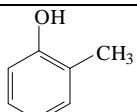
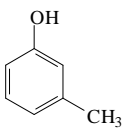
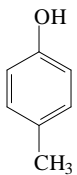
Les rendements maximum en AOS formés à partir du guaiacol (0,87) sont plus élevés que ceux obtenus avec les crésols (0,40) et le syringol (0,36) alors que la température d'ébullition et la pression de vapeur du syringol suggèrent que celui-ci devrait avoir un plus grand potentiel à former des AOS (Tableau III.8).

Un comportement similaire a été observé dans une étude récente réalisée avec des faibles concentrations en NO_x [Yee et al., 2013]. Dans leurs travaux, Yee et al. montrent que les rendements en AOS produits à partir de la photo-oxydation du syringol (0,25 – 0,37) et du phénol (0,24 – 0,44) sont inférieurs à ceux mesurés avec le guaiacol (0,44 – 0,50). Ils expliquent ce résultat par la présence du groupement méthoxy supplémentaire dans le syringol qui empêcherait l'attaque par les radicaux OH en position *ortho* du carbone substitué par le groupement hydroxy. Le syringol devrait donc être moins réactif que le guaiacol et former moins d'AOS que ce dernier. Les constantes de vitesse pour la réaction de OH avec le guaiacol et le syringol sont respectivement de $(7,53 \pm 0,41) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Coeur-Tourneur et al., 2010b] et $(9,65 \pm 1,62) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (chapitre II.2.2.1.2) ce qui infirme l'hypothèse de Yee et al. [2013].

Une autre explication pourrait être la formation de liaisons hydrogène inter- ou intramoléculaires. En effet, Varfolomeev et al. [2010] ont montré que les méthoxyphénols sont capables de former de telles liaisons dans la phase condensée. Si des liaisons hydrogène intermoléculaires se forment dans les AOS, leur présence favoriserait la condensation d'espèces semi-volatiles et ainsi augmenteraient les rendements de formation en aérosols. Dans le cas du guaiacol, l'encombrement stérique du groupement hydroxy est moins important que dans le syringol, ce qui favorise probablement des liaisons hydrogène intermoléculaires et conduit à des rendements plus élevés en AOS que pour le syringol. Cette hypothèse pourrait être testée en mesurant les rendements de formation en aérosols pour la réaction des radicaux OH avec d'autres isomères des méthoxyphénols (le 3-méthoxyphénol et le 4-méthoxyphénol).

La concentration en NO_x peut également influencer sur la production d'aérosols. La comparaison des rendements en AOS mesurés lors de cette étude (0,003 – 0,006) avec ceux de Yee et al. [2013] (0,46 – 0,49) réalisés dans la même gamme de concentrations initiales en guaiacol ($\approx 36 \text{ ppbV}$) montre que la présence de NO_x inhibe la formation d'aérosols. Ce résultat confirme l'influence des NO_x sur la réactivité des COV, les fortes concentrations en NO empêchant la formation d'hydropéroxydes non-volatils et donc la formation d'AOS [Johnson et al., 2005 ; Ng et al., 2007].

Tableau III.8. Paramètres des rendements en AOS (modèles avec un seul produit) et les pressions de vapeur du guaiacol, du syringol et des crésols.

| Composé | Structure | Y_{\max} | α_i | K_i ($10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$) | Point d'ébullition (K) | Pression de vapeur à 293 K (Pa) |
|------------------------------------|---|-------------------|-----------------|---|------------------------------|---------------------------------------|
| 2-méthoxyphénol (guaiacol) |  | 0,79 | $0,83 \pm 0,04$ | $4,72 \pm 1,18$ | 478 | 10,22 |
| 2,6-diméthoxyphénol (syringol) |  | 0,37 | $0,41 \pm 0,04$ | $6,3 \pm 2$ | 534 | 0,065 |
| 2-méthylphénol (<i>o</i> -crésol) |  | 0,35 ^a | 0,385 | 7 | 475 | 29,54 |
| 3-méthylphénol (<i>m</i> -crésol) |  | 0,39 ^a | 0,405 | 8 | 464 | 27,76 |
| 4-méthylphénol (<i>p</i> -crésol) |  | 0,45 ^a | 0,457 | 7 | 475 | 20,79 |

^a [Henri et al., 2008]

III.1.3.1.3. Implications atmosphériques de la réaction du syringol et du guaiacol avec les radicaux hydroxyles.

Les concentrations atmosphériques en aérosols organiques sont typiquement de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans de nombreux environnements et cette valeur peut atteindre $50 \mu\text{g.m}^{-3}$, voire plus dans les sites très pollués.

Dans le tableau III.9, sont extrapolées les données obtenues dans la CSA pour la réaction des radicaux OH avec le guaiacol et le syringol aux conditions atmosphériques. L'extrapolation des données obtenues en chambre de simulation à ces conditions dans lesquelles les concentrations en aérosol sont beaucoup plus faibles et critiquable et est sujette à de grandes incertitudes [Presto and Donahue, 2006]. Lorsque les concentrations particulières atmosphériques sont de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$, ces deux réactions sont des sources mineures en AOS. Par contre en milieux très pollués, leur contribution est plus importante.

Tableau III.9. Extrapolation aux conditions atmosphériques.

| | Guaiacol | | Syringol | Crésols |
|-------------------------------|----------------------------|-------------------|----------|---------|
| | $M_0 (\mu\text{g.m}^{-3})$ | Rendements en AOS | | |
| Environnements moyens | ≈ 5 | 0,02 | 0,01 | 0,01 |
| Environnements pollués | ≈ 50 | 0,20 | 0,11 | 0,10 |

III.1.3.2. Identification des produits d'oxydation dans les phases gazeuse et particulaire

Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la réaction du guaiacol avec les radicaux hydroxyles (OH), nous nous sommes intéressés à la caractérisation des produits d'oxydation formés dans les phases gazeuse et particulaire. Différentes techniques analytiques ont été utilisées (GC-MS, GC-FID, MET et MEB) et les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre.

III.1.3.2.1. Analyses de la phase particulaire

III.1.3.2.1.1. Identification des composés particuliers semi-volatils

Les particules formées à partir de la réaction des radicaux OH avec le guaiacol ont été analysées à intervalle régulier (toutes les 30 min) en GC-MS et GC-FID tout au long des expériences. Afin d'éviter l'adsorption des produits d'oxydation gazeux, des dénudeurs annulaires ont été placés en amont des filtres. Sur la Figure III.11, sont présentés les chromatogrammes des AOS collectés avec et sans dénudeur.

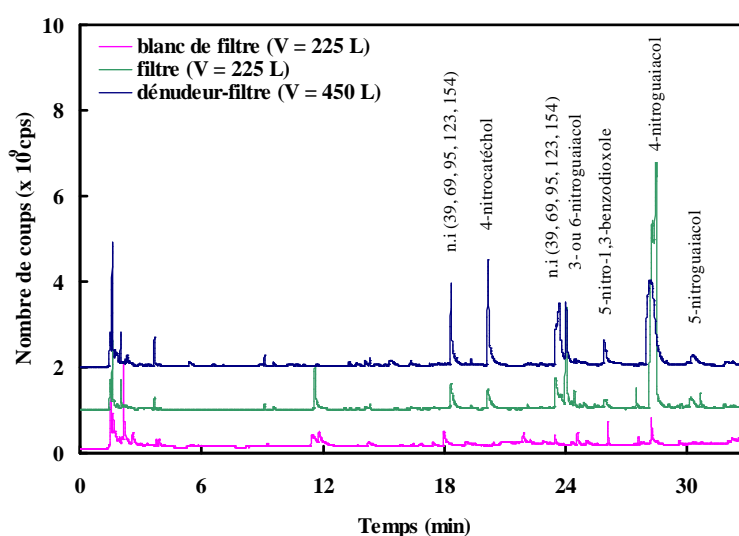
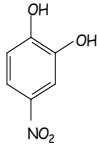
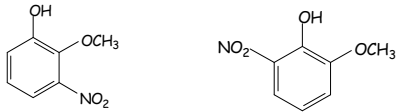
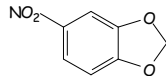
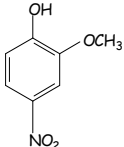
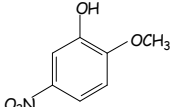


Figure III.11. Chromatogrammes typiques obtenus à partir des analyses des AOS collectés dans la chambre de simulation à la fin de la réaction du guaiacol avec les radicaux OH.

Les produits d'oxydation détectés dans la phase particulaire prélevée en utilisant des dénudeur-filtre sont présentés dans le Tableau III.10.

Trois isomères du nitroguaiacol ont été détectés dans les aérosols (avec une similitude supérieure à 90% en utilisant la librairie NIST 2005). Seuls les standards du 4-nitroguaiacol (4-NG) et 5-nitroguaiacol (5-NG) sont commercialement disponibles et ont permis d'identifier clairement ces composés dans la phase particulaire. Pour le troisième isomère, il n'a pas été possible de distinguer le 3-nitroguaiacol (3-NG) du 6-nitroguaiacol (6-NG), c'est pourquoi dans la suite de la discussion il sera nommé 3/6-NG.

Tableau III.10. Produits détectés par GC-MS dans les phases gazeuse et particulaire pour les réactions des radicaux OH avec le guaiacol (les AOS ont été collectés en utilisant un dénudeur-filtre).

| Produits d'oxydation | Structure | Temps de rétention (min) | Phase gaz (rendements de formation) | Phase particulaire ^a |
|---|--|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| non identifié | Fragments à $m/z = 39, 69, 95, 123$ and 154 uma | 18,3 | | ✓ |
| 4-nitrocatéchol ^b |  | 20,3 | ✓ ($\leq 0,006$) | ✓ |
| non identifié | Fragments à $m/z = 39, 69, 95, 123$ and 154 uma | 23,7 | | ✓ |
| 3-nitroguaiacol ou 6-nitroguaiacol ^b |  | 24,0 | ✓ ($0,06 \pm 0,02$) | ✓ |
| 5-nitro-1,3-benzodioxole ^c |  | 26,0 | | ✓ |
| 4-nitroguaiacol ^d |  | 28,3 | ✓ ($0,10 \pm 0,02$) | ✓ |
| 5-nitroguaiacol ^d |  | 30,5 | | ✓ |

^a Produits d'oxydation observés dans la phase particulaire. Le composé le plus abondant identifié est le 4-NG (rendement de formation $\leq 0,001$).

^b Comparé avec les spectres de masse disponible dans la librairie NIST 2005 (similitude $>90\%$)

^c Comparé avec les spectres de masse disponible dans la librairie NIST 2005 (similitude $>80\%$)

^d Confirmé par l'analyse du standard commercialise.

Les rendements de formation en nitroguaiacols sont très faibles, le plus abondant (le 4-NG) a été détecté avec un rendement $\leq 0,001$ (cette valeur a été estimée à partir du rapport entre la concentration en 4-NG formée et la quantité de guaiacol consommée à la fin de la réaction).

Le 4-nitrocatechol (4-NC) et le 5-nitro-1,3-benzodioxole ont été aussi observés dans la phase particulaire. La formation de ce dernier suggère l'abstraction d'un atome d'hydrogène du groupement méthoxy. Cependant ce chemin réactionnel est mineur comme le montre son faible rendement de formation ($< 0,001$).

Sur les chromatogrammes des AOS, deux pics présentant les mêmes fragments ($m/z = 39, 69, 95, 123$ et 154 uma) dans leurs spectres de masse ont également été observés. Ils correspondent probablement à deux isomères, mais ces derniers n'ont pas pu être clairement identifiés.

La comparaison des filtres prélevés avec et sans dénudeur (Figure III.12) montrent que le 4-NG et le 3/6-NG sont les principaux composés détectés dans la phase particulaire lorsque les filtres ont été prélevés sans dénudeur. En revanche, l'utilisation d'un dénudeur contribue à réduire leurs concentrations de manière significative (réduction de 54 %) ce qui indique qu'une partie du 4-NG et du 3/6-NG détectés dans les aérosols proviennent de l'adsorption de composés gazeux sur le filtre lors de l'échantillonnage. Les dénudeurs sont donc nécessaires pour éviter cet artefact pendant l'étape d'échantillonnage.

Les analyses en GC-FID et GC-MS des AOS ont permis l'identification d'une faible fraction des aérosols (< 1 %) et d'autres techniques sont donc nécessaires pour caractériser la phase particulaire. Dans leur article, Yee et al. [2013] ont analysé les AOS formés lors de la réaction du guaiacol avec OH en UPLC/(-)ESI-TOFMS (Ultra Performance Liquid Chromatography – ElectroSpray Ionization in negative mode – Time of Flight Mass Spectrometry). Ils suggèrent une liste de formules chimiques (comme $C_7H_{10}O_6, C_6H_6O_5, C_5H_8O_5, C_4H_4O_4\dots$) pour les composés détectés dans les AOS, mais ne proposent ni structure, ni rendement de formation. De plus, leurs expériences ayant été réalisées en présence de faibles concentrations en NO_x , ils n'ont pas observé la formation de composés aromatiques nitrés. Il est donc difficile de comparer nos résultats avec ceux présentés dans l'article de Yee et al. [2013].

III.1.3.2.1.2. Caractérisation des propriétés physiques de la phase particulaire

Des analyses complémentaires des aérosols ont été réalisées par microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB) pour caractériser l'état physique de ces AOS (Figure III.12). L'état microphysique des particules est très important car il influence leur réactivité et leur comportement dans l'atmosphère. Par exemple, un état amorphe limite le transfert de masse gaz/particule et la diffusion dans les aérosols, comparé à l'état liquide, avec d'importantes conséquences pour la chimie hétérogène, le vieillissement des aérosols et l'évaporation [Shiraiwa et al., 2011 ; Tong et al., 2011].

L'état liquide (flèches rouges) des AOS est illustré sur la Figure III.12 par des observations au MET (à gauche) et au MEB (à droite) : les particules liquides impactées suivent étroitement le motif du film Lacey quand leur surface est suffisamment grande ou bien forment des particules sphériques. Des particules aux formes irrégulières, dans un état solide, sont également observées au MET (Figure III.12 ; flèches bleues), celles-ci résultent probablement de la condensation de composés à haut poids moléculaire connus pour former un état vitreux contrairement aux composés plus légers [Koop et al., 2011 ; Zobrist et al., 2008]. Elles peuvent provenir d'une oligomérisation à l'intérieure des particules une fois formées. L'absence de diffraction électronique des AOS solides dans les analyses au MET indique que ces aérosols se trouvent dans un état amorphe. Ofner et al. [2011] ont observé la formation des particules sphériques solides lors de la réaction en phase gazeuse de l'ozone avec le catéchol et le guaiacol. Les différences d'états physiques et de morphologies des AOS observés entre ces deux études peuvent être expliquées par l'utilisation d'un oxydant différent (l'ozone dans Ofner et al. [2011] et les radicaux OH dans ce travail).

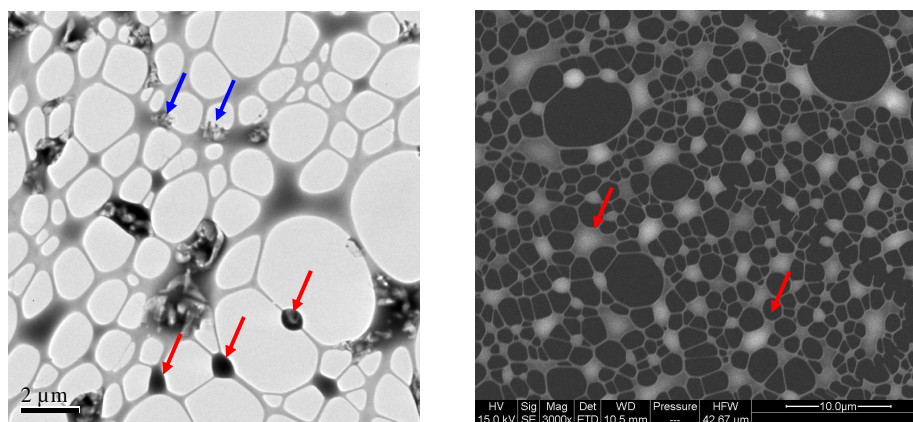


Figure III.12. Photographies en microscopie électronique à transmission (MET, à gauche) et à balayage (MEB, à droite) des AOS prélevés sur des grilles de carbone Lacey (les flèches rouges et bleues pointent respectivement des particules liquides et solides).

III.1.3.2.2. Analyses de la phase gazeuse

III.1.3.2.2.1. Identification et quantification des composés gazeux

Les analyses en GC-MS et GC-FID ont été régulièrement réalisées tout au long des expériences pour mesurer les produits d'oxydation présents dans la phase gazeuse. Le chromatogramme en GC-MS présenté sur la Figure III.13 montre que les principaux produits d'oxydation gazeux formés sont le 4-NG et le 3/6-NG; des traces de 4-NC ont également été détectées.

Pour calculer les rendements de formation en nitroguaiacols, il a été nécessaire de corriger leurs concentrations mesurées des pertes dues à des réactions secondaires. Dans nos conditions expérimentales les concentrations en NO étaient suffisamment élevées pour empêcher la formation d'O₃ et de NO₃ et les réactions correspondantes étaient donc négligeables. De plus, des tests de suivi des concentrations des nitroguaiacols dans le noir et en présence d'irradiation ont montré que l'adsorption sur les parois de la CSA et la photolyse des nitroguaiacols sont aussi négligeables. Par conséquent, seule la réaction avec les radicaux OH a été prise en compte pour la correction des rendements.

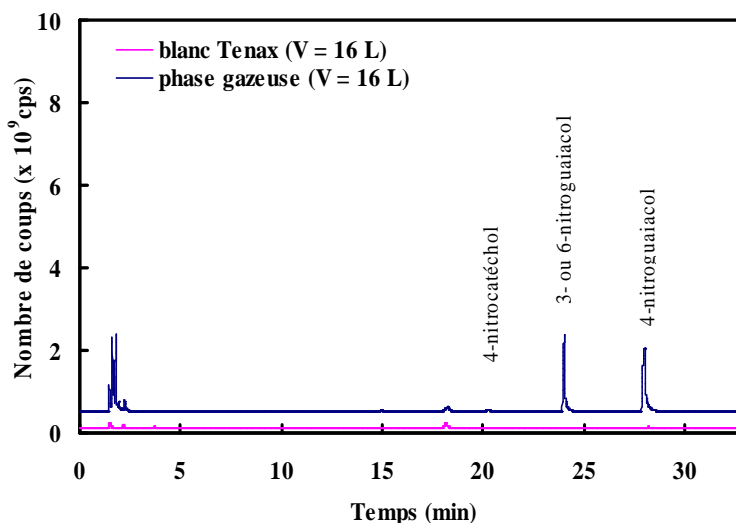


Figure III.13. Chromatogramme typique obtenu par les analyses en GC-MS de la phase gazeuse collectée dans la chambre de simulation à la fin du guaiacol avec les radicaux OH.

Pour les nitroguaiacols, les constantes de vitesse de réaction avec OH ne sont pas disponibles dans la littérature. Cependant comme la réaction des radicaux OH avec les méthyl-2-nitrophénols ($k_{\text{méthyl-2-nitrophénols}} = (2,70-6,72) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 296 K, [Bejan et al., 2007]) est plus lente d'un facteur 10 à 15 que celle avec les crésols ($k_{\text{crésols}} = (4,32-5,88) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, [Coeur-Tourneur et al., 2006]); nous pouvons supposer que les réactions secondaires des nitroguaiacols avec les radicaux OH sont donc négligeables.

Les concentrations des isomères du nitroguaiacol formés ont été représentées en fonction de la concentration de guaiacol consommée afin de déterminer leurs rendements de formation (les rendements ont été déterminés à partir de la pente issue de la régression linéaire ; Figure III.14). Dans la phase gaz, les 4-NG et 3/6-NG ont été produits respectivement avec des rendements de $0,10 \pm 0,02$ et $0,06 \pm 0,02$, (Tableau III.10).

Pour le 4-NC, les concentrations mesurées dans la phase gazeuse étant trop faibles pour déterminer précisément le rendement de formation correspondant, il a été obtenu à partir du rapport de sa concentration sur celle du guaiacol consommée à la fin de la réaction : il a été estimé à une valeur inférieure à 0,006.

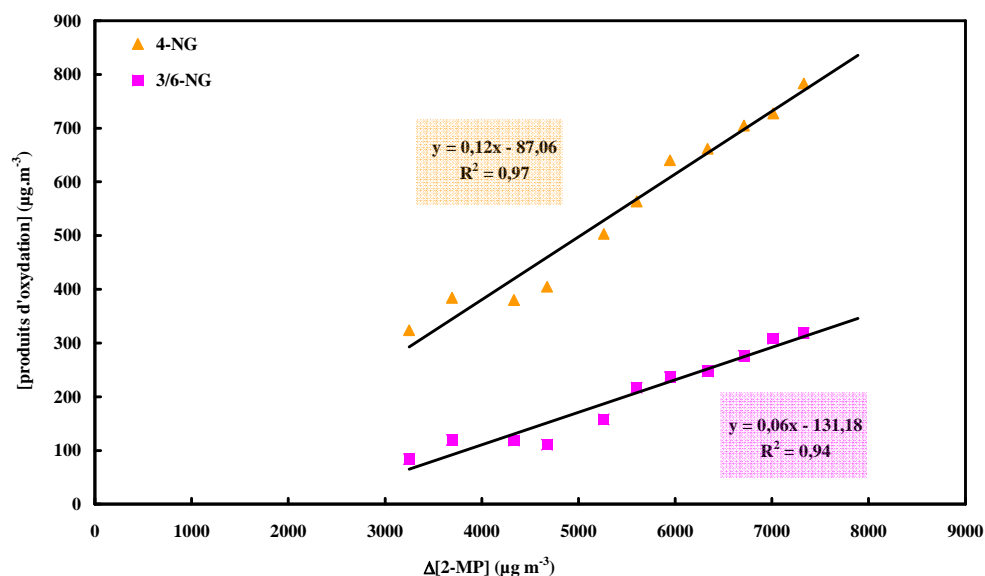


Figure III.14. Graphique typique des concentrations des principaux produits d'oxydation (4-NG et 3/6-NG) observés dans la phase gazeuse en fonction de la quantité de guaiacol qui a réagi ($\Delta[2\text{-MP}]$) avec les radicaux OH (concentration initiale en guaiacol : $[2\text{-MP}]_0 = 7922 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

La constante de réaction des radicaux NO_3 avec le 2-nitrophénol est inférieure à $2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Atkinson et al., 1992] et les constantes de photolyse des *o*-nitrophénols [Bejan et al., 2006] sont dans la gamme $(1-4) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (les auteurs attribuent cette réaction à la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les substituants OH et NO_2 positionnés en *ortho*; elle conduit à la formation de HONO). En revanche, les données concernant la photolyse des autres isomères du nitrophénol (*para*- et *méta*-) ne sont pas disponibles dans la littérature. Sur la base de ces précédents travaux, il est donc possible de suggérer que la réactivité atmosphérique des nitroguaiacols est probablement faible et que ces composés pourraient donc être utilisés comme traceurs gazeux de la combustion du bois. Dans leur étude, Kitanovski et al. [2012] ont détecté le 6-nitroguaiacol dans les échantillons de particules PM_{10} en Slovénie (cependant, comme le standard n'est pas disponible, ils n'ont pas pu totalement confirmer sa présence dans leur échantillon) et ont suggéré que les nitroguaiacols sont des traceurs appropriés pour les aérosols secondaires issus de la combustion de la biomasse. Cependant, comme dans leur étude, ils n'ont pas utilisé de dénudeur pour l'échantillonnage des filtres, il n'est pas possible de savoir si le 6-NG mesuré provient de la phase gazeuse ou particulaire de l'atmosphère.

III.1.3.2.2.2. Mécanismes réactionnels

Les mécanismes de réaction du guaiacol avec les radicaux OH menant aux 4-NG, 3/6-NG et 4-NC sont proposés sur la Figure III.15. L'étape initiale est l'addition électrophile de OH sur le cycle aromatique qui conduit à une espèce radicalaire conjuguée. Il s'en suit l'addition de NO_2 et l'élimination d'un atome d'hydrogène.

La formation du 4-NC peut s'expliquer par l'attaque en position *ipso* du carbone portant le groupement $-\text{OCH}_3$ conduisant au départ de ce substituant et à la formation de méthanol. Cette chimie du groupement méthoxy a déjà été proposée par Aihara et al. [1993] et Yee et al. [2013] qui ont observé la transformation du guaiacol en catéchol et celle du syringol en hydroxy-guaiacol. Ce chemin réactionnel est minoritaire en présence de concentrations en NO_x élevées comme l'indique le rendement de 0,006 en 4-NC mesuré dans la phase gazeuse (qui est environ dix fois plus faible que ceux des nitroguaiacols). Lors de leur étude, Yee et al. [2013] ont identifié les produits d'oxydation gazeux formés au cours de la réaction guaiacol + OH par la technique CIMS (Spectrométrie de Masse à Ionisation Chimique). Ils ont détecté (mais pas quantifié) des produits d'oxydation issus de la conservation du cycle (1,2-

dihydroxybenzène, 1,2-dihydroxy-6-méthoxybenzène, 1,2-dihydroxy-3-hydropéroxy-6-méthoxycyclohex-1,4-diène...) et d'autres formés après ouverture du cycle aromatique (éthanedial, 2-hydroxy-3-méthoxybut-2-ène-1,4-dione, 4-époxy-2-hydroxy-3-méthoxyhexane-1,4-dione...). Les structures de ces composés sont présentées dans l'Annexe 5. Cependant, ils n'ont pas observé de composés nitrés ce qui peut s'expliquer par leurs expériences réalisées avec de faibles concentrations en NO_x .

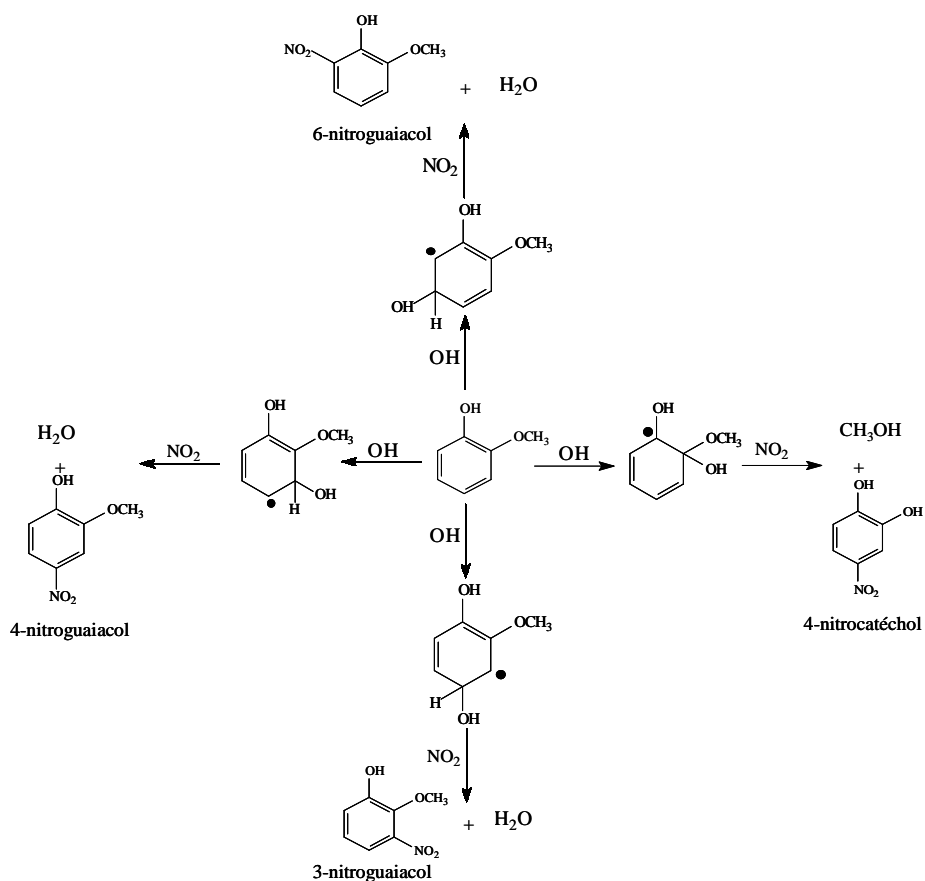


Figure III.15. Proposition de voies réactionnelles pour la réaction en phase gazeuse des radicaux OH avec le guaiacol.

Ces travaux sur la réactivité du guaiacol avec les radicaux OH ont été publiés dans le journal « Atmospheric Environment » : Lauraguais et al., 2014 (Annexe 6).

III.2. Détermination des constantes de vitesse pour la réaction des radicaux nitrates NO₃ avec le 2-méthoxyphénol (guaiacol), le 3-méthoxyphénol (3-MP) et le 2,6-diméthoxyphénol (syringol)

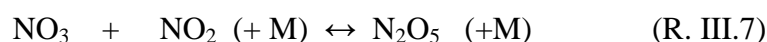
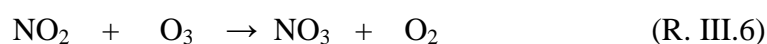
Les radicaux nitrates (NO₃) sont des oxydants présents majoritairement la nuit dans l'atmosphère et leur réactivité est comparable à celle des radicaux hydroxyles (OH) pendant la journée [Karagulian and Rossi, 2005]. Du fait de leur photolyse diurne rapide (cf chapitre I.1.6.4), les concentrations en radicaux NO₃ sont plus importantes la nuit et sont comprises entre $\approx 5 \times 10^7$ et $\approx 1 \times 10^{10}$ radicaux.cm⁻³ [Atkinson, 1991 ; Platt et al., 1984]. Des études cinétiques ont montré que les radicaux nitrates réagissent avec les crésols avec des constantes de vitesse de $1,40 \times 10^{-11}$ (*o*-crésol) et $1,10 \times 10^{-11}$ (*m*- et *p*-crésol) cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ [Calvert et al., 2002]. Au regard de ces données et de leurs concentrations nocturnes élevées, les radicaux NO₃ pourraient jouer un rôle important dans la dégradation des méthoxyphénols (MP) pendant la nuit.

Nous avons donc choisi de déterminer les constantes de vitesse pour les réactions des radicaux NO₃ avec trois isomères des méthoxyphénols : le guaiacol (2-méthoxyphénol), le 3-méthoxyphénol (3-MP) et le syringol (2,6-diméthoxyphénol).

III.2.1. Protocole expérimental

III.2.1.1. Synthèse des radicaux nitrates (NO₃)

Les radicaux nitrates (NO₃) ont été produits à partir de la décomposition thermique du pentoxyde de diazote (N₂O₅) [Atkinson et al., 1984]. Le N₂O₅ a été synthétisé dans une rampe à gaz via la réaction du NO₂ avec un excès d'O₃ (réactions R. III.6 et R. III.7)² :



La procédure de la synthèse du N₂O₅ est détaillée dans l'Annexe 7.

² Cette méthode de synthèse des radicaux nitrates a été mise au point à partir de celles utilisées à l'Université de Wuppertal (Allemagne) et au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, Créteil, France).

III.2.1.2. Analyses de la phase gazeuse

Lors de ces travaux, les suivis temporels des concentrations en COV ont été réalisées par Tenax/GC/FID (détail des conditions analytiques présenté dans le chapitre III.1.1.2) et PTR-ToF-MS (mesure des concentrations en COV dans la phase gazeuse en temps réel ; 1 point toutes les 5 s).

Pour les analyses PTR-ToF-MS, des études préliminaires ont été réalisées pour connaître les différents fragments produits lors de l'analyse par PTR-ToF-MS des COV utilisés et ceux formés lors de la réaction des radicaux nitrates et ainsi s'assurer de l'absence d'interférence entre les méthoxyphénols et les composés de référence. Par exemple, le catéchol ne peut être utilisé comme référence pour le guaiacol et le 3-MP, ces trois composés présentant tous les trois un fragment de masse $M+1 = 125$. Dans le cas des méthoxyphénols, la masse 125 correspond à un fragment formé lors de l'analyse par PTR-ToF-MS. Pour le catéchol, il s'agit d'un produit issu de la réaction avec NO_3 . Le Tableau A1 en Annexe 8 récapitule les différents fragments détecté pour chaque composé avec et sans NO_3 . Pour les études cinétiques, nous avons choisi de suivre uniquement le fragment majoritaire de chaque composé : syringol ($M+1 = 155$), catéchol ($M+1 = 111$), 3-méthylcatéchol ($M+1 = 125$), guaiacol ($M+1 = 125$), 3-MP ($M+1 = 125$), crésols ($M+1 = 109$).

III.2.1.3. Conditions expérimentales

Les constantes de vitesse pour les réactions des méthoxyphénols avec les radicaux NO_3 ont été déterminées par la méthode relative (présentée dans le chapitre III.1.2.1.1) dont la loi de vitesse est la suivante :

$$\ln \frac{[\text{MP}]_0}{[\text{MP}]_t} = \frac{k_{\text{MP}}}{k_{\text{ref}}} \ln \frac{[\text{référence}]_0}{[\text{référence}]_t} \quad (\text{Eq. III.4})$$

Pour chaque MP, deux références ont été utilisées et chaque expérience a été répliquée 3 fois. Les composés de référence utilisés dans cette étude et leur constante de réaction avec NO_3 (k_{ref} , en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont le *o*-crésol ($(1,40 \pm 0,16) \times 10^{-11}$, [Calvert et al., 2002]) ; le *m*-crésol ($(1,10 \pm 0,13) \times 10^{-11}$, [Calvert et al., 2002]) ; le catéchol ($(9,80 \pm 5,0) \times 10^{-11}$,

[Olariu et al., 2004]) et le 3-méthylcatéchol ($(14,7 \pm 6,5) \times 10^{-11}$, [Olariu et al., 2004]). Les concentrations initiales en COV ont été comprises entre 0,2 et 3 ppm.

III. 2.2. Résultats et discussion

Un profil temporel type de la concentration en guaiacol mesuré par PTR-ToF-MS est présenté sur la Figure III.16.

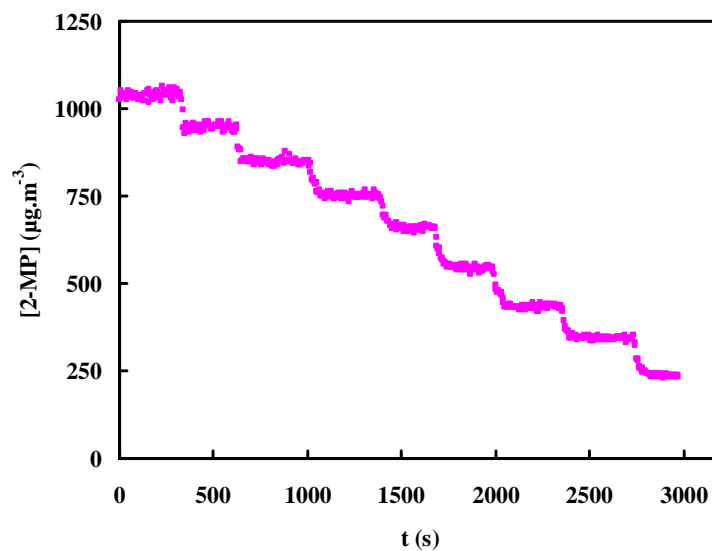


Figure III.16. Profil temporel typique de la concentration du guaiacol (2-MP ; en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) mesurée par PTR-ToF-MS.

Chaque décroissance de cette dernière correspond à un ajout de radicaux nitrates. La loi de vitesse appliquée à chacun des composés est représentée graphiquement sur les Figures III.17, III.18 et III.19.

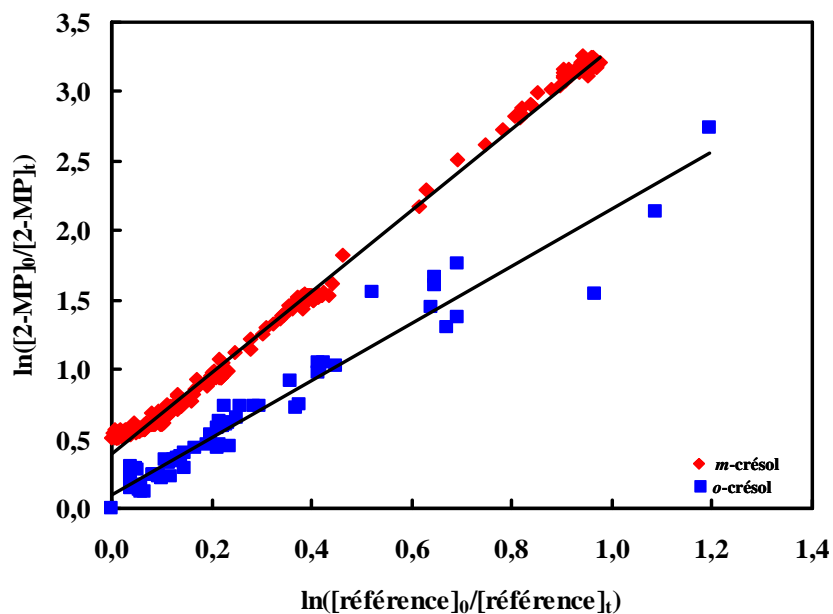


Figure III.17. Données obtenues pour la réaction du guaiacol (2-MP) avec les radicaux nitrates à (294 ± 3) K avec, comme références, le *m*-crésol et le *o*-crésol. Pour plus de clarté, les données relatives au *m*-crésol ont été verticalement décalées de 0,5 unité.

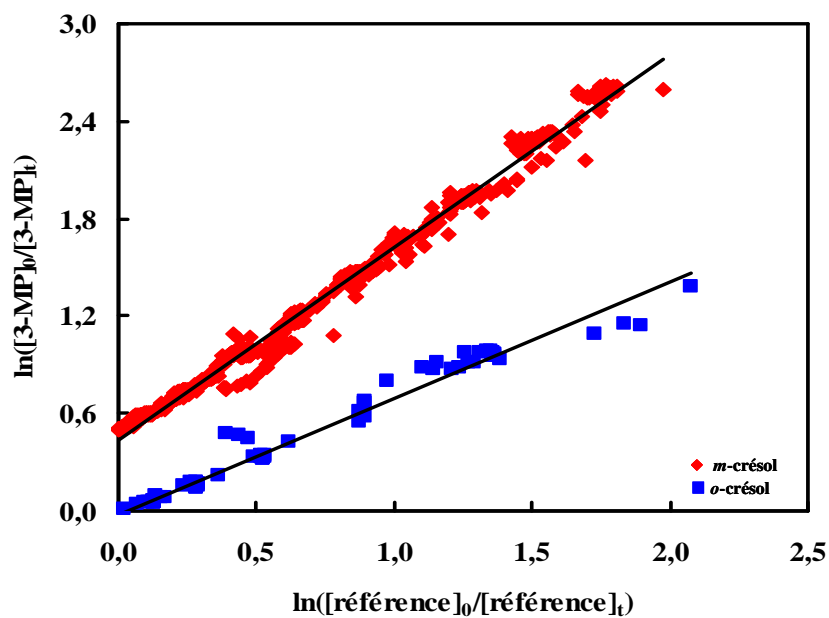


Figure III.18. Données obtenues pour la réaction du 3-MP avec les radicaux nitrates à (294 ± 3) K avec, comme références, le *m*-crésol et le *o*-crésol. Pour plus de clarté, les données relatives au *m*-crésol ont été verticalement décalées de 0,5 unité.

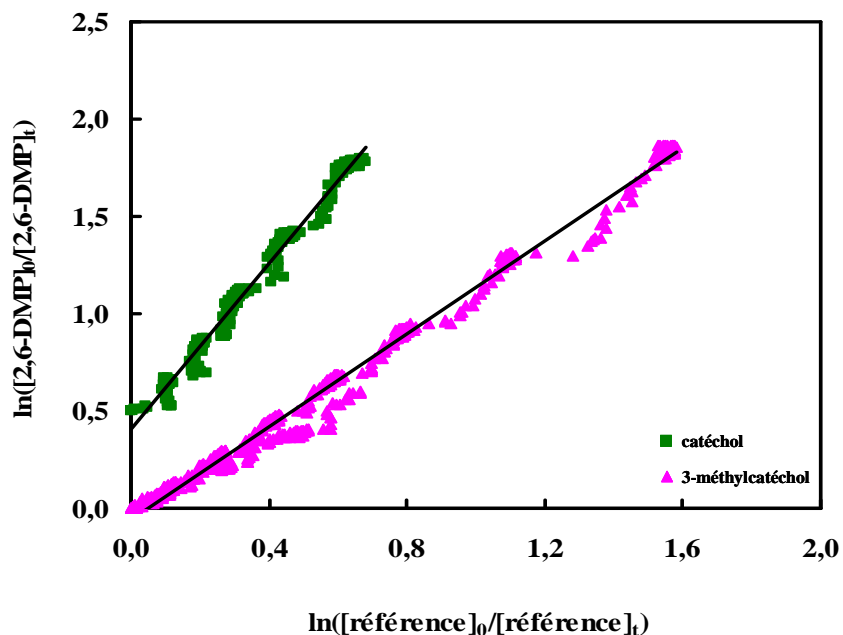


Figure III.19. Données obtenues pour la réaction du syringol (2,6-DMP) avec les radicaux nitrates à (294 ± 3) K avec, comme références, le catéchol et le 3-méthylcatéchol. Pour plus de clarté, les données relatives au catéchol ont été verticalement décalées de 0,5 unité.

Les données expérimentales montrent une bonne linéarité et les droites de régression passent par l'origine. Nous pouvons donc en déduire qu'il n'y a pas de réactions secondaires dans la CSA et que la consommation des MP et des composés de références est seulement due à leur réaction avec les radicaux nitrates.

Les pentes des droites de la régression des Figures III.17, III.18 et III.19 permettent de déterminer les valeurs des constantes de réaction du guaiacol, 3-MP et syringol avec les radicaux NO_3 à partir de chaque référence (Tableau III.11).

Les constantes obtenues avec les deux références pour chacun des composés sont en bon accord. Les valeurs moyennes retenues (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont les suivantes : guaiacol, $(2,69 \pm 0,48) \times 10^{-11}$; 3-MP, $(1,15 \pm 0,21) \times 10^{-11}$ et syringol, $(21,7 \pm 14,8) \times 10^{-11}$ (elles ont été calculées en moyennant les valeurs déterminées avec les 2 références). L'erreur indiquée pour les constantes de vitesse prend en compte l'erreur sur la constante des composés de référence. Le détail du calcul d'erreurs est présenté dans l'Annexe 3.

Tableau III.11. Constantes de réaction des guaiacol, 3-MP et syringol avec les radicaux NO₃ à (294 ± 3) K et durées de vie associées.

| Composé | Référence | $k_{\text{COV}}/k_{\text{ref}}$ | $k_{\text{COV}}^{\text{a,b}}$ | k_{COV} (moyen) ^b | $\tau_{\text{NO}_3}^{\text{c,d}}$ |
|----------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--|-----------------------------------|
| guaiacol | <i>m</i> -crésol | 2,87 ± 0,05 | 2,50 ± 0,30 | 2,69 ± 0,48 | 1,3 |
| | <i>o</i> -crésol ^e | 1,92 ± 0,14 ^e | 2,87 ± 0,37 ^e | | |
| 3-MP | <i>m</i> -crésol | 1,18 ± 0,01 | 1,31 ± 0,15 | 1,15 ± 0,21 | 2,9 |
| | <i>o</i> -crésol ^e | 0,70 ± 0,07 ^e | 0,99 ± 0,15 ^e | | |
| syringol | catéchol | 2,34 ± 0,06 | 23,0 ± 11,7 | 21,7 ± 14,8 | 0,15 |
| | 3-méthylcatéchol | 1,19 ± 0,01 | 20,4 ± 9,0 | | |

^a 10⁻¹¹ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹.

^b Les erreurs indiquées incluent l'erreur sur la constante du composé de référence et deux fois l'écart-type résultant de la régression linéaire.

^c Durée de vie en heure. $\tau_{\text{NO}_3} = 1/k_{\text{NO}_3} \cdot [\text{NO}_3]$, avec $[\text{NO}_3] = 5 \times 10^8$ radicaux.cm⁻³ [Shu et al., 1995].

^d en min.

^e Analyses réalisées en GC-FID.

Ces travaux représentent la première détermination des constantes de vitesse pour la réaction en phase gazeuse des radicaux nitrates avec des méthoxyphénols et une comparaison avec des données de la littérature n'est donc pas possible. Cependant, la bonne concordance entre les valeurs des constantes obtenues en utilisant plusieurs composé de référence suggère que les mesures sont fiables et exempts de tout artéfact expérimental.

III.2.2.1. Importance de la position de la substitution : approche théorique

Une collaboration avec l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM – UMR 5255) de l'Université de Bordeaux (Jean-Claude Rayez, Professeur Emérite et Marie-Thérèse Rayez, Directrice de Recherches Emérite) a permis d'avoir une approche théorique des processus d'addition du radical NO₃ sur le guaiacol et le 3-MP. L'étude a été réalisée en utilisant l'approche DFT (MO6-2X/-31Gd,p ; Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) qui appartient à la famille des calculs couramment appelés *ab initio*, ils sont basés uniquement sur les équations de la mécanique quantique. Elle conduit aux résultats suivants (Figures III.20 et III.21).

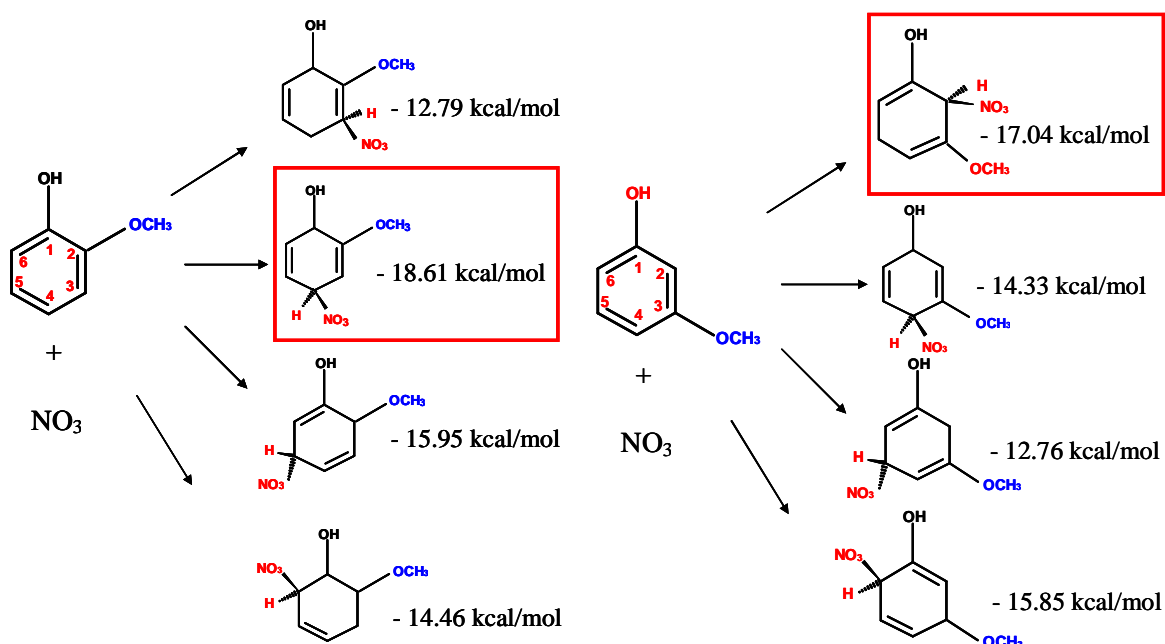


Figure III.20. Stabilité relative des adduits pour le guaiacol (à gauche) et le 3-MP (à droite).



Figure III.21. Calcul de densité électronique du guaiacol (à gauche) et 3-MP (à droite).

- Le site le plus favorable pour l'addition de NO_3 (énergie de l'adduit minimum) est respectivement en position *para* du groupement $-\text{OH}$ pour le guaiacol et sur le carbone situé entre les substituant $-\text{OH}$ et $-\text{OCH}_3$ pour le 3-MP. D'après la théorie, le site le plus chargé négativement est celui qui est le plus propice à l'addition de NO_3 . Les résultats obtenus pour le 3-MP vérifient cette hypothèse. Par contre pour le guaiacol, les charges sont quasi-identiques sur tous les sites. Au regard des phénomènes de gêne stérique, nous voyons que les sites 4 et 5, situés respectivement en position *para* du groupement $-\text{OH}$ et *para* du $-\text{OCH}_3$, semblent plus favorables à l'addition de NO_3 que les sites 3 et 6, respectivement en *ortho* du groupement méthoxy et du substituant $-\text{OH}$. De plus, il a été montré que le groupement $-\text{OH}$ est plus activant que le $-\text{OCH}_3$

[Coeur-Tourneur et al., 2010], ce qui suggère que le site privilégié pour l'addition de NO_3 sur le guaiacol est donc le site 4.

- Comme aucune barrière énergétique significative n'a été trouvée parmi les chemins réactionnels, une estimation grossière des constantes de vitesse, basées sur l'hypothèse d'une interaction longue-portée entre NO_3 et le guaiacol ou le 3-MP, donnent des valeurs légèrement plus élevées que celles obtenues expérimentalement (environ $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les deux isomères de guaiacol).

III.2.2.2. Influence de la substitution : comparaison des constantes de vitesse pour la réaction des radicaux NO_3 avec une série de composés

Pour essayer de comprendre l'influence de la substitution sur la réactivité des aromatiques avec le radical nitrate, les constantes de vitesse de composés monoaromatiques ont été relevées dans la littérature ; elles sont résumées dans le Tableau III.12.

La réaction des radicaux NO_3 avec les composés aromatiques est un processus de dégradation significatif uniquement pour les composés phénoliques (phénol, crésols ...) et ceux ayant un substituant insaturé (comme le styrène et les composés dérivés) [Calvert et al., 2002]. Comme le montre le Tableau III.12, la réaction du toluène, des xylènes et des triméthylbenzènes avec les radicaux nitrates est très lente ($k_{\text{NO}_3} = (0,68-18,5) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette faible réactivité des aromatiques méthylés indique que l'arrachement d'un atome d'hydrogène du groupement $-\text{CH}_3$ est négligeable. Dans le cas de composés phénoliques, la réaction conduit à la formation d'acide nitrique (HNO_3) et à l'arrachement d'un atome d'hydrogène du groupement hydroxyle ($-\text{OH}$) (Figure III.22). Il est supposé que l'étape initiale de cette réaction est l'addition de NO_3 sur le carbone du cycle aromatique portant le substituant $-\text{OH}$ formant ainsi un état de transition cyclique à 6 atomes qui se décompose ensuite en HNO_3 et un radical phénoxy ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) [Atkinson et al., 1992].

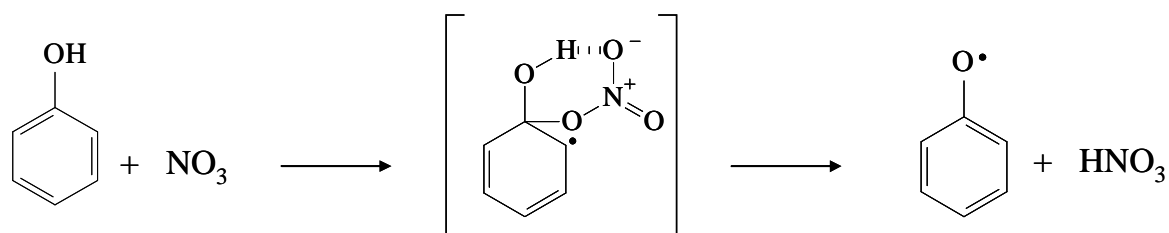


Figure III.22. Mécanisme chimique pour la réaction du phénol avec les radicaux NO₃ [Atkinson et al., 1992].

Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi le phénol ($k_{\text{NO}_3} = 3,80 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est beaucoup plus réactif vis-à-vis du radical NO₃ que le toluène ($k_{\text{NO}_3} = 6,79 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ou l'anisole (méthoxybenzène) ($k_{\text{NO}_3} = 9,45 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Enfin, la différence de réactivité entre l'anisole et les méthoxyphénols suggère aussi que l'abstraction d'un atome H sur le groupement -OCH₃ n'intervient pas de manière significative dans la réactivité des méthoxyphénols.

Les constantes indiquées dans le Tableau III.12 suggèrent également que la réactivité avec NO₃ augmente avec le nombre de substituants -OH, -CH₃ et/ou -OCH₃, en effet on observe que :

- $k(\text{toluène}) < k(\text{xylènes}) < k(\text{triméthylbenzènes})$,
- $k(\text{phénol}) \ll k(\text{catéchol}) < k(\text{méthylcatéchols})$,
- $k(\text{phénol}) < k(\text{crésols}) < k(\text{diméthylphénols})$,
- $k(\text{anisole}) \ll k(\text{méthoxyphénols}) < k(\text{diméthoxyphénol})$.


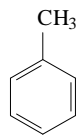
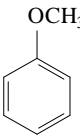
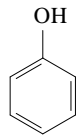
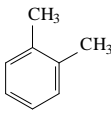
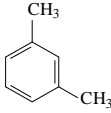
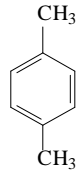
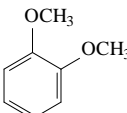
De même, on remarque que la constante de vitesse du guaiacol avec le radical nitrate ($k_{\text{NO}_3} = 2,59 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est plus faible que celle du syringol ($k_{\text{NO}_3} = 21,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), la présence d'un groupement méthoxy supplémentaire augmentant la réactivité d'un facteur 8. Dans le syringol, les deux substituants -OCH₃ se trouvent en position *ortho* du carbone portant le groupement -OH ce qui conduit à une double activation de ce site pour l'addition du radical NO₃.

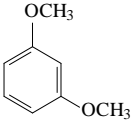
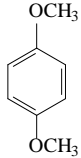
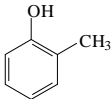
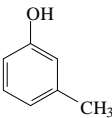
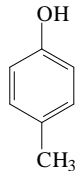
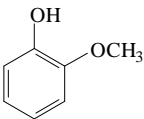
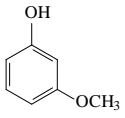
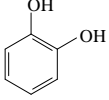
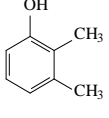
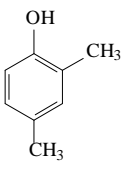
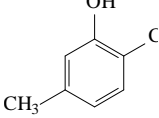
Une telle comparaison peut aussi être faite pour le *o*-crésol ($k_{\text{NO}_3} = 1,40 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et le 2,6-diméthylphénol ($k_{\text{NO}_3} = 4,90 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) : la constante de vitesse du 2,6-diméthylphénol est 3,5 fois plus élevée que celle du *o*-crésol, les deux groupements -

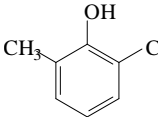
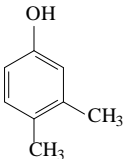
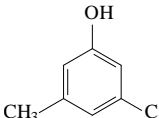
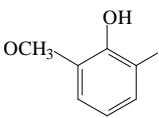
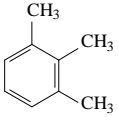
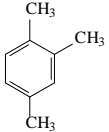
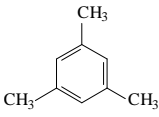
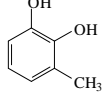
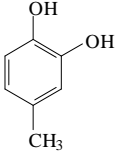
CH₃ du 2,6-diméthylphénol positionnés en *ortho* du carbone portant le –OH stabilisent l'état de transition par effet inductif donneur et activent donc l'addition de NO₃.

Cette différence d'augmentation de la réactivité lorsque un groupement –CH₃ ou –OCH₃ supplémentaire est présent, suggère que l'influence du substituant méthoxy est plus grande que celle du méthyle pour l'addition de NO₃ sur le cycle aromatique.

Tableau III.12. Constantes de vitesse pour la réaction des radicaux nitrates avec une série de composés aromatiques (à T = (296 ± 2) K).

| Composé | Structure | k (10 ⁻¹¹ cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹) | Référence |
|--|---|--|----------------------|
| benzène |  | <3,01 × 10 ⁻⁶ | Atkinson, 1991 |
| méthylbenzène (toluène) |  | 6,79 × 10 ⁻⁶ | Atkinson, 1991 |
| méthoxybenzène (anisole) |  | 9,45 × 10 ⁻⁶ | Atkinson, 1991 |
| hydroxybenzène (phénol) |  | 0,38 | Calvert et al., 2002 |
| 1,2-diméthylbenzène (<i>o</i> -xylène) |  | 3,77 × 10 ⁻⁵ | Atkinson, 1991 |
| 1,3-diméthylbenzène (<i>m</i> -xylène) |  | 2,32 × 10 ⁻⁵ | Atkinson, 1991 |
| 1,4- diméthylbenzène (<i>p</i> -xylène) |  | 4,53 × 10 ⁻⁵ | Atkinson, 1991 |
| 1,2-diméthoxybenzène |  | 9,80 × 10 ⁻⁴ | Kwok et al., 1994 |

| | | | |
|---|---|-----------------------|-------------------------|
| 1,3-diméthoxybenzène |  | $1,02 \times 10^{-3}$ | Kwok et al., 1994 |
| 1,4-diméthoxybenzène |  | $8,80 \times 10^{-4}$ | Kwok et al., 1994 |
| 2-méthylphénol (<i>o</i>-crésol) |  | 1,40 | Calvert et al., 2002 |
| 3-méthylphénol (<i>m</i>-crésol) |  | 1,10 | Calvert et al., 2002 |
| 4-méthylphénol (<i>p</i>-crésol) |  | 1,10 | Calvert et al., 2002 |
| 2-méthoxyphénol (guaiacol) |  | 2,69 | Cette étude |
| 3-méthoxyphénol |  | 1,15 | Cette étude |
| 1,2-dihydroxybenzène (catéchol) |  | 9,80 | Olariu et al., 2004 |
| 2,3-diméthylphénol |  | 2,90 | Thüner et al., 2004 |
| 2,4-diméthylphénol |  | 3,10 | Thüner et al., 2004 |
| 2,5-diméthylphénol |  | 3,00 | Thüner et al., 2004 |

| | | | |
|---------------------------------------|---|-----------------------|------------------------|
| 2,6-diméthylphénol |  | 4,90 | Thüner et al., 2004 |
| 3,4-diméthylphénol |  | 2,50 | Thüner et al., 2004 |
| 3,5-diméthylphénol |  | 1,10 | Thüner et al., 2004 |
| 2,6-diméthoxyphénol (syringol) |  | 21,7 | Cette étude |
| 1,2,3-triméthylbenzène |  | $1,86 \times 10^{-4}$ | Atkinson, 1991 |
| 1,2,4-triméthylbenzène |  | $1,81 \times 10^{-4}$ | Atkinson, 1991 |
| 1,3,5-triméthylbenzène |  | $8,00 \times 10^{-5}$ | Atkinson, 1991 |
| 1,2-dihydroxy-3-méthylbenzène |  | 17 | Olariu et al., 2004 |
| 1,2-dihydroxy-4-méthylbenzène |  | 15 | Olariu et al., 2004 |

Comme l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'un groupement méthyle ou méthoxy est un processus minoritaire, l'augmentation de la réactivité avec le nombre de substituants $-\text{CH}_3$ ou $-\text{OCH}_3$ sur le cycle peut être attribuée à l'effet activant de ces derniers qui sont donneurs d'électrons. Les groupements $-\text{CH}_3$ et $-\text{OCH}_3$ favorisent les positions *ortho* et *para* pour l'addition de NO_3 . Si un substituant méthyle ou méthoxy se trouve en position *ortho* ou *para*

du carbone portant le groupement -OH, la réactivité vis-à-vis de NO₃ est alors augmentée. Ainsi les isomères les plus réactifs pour l'addition de NO₃ sont :

- pour les crésols : le *o*-crésol dont le groupement méthyle est en *ortho* du carbone portant le OH,
- pour les méthoxyphénols : le 2-méthoxyphénol (guaiacol) dont le groupement méthoxy est en *ortho* du carbone portant le OH,
- pour les diméthylphénols : le 2,6-diméthylphénol qui possède deux groupement -CH₃ en *ortho* du carbone portant le OH,
- pour les triméthylbenzènes : le 1,2,3- et le 1,2,4-triméthylbenzène qui ont tous deux un groupement -CH₃ en *ortho* du carbone portant le OH.

Pour ces différents groupes de composés, les isomères (*p*-crésol, 2,4-diméthylphénol et 1,3,5-triméthylbenzène) ayant un substituant -CH₃ en position *para* devraient également présenter une réactivité plus élevée, ce qui n'est pas le cas au regard des constantes présentées dans le Tableau III.12. Ces résultats pourraient indiquer que l'influence du -CH₃ placé en *ortho* est plus grande que celle de celui est placé en *para*.

II.2.3. Implications atmosphériques

A partir des constantes de vitesse déterminées pour la réaction des guaiacol, 3-MP et syringol avec les radicaux NO₃, il est possible de calculer leur durée de vie atmosphérique (τ) en utilisant la relation suivante :

$$\tau = \frac{1}{k_{MP} [\text{NO}_3]} \quad (\text{R. III.5})$$

Dans ce calcul, la concentration en radicaux NO₃ utilisée est de 5×10^8 radicaux.cm⁻³ [Shu et al., 1995]. Les durées de vie des guaiacol, 3-MP et syringol ainsi obtenues sont respectivement de 1,3, 2,9 et 0,15 minutes (Tableau III.11). Ainsi, une fois émis dans l'atmosphère, les méthoxyphénols étudiés se dégradent très rapidement pendant la nuit en présence des radicaux nitrates.

III.3. Conclusion sur la réactivité atmosphérique des MP

Les études réalisées dans la CSA du LPCA ont permis d'étudier la réactivité des méthoxyphénols avec les radicaux OH et NO₃. Elles ont montré que leurs durées de vie diurnes et nocturnes sont respectivement de 2 heures et maximum 3 minutes. Et ces composés ne sont donc pas de bons candidats pour « tracer » la combustion du bois.

Nous avons montré que l'oxydation du guaiacol et du syringol produit des aérosols organiques secondaires avec des rendements de 0,02 et 0,01, respectivement, dans les environnements faiblement pollués ($M_0 = 5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). L'analyse des produits gazeux et particulaires formés à partir de la réaction du guaiacol avec OH a montré que les principaux composés semi-volatils détectés sont des nitroguaiacols. Du fait de leur faible réactivité atmosphérique supposée, ces composés pourraient être utilisés comme traceurs de la combustion du bois.

Pour compléter ces travaux, des études sont encore nécessaires, à savoir :

- La caractérisation des produits d'oxydation gazeux et particulaires formés par la réaction syringol + OH,
- Des études cinétiques expérimentales et théoriques pour la réaction du NO₃ avec d'autres isomères du méthoxyphénol (4-méthoxyphénol, 2-méthoxy-4-méthylphénol) ainsi qu'une estimation des AOS formés et une identification/ quantification des produits d'oxydation en phases gazeuse et particulaire.

Références

- Aihara, K., Urano, Y., Higuchi, T., Hirobe, M. Mechanistic studies of selective catechol formation from o-methoxyphenols using a copper(II) ascorbic-acid dioxygen system – J. Chem. Soc. Perk. T., 2, **1993**, 2165–2170.
- Atkinson, R., Pitts, J.N. Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of hydroxyl radicals with methoxybenzene and o-cresol over the temperature range 299-435 K – J. Phys. Chem. 81, **1977**, 1607-1611.
- Atkinson, R., Carter, W.P.L., Plum, C.N., Winer, A.M., Pitts J.N. Kinetics of the gas-phase reactions of NO₃ radicals with a series of aromatics at 296 ± 2 K – Int. J. Chem. Kinet. 16, **1984**, 887-898.
- Atkinson, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds – J. Phys. Chem. Ref. Data 20, **1991**, 459-507.
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J. Reactions of hydroxyl and nitrogen trioxide radicals with phenol, cresols, and 2-nitrophenol at 296 ± 2 K – Environ. Sci. Technol. 26, **1992**, 1397-1403.
- Bejan, I., El Aal, Y. A., Barnes, I., Benter, T., Bohn, B., Wiesen, P., Kleffman, J. The photolysis of ortho-nitrophenols, a new gas phase source of HONO – Phys. Chem. Chem. Phys. 8, **2006**, 2028-2035.
- Bejan, I., Barnes, I., Olariu, R., Zhou, S., Wiesen, P., Benter, T. Investigations on the gas-phase photolysis and OH radical kinetics of methyl-2-nitrophenols – Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 42, **2007**, 5686-5692.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., Yarwood, G. The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons – Eds., Oxford University Press, New York, N.Y., **2002**.
- Coeur-Tourneur, C., Henry F., Janquin M-A., Brutier L. Gas-phase reaction of hydroxyl radicals with m-, o- and p-cresol – Int. J. Chem. Kinet. 38, **2006**, 553-562.
- Coeur-Tourneur, C., Tomas, A., Guilloteau, A., Henry, F., Ledoux, F., Visez, N., Riffault, V., Wenger, J.C., Bedjanian, Y. Aerosol formation yields from the reaction of catechol with ozone – Atmos. Environ. 43, **2009**, 2360-2365.
- Coeur-Tourneur C., Foulon V., Laréal M. Determination of aerosol yields from 3-methylcatechol and 4-methylcatechol ozonolysis in a simulation chamber – Atmos. Environ. 44, **2010a**, 852-857.
- Coeur-Tourneur, C., Cassez, A., Wenger, J.C. Rate coefficients for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with 2-methoxyphenol (guaiacol) and related compounds – J. Phys. Chem. A 114, **2010b**, 11645-11650.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U. et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues – *Atmos. Chem. Phys.* 9, **2009**, 5155-5236.

Hays, M.D., Geron, C.D., Linna, K.J., Smith, N.D., Schauer, J.J. Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels – *Environ. Sci. Technol.* 36, **2002**, 2281–2295.

Henry, F., Coeur-Tourneur, C., Ledoux, F., Tomas, A., Menu, D. Secondary organic aerosol formation from the gas phase reaction of hydroxyl radicals with m-, o- and p-cresol – *Atmos. Environ.* 42, **2008**, 3035–3045.

Johnson, D., Jenkin, M.E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M. Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons – *Environ. Chem.* 2, **2005**, 35-48.

Karagulian, F., Rossi, M.J. The heterogeneous oxidation kinetics of NO₃ on atmospheric mineral dust surrogate – *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, **2005**, 3150-3162.

Kitanovski, Z., Grgić, I., Yasmeeen F., Claeys M., Čusak, A. Development of a liquid chromatographic method based on ultraviolet–visible and electrospray ionization mass spectrometric detection for the identification of nitrocatechols and related tracers in biomass burning atmospheric organic aerosol – *Rapid Communication in Mass Spectrometry* 26, **2012**, 793-804.

Koop, T., Bookhold, J., Shiraiwa M., Pöschl, U. Glass transition and phase state of organic compounds: dependency on molecular properties and implications for secondary organic aerosols in the atmosphere – *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, **2011**, 19238-19255.

Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Arey, J. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with aromatic compounds – *Int. J. Chem. Kinet.* 26, **1994**, 511-525.

Kwok, E. S. C., Atkinson, R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constant for gas-phase organic compound using a structure-reactivity relationship: an update – *Atmos. Environ.* 29, **1995**, 1685-1695.

Mazzoleni, L.R., Zielinska, B., Moosmüller, H. Emissions of levoglucosan, methoxyphenols, and organic acids from prescribed burns, laboratory combustion of wildland fuels, and residential wood combustion – *Environ. Sci. Technol.* 41, **2007**, 2115–2122.

McDonald, J.D., Zielinska, B., Fujita, E.M., Sagebiel, J.C., Chow, J.C., Watson, J.G. Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion – *Environ. Sci. Technol.* 34, **2000**, 2080–2091.

Moriarty, J., Wenger, J., Sidebottom, H., Mellouki, A., LeBras, G. J., Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals with cyclic ethers and aliphatic diethers – *J. Phys. Chem. A* 107, **2003**, 1499-1505.

Ng, N.L., Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene – *Atmos. Chem. Phys.* 7, **2007**, 3909–3922.

Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F.M., Collins, D., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields – *Environ. Sci. Technol.* 3, **1996**, 2580-2585.

Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Forstner, H.J.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation – *Environ. Sci. Technol.* 31, **1997b**, 1890–1897.

Ofner, J., Krüger, H.U., Grothe, H., Shmitt-Kopplin, P., Whitmore, K., Zetzsch, C. Physico-chemical characterization of SOA derived from catechol and guaiacol – a model substance for the aromatic fraction of atmospheric HULIS – *Atmos. Chem. Phys.* 11, **2011**, 1–15.

Olariu, R.I., Tomas, A., Barnes, I., Wirtz, K. Atmospheric ozone degradation reaction of 1,2-dihydroxybenzene: aerosol formation study. In: *The European Photoreactor EUPHORE, fourth report 2001*. Ed. Institute of Physical Chemistry, Bergische Universität Wuppertal, Germany, **2003**, 54–71.

Olariu, R.I., Bejan, I., Barnes, I., Klotz, B., Becker, K.H., Wirtz, K. Rate coefficients for the gas-phase reaction of NO₃ radicals with selected dihydroxybenzenes – *Int. J. Chem. Kinet.* 36, **2004**, 577-583.

Pankow, J. F. An absorption model of gas/particles partitioning of organic compounds in the atmosphere – *Atmos. Environ.* 28, **1994a**, 185-188.

Pankow, J. F. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol – *Atmos. Environ.* 28, **1994b**, 189-193.

Platt, U.F., Winer, A.M., Biermann, H.W., Atkinson, R., Pitts, J.N. Measurement of nitrate radical concentrations in continental air – *Environ. Sci. Technol.* 18, **1984**, 365-369.

Presto, A. A., Donahue, N. M. Investigation of alpha-pinene plus ozone secondary organic aerosol formation at low total aerosol mass – *Environ. Sci. Technol.* 10, **2006**, 3536-3543.

Prinn, R.G., Weiss, R.F., Miller, B.R., Huang, F.N., Alyea, J., Cunnold, D.M., Fraser, P.J., Hartley, D.E., Simmonds P.J. Atmospheric trends and lifetime of CH₃CCl₃ and global OH concentrations – *Science* 269, **1995**, 187-192.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood – *Environ. Sci. Technol.* 35, **2001**, 1716–1728.

Shiraiwa, M., Ammann, M., Koop T., Pöschl, U. Gas uptake and chemical aging of semisolid organic aerosol particles – *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108, **2011**, 11003-11008.

Shu, Y., Atkinson, R. Atmospheric lifetimes and fates of series of sesquiterpenes – *J. Geophys. Res.* 100, **1995**, 7275-7281.

Simpson, C.D.; Paulsen, M.; Dills, R.L.; Liu, L.J.S.; Kalman, D.A. Determination of methoxyphenols in ambient atmospheric particulate matter: tracers for wood combustion – *Environ. Sci. Technol.* 39, **2005**, 631–637.

Song, C., Na, K., Cocker, D.R. Impact of the hydrocarbon to NO_x ratio on secondary organic aerosol formation – *Environ. Sci. Technol.* 39, **2005**, 3143–3149.

Takekawa, H., Minoura, H., Yamazaki, S. Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons – *Atmos. Environ.* 37, **2003**, 3413–3424.

Tong, H.J., Reid, J.P., Bones, D.L., Luo, B.P., Krieger, U.K. Measurements of the timescales for the mass transfer of water in glassy aerosol at low relative humidity and ambient temperature – *Atmos. Chem. Phys.* 11, **2011**, 4739-4754.

Thüner, L.P., Bardini, P., Rea, G. J., Wenger, J. C. Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO₃ radicals with dimethylphenols – *J. Phys. Chem. A* 108, **2004**, 11019-11025.

Varfolomeev, M. A., Abaidullina, D. I., Solomonov, B. N., Verevkin, S. P., Emel'yanenko, V. N. Pairwise substitution effects, inter- and intramolecular hydrogen bonds in methoxyphenols and dimethoxybenzenes. thermochemistry, calorimetry, and first principles calculations – *J. Phys. Chem. B*, 114, **2010**, 16503–16516.

Yee, L.D., Kautzman K.E., Loza C.L., Schilling K.A., Coggon M.M., Chhabra P.S., Chan M.N., Chan A.W.H, Hersey S. P., Crounse J.D., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols – *Atmos. Chem. Phys.* 13, **2013**, 8019–8043. www.atmos-chem-phys.net/13/8019/2013/doi:10.5194/acp-13-8019-2013.

Zobrist, B., Marcolli, C., Pedernera, D.A., Koop, T. Do atmospheric aerosols form glasses? *Atmos. Chem. Phys.* 8, **2008**, 5221-5244.

**Chapitre IV : Etude de la
réactivité atmosphérique des
méthoxybenzènes et
méthoxyphénols avec les
radicaux hydroxyles et les
atomes de chlore**

Une partie de mes activités de recherche ont été effectuées à la Bergische Universität Wuppertal (BUW) où j'ai effectué un séjour de 6 mois, celui-ci a été financé par le conseil régional du Nord-Pas de Calais dans le cadre de la mobilité internationale.

Les études que j'ai réalisées au BUW concernent la détermination des constantes de vitesse pour la réaction des MP avec les radicaux hydroxyles et les atomes de chlore. Elles ont été réalisées dans 2 CSA en quartz et m'ont permis de me familiariser avec une nouvelle technique analytique pour l'analyse des COV, l'InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF).

IV.1. Description des chambres de simulation atmosphérique de l'Université Wuppertal

Ces travaux ont été réalisés dans deux chambres de simulation atmosphérique de l'Université de Wuppertal, l'une de 1080 L en quartz, QUAREC (QUArtz REaCtor) et l'autre de 480 L en verre, à 295 ± 2 K et à la pression totale de 1 bar d'air synthétique. La description détaillée de ces deux chambres est disponible dans la littérature [Barnes et al., 1993, 1994]. Seule, une présentation succincte des principales caractéristiques de chacune d'elles est décrite par la suite.

IV.1.1. QUAREC (1080 L)

Cette chambre est constituée de deux tubes en quartz connectés par une bride centrale, avec une longueur totale de 6,2 m et un diamètre interne de 0,47 m (Figures IV.1 et IV.2). Elle est fermée à chaque extrémité par des panneaux en aluminium portant divers systèmes d'injection pour les gaz, les liquides et les solides. Elle peut être évacuée jusqu'à une pression de 10^{-3} mbar par un système de pompe turbo-moléculaire. Trois ventilateurs en Téflon, fixés à l'intérieur de la chambre, assurent l'homogénéité du mélange réactionnel.

32 lampes fluorescentes super actiniques (Philips TL 05/40 W : $320 < \lambda < 480$ nm, $\lambda_{\max} = 360$ nm) et 32 lampes à vapeur de mercure basse pression (Philips TUV40 W, $\lambda_{\max} = 254$ nm) sont positionnées uniformément autour de la chambre. Les lampes sont branchées en parallèle et

peuvent être allumées individuellement, permettant ainsi une variation de l'intensité lumineuse et donc des fréquences de photolyse à l'intérieur de la chambre. Cette CSA est équipée d'une cellule à réflexion multiple dite de White, dont la longueur optique totale est de $(484 \pm 0,8)$ m dans le domaine du spectre InfraRouge (IR) compris entre 4000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} . Les spectres IR sont enregistrés avec une résolution de 1 cm^{-1} grâce à un spectromètre ThermoNicolet Nexus IRTF, équipé d'un détecteur MCT (tellurure de mercure et de cadmium) refroidit à l'azote liquide.

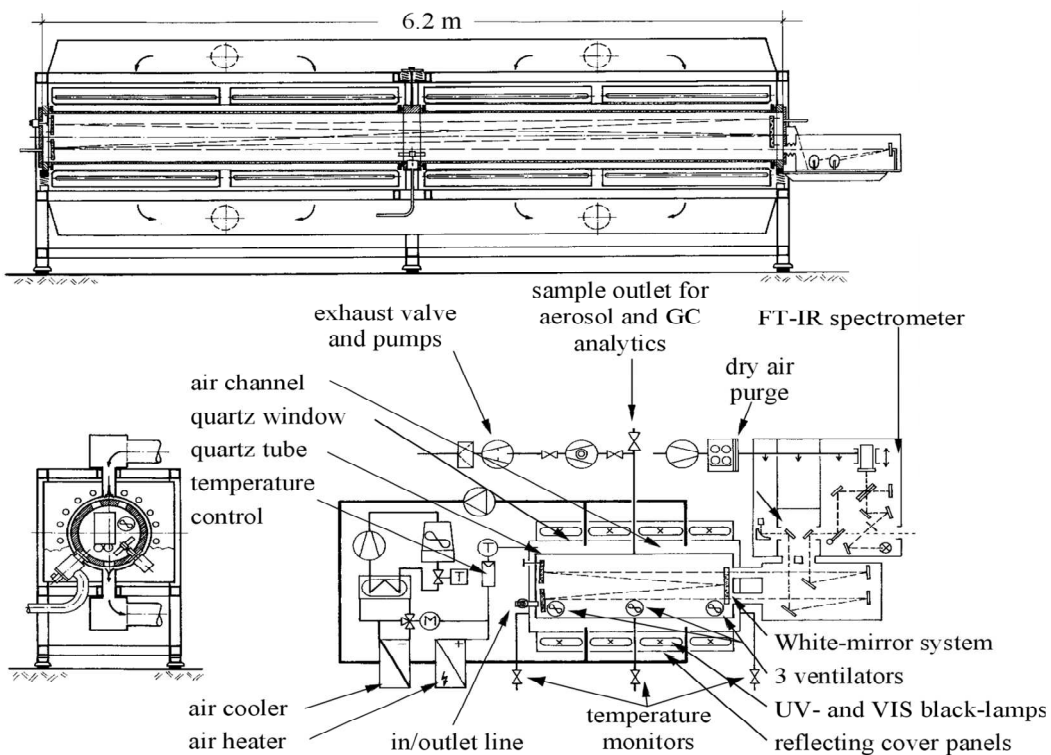


Figure IV.1. Schéma de la chambre de simulation atmosphérique de 1080 L de l'Université de Wuppertal.

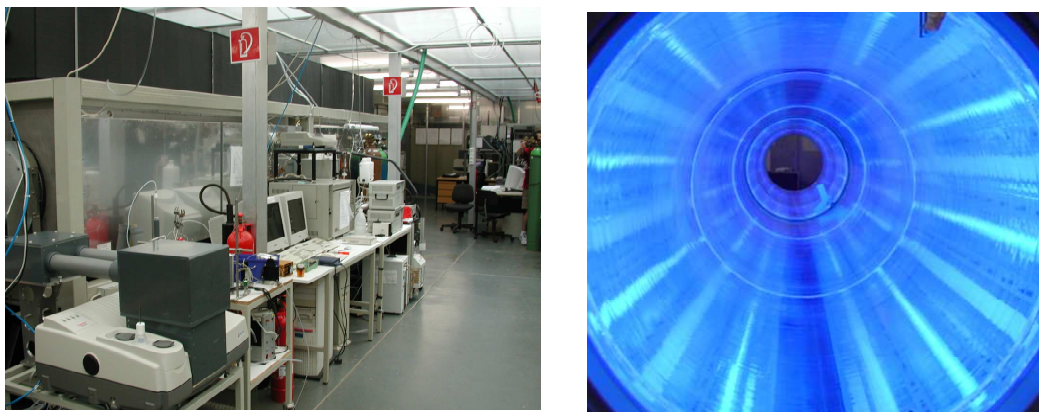


Figure IV.2. Photographies de la chambre de simulation atmosphérique de 1080 L de l'Université de Wuppertal (l'extérieur, à gauche et l'intérieur, à droite).

IV.1.2. Chambre en verre (480 L)

Cette chambre est un cylindre en verre (3 m de long, 0,45 m de diamètre interne ; Figures IV.3 et IV.4). L'enceinte est close par deux panneaux en aluminium et différents dispositifs permettent d'introduire les réactifs gazeux. Un ventilateur et un manomètre se trouvent également sur une des extrémités.

20 lampes super actiniques (Philips TLA 40 W/05, $300 < \lambda < 450 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$) entourent l'extérieur de la chambre. Elle peut être évacuée jusqu'à 10^{-3} mbar par une pompe turbo-moléculaire. A l'intérieur de la chambre se trouve une cellule de White avec une longueur optique totale de 51,6 m, qui est couplée à un spectromètre IRTF (Nicolet 6700) pour une acquisition des spectres IR entre 4000 cm^{-1} et 600 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} .

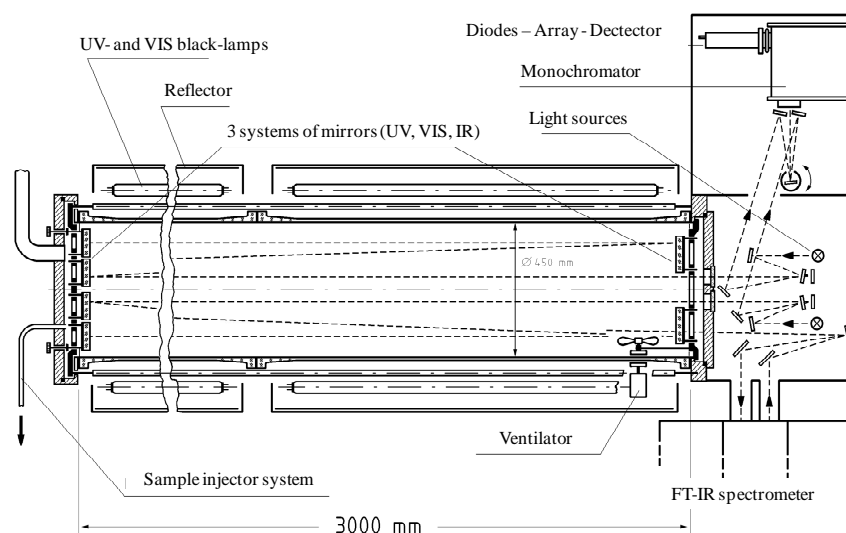


Figure IV.3. Schéma de la chambre de simulation atmosphérique de 480 L de l'Université de Wuppertal.

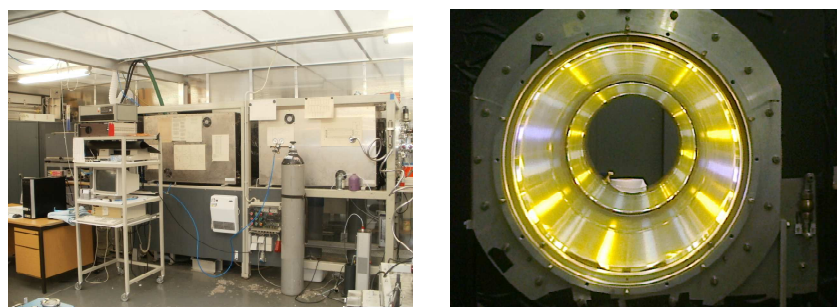


Figure IV.4. Photographies de la chambre de simulation atmosphérique de 480 L de l'Université de Wuppertal (l'extérieur, à gauche et l'intérieur, à droite).

IV.2. Réactivité des composés aromatiques méthoxylés avec les radicaux hydroxyles (OH)

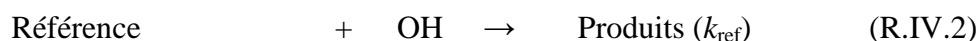
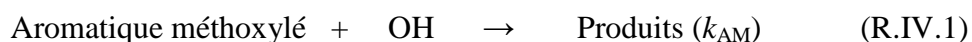
Les constantes k_{OH} ont été déterminées pour huit composés aromatiques méthoxylés : l'anisole (MB), le guaiacol (2-MP), le 3-méthoxyphénol (3-MP), le 4-méthoxyphénol (4-MP), le 2-méthoxy-4-méthylphénol (2-M-4-MP), le syringol (2,6-DMP), le 2-méthylanisole (MMB) et le 2,3-diméthoxyphénol (2,3-DMP). Les six premiers avaient déjà fait l'objet d'une étude au LPCA ([Cœur-Tourneur et al., 2010] et chapitre III.1.2.1) ce qui permettra une comparaison des valeurs obtenues dans les 2 laboratoires ; pour les 2 derniers ce travail est une première détermination.

IV.2.1. Protocole expérimental

La production de radicaux hydroxyles (OH) a été assurée par la photolyse du nitrite de méthyle (CH_3ONO) en présence d'oxyde de nitrite (NO) à $\lambda = 310$ nm, de la même manière que dans la CSA du LPCA.

La durée de chaque expérience est d'environ 20 minutes. 30 interférogrammes ont été enregistrés par spectre pour les expériences réalisées dans la chambre de 480 L et 60 interférogrammes pour celles effectuées dans la chambre de 1080 L, ce qui correspond à un temps de scan d'environ 1 minute. 20 spectres ont été enregistrés par expérience (5 dans le noir et 15 avec les lampes allumées).

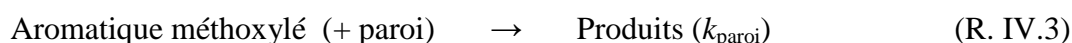
Lorsque les radicaux OH sont formés dans la CSA, les composés de référence et ceux d'intérêt (les aromatiques méthoxylés) sont consommés suivant les réactions :



Les constantes de vitesse pour la réaction des radicaux OH avec des composés aromatiques méthoxylés ont été déterminées par la méthode relative (chapitre III.1.2.1.1). Pour chaque composé aromatique méthoxylé deux ou trois références ont été utilisées et 3 à 5 expériences

ont été réalisées par référence. Les composés de référence utilisés dans cette étude et leurs constantes avec les radicaux hydroxyles (k_{ref} en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont : le propène ($(3,01 \pm 0,15) \times 10^{-11}$; [Atkinson et al., 1989]), le 1-butène ($(3,15 \pm 0,20) \times 10^{-11}$; [Atkinson, 1986]), le 1,3-butadiène ($(6,93 \pm 0,48) \times 10^{-11}$; [Li et al., 2006]) et le 2-méthyl-2-butène ($(8,72 \pm 0,20) \times 10^{-11}$; [Atkinson et al., 1989]).

Des études préliminaires ont montré que la photolyse des composés aromatiques méthoxylés et des références sont négligeables. En outre, nous avons observé que les pertes sur les parois de la chambre de simulation des composés de référence étaient très faibles, contrairement à celles des aromatiques méthoxylés pour lesquels k_{paroi} varient entre 0,07 et 0,34 h^{-1} et 0,13 et 0,28 h^{-1} pour les CSA de 480 L et 1080 L, respectivement. Le dépôt sur les parois de la chambre de ces composés a donc été pris en compte lors de l'analyse des données.



Le traitement cinétique des réactions (2) à (4) conduit à la relation suivante :

$$\ln \frac{[\text{aromatique méthoxylé}]_0}{[\text{aromatique méthoxylé}]_t} - k_{\text{paroi}} (t - t_0) = \frac{k_{\text{AM}}}{k_{\text{ref}}} \ln \frac{[\text{référence}]_0}{[\text{référence}]_t} \quad (\text{Eq. IV.1})$$

où k_{AM} , k_{ref} et k_{paroi} sont les constantes de vitesse pour les réactions (2), (3) et (4), respectivement. Les indices 0 et t correspondent au temps initial t_0 , et au temps t, respectivement. Les données cinétiques représentées graphiquement sous la forme de l'équation (Eq. IV.1) doivent être linéaires et passer par zéro avec une pente égale à $k_{\text{AM}}/k_{\text{ref}}$.

Les concentrations initiales utilisées ont été les suivantes : COV (1,5 – 2 ppm), CH_3ONO (2 – 10 ppm) et NO (0,5 – 4 ppm). Les concentrations les plus faibles ont été utilisées dans la plus grande chambre.

IV.2.2. Résultats et discussion

Les données cinétiques obtenues pour chaque aromatique méthoxylé (AM) ont été représentées suivant l'équation Eq. IV.1 sur les Figures IV.5 à IV.12.

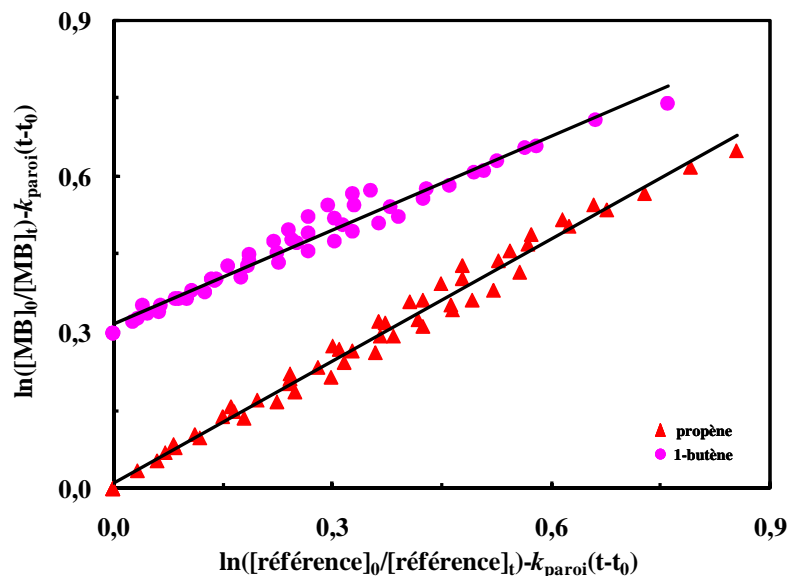


Figure IV.5. Données obtenues pour la réaction du méthoxybenzène (MB) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène. Pour plus de clarté, les données relatives au 1-butène ont été verticalement décalées de 0,3 unités.

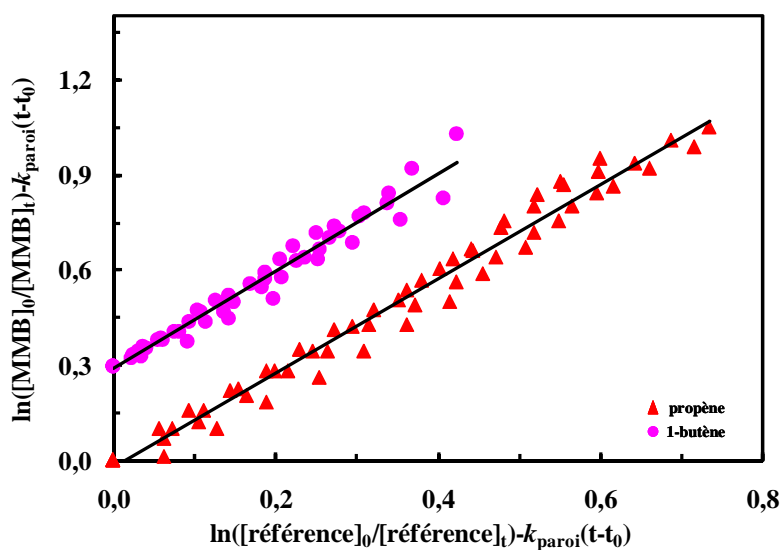


Figure IV.6. Données obtenues pour la réaction du 1-méthoxy-2-méthylbenzène (MMB) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène, le propène. Pour plus de clarté, les données relatives au 1-butène ont été verticalement décalées de 0,3 unités.

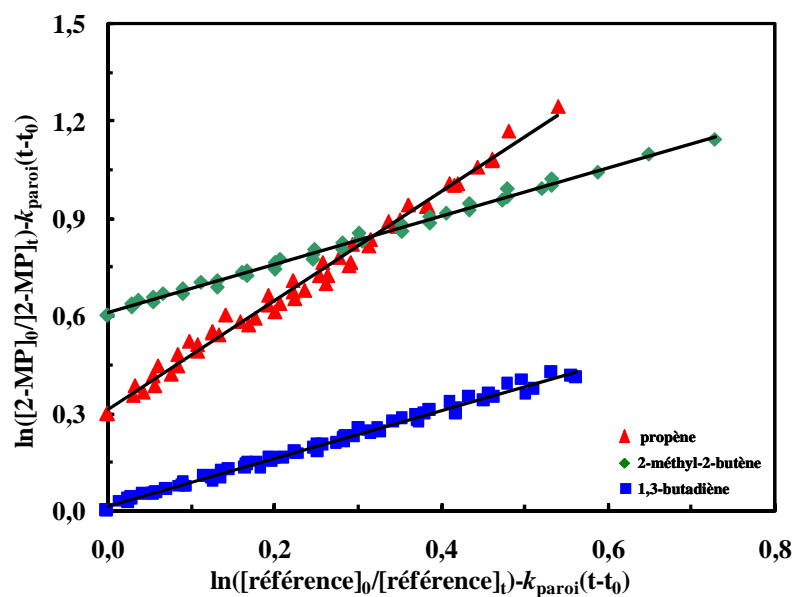


Figure IV.7. Données obtenues à (295 ± 2) K avec, comme références, le propène, le 1,3-butadiène et le 2-méthyl-2-butène. Pour plus de clarté, les données relatives aux propène et 2-méthyl-2-butène ont été verticalement décalées, respectivement, de 0,3 et 0,6 unités.

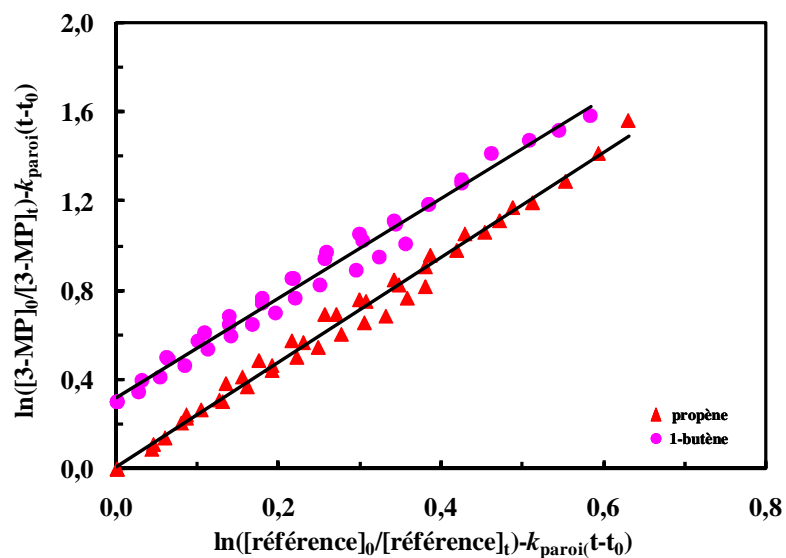


Figure IV.8. Données obtenues pour la réaction du 3-méthoxyphénol (3-MP) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène. Pour plus de clarté, les données relatives au 1-butène ont été verticalement décalées de 0,3 unités.

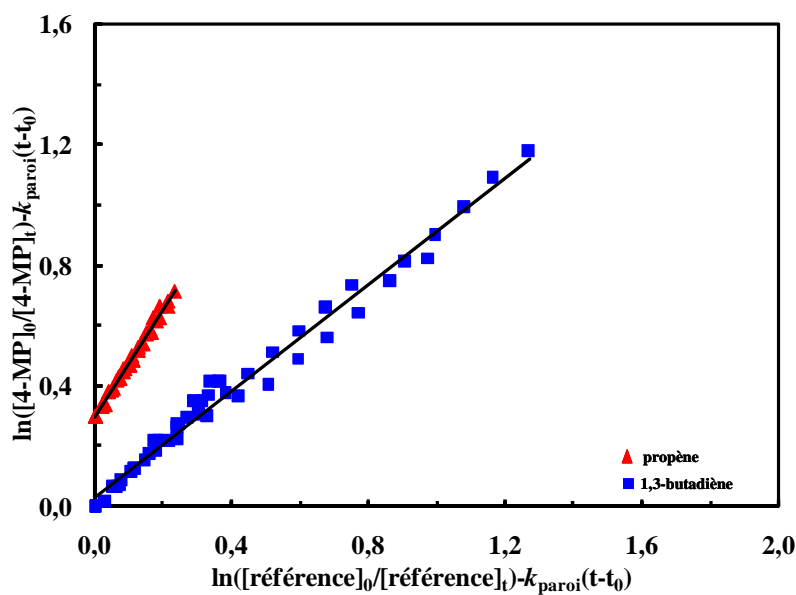


Figure IV.9. Données obtenues pour la réaction du 4-méthoxyphénol (4-MP) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène. Pour plus de clarté, les données relatives au 1-butène ont été verticalement décalées de 0,3 unités.

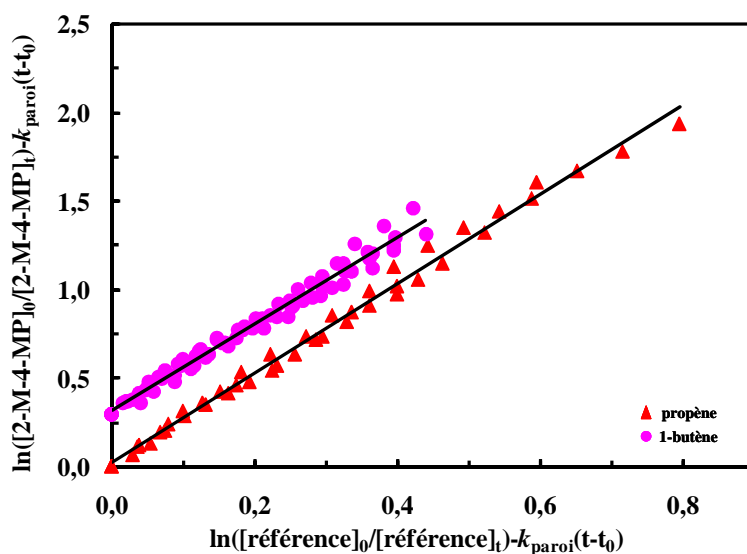


Figure IV.10. Données obtenues pour la réaction du 2-méthoxy-4-méthylphénol (2-M-4MP) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène. Pour plus de clarté, les données relatives au 1-butène ont été verticalement décalées de 0,3 unités.

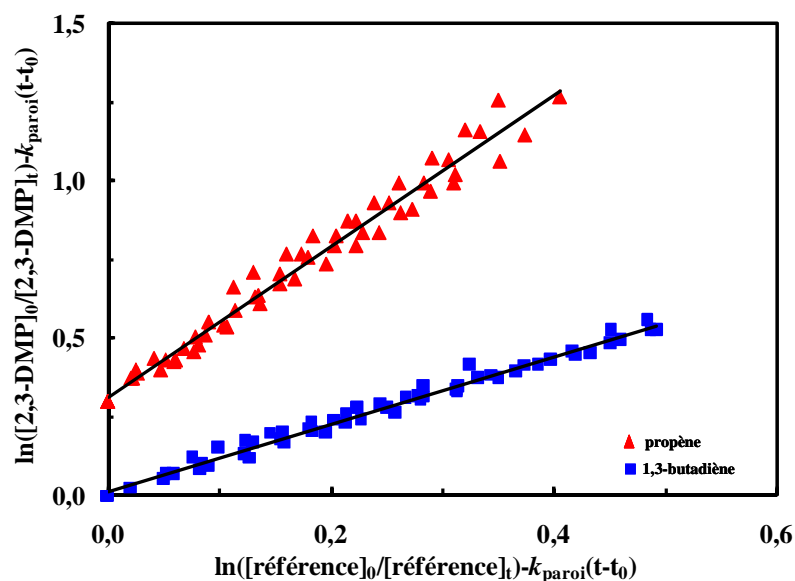


Figure IV.11. Données obtenues pour la réaction du 2,3,-diméthoxyphénol (2,3-DMP) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le propène et le 1,3-butadiène. Pour plus de clarté, les données relatives au propène ont été verticalement décalées de 0,3 unités.

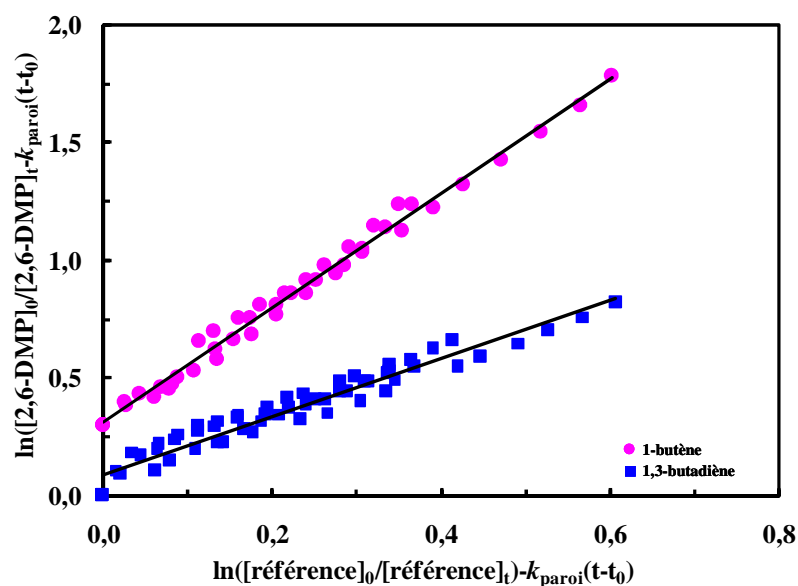


Figure IV.12. Données obtenues pour la réaction du 2,6-diméthoxyphénol (2,6-DMP) avec les radicaux hydroxyles à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le 1,3-butadiène. Pour plus de clarté, les données relatives au 1-butène ont été verticalement décalées de 0,3 unités.

Les tracés de la loi de vitesse présentent une bonne linéarité et passent presque par zéro. Les pentes (k_{AM}/k_{ref}) des droites de régression et les constantes de réaction avec OH sont résumées dans la Tableau IV.1 ainsi que les durées de vie correspondantes. Les valeurs de la littérature

ainsi que celles calculées à partir de la relation structure-activité (SAR) développée par Kwok et Atkinson [1995] sont également indiquées.

Le Tableau IV.1 montre que les constantes de réaction avec OH déterminées pour chaque composé aromatique en utilisant différentes références présentent une bonne concordance. Nous avons donc choisi de calculer la moyenne arithmétique de toutes les valeurs obtenues expérimentalement avec toutes les références pour chaque composé étudié. Cette dernière représente la constante définitive. Le détail du calcul des constantes de réactions finales ainsi que celui des erreurs sont présentés dans l'Annexe 1.

Tableau IV.1. Constantes de vitesse pour la réaction des radicaux OH avec les aromatiques méthoxylés (AM) à (295 ± 2) K et durées de vie associées.

| Composé | Référence | k_{AM}/k_{ref}^a | k_{AM}^b $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | k_{AM}^b (moyen) $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | k_{AM}^c (prédit) $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | k_{AM} (littérature) $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | τ_{AM}^d (h) |
|------------------------|-------------------|--------------------|--|--|---|--|-------------------|
| MB | propène | $0,78 \pm 0,03$ | $2,35 \pm 0,14$ | $2,12 \pm 0,21$ | 2,23 | $2,20 \pm 0,15^e$ $1,96 \pm 0,24^f$ | 8,2 |
| | 1-butène | $0,60 \pm 0,03$ | $1,89 \pm 0,16$ | | | | |
| MMB | propène | $1,48 \pm 0,06$ | $4,45 \pm 0,28$ | $4,64 \pm 0,49$ | 2,73 | | 3,7 |
| | 1-butène | $1,53 \pm 0,08$ | $4,82 \pm 0,40$ | | | | |
| 2-MP | propène | $1,68 \pm 0,04$ | $5,04 \pm 0,28$ | $5,44 \pm 0,72$ | 2,98 | $7,53 \pm 0,41^e$ | 3,2 |
| | 1,3-butadiène | $0,74 \pm 0,01$ | $5,16 \pm 0,37$ | | | | |
| | 2-méthyl-2-butène | $0,75 \pm 0,02$ | $6,55 \pm 0,21$ | | | | |
| | propène (1080 L) | $1,64 \pm 0,08$ | $4,94 \pm 0,27$ | | | | |
| 1,3-butadiène (1080 L) | $0,79 \pm 0,02$ | $5,50 \pm 0,42$ | | | | | |
| 3-MP | propène | $2,35 \pm 0,07$ | $7,06 \pm 0,42$ | $7,05 \pm 0,68$ | 20,1 | $9,80 \pm 0,46^e$ | 2,5 |
| | 1-butène | $2,24 \pm 0,09$ | $7,04 \pm 0,54$ | | | | |
| 4-MP | propène | $1,79 \pm 0,05$ | $5,38 \pm 0,47$ | $5,75 \pm 0,56$ | 2,98 | $9,50 \pm 0,55^e$ | 3,0 |
| | 1,3-butadiène | $0,88 \pm 0,03$ | $6,12 \pm 0,47$ | | | | |
| 2-M-4-MP | propène | $2,53 \pm 0,07$ | $7,61 \pm 0,43$ | $7,64 \pm 0,69$ | 3,98 | $9,45 \pm 0,59^e$ | 2,3 |
| | 1-butène | $2,43 \pm 0,03$ | $7,67 \pm 0,54$ | | | | |
| 2,3-DMP | 1,3-butadiène | $1,07 \pm 0,06$ | $7,42 \pm 0,64$ | $7,49 \pm 0,81$ | 20,2 | | 2,3 |
| | 1-butène | $2,40 \pm 0,03$ | $7,56 \pm 0,49$ | | | | |
| 2,6-DMP | 1,3-butadiène | $1,23 \pm 0,08$ | $8,52 \pm 0,81$ | $8,10 \pm 0,98$ | 16,5 | $9,65 \pm 1,62^g$ | 2,1 |
| | 1-butène | $2,44 \pm 0,07$ | $7,67 \pm 0,54$ | | | | |

^a $k_{AM} = k_{\text{aromatique méthoxylé}}$; $k_{ref} = k_{\text{référence}}$.

^b Les erreurs indiquées incluent l'erreur sur la constante du composé de référence et deux fois l'écart-type résultant de la régression linéaire.

^c Calculée en utilisant la relation structure-activité (SAR) [Kwok and Atkinson, 1995].

^d Durée de vie en heures: $\tau_{AM} = 1/k_{AM}[\text{OH}]$, avec pour concentration moyenne sur 12 h $[\text{OH}] = 1,6 \times 10^6$ molécules.cm⁻³ [Prinn et al., 1995].

^e [Coeur-Tourneur et al., 2010]. ^f [Perry et al., 1977]. ^g Ce travail (chapitre III.1.2.1).

IV.2.2.1. Comparaison avec les données de la littérature

Pour le 2-méthylanisole et le 2,3-diméthoxyphénol, cette étude représente la première détermination de leur constante de réaction avec les radicaux hydroxyles. En revanche, les constantes obtenues pour les autres composés aromatiques méthoxylés peuvent être comparées avec celles disponibles dans la littérature.

Dans l'étude de Coeur-Tourneur et al. [2010] et le chapitre III.1.2.1 sont présentées les constantes déterminées précédemment dans la chambre de simulation du LPCA pour l'anisole (aromatique monosubstitué), le guaiacol, le 3-MP, le 4-MP (trois aromatiques di-substitués), le 2-M-4MP et le syringol (deux aromatiques tri-substitués) (Tableau IV.1). Les constantes mesurées dans les chambres de simulation de l'Université de Wuppertal sont en bon accord avec celles obtenues au LPCA ; les valeurs de cette étude sont cependant en moyenne de 20 à 30% plus faibles.

IV.2.2.2. Comparaison avec la SAR

La comparaison entre les constantes de réaction des radicaux OH expérimentales et celles calculées par la relation structure-activité (SAR ; [Kwok and Atkinson, 1995] ; Annexe 2) montre que la seule constante prédite qui est concordante avec la valeur expérimentale est celle de l'anisole, un composé aromatique monosubstitué (Tableau IV.1). Pour les aromatiques di- ou tri- substitués, la méthode SAR a tendance soit à surestimer soit à sous-estimer les constantes d'un facteur 2 ou 3. Cette observation avait déjà été faite par Coeur-Tourneur et al. [2010], et Moriarty et al. [2003] pour les composés organiques polyfonctionnels. Si on souhaite améliorer la prédiction des constantes de vitesse des composés aromatiques par la méthode SAR, d'autres constantes d'aromatiques polyfonctionnels avec les radicaux OH doivent être expérimentalement déterminées.

IV.2.2.3. Influence de la substitution sur la réactivité : nature, position et nombre de substituants

Pour une meilleure compréhension de la réactivité atmosphérique des composés aromatiques méthoxylés, nous avons comparé les constantes de réaction obtenues avec celles d'autres aromatiques substitués. Les valeurs d'une série d'aromatiques substitués (par un groupement méthyle, méthoxy ou hydroxyle) sont listées dans le Tableau IV.2.

Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec des aromatiques monosubstitués tels que le toluène, l'anisole et le phénol sont tels que $k_{\text{toluène}} \ll k_{\text{méthoxybenzène}} < k_{\text{phénol}}$, ce qui suggère que l'effet activant des différents groupes vis à vis de l'addition de OH peut être classé dans l'ordre suivant : **-OH > -OCH₃ >> -CH₃**. Cependant, si nous comparons les constantes de réaction des radicaux OH avec des composés di-substitués comme le *o*-xylène (1,2-diméthylbenzène ; $1,36 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; [Calvert et al., 2002]), le *o*-crésol (1-hydroxy-2-méthylbenzène ; $4,30 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; [Coeur-Tourneur et al., 2006]) et le 2-méthylanisole (1-méthoxy-2-méthylbenzène ; $4,59 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), l'effet des substituants sur l'addition électrophile d'OH sur le cycle aromatique peut être classé dans un ordre différent (**-OCH₃ > -OH >> -CH₃**). De plus, les constantes des diméthylphénols et diméthoxyphénols sont respectivement dans la gamme $(7-11) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Thüner et al., 2004] et $(7-8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui suggère que pour ces composés aromatiques tri-substitués l'effet activant des groupements méthyle et méthoxy est similaire.

D'après ces observations, nous pouvons donc conclure qu'il est difficile d'estimer les constantes de réaction avec les radicaux OH des aromatiques poly-substitués en ne prenant en compte que les effets activant des différents groupements. D'autres facteurs doivent être pris en compte tels que les facteurs stériques qui ne sont pas pris en compte dans la méthode SAR. Ces derniers pourraient expliquer pourquoi cette méthode semi-empirique ne permet pas de prédire avec exactitude les constantes de réaction des radicaux OH avec des aromatiques poly-substitués.

Tableau IV.2. Comparaison des constantes pour les réactions des radicaux OH avec une série de composés (à T = (296 ± 2) K).

| Composé | k_{OH} $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | Référence |
|---|--|-----------------------------|
| méthylbenzène (toluène) | 0,60 | Calvert et al., 2002 |
| méthoxybenzène (anisole) | 2,17 | Cette étude |
| hydroxybenzène (phénol) | 2,70 | Calvert et al., 2002 |
| 1,2-diméthylbenzène (<i>o</i> -xylène) | 1,36 | Calvert et al., 2002 |
| 1,3-diméthylbenzène (<i>m</i> -xylène) | 2,31 | Calvert et al., 2002 |
| 1,4-diméthylbenzène (<i>p</i> -xylène) | 1,43 | Calvert et al., 2002 |
| 1-méthoxy-2-méthylbenzène (2-méthylanisole) | 4,59 | Cette étude |
| 2-méthoxyphénol (guaiacol) | 5,44 | Cette étude |
| 3-méthoxyphénol | 7,05 | Cette étude |
| 4-méthoxyphénol | 5,75 | Cette étude |
| 2-méthylphénol (<i>o</i> -crésol) | 4,30 | Coeur-Tourneur et al., 2006 |
| 3-méthylphénol (<i>m</i> -crésol) | 5,90 | Coeur-Tourneur et al., 2006 |
| 3-méthylphénol (<i>p</i> -crésol) | 5,00 | Coeur-Tourneur et al., 2006 |
| 1,2-dihydroxybenzène (catéchol) | 10,4 | Olariu et al., 2000 |
| 2,4-diméthylphénol | 7,40 | Thüner et al., 2004 |
| 2,5-diméthylphénol | 8,80 | Thüner et al., 2004 |
| 2,6-diméthylphénol | 6,70 | Thüner et al., 2004 |
| 3,4-diméthylphénol | 8,30 | Thüner et al., 2004 |
| 3,5-diméthylphénol | 11,4 | Thüner et al., 2004 |
| 2-méthoxy-4-méthylphénol | 7,64 | Cette étude |
| 2,3-diméthoxyphénol | 7,49 | Cette étude |
| 2,6-diméthoxyphénol (syringol) | 8,10 | Cette étude |
| 1,2-dihydroxy-3-méthylbenzène | 20,5 | Olariu et al., 2004 |
| 1,2-dihydroxy-4-méthylbenzène | 15,6 | Olariu et al., 2004 |

^a La constante indiquée est la moyenne de toutes les valeurs disponibles dans la littérature.

IV.3. Réactivité des composés aromatiques méthoxylés avec les atomes de chlore (Cl)

Dans la suite de ce chapitre sont présentés les expériences réalisées pour la détermination des constantes de réaction des atomes de chlore avec l'anisole (MB), le guaiacol (2-MP), le 3-méthoxyphénol (3-MP), le 4-méthoxyphénol (4-MP), le 2-méthoxy-4-méthylphénol (2-M-4-MP), le syringol (2,6-DMP), le 2-méthylanisole (MMB) et le 2,3-diméthoxyphénol (2,3-DMP).

IV.3.1. Protocole expérimental

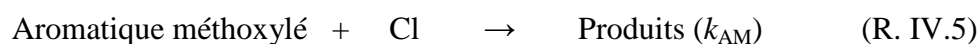
Dans les CSA, les atomes de chlore ont été produits à partir de la photolyse du chlore moléculaire (Cl_2) par des lampes fluorescentes :

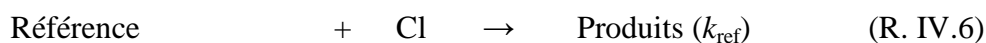


Les conditions d'enregistrement des spectres IR sont détaillées dans le chapitre IV.2.1.

Les constantes de la réaction des aromatiques méthoxylés avec Cl ont été déterminées par la méthode relative. Cette dernière a été décrite précédemment dans le chapitre III.1.2.1.1. Deux à trois références ont été utilisées par aromatique méthoxylé et trois à cinq expériences ont été réalisées pour chaque référence. Les composés de référence utilisés dans cette étude et leur constante de réaction avec Cl (k_{ref} , en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont : le propène ($(2,23 \pm 0,31) \times 10^{-10}$, [Ceacero-Vega et al., 2009]), le 1-butène ($(2,94 \pm 0,42) \times 10^{-10}$, [Ceacero-Vega et al., 2009]), le 1,3-butadiène ($(4,20 \pm 0,4) \times 10^{-10}$, [Ragains et al., 1997]) et l'isoprène ($(3,44 \pm 0,32) \times 10^{-10}$, [Xing et al., 2009]).

En présence d'atomes de chlore, les composés de référence et les réactifs (aromatiques méthoxylés) sont consommés par les réactions suivantes :





Des études préliminaires ont montré que dans nos conditions expérimentales, la photolyse ainsi que la réaction des composés aromatiques méthoxylés avec le dichlore (Cl_2) étaient négligeables. De même, les pertes sur les parois de la chambre des composés de référence sont négligeables contrairement à celles des aromatiques méthoxylés pour lesquels elles ont été prises en compte dans le traitement cinétique (R. IV.1 dans le chapitre IV.2.1). Les pertes sur les parois des aromatiques méthoxylés ont été obtenues en suivant leur concentration dans le noir avant chaque expérience. Elles sont comprises entre 0,12 et 0,66 h^{-1} . Les valeurs les plus faibles ont été obtenues dans la CSA de 1080 L.

Les concentrations initiales des composés aromatiques méthoxylés et des références ont été comprises entre 1,5 ppm et 5,2 ppm. Les concentrations initiales en Cl_2 ont été de l'ordre de 2 ppm à 15 ppm (les valeurs les plus faibles représentant les concentrations utilisées dans la chambre de 1080 L).

IV.3.2. Résultats et discussion

Les données obtenues sont représentées graphiquement sous la forme de l'équation (I) sur les Figures IV.13 à IV.20. Toutes les droites de régression présentent une bonne linéarité et passent pratiquement par zéro. Les pentes ($k_{\text{AM}}/k_{\text{ref}}$) des droites de régression et les constantes de réaction calculées à partir de ces pentes sont résumées dans le Tableau IV.3.

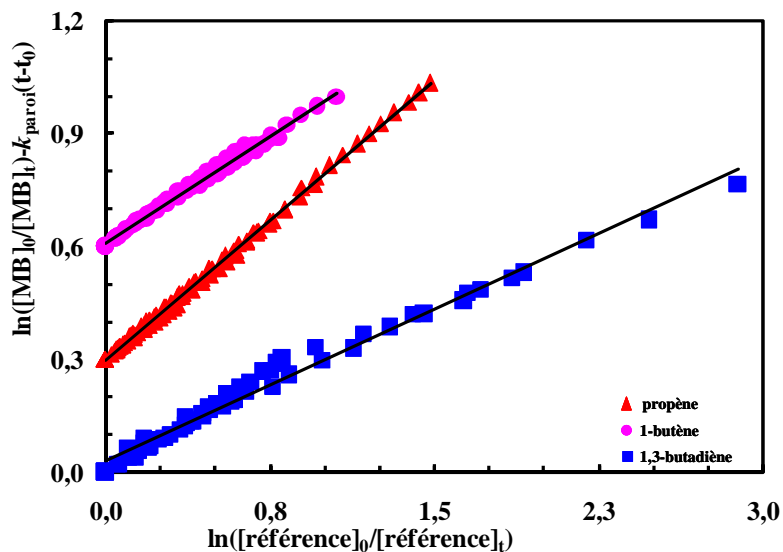


Figure IV.13. Données obtenues pour la réaction du méthoxybenzène (MB) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène, le propène et le 1,3-butadiène. Pour plus de clarté, les données relatives aux propène et 1-butène ont été verticalement décalées, respectivement, de 0,3 et 0,6 unités.

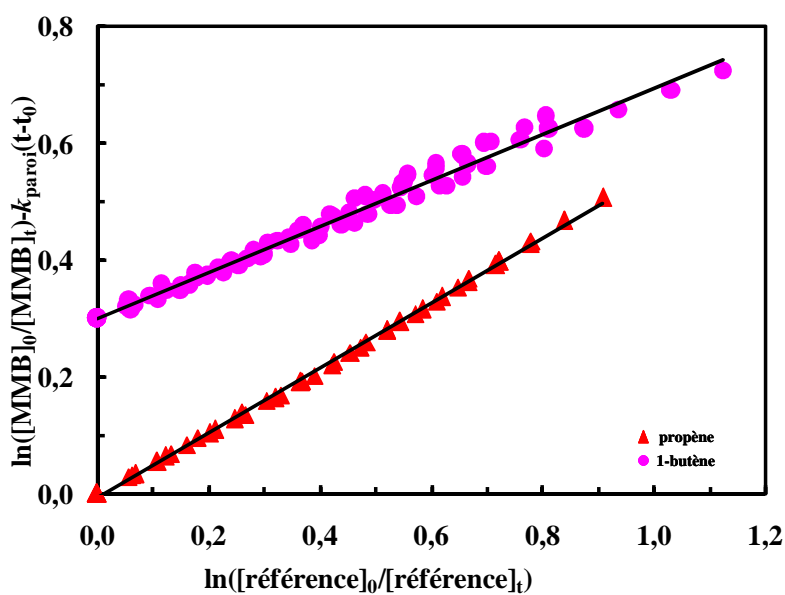


Figure IV.14. Données obtenues pour la réaction du 1-méthoxy-2-méthylbenzène (MMB) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène. Pour plus de clarté, les données relatives au 1-butène ont été verticalement décalées de 0,3 unités.

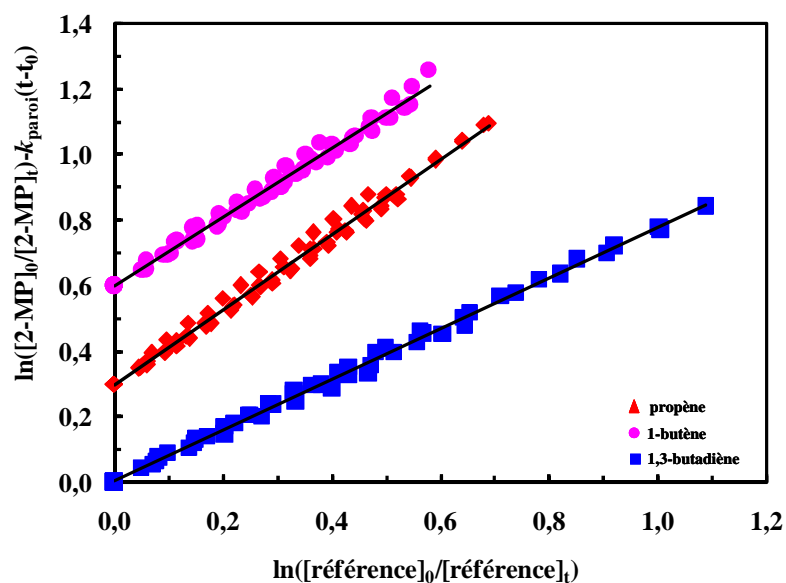


Figure IV.15. Données obtenues pour la réaction du 2-méthoxyphénol (2-MP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références le 1-butène, le propène et le 1,3-butadiène. Pour plus de clarté, les données relatives aux propène et 1-butène ont été verticalement décalées, respectivement, de 0,3 et 0,6 unités.

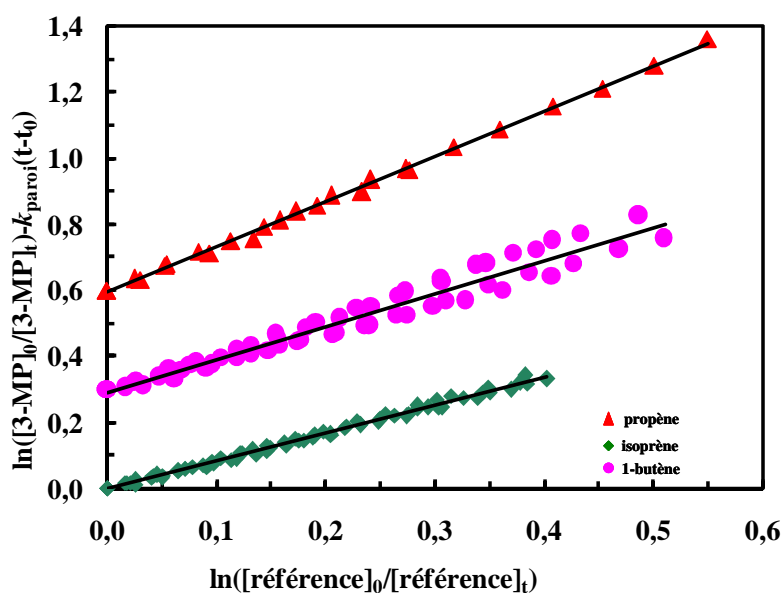


Figure IV.16. Données obtenues pour la réaction du 3-méthoxyphénol (3-MP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène, le propène et l'isoprène. Pour plus de clarté, les données relatives aux propène et 1-butène ont été verticalement décalées, respectivement, de 0,6 et 0,3 unités.

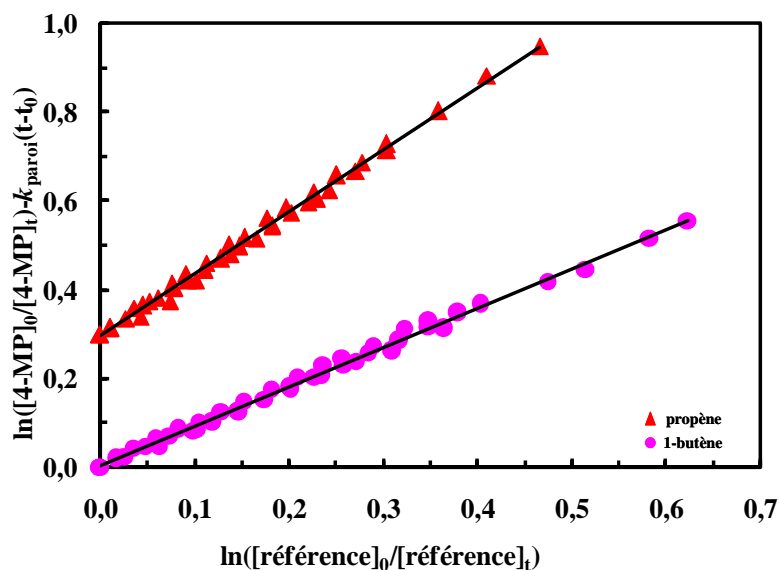


Figure IV.17. Données obtenues pour la réaction du 4-méthoxyphénol (4-MP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène. Pour plus de clarté, les données relatives au propène ont été décalées de 0,3 unités.

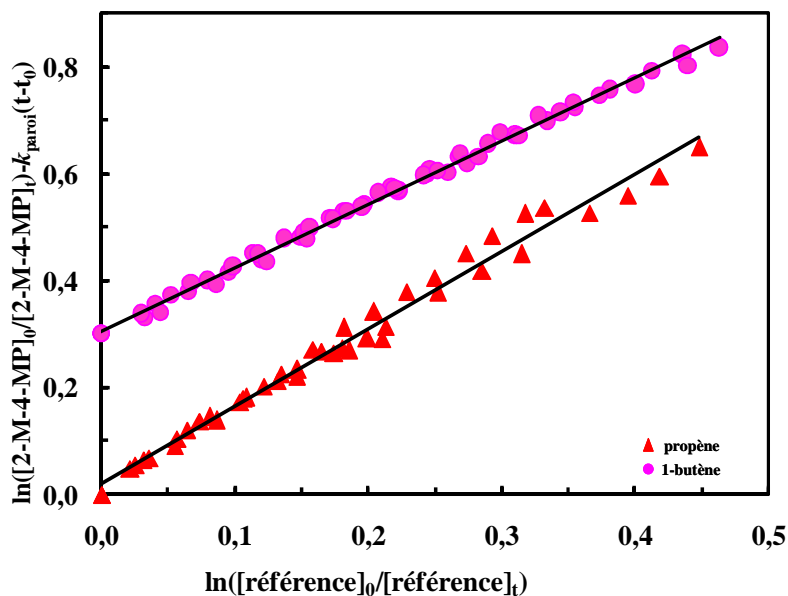


Figure IV.18. Données obtenues pour la réaction du 2-méthoxy-4-méthylphénol (2-M-4-MP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène et le propène. Pour plus de clarté, les données relatives au 1-butène ont été verticalement décalées de 0,3 unités.

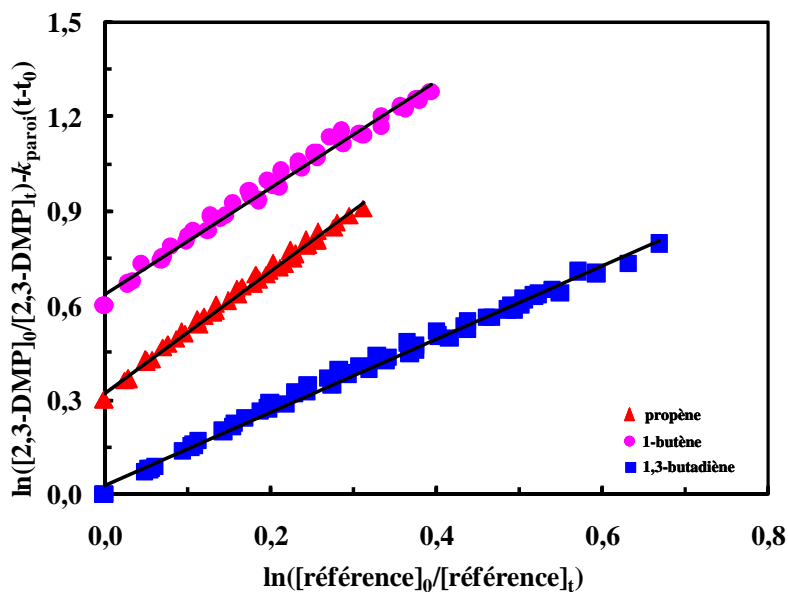


Figure IV.19. Données obtenues pour la réaction du 2,3-diméthoxyphénol (2,3-DMP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme références, le 1-butène, le propène et le 1,3-butadiène. Pour plus de clarté, les données relatives aux propène et 1-butène ont été verticalement décalées, respectivement, de 0,3 et 0,6 unités.

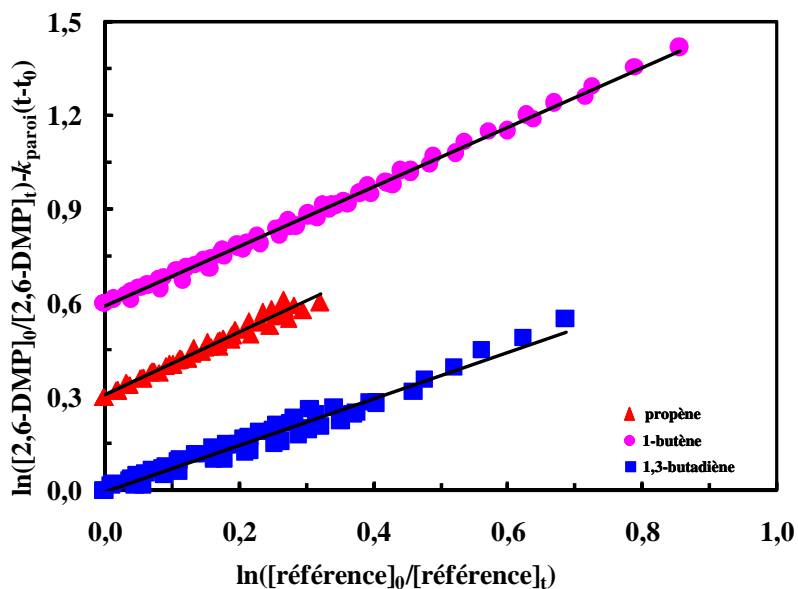


Figure IV.20. Données obtenues pour la réaction du 2,6-diméthoxyphénol (2,6-DMP) avec les atomes de chlore à (295 ± 2) K avec, comme référence le 1-butène, le propène et le 1,3-butadiène. Pour plus de clarté, les données relatives aux propène et 1-butène ont été verticalement décalées, respectivement, de 0,3 et 0,6 unités.

Comme le montre le Tableau IV.3, les constantes de réaction déterminées pour chaque composé aromatique méthoxylé avec les différentes références présentent une bonne concordance. Le détail du calcul des constantes de réactions finales ainsi que celui des erreurs sont présentés dans l'Annexe 1.

Des études ont montré que des réactions secondaires avec les radicaux OH pouvaient avoir lieu lors d'études cinétiques relatives avec Cl réalisées dans l'air [Jenkin et al., 2007 ; Xing et al. 2009 ; Kaiser et al., 2010]. La réaction du chlore avec les composés méthoxylés et les références produirait des radicaux peroxy et hydroperoxy (HO_2) qui réagiraient pour former des radicaux hydroxyles. La réaction de OH avec les aromatiques méthoxylés et/ou les références pourrait alors entrer en compétition avec celle avec Cl et ainsi conduire à une surestimation de la constante de vitesse k_{Cl} . Lors de nos expériences, la contribution de la réaction avec les radicaux hydroxyles est probablement très faible puisque les constantes de vitesse avec OH des composés étudiés et des références sont plus faibles d'un facteur 2 à 6 que celles avec Cl. De plus la quantité de radicaux OH formés reste bien inférieure à celles des atomes de Cl puisque les concentrations initiales en Cl_2 sont élevées (2 à 15 ppm). Enfin, le bon accord obtenu entre les différentes références pour chaque composé étudié indique que ces réactions secondaires avec OH ne sont pas significatives dans nos conditions expérimentales.

Cette étude représente la première détermination des constantes de vitesse pour la réaction en phase gazeuse des atomes de chlore avec les composés aromatiques méthoxylés et une comparaison avec des valeurs de la littérature n'est donc pas possible. Cependant, le bon accord entre les valeurs des constantes obtenues en utilisant plusieurs références suggère que les mesures sont fiables et exempts de tout artéfact expérimental.

Tableau IV.3. Constantes de vitesse pour la réaction des atomes de chlore avec les aromatiques méthoxylés (AM) à (295 ± 2) K et durées de vie associées.

| Composé | Référence | $k_{\text{COV}}/k_{\text{ref}}$ | k_{COV}^a ($10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | $k_{\text{COV}}(\text{moyen})^a$ ($10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | τ_{AM}^b (h) |
|---------------------------|---------------|---------------------------------|---|---|-----------------------------|
| méthoxybenzène | propène | $0,47 \pm 0,01$ | $1,05 \pm 0,11$ | $1,07 \pm 0,24$ | 52 |
| | 1-butène | $0,38 \pm 0,01$ | $1,11 \pm 0,16$ | | |
| | 1,3-butadiène | $0,25 \pm 0,01$ | $1,05 \pm 0,15$ | | |
| 1-méthoxy-2-méthylbenzène | propène | $0,56 \pm 0,01$ | $1,16 \pm 0,17$ | $1,20 \pm 0,24$ | 46 |
| | 1-butène | $0,39 \pm 0,01$ | $1,24 \pm 0,17$ | | |
| 2-méthoxyphénol | propène | $1,15 \pm 0,03$ | $2,56 \pm 0,36$ | $2,97 \pm 0,66$ | 19 |
| | 1-butène | $1,05 \pm 0,03$ | $3,09 \pm 0,45$ | | |
| | 1,3-butadiène | $0,77 \pm 0,01$ | $3,25 \pm 0,31$ | | |
| 3-méthoxyphénol | propène | $1,37 \pm 0,02$ | $3,06 \pm 0,43$ | $2,96 \pm 0,68$ | 19 |
| | 1-butène | $0,99 \pm 0,05$ | $2,92 \pm 0,45$ | | |
| | isoprène | $0,85 \pm 0,01$ | $2,91 \pm 0,61$ | | |
| 4-méthoxyphénol | propène | $1,40 \pm 0,03$ | $3,12 \pm 0,44$ | $2,86 \pm 0,58$ | 19 |
| | 1-butène | $0,89 \pm 0,02$ | $2,61 \pm 0,38$ | | |
| 2-méthoxy-4-méthylphénol | propène | $1,45 \pm 0,05$ | $3,23 \pm 0,46$ | $3,35 \pm 0,68$ | 17 |
| | 1-butène | $1,18 \pm 0,02$ | $3,48 \pm 0,50$ | | |
| 2,3-diméthoxyphénol | propène | $1,95 \pm 0,04$ | $4,35 \pm 0,61$ | $4,73 \pm 1,06$ | 12 |
| | 1-butène | $1,69 \pm 0,06$ | $4,97 \pm 0,73$ | | |
| | 1,3-butadiène | $1,16 \pm 0,03$ | $4,87 \pm 0,73$ | | |
| 2,6-diméthoxyphénol | propène | $1,01 \pm 0,03$ | $2,25 \pm 0,32$ | $2,71 \pm 0,61$ | 21 |
| | 1-butène | $0,95 \pm 0,01$ | $2,80 \pm 0,40$ | | |
| | 1,3-butadiène | $0,74 \pm 0,03$ | $3,09 \pm 0,32$ | | |

^a Les erreurs indiquées incluent l'erreur sur la constante du composé de référence et deux fois l'écart-type résultant de la régression linéaire.

^b Durée de vie en heures : $\tau_{\text{AM}} = 1/k_{\text{AM}}[\text{Cl}]$, avec $[\text{Cl}] = 5 \times 10^4 \text{atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$ [Spicer et al., 1998].

IV.3.2.1. Influence de la substitution sur la réactivité : nature, nombre et position des groupements

Afin d'étudier l'influence de la substitution sur la réactivité, une comparaison des constantes de réaction des composés étudiés avec Cl a été réalisée avec celle du benzène, d'autres composés aromatiques substitués et des composés non aromatiques. Les constantes de vitesse pour la réaction des atomes de chlore avec une série d'hydrocarbures méthylés, méthoxylés et hydroxylés sont présentées dans le Tableau IV.4.

La réaction des atomes de chlore avec les hydrocarbures aromatiques est connue pour conduire principalement à l'arrachement d'un atome d'hydrogène présent sur un substituant du cycle aromatique [Wang et al., 2005]. L'arrachement d'un atome d'hydrogène du cycle est extrêmement défavorable du fait de la nature particulièrement stable de celui-ci. Par exemple, la constante de vitesse pour la réaction du Cl avec le toluène (méthylbenzène ; $C_6H_5-CH_3$), qui possède un groupement $-CH_3$, est beaucoup plus élevée (environ 6 ordres de grandeur) que celle avec le benzène. Les constantes pour la réaction du Cl avec l'anisole (méthoxybenzène ; $C_6H_5-OCH_3$) et le phénol (hydroxybenzène ; C_6H_5-OH) sont respectivement deux et trois fois plus élevées que celle avec le toluène.

Pour mieux comprendre la réaction du Cl avec les composés organiques, il est également intéressant de comparer la réactivité d'atomes hydrogène présents sur un substituant du cycle aromatique avec celle d'atomes d'hydrogène de composés non aromatiques. Par exemple, la réactivité du groupement méthyle ($-CH_3$) de l'éthane (C_2H_6) avec Cl est de $0,29 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (elle est calculée comme étant égale à la moitié de la valeur de k_{Cl} de l'éthane qui est de $0,57 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; [Kaiser et al., 2004]). Une comparaison avec la constante de vitesse du toluène ($k_{Cl}(\text{toluène}) = 0,62 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) montre que le substituant $-CH_3$ du toluène est approximativement deux fois plus réactif que le $-CH_3$ de l'éthane. Cette réactivité augmentée du groupement $-CH_3$ du toluène vis-à-vis du Cl est probablement le résultat de la stabilisation du radical benzyle ($C_6H_5-CH_2$) formé après arrachement de H, du fait de la délocalisation de son électron célibataire sur l'ensemble du cycle aromatique.

Tableau IV.4. Comparaison des constantes pour les réactions des radicaux OH et des atomes de Cl avec une série de composés (à T = (296 ± 2) K).

| Composé | k_{OH} $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | Référence | k_{Cl} $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | Référence |
|--|--|----------------------|--|-----------------------|
| éthane | | | 5,70 | Kaiser et al., 2004 |
| diméthyléther | | | 18,0 | Jenkin et al., 2010 |
| méthanol | | | 5,50 | Atkinson et al., 2006 |
| alcool benzylique | | | 9,30 | Nozière et al., 1994 |
| benzène | | | $1,76 \times 10^{-5}$ | Alecu et al., 2007 |
| méthylbenzène (toluène) | 0,60 | Calvert et al., 2002 | $6,2^a$ | Wang et al., 2005 |
| méthoxybenzène (anisole) | 2,17 | Cette étude | 10,7 | Cette étude |
| hydroxybenzène (phénol) | 2,70 | Calvert et al., 2002 | 19,3 | Jenkin et al., 2010 |
| 1,2-diméthylbenzène (<i>o</i> -xylène) | 1,36 | Calvert et al., 2002 | $14,0^a$ | Wang et al., 2005 |
| 1,3-diméthylbenzène (<i>m</i> -xylène) | 2,31 | Calvert et al., 2002 | $13,5^a$ | Wang et al., 2005 |
| 1,4-diméthylbenzène (<i>p</i> -xylène) | 1,43 | Calvert et al., 2002 | $14,4^a$ | Wang et al., 2005 |
| 1,3,5-triméthylbenzène | | | 24,2 | Wang et al., 2005 |
| 1-méthoxy-2-méthylbenzène (2-méthylanisole) | 4,59 | Cette étude | 12,0 | Cette étude |
| 2-méthoxyphénol (guaiacol) | 5,44 | Cette étude | 29,7 | Cette étude |
| 3-méthoxyphénol | 7,05 | Cette étude | 29,6 | Cette étude |

| | | | | |
|---|------|-----------------------------|------|--------------------|
| 4-méthoxyphénol | 5,75 | Cette étude | 28,6 | Cette étude |
| 2-méthylphénol (<i>o</i>-crésol) | 4,3 | Coeur-Tourneur et al., 2006 | | |
| 3-méthylphénol (<i>m</i>-crésol) | 5,9 | Coeur-Tourneur et al., 2006 | | |
| 3-méthylphénol (<i>p</i>-crésol) | 5,0 | Coeur-Tourneur et al., 2006 | | |
| 1,2-dihydroxybenzène (catéchol) | 10,4 | Olariu et al., 2000 | 64,6 | Bejan et al., 2010 |
| 2,4-diméthylphénol | 7,4 | Thüner et al., 2004 | | |
| 2,5-diméthylphénol | 8,8 | Thüner et al., 2004 | | |
| 2,6-diméthylphénol | 6,7 | Thüner et al., 2004 | | |
| 3,4-diméthylphénol | 8,3 | Thüner et al., 2004 | | |
| 3,5-diméthylphénol | 11,4 | Thüner et al., 2004 | | |
| 2-méthoxy-4-méthylphénol | 7,64 | Cette étude | 33,5 | Cette étude |
| 2,3-diméthoxyphénol | 7,49 | Cette étude | 47,3 | Cette étude |
| 2,6-diméthoxyphénol (syringol) | 8,1 | Cette étude | 27,1 | Cette étude |
| 1,2-dihydroxy-3-méthylbenzène | 20,5 | Olariu et al., 2004 | 64,9 | Bejan et al., 2010 |
| 1,2-dihydroxy-4-méthylbenzène | 15,6 | Olariu et al., 2004 | 64,3 | Bejan et al., 2010 |

^a La constante indiquée est la moyenne de toutes les valeurs disponibles dans la littérature.

La constante de vitesse du Cl avec le diméthyle éther (CH_3OCH_3) est de $1,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Jenkin et al., 2010], ce qui suggère une réactivité vis-à-vis du Cl pour chacun des groupements $-\text{OCH}_3$ de $0,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La constante de $1,07 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ mesurée pour la réaction du Cl avec le méthoxybenzène est très proche de celle calculée pour le $-\text{OCH}_3$ de l'éther de diméthyle. Dans ce cas, la stabilisation par résonance de l'électron célibataire du radical méthoxybenzyl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_2$) ne peut se produire et la réactivité vis-à-vis du Cl est similaire à celle d'un composé non aromatique.

La plus grande réactivité du groupement $-\text{OCH}_3$ du diméthyle éther et du méthoxybenzène comparée à celle du $-\text{CH}_3$ de l'éthane peut s'expliquer par la réduction de l'énergie de la liaison C-H due à la présence de l'atome d'oxygène de l'éther. L'augmentation de la réactivité de la liaison C-H des éthers comparée à celle des alcanes a été observée pour les réactions de ces composés avec les radicaux hydroxyles [Mellouki et al., 2003] et semble également s'appliquer lors de leur réaction avec Cl.

Les constantes de vitesse vis-à-vis du Cl listées dans le Tableau IV.4 montrent également que le phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$) est plus réactif avec Cl ($1,93 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) que l'alcool benzylique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$) et le méthanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$) qui ont respectivement des constantes de $0,93 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Nozière et al., 1994] et $0,55 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Atkinson et al., 2006]. La réaction rapide du Cl avec l'hydrogène du groupement $-\text{OH}$ du phénol peut être expliquée par l'abaissement de l'énergie de dissociation de la liaison O-H, comparée à celle de la liaison O-H de l'alcool benzylique et du méthanol, et la formation du radical phénoxy ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}$) qui est favorisée par la délocalisation de son électron célibataire sur l'ensemble du cycle aromatique qui le stabilise.

Les données présentées dans le Tableau IV.4 permettent également de faire les observations suivantes :

- Les constantes de réaction des 1,2-, 1,3- et 1,4-diméthylbenzènes avec Cl sont respectivement de $1,40 \times 10^{-10}$, $1,35 \times 10^{-10}$ et $1,44 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Wang et al., 2005]. Elles correspondent environ au double de la constante du toluène ($0,62 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; [Wang et al., 2005]).
- La constante du 1,3,5-triméthylbenzène ($2,42 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; [Wang et al., 2005]) est environ trois fois plus élevée que celle du toluène.

- Les constantes de réaction avec le 2- et le 3-méthoxyphénol (respectivement de $2,97 \times 10^{-10}$ et $2,96 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont légèrement plus faibles que la somme des constantes de l'hydroxybenzène (phénol) ($1,93 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; [Jenkin et al., 2010]) et du méthoxybenzène (anisole) ($1,07 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).
- La constante de réaction avec le 2,3-diméthoxyphénol ($4,73 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est légèrement plus élevée que la somme de deux fois la constante de l'hydroxybenzène (phénol) plus celle du méthoxybenzène.
- La constante avec le 2-méthoxy-4-méthylphénol ($3,35 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est légèrement plus faible que la somme des constantes du phénol, du toluène et du méthoxybenzène.

Les constantes des aromatiques substitués avec Cl peuvent donc être estimées à partir de la nature des groupements fonctionnels fixés sur le cycle en additionnant les contributions de chacun d'eux. Les différences observées entre les valeurs calculées par cette méthode, décrite juste au-dessus, et les constantes obtenues expérimentalement peuvent être attribuées à des effets de stabilisation par résonance sur le cycle aromatique qui entraînent une augmentation de la constante.

D'autres facteurs entrent également en compte dans la valeur des constantes. Ainsi, la constante du syringol (2,6-diméthoxyphénol) est environ deux fois plus faible que celle du 2,3-diméthoxyphénol alors qu'on aurait pu penser qu'elles sont proches. Cette différence est probablement liée à la présence des deux groupements méthoxy en positions 2 et 6 sur le cycle aromatique du syringol (c'est-à-dire placés directement à droite et à gauche du groupement hydroxyle), qui gênent l'accès du Cl à l'atome d'hydrogène du -OH. Ces observations suggèrent que des facteurs stériques sont également à prendre en compte pour l'estimation des constantes des composés organiques avec les atomes de chlore.

De même, la grande réactivité du catéchol (1,2-dihydroxybenzène) est surprenante comparée à celle du phénol (hydroxybenzène) (plus d'un facteur 3) alors qu'on s'attendrait à une constante seulement deux fois plus élevée. La réaction du Cl avec le phénol et le catéchol implique la formation d'un radical phénoxy et il est probable que la stabilisation de ce dernier soit plus importante pour le dihydroxybenzène que pour le phénol du fait de la présence du deuxième groupement -OH et qu'elle favorise donc la réaction avec Cl. Comme les

constantes de réaction du Cl avec les 1,3- et 1,4- dihydroxybenzènes ne sont pas disponibles dans la littérature, nous ne pouvons pas dire si cette forte augmentation de la réactivité liée à la présence d'un groupement OH supplémentaire est spécifique ou non au 1,2-dihydroxybenzène.

La même tendance a également été observée avec les radicaux OH, la réaction du 1,2-dihydroxybenzène étant quatre fois plus rapide que celle du phénol [Olariu et al., 2000]. La réaction des aromatiques avec OH se fait principalement via l'addition de OH sur le cycle aromatique [Calvert et al, 2002]. L'effet activant du groupement -OH (donneur d'électrons) vis-à-vis de l'addition électrophile des radicaux hydroxyles ainsi que la disponibilité des sites pour l'addition de OH expliquent cette augmentation de la réactivité observée pour le catéchol.

La comparaison entre les k_{Cl} du catéchol et des 3- et 4- méthylcatéchols montre que la présence d'un groupement $-CH_3$ supplémentaire sur le cycle n'influence pas la valeur de la constante de vitesse. Cependant, comme la constante de réaction du Cl avec le catéchol est proche de la limite de la cinétique en phase gazeuse ($k_{limite} \approx 2,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; [Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000]), il n'est pas surprenant de ne pas observer une augmentation de la réactivité avec cet ajout du groupement $-CH_3$.

IV.3.2.2. Comparaison entre les constantes de réaction des composés aromatiques avec les radicaux OH et avec les atomes de Cl

La réactivité des 2,3-DMP et 2,6-DMP (syringol) avec les radicaux hydroxyles sont très proches (leurs constantes k_{OH} sont respectivement de $7,49 \times 10^{-11}$ et $8,10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui n'est pas le cas pour leur réaction avec les atomes de chlore ; le 2,3-DMP ($k_{Cl} = 47,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) étant environ 1,7 fois plus réactif avec Cl que le 2,6-DMP ($k_{Cl} = 27,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). La réaction des aromatiques avec les radicaux hydroxyles se produit principalement via l'addition de OH sur le cycle aromatique ; l'abstraction d'un atome d'hydrogène étant minoritaire [Calvert et al., 2002]. En revanche, avec les atomes de chlore, la première étape est l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'un des substituants du cycle aromatique [Wang et al., 2005]. Comme suggéré dans le chapitre III.2.3.1, la différence de réactivité avec Cl des deux isomères 2,3-DMP et 2,6-DMP pourrait s'expliquer par la présence de facteurs de stériques. Pour le 2,6-diméthoxyphénol, l'accès du

Cl à l'hydrogène du groupement hydroxyle est relativement encombré, ce qui expliquerait que sa constante soit plus faible que celle du 2,3-DMP. Dans le cas de la réaction avec les radicaux hydroxyles, ces effets stériques n'interviendraient pas puisque l'addition d'OH sur les syringol et 2,3-DMP se fait sur les sites en *para* ou *ortho* des substituants –OH et –OCH₃ ; ces derniers ne sont pas encombrés et sont activés similairement par les substituants –OH et –OCH₃.

Bien que les atomes de chlore et les radicaux hydroxyles réagissent avec les aromatiques par deux mécanismes différents, les constantes de réaction du Cl et d'OH présentent la même tendance ; la réactivité augmentant avec le nombre de substituant présent sur le cycle aromatique. Les valeurs des constantes sont cependant influencées par la position des différents groupements. Par exemple, pour la réaction avec les radicaux OH, on a : $k_{(2\text{-MP})} < k_{(3\text{-MP})} < k_{(4\text{-MP})}$ tandis que ces trois isomères de méthoxyphénols ont des constantes similaires pour leur réaction avec Cl. La même observation peut être faite pour les xylènes : leurs constantes avec OH varient en fonction de la position des groupements méthyles ($k_{o\text{-xylène}} < k_{p\text{-xylène}} < k_{m\text{-xylène}}$) tandis qu'avec Cl, Wang et al. [2005] n'ont pas observé de différence significative entre les isomères.

IV.3.4. Implications atmosphériques

Les constantes déterminées dans cette étude (k_{OH} dans la gamme $(2,12 - 8,10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) permettent de calculer la durée de vie des composés aromatiques méthoxylés au regard de leur réaction avec les radicaux OH. En supposant que la concentration moyenne sur 12 heures des radicaux hydroxyles est de $1,6 \times 10^6 \text{ radicaux} \cdot \text{cm}^{-3}$ [Prinn et al., 1995], la durée de vie des méthoxybenzènes et des méthoxyphénols sont respectivement de 4-8 heures et de 2-3 heures. Nous avons également déterminé les constantes de réaction du Cl avec les aromatiques méthoxylés : celles-ci sont comprises entre $10,7 \times 10^{-11}$ et $47,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui mène à des durées de vie atmosphérique de 46-50 heures pour les méthoxybenzènes et 11-21 heures pour les méthoxyphénols (calculs effectués pour une concentration en atomes de Cl de $5 \times 10^4 \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$ [Spicer et al. 1998]). Ces données indiquent que bien que les constantes de réaction du Cl avec les

composés aromatiques méthoxylés soient 2 à 5 fois plus élevées que celles avec les radicaux hydroxyles, le principal puit diurne de ces composés est leur réaction avec OH.

Ces travaux sur la réactivité des méthoxybenzènes et méthoxyphénols avec les radicaux Cl ont été publiés dans « Journal of Physical Chemistry »: Lauraguais et al., 2014 (Annexe 9).

Références

- Alecu, I. M., Gao, Y. D., Hsieh, P. C. et al. Studies of the kinetics and thermochemistry of the forward and reverse reaction $\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5$ – J. Phys. Chem. A 111, **2007**, 3970–3976.
- Atkinson, R., Kinetics and Mechanisms of Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radical with Organic Compound under Atmospheric Conditions – Chem. Rev. 86, **1986**, 69-201.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson Jr, R.F., Kerr, J.A., Troe, J.J., Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement III – Phys. Chem. Ref. Data 18, **1989**, 881-1097.
- Atkinson, R., Carter, W. P., Plum, C. N., Winer, A. M. Kinetics of the gas-phase reactions of NO_3 radicals with a series of aromatics at 296 ± 2 K – Int. J. Chem. Kinet. 16, **1984**, 887-898.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – Gas phase reactions of organic species – Atmos. Chem. Phys. 6, **2006**, 3625-4055.
- Barnes, I., Becker, K. H., Zhu, T. J. Near UV absorption spectra and photolysis products of difunctional organic nitrates: possible importance as NO_x reservoirs – Atmos. Chem. 17, **1993**, 353–373.
- Barnes, I., Becker, K. H., Mihalopoulos, N. J. An FTIR product study of the photooxidation of diméthyl disulfide – Atmos. Chem. 18, **1994**, 267–289.
- Bejan, I., Barnes, I., Olariu, R., Wenger, J. C. A kinetic Study of Gas Phase Reactions of Chlorine Atoms with 1,2-Benzenediols and Benzoquinones. Poster presented at 21st International Symposium on Gas Kinetics, **18 – 22 July 2010**, Leuven, Belgium.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., Yarwood, G. The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons – Eds., Oxford University Press, New York, N.Y., **2002**.
- Ceacero-Vega, A. A., Ballesteros, B., Albaladejo, J., Bejan, I., Barnes, I. Temperature dependence of the gas-phase reactions of Cl atoms with propene and 1-butene between $285 < T < 313$ K – Chem. Phys. Lett. 484, **2009**, 10-13.
- Coeur-Tourneur, C., Henry, F., Janquin, M-A., Brutier, L. Gas-phase reaction of hydroxyl radicals with *m*-, *o*- and *p*-cresol – Int. J. Chem. Kinet. 38, **2006**, 553-562.
- Coeur-Tourneur C., Cassez A., Wenger J. C. Rate Constants for the Gas-Phase Reaction of Hydroxyl Radicals with 2-Methoxyphenol (Guaiacol) and Related Compounds – J. Phys. Chem. A 114, **2010**, 11645–11650.
- Finlayson-Pitts, B. J., Ezell, M. J., Pitts, J. N. Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N_2O_5 and ClNO_2 – Nature 337, **1989** : 241-244.

Finlayson-Pitts, B. J.; Keoshian, C. J.; Buehler, B.; Ezell, A. A. Kinetics of reaction of chlorine atoms with some biogenic organics – *Int. J. Chem. Kinet.* 37, **1999**: 491–499.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J.N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications* – Eds., Academic Press, **2000**.

Jenkin, M. E., Hurley, M. A., Wallington, T. J. J. Investigation of the radical product channel of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$ Reaction in the Gas Phase – *Phys. Chem. A* 114, **2010**, 408–416.

Kaiser, E. W., Wallington, T. J., Hashikawa, Y., Kawasaki, M. The rate constant ratio $k_1(\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6)/k_2(\text{Cl} + \text{CH}_4)$ from 250 to 700 K – *J. Phys. Chem. A* 108, **2004** : 10141 – 10146.

Kaiser, E. W., Pala, I. R., Wallington, T. J., Kinetics and Mechanism of the Reaction of Methacrolein with Chlorine Atoms in 1-950 Torr of N_2 or N_2/O_2 Diluent at 297 K – *J. Phys. Chem. A* 114, **2010**, 6850–6860.

Kwok, E. S. C., Atkinson, R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for the gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update – *Atmos. Environ.* **1995**, 29, 1685-1695.

Li, Z.J., Nguyen, P., de Leon, M.F., Wang, J.H., Han, K.L., He, G.Z., Experimental and Theoretical Study of Reaction of OH with 1,3-butadiene – *J. Phys. Chem. A* 110, **2006**, 2698-2708.

Liu, C., Zhang, P., Wang, Y, Yang, B., Shu, J. Heterogeneous reactions of particulate methoxyphenols with NO_3 radicals: kinetics, products, and mechanisms – *Environ. Sci. Technol.* 46, **2012**, 13262-13269.

Mellouki, A., Le Bras, G., Sidebottom, H. Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compound in the Gas Phase – *Chem. Reviews* **2003**, 103, 5077-5096.

Mielke, L. H., Fugeson, A., Osthoff, H. D. Observation of ClNO_2 in a mid-continental urban environment – *Environ. Sci. Technol.* 45, **2011**, 8889-8896.

Moriarty, J., Wenger, J., Sidebottom, H., Mellouki, A., LeBras, G. J. Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals with cyclic ethers and aliphatic diethers – *J. Phys. Chem. A* 107, **2003**, 1499-1505.

Noziere, B., Lesclaux, R., Hurley, M. D., Dearth, M. A., Wallington, T. J. A kinetic and mechanistic study of the self-reaction and reaction HO_2 of the benzylperoxy radical – *J. Phys. Chem.* 98, **1994** : 2864 – 2873.

Olariu, R. I., Barnes, I., Becker, K. H., Klotz, B. Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH radicals with selected dihydroxybenzenes and benzoquinones – *Int. J. Chem. Kinet.* 32, **2000**, 696-702.

Olariu, R.I., Bejan, I., Barnes, I., Klotz, B., Becker, K.H., Wirtz, K. Rate coefficients for the gas-phase reaction of NO_3 radicals with selected dihydroxybenzenes – *Int. J. Chem. Kinet.* 36, **2004**, 577-583.

Phillips, G. J., Tang, M. J., Thieser, J. et al. Significant concentrations of nitryl chloride observed in rural continental Europe associated with the influence of sea salt chloride and anthropogenic emissions – *Geophys. Res. Lett.* 39, **2012** : L10811, doi:10.1029/2012GL051912.

Perry, R.A., Atkinson, R., Pitts Jr., J.N. Kinetics of the reactions of OH radicals with C₂H₂ and CO – *J. Phys. Chem.* 81, **1977**, 1607-1611.

Prinn, R.G., Weiss, R.F., Miller, B.R., Huang, F.N., Alyea, J., Cunnold, D. M., Fraser, P. J., Hartley, D. E., Simmonds, P. J., Atmospheric Trends and Lifetime of CH₃CCl₃ and Global OH concentrations – *Science* 269, **1995**, 187-192.

Ragains, M. L., Finlayson-Pitts, B. J. Kinetics and mechanism of the reaction of Cl atoms with 2-methyl-1,3-butadiene – *J. Phys. Chem. A* 101, **1997**, 1509–1517.

Riedel, T. P., Wagner, N. L., Dube, W. P. et al. Chlorine activation within urban or power plant plumes: Vertically resolved ClNO₂ and Cl₂ measurements from a tall tower in a polluted continental setting – *Geophys. Res. Atmos.* 118, **2013**, 8702-8715.

Rudolph, J., Koppmann, R., Plass-Dülmer, Ch. The budgets of ethane and tetraethene: Is there evidence for an impact of reactions with chlorine atoms in the troposphere? – *Atmos. Environ.* 30, **1996**, 1887–1894.

Singh, H. B., Thakur, A. N., Chen, Y. E., M., Kanakidou, M. Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere – *Geophys. Res. Lett.* 23, **1996**, 1529-1532.

Spicer, C. W., Chapman, E. G., Finlayson-Pitts, B. J. et al. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air – *Nature* 394, **1998**, 353-356.

Thornton, J. A., Kercher, J. P., Riedel, T. P et al. A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry – *Nature* 464, **2010**, 271-274.

Thüner, L. P., Bardini, P., Rea, G. J., Wenger, J. C. Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH and NO₃ Radicals with Dimethylphenols – *J. Phys. Chem. A* 108, **2004**, 11019-11025.

Wang, L., Arey, J., Atkinson, R. Reactions of chlorine atoms with a series of aromatic hydrocarbons – *Environ. Sci. Technol.* 39, **2005**, 5302–5310.

Wingenter, O. W., Blake, D. R., Blake, N. J., et al. Tropospheric hydroxyl and atomic chlorine concentrations, and mixing timescales determined from hydrocarbon and halocarbon measurements made over the Southern Ocean – *Geophys. Res.* 104, **1999**, 21,819-21,828.

Xing, J.-H., Takahashi, K., Hurley, M. D., Wallington, T. J. Kinetics of the reaction of chlorine atoms with isoprene (2-methyl 1,3-butadiene, CH₂=C(CH₃)CH=CH₂) at 297 ± 2 K – *Chem. Phys. Lett.* 472, **2009**, 39–43.

Conclusion et perspectives

Le bois-énergie constitue une alternative intéressante pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, cependant, sa contribution est notable vis-à-vis des particules fines, des composés organiques volatils, du monoxyde de carbone et des hydrocarbures polycycliques [ADEME, 2009].

L'objectif de cette thèse était de mieux appréhender l'impact de la combustion du bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur. Mes travaux se sont concentrés sur l'étude de la réactivité atmosphérique de composés émis par la combustion du bois : les méthoxyphénols.

Cette étude a été réalisée dans la chambre de simulation atmosphérique du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) et dans celles de la Bergische Universität Wuppertal (BUW, Allemagne).

Les premières expérimentations effectuées concernent la validation de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA. Nous avons d'abord vérifié que le matériau utilisé pour les parois (le PMMA ou PolyMéthacrylate de Méthyle) n'engendrait pas d'artéfact suite à son irradiation, à la présence de l'ozone, de radicaux hydroxyles et de radicaux nitrates.

Dans un deuxième temps, la constante de réaction du syringol avec les radicaux OH a été déterminée à (294 ± 3) K. La valeur obtenue ($9,65 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) indique que la durée de vie atmosphérique du syringol pendant la journée est d'environ 2 heures.

Lors de l'oxydation du guaiacol et du syringol par les radicaux hydroxyles, nous avons observé la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) avec des rendements de 0,003-0,87 et 0,10-0,36, respectivement. L'extrapolation de ces données aux conditions atmosphériques a permis de montrer que ces composés sont une source mineure d'aérosols organiques secondaires dans de nombreux environnements (charge particulaire de $\cong 5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), en revanche dans des atmosphères polluées (concentration en particules de $\cong 50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) leur contribution peut être plus importante (rendement en AOS de 0,10 pour la réaction du syringol avec OH et de 0,20 pour le guaiacol).

L'étude des produits d'oxydation gazeux et particulaire de la réaction du guaiacol avec les radicaux OH a mis en évidence la présence de nitroguaiacols dans la phase gazeuse. Nous avons proposé d'utiliser ces composés comme traceurs de la combustion du bois compte tenu de leur faible réactivité atmosphérique.

Des études cinétiques des réactions des radicaux nitrates avec le guaiacol, le 3-méthoxyphénol et le syringol ont également été réalisées à (294 ± 3) K. Elles ont conduit à des constantes de vitesse qui sont dans la gamme $(1,15 - 21,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et des durées de vie associées d'environ 2 minutes pendant la nuit.

Enfin, les travaux réalisés au BUW sur la réaction d'une série de composés aromatiques méthoxylés (anisole, 2-méthylanisole, guaiacol, 3-méthoxyphénol, 4-méthoxyphénol, 2-méthoxy-4-méthylphénol, syringol et 2,3-diméthoxyphénol) ont permis de déterminer leurs constantes de vitesse avec les radicaux hydroxyles et les atomes de chlore. Les constantes des méthoxybenzènes et méthoxyphénols avec OH obtenues sont comprises entre $(2,12 - 4,64) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $(5,75 - 8,10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement, ce qui conduit à des durées de vie de 4-8 et 3-2 heures. Avec les atomes de chlore, elles sont dans la gamme $(1,07 - 1,20) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pour les méthoxybenzènes et $(2,71 - 4,73) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pour les méthoxyphénols ; les durées de vie vis-à-vis de cette réaction sont respectivement de 46-52 heures et 12-21 heures.

Cette étude sur la réactivité troposphérique des méthoxyphénols est à notre connaissance la première qui ait été réalisée. Elle a permis de mettre en évidence une réactivité élevée diurne et nocturne de ces composés ainsi que leur contribution à la formation d'AOS. Le bois-énergie est donc à la fois une source d'aérosols primaires mais également secondaires et son utilisation a donc des effets sur l'homme (santé) et l'environnement.

Pour pouvoir mieux appréhender l'impact de la combustion du bois sur la chimie atmosphérique, des travaux complémentaires sont encore nécessaires. Des techniques autres que la GC-MS permettront d'apporter des informations sur les produits de dégradation formés dans les phases gazeuse et particulaire lors de l'oxydation des méthoxyphénols par les radicaux OH, NO₃ et les atomes de chlore. La récente acquisition d'un PTR-ToF-MS (Proton Transfert Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometry) permettra l'analyse on-line de la phase gazeuse tandis que la mise en place de collaborations avec le CCM (Centre Commun de Mesures) de l'Université du Littoral Côte d'Opale et le PHLAM (Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules) de l'Université de Lille permettront l'analyse des aérosols par ESI-LC-MS (ElectroSpray Ionization-Liquid Chromatography-Mass Spectrometry), pyrolyse,

ToF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) et LD-LI-ToF-MS (Laser Desorption-Laser Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry).

Annexes

Annexe 1 : Calculs détaillés des constantes de réaction finales et des erreurs

Les constantes de réaction finales sont calculées à partir de la moyenne arithmétique de toutes les valeurs déterminées pour chaque réaction. Le calcul d'erreurs indiquées prend en compte l'erreur sur la valeur de la constante de la référence.

La formule suivante présente le calcul de l'erreur associée à la valeur de constante de réaction pour une référence :

$$\text{erreur}_i = k_{AM} \times \left(\left(\frac{\text{erreur}(k_{ref})}{k_{ref}} \right)^2 + \left(\frac{\text{erreur}(k_{AM}/k_{ref})}{k_{AM}/k_{ref}} \right)^2 \right)^{1/2}$$

Ensuite pour estimer l'erreur sur la constante de vitesse finale, il suffit d'appliquer la formule suivante :

$$\text{erreur}_{finale} = \left(\sum_i (\text{erreur}_i)^2 \right)^{1/2}$$

Annexe 2 : Présentation de la méthode SAR (Structure Activity Relationship) pour les constantes de réaction des composés aromatiques avec les radicaux hydroxyles

Plusieurs méthodes de type Structure-Activity Relationship (SAR) ont été décrites par Zetsch [1982], Kwok et Atkinson [1995] et Atkinson [1987,1991] pour la prévision des constantes de réaction des composés aromatiques avec les radicaux hydroxyles.

Principe

La constante de réaction des composés aromatiques monocycliques avec OH est obtenue en considérant les cinq réactions ci-dessous :

- Abstraction d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène (k_{Habs}),
- Réaction avec N, S et P ($k_{\text{N}}, k_{\text{S}}, k_{\text{P}}$),
- Réaction sur les doubles liaisons (k_{double}),
- Réactions sur les triples liaisons (k_{triple}),
- Addition sur cycle aromatique (k_{ar}).

La constante de réaction est obtenue en faisant la somme de toutes les constantes de réactions ainsi calculées :

$$k_{\text{tot}} = k_{\text{Habs}} + (k_{\text{N}}, k_{\text{S}}, k_{\text{P}}) + k_{\text{double}} + k_{\text{triple}} + k_{\text{ar}}$$

Abstraction d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène

L'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le cycle aromatique est minoritaire et celle-ci aura donc lieu essentiellement sur un des substituants du cycle. $k_{\text{H-abs}}$ est donc la somme de toutes les constantes d'abstraction des substituants du cycle.

Le calcul des constantes d'abstraction est basé sur l'évaluation des constantes d'abstraction pour les groupes CH_3- , $-\text{CH}_2-$ et $>\text{CH}-$. La constante d'abstraction dépend de la nature du substituant attaché à ces groupes :

$$k(\text{CH}_3-X) = k_{\text{prim}}^{\circ} F(X)$$

$$k(X-\text{CH}_2-Y) = k_{\text{sec}}^{\circ} F(X)F(Y)$$

$$k\left(X-\text{CH}\begin{matrix} Y \\ Z \end{matrix}\right) = k_{\text{tert}}^{\circ} F(X)F(Y)F(Z)$$

$$k_{\text{total}} = \sum[k_{\text{prim}}^{\circ} F(X)] + \sum[k_{\text{sec}}^{\circ} F(X)F(Y)] + \sum[k_{\text{tert}}^{\circ} F(X)F(Y)F(Z)]$$

$$k_{\text{prim}}^{\circ} = 4.47 \times 10^{-18} \text{ T}^2 e^{-303/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$= 1.44 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ at } 298 \text{ K},$$

$$k_{\text{sec}}^{\circ} = 4.32 \times 10^{-18} \text{ T}^2 e^{233/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$= 8.38 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ at } 298 \text{ K},$$

$$k_{\text{tert}}^{\circ} = 1.89 \times 10^{-18} \text{ T}^2 e^{711/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$= 1.83 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ at } 298 \text{ K}$$

$$k_{\text{OH}} = 1.89 \times 10^{-18} \text{ T}^2 e^{-460/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$k^{1\text{aire}}$, $k^{2\text{aire}}$ et $k^{3\text{aire}}$ sont les constantes élémentaires attribuées respectivement aux atomes de carbones primaires, secondaires et tertiaire (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ; X, Y et Z sont les groupements fonctionnels et F(X), F(Y) et F(Z) sont les facteurs correctifs associés (sans dimension) [Kwok and Atkinson, 1955].

Réaction avec N, S et P (k_N , k_S , k_P)

La réactivité de OH avec les atomes de soufre, d'azote et de phosphore est décrite par Atkinson [1987] et Kwok et Atkinson [1995]. Comme ce qui a pu être établi pour les groupements alkyles, il s'agit en fait d'attribuer des constantes de réaction en fonction des substituants sur les hétéroatomes concernés.

Réaction sur les doubles et triples liaisons

La réactivité de OH avec les double et triple liaisons est décrite par Ohta [1983, 1984]) et Atkinson [1986]. La réaction d'abstraction étant très minoritaire (< 2%), seule l'addition a focalisé l'attention des auteurs. Globalement, l'approche consiste à considérer le nombre de doubles liaisons conjuguées ou non, ainsi que la nature et le nombre de substituants du système. Ainsi chaque système conjugué aura une constante de réaction propre.

Réactivité du cycle aromatique

L'abstraction de OH sur le cycle benzénique étant minoritaire, c'est donc l'addition qui est prédominante. La méthode décrite par Zetsch en 1982 et dont toutes les autres découlent [Atkinson 1987,1991 ; Kwok et Atkinson 1995], détaille le calcul d'estimation de k_{ar} . Cette méthode repose en partie sur les travaux de Brown et Okamoto [1958] qui ont déterminé une constante électrophile pour une série de substituants en fonction de leur position sur le cycle aromatique. Ces coefficients notés σ_i^+ ont été calculés à partir de la linéarisation établie entre $\log (K/K_H)$ pour une série de composés aromatiques substitués (solvolysés de chlorures de cumyle substitués) et des constantes de Hammett, établies à partir de l'hydrolyse des acides benzoïques substitués équivalents.

En tenant compte de ces valeurs (Tableau A.2) Zetsch définit pour chaque site potentiel d'addition de OH sur le cycle, un coefficient $\Sigma\sigma_i^+$ en faisant appel aux règles suivantes :

- l'encombrement stérique est négligeable pour chaque substituant,
- la constante électrophile σ_A d'un substituant A donné est la même en position *ortho*- et *para*- : $\sigma_{o-A} = \sigma_{p-A}$,
- le total $\Sigma\sigma_i^+$ est somme des constantes de chaque substituant i liés au cycle aromatique,
- Le radical OH s'additionne préférentiellement sur le site présentant le $\Sigma\sigma_i^+$ le plus négatif, préférentiellement libre,
- Si toutes les positions sont occupées, la position *ipso*, c'est-à-dire le carbone lui-même porteur du substituant, est considérée comme une position *méta*-.

En considérant ces hypothèses, la relation (1) a pu être établie pour la détermination de la constante.

$$(1) \log (k/\text{cm}^3 \cdot \text{molecule} \cdot \text{s}^{-1}) = -11,6 - 1,39 \Sigma \sigma_i^+$$

Cette relation a été mise à jour par Atkinson et al. [1991] :

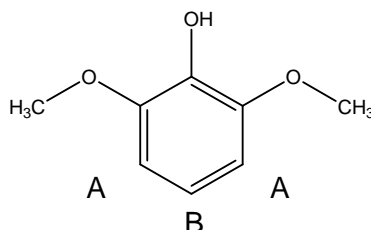
$$(2) \log (k/\text{cm}^3 \cdot \text{molecule} \cdot \text{s}^{-1}) = -11,71 - 1,34 \Sigma \sigma_i^+$$

Tableau A.1. Valeurs de σ_{position} et $\sigma_{\text{position}}^+$.

TABLE I
ELECTROPHILIC SUBSTITUENT CONSTANTS

| Substituent | σ_m | σ_m^+ | σ_p | σ_p^+ |
|--|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| Dimethylamino | | | -0.83 | (-1.7) ^r |
| Anilino | | | | (-1.4) ^r |
| Amino | -0.16 | (-0.16) ^a | -.66 | (-1.3) ^a |
| Hydroxy | .121 ^b | | -.37 ^b | (-0.92) ^o |
| Acetylamino | .21 | | -.01 | (-.6) ^a |
| Benzoylamino | | | | (-.6) ^a |
| Methoxy | .115 ^b | .047 | -.268 ^b | -.778 |
| Phenoxy | .252 ^b | | -.320 ^b | (-.5) |
| Methylthio | .15 | .158 | .00 | -.604 |
| Methyl | -.069 ^b | -.066 | -.170 ^b | -.311 |
| Ethyl | -.07 | -.064 | -.150 ^b | -.295 |
| Isopropyl | | -.060 | -.151 ^b | -.280 |
| <i>t</i> -Butyl | -.10 | -.059 | -.197 ^b | -.256 |
| Phenyl | .06 | .109 | -.01 | -.179 |
| 3,4-C ₆ H ₄ (β -Naphthyl) | | | .042 ^b | -.135 |
| Carbomethoxymethyl | | (-.01) ^a | | (-.164) ^a |
| Chloromethyl | | (.14) ^a | | (-.01) ^a |
| Hydrogen | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Trimethylsilyl | -0.04 | 0.011 | -0.07 | 0.021 |
| Fluoro | .337 ^b | .352 | .082 ^b | -.073 |
| Chloro | .373 ^b | .399 | .227 ^b | .114 |
| Bromo | .391 ^b | .405 | .232 ^b | .150 |
| Iodo | .352 ^b | .359 | .18 | .135 |
| Carboxy | | .322 | | .421 |
| Carbomethoxy | | .368 | | .489 |
| Carboethoxy | .37 | .366 | .45 | .482 |
| Trifluoro | .42 | .520 | .54 | .612 |
| Cyano | .56 ^c | .562 | .660 ^b | .659 |
| Nitro | .710 ^b | .674 | .778 ^b | .790 |
| Carboxylate (K ⁺) | -.1 | -.028 | .0 | -.023 |
| Trimethylammonium (Cl ⁻) | 1.01 | .359 | .88 | .408 |

Exemple : Calcul de k_{OH} pour le syringol (2,6-diméthoxyphénol)



Abstraction de l'hydrogène :

a. sur les groupements méthyle

$$\begin{aligned}k_{Habs} &= 2 \times k_{prim} = 2 \times 0,136 \times F(-O-R)^* \\k_{Habs} &= 0,136 \times 6,1 \\k_{Habs} &= 1,659 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

*Dans ce cas, F (-O-R) a été considéré avec R = alkyle

b. sur le -OH phénolique de la molécule

$$k_{OH} = 0,14 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ [Kwok and Atkinson, 1995]}$$

Réaction avec N, S et P : rien

Addition sur doubles et triples liaisons : rien

Addition sur le cycle aromatique

La molécule étant symétrique, on a 2 types de site pour l'addition de OH : A et B.

Calcul des $\Sigma\sigma_i^+$

A :

$$\Sigma\sigma_i^+ = \sigma_p^+(-OCH_3) + \sigma_m^+(-OH) + \sigma_p^+(-OCH_3) = -0,778 + 0,121 - 0,778 = -1,435$$

B :

$$\Sigma\sigma_i^+ = \sigma_m^+(-OCH_3) + \sigma_m^+(-OCH_3) + \sigma_p^+(-OH) = 2 \times 0,047 - 0,92 = -0,826$$

La position A possède la $\Sigma\sigma_i^+$ la plus négative, on aura donc addition préférentielle sur A.

On donc :

$$\log(k_{ar}/\text{cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}) = -11,71 - 1,34\Sigma\sigma_i^+$$

$$\log(k_{\text{ar}}/\text{cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}) = -11,71 - 1,34x(-1,435)$$

$$k_{\text{ar}} = 163,27 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$$

Calcul de k_{tot} :

$$k_{\text{tot}} = k_{\text{Habs}} + k_{\text{-OH}} + k_{\text{ar}} = (1,659 + 0,14 + 163,27) \times 10^{-12} = 16,651 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$$

Références

Atkinson, R., Kinetics and Mechanisms of Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radical with Organic Compound under Atmospheric Conditions – Chem. Rev. 86, **1986**,69-201.

Atkinson R. A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas phase reactions of OH radicals with organic compounds – Int. J. Chem. Kinet. 19, **1987**, 799-828.

Atkinson R. Atmospheric lifetimes of dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans – Sci. Tot. Environ. 104, **1991**, 17-33.

Brown H. C., Okamoto Y. Electrophilic Substituent Constants – J. Am. Chem. Soc. 80, **1958**, 4979-4987.

Kwok E. S. C., Atkinson R. Estimation of hydroxyl radical réaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update – Atmos. Environ. 29, **1995**, 14, 1685-1695.

Ohta, T. Rate Constants for the Reactions of Diolefins with OH Radicals in the Gas Phase. Estimate of the Rate Constants from Those for Monoolefins – J. Phys. Chem. 87, **1983**, 1209.

Ohta, T. Rate constants for the reactions of OH radicals with alkyl substituted olefins – Int. J. Chem. Kinet. 16, **1984**, 879.

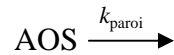
Zetsch C. *Proceedings of 15th Informal conf. on Photochemistry, Stanford, California, 1982.*

Annexe 3 : Pertes des AOS sur les parois de la CSA (LPCA, ULCO)

1. Pertes sur les parois des AOS formés lors de la réaction syringol + OH

Les pertes des AOS sur les parois de la chambre ont été déterminées dans le noir (pendant 1 heure) à la fin de chaque réaction entre le syringol et les radicaux OH.

Ces pertes répondent à une cinétique d'ordre 1.



$$v = k_{\text{paroi}} [\text{AOS}] = -\frac{d[\text{AOS}]}{dt} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[\text{AOS}]_0}{[\text{AOS}]_t}\right) = k_{\text{paroi}} t$$

En traçant $\ln([\text{AOS}]_0/[\text{AOS}]_t)$ en fonction du temps, nous pouvons déterminer k_{paroi} grâce à la pente de la droite comme le montre la figure A.1 ($[\text{AOS}]_0$ et $[\text{AOS}]_t$ en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

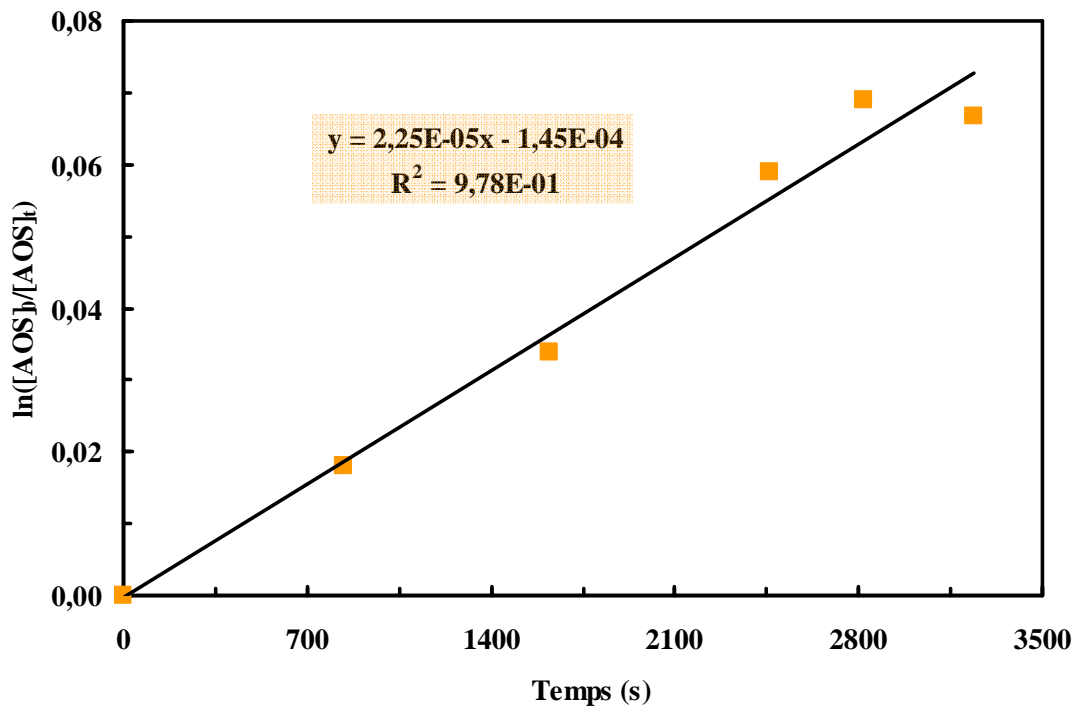


Figure A.1. $\ln([\text{AOS}]_0/[\text{AOS}]_t)$ en fonction du temps pour la réaction syringol + OH.

La valeur déterminée pour l'exemple proposé est $k_{\text{paroi}} = 2,33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ soit $0,08 \text{ h}^{-1}$.

2. Pertes sur les parois des AOS formés lors de la réaction guaiacol + OH

De la même manière, les pertes des AOS sur les parois ont été aussi déterminées à la fin de chaque réaction entre le guaiacol et les radicaux hydroxyles.

A partir du tracé $\ln([AOS]_0/[AOS]_t)$ en fonction du temps présenté en Figure A.2, nous pouvons déterminer k_{paroi} ($[AOS]_0$ et $[AOS]_t$ en $\mu\text{g.m}^{-3}$).

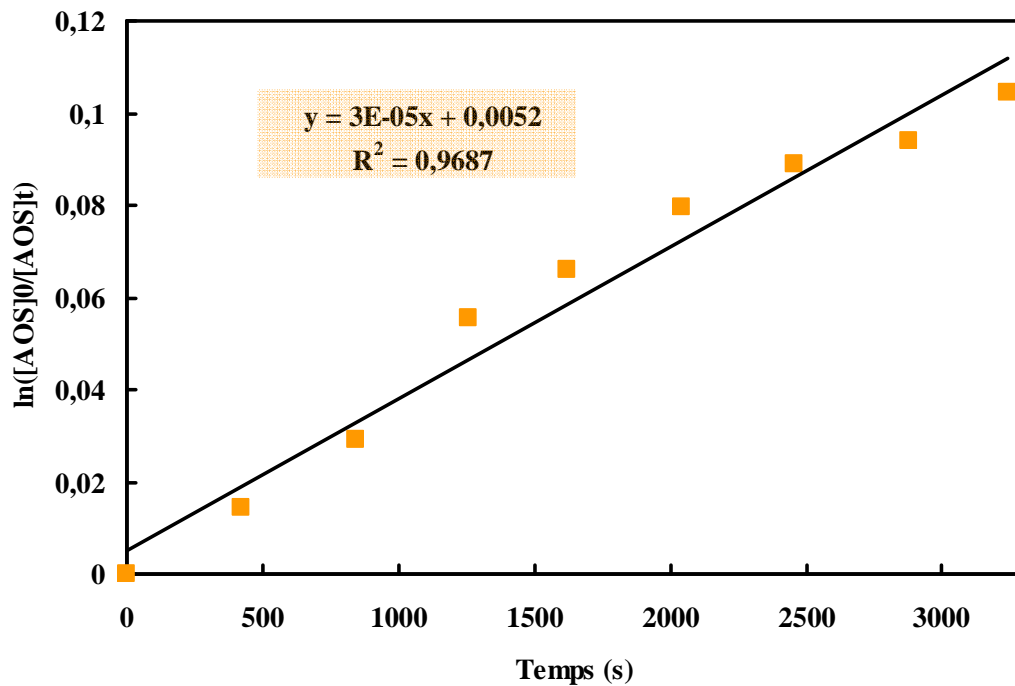


Figure A.2. $\ln([AOS]_0/[AOS]_t)$ en fonction du temps pour la réaction guaiacol + OH.

La valeur déterminée pour l'exemple proposé est $k_{\text{paroi}} = 3,29 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ soit $0,12 \text{ h}^{-1}$.

3. Calcul de la concentration corrigée en AOS

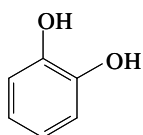
La concentration massique en AOS mesurée est corrigée de la perte sur les parois en utilisant la relation suivante :

$$\begin{aligned} [AOS]_{\text{formée}(t)} &= [AOS]_{\text{mesurée}(t)} + [AOS]_{\text{déposée sur les parois}(t)} \\ &= [AOS]_{\text{mesurée}(t)} \times (1 + k_{\text{paroi}} \times t) \quad \text{où } t \text{ est le temps de la réaction.} \end{aligned}$$

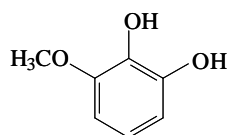
Annexe 4 : Publication Lauraguais et al., 2012

Annexe 5 : Structures des produits d'oxydation détectés par Yee et al. [2013] pour la réaction guaiacol + OH

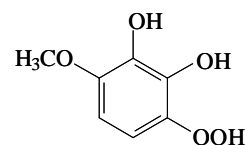
➤ **Produits d'oxydation issus de la conservation du cycle aromatique**



1,2-dihydroxybenzène
(catéchol)

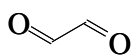


1,2-dihydroxy-6-méthoxybenzène

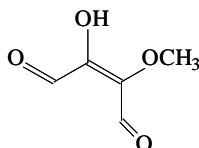


1,2-dihydroxy-3-hydroperoxy-
6-méthoxybenzène

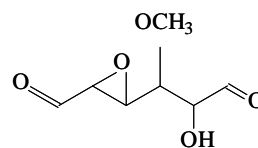
➤ **Produits d'oxydation issus de l'ouverture du cycle aromatique**



éthanedione
(glyoxal)



2-hydroxy-3-méthoxybut-
2-ène-1,4-dione



4-époxy-2-hydroxy-3-
méthoxyhexane-1,4-dione

Annexe 6 : Publication Lauraguais et al., 2014

Annexe 7 : Synthèse du pentoxyde de diazote (N₂O₅)

1) Synthèse du N₂O₅

- Dans un premier temps, le NO₂ est piégé dans un tube en verre placé dans un bain d'éthanol à 93 K, sous forme de peroxyde d'azote N₂O₄.
- Le bain d'éthanol est ensuite été déplacé vers un deuxième piège initialement vide.
- Les cristaux de NO₂, sont alors laissés à température ambiante, puis balayés par de l'ozone ce qui entraîne la formation du pentoxyde de diazote (N₂O₅) dans le second piège.
- A la fin de la synthèse, le N₂O₅ est stocké dans un surgélateur à 93 K



Figure A.3 : Photographie du montage pour la synthèse du N₂O₅.

2) Introduction des radicaux NO₃ dans la CSA

Pour introduire les radicaux nitrates dans la CSA, le tube contenant N₂O₅ est placé dans un bain à 153 K et le N₂O₅ est balayé avec du diazote (le débit de N₂ est fixé à 200 mL.min⁻¹). Plusieurs ajouts d'une dizaine de seconde sont effectués dans la CSA. Entre chaque addition, on attend que la concentration se stabilise.

Annexe 8 : Tableau récapitulatif des fragments observés en PTR-ToF-MS

Tableau A.2. Récapitulatif des fragments observés en PTR-ToF-MS.

| Composé | Fragments avant introduction NO ₃ | | | Fragments après introduction NO ₃ (1) | | | Fragments après introduction NO ₃ (2) | | | Fragments après introduction NO ₃ (3) | | |
|------------------|--|-------------|----------|--|-------------|----------|--|-------------|----------|--|-------------|----------|
| | <i>M+1</i> | <i>aire</i> | <i>%</i> | <i>M+1</i> | <i>aire</i> | <i>%</i> | <i>M+1</i> | <i>aire</i> | <i>%</i> | <i>M+1</i> | <i>aire</i> | <i>%</i> |
| syringol | 123,1 | 370 | 2 | 169,2 | 850 | 11 | 169,2 | 300 | 5 | | | |
| | 140,1 | 5100 | 34 | 183,2 | 450 | 6 | 183,2 | 450 | 8 | | | |
| | 155,1 | 9700 | 64 | 200,2 | 6400 | 83 | 200,2 | 5000 | 87 | | | |
| catéchol | 93,1 | 2600 | 19 | 125,1 | 900 | 100 | 125,1 | 1650 | 100 | 125,1 | 2700 | 100 |
| | 111,1 | 10800 | 81 | | | | | | | | | |
| 3-méthylcatéchol | 107,1 | 3300 | 26 | 139,1 | 800 | 100 | 139,1 | 1000 | 1000 | 139,1 | 1150 | 100 |
| | 125,1 | 9500 | 74 | | | | | | | | | |
| guaiacol | 93,1 | 2300 | 8 | 139,1 | 350 | 10 | 139,1 | 500 | 10 | 139,1 | 550 | 9 |
| | 110,1 | 6900 | 25 | 153,2 | 460 | 13 | 153,2 | 650 | 13 | 153,2 | 800 | 13 |
| | 125,1 | 18000 | 66 | 170,2 | 2700 | 77 | 170,2 | 4000 | 78 | 170,2 | 4850 | 78 |
| 3-MP | 93,1 | 300 | 2 | 139,1 | 100 | 20 | 139,1 | 300 | 12 | 139,1 | 350 | 10 |
| | 110,1 | 650 | 4 | 152,2 | 150 | 30 | 152,2 | 1000 | 41 | 152,2 | 1500 | 44 |
| | 125,1 | 13700 | 94 | 170,2 | 250 | 50 | 170,2 | 1150 | 47 | 170,2 | 1550 | 46 |
| crésols | 109,14 | 1517 | 87 | 46 | 200 | | 46 | 630 | | | | |
| | 94,1 | 235 | 13 | | | | 65 | 130 | | | | |
| | | | | | | | 136 | 240 | | | | |
| | | | | | | | 165 | 161 | | | | |

Annexe 9 : Publication Lauraguais et al., 2014

Rate Coefficients for the Gas-Phase Reaction of Chlorine Atoms with a Series of Methoxylated Aromatic Compounds

Abstract

The reaction of a series of oxygenated aromatics (2 methoxybenzene and 6 methoxyphenol isomers) with chlorine atoms has been studied in two simulation chambers of 1080 L and 480 L volume at the University of Wuppertal. Experiments were performed at 295 ± 2 K and 1 bar total pressure of synthetic air using the relative kinetic method with *in situ* FTIR spectroscopy for chemical analysis. The following rate coefficients (in units of $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) were determined: methoxybenzene $(1.07 \pm 0.24) \times 10^{-10}$; 1-methoxy-2-methylbenzene $(1.20 \pm 0.24) \times 10^{-10}$; 2-methoxyphenol (guaiacol) $(2.97 \pm 0.66) \times 10^{-10}$; 3-methoxyphenol $(2.99 \pm 0.62) \times 10^{-10}$; 4-methoxyphenol $(2.86 \pm 0.58) \times 10^{-10}$; 2-methoxy-4-methylphenol $(3.35 \pm 0.68) \times 10^{-10}$; 2,3-dimethoxyphenol $(4.73 \pm 1.06) \times 10^{-10}$ and 2,6-dimethoxyphenol (syringol) $(2.71 \pm 0.61) \times 10^{-10}$. To our knowledge, this work represents the first determination of the rate coefficients for the gas-phase reaction of the chlorine atoms with the methoxy-aromatic compounds investigated.

The reactivity of the methoxylated aromatics toward Cl is compared with that of other substituted aromatic compounds and the difference in the rate coefficient values are interpreted in term of the type, number, and positions of the different substituents on the aromatic ring. The atmospheric implications of the studied reactions are also discussed.

Keywords

Rate coefficients, Kinetic study, Atmospheric simulation chambers, Methoxyphenols, Chlorine atoms.

Introduction

In urban areas, non-methane hydrocarbons are composed of about 20% of aromatics and their contribution to air pollution is well recognized today.¹ They are known to form photooxidants^{2,3} and secondary organic aerosols (SOA)^{1,4,5} and to present risks for human health.⁶

The current emergence of environmental policies and the imminent depletion of fossil fuels, leads to change to renewable energy sources. The combustion of biomass represents an energy source which can reduce the dependence on fossil fuels. However, it has been observed that biomass burning is an important source of atmospheric aerosols. This pollution has significant impacts on human health⁷, regional and global air quality⁸ and climate.^{9,10} Biomass burning includes natural fires, human-initiated burning of vegetation, and residential wood combustion.¹¹⁻¹⁵ The pyrolysis of wood lignin produces methoxyphenols (2-methoxyphenol (guaiacol); 2,6-dimethoxyphenol (syringol) and their derivatives).¹¹⁻¹⁶ These oxygenated aromatics are then partitioned between gas- and particle- phases and recent works have shown their high reactivity with OH radicals^{17,18} and their potential to form SOA.^{18,19}

Rate coefficients for the reaction of organics with Cl atoms are generally ten times higher than those of the corresponding OH reactions. However, since the global atmospheric chlorine atom concentrations is $<10^3$ atom cm^{-3} ²⁰⁻²² and the typical 12 h daily average OH radical concentration is 1.6×10^6 radicals cm^{-3} ²³ Cl-atom initiated degradation of VOCs has generally been deemed a relatively unimportant as a sink for VOCs with the possible exception of marine coastal regions where two orders of magnitude higher Cl atom concentrations have been measured.^{24,25} Recent field campaigns performed in the USA,^{26,27} Canada²⁸ and Germany²⁹ have shown evidence for nitryl chloride (ClNO₂) mediated Cl chemistry in mid-continental regions far remote from coastal and marine regions. These studies suggest that the chemistry of chlorine atoms is higher than what it was previously thought in rural continental regions. ClNO₂ is produced during the night by heterogeneous reaction of dinitrogen pentoxide (N₂O₅) with particles containing chloride ions (Cl⁻). During daytime, nitryl chloride is photolysed with a short lifetime³⁰, consequently this source of chlorine atoms is limited to the first hours of the day.

The objective of the present study was to determine the rate coefficients for the reaction of chlorine atoms with methoxybenzene (MB), 1-methoxy-2-methylbenzene (MMB), 2-methoxyphenol (2-MP) and a series of structurally related compounds including 3-methoxyphenol (3-MP), 4-methoxyphenol (4-MP), 2-methoxy-3-methylphenol (2-M-4-MP), 2,3-dimethoxyphenol (2,3-DMP) and 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP). The reactivity of these methoxylated aromatic (MA) compounds is compared with that of other substituted aromatics and their atmospheric lifetimes for their reactions with Cl are determined.

Experimental section

The experiments were performed in two atmospheric simulation reactors of 1080 L quartz glass reaction chamber (QUAREC) and 480 L borosilicate glass reaction chamber at 295 ± 2 K and 1 bar total pressure of synthetic air. Detailed descriptions of the reactors can be found in the literature^{31,32} and only a brief outline of the main features of each reactor is presented here.

QUAREC (1080 L)

This reactor is composed of two quartz glass tubes connected by a central flange, with a combined total length of 6.2 and 0.47 m inner diameter. It is closed at both ends by

aluminium flanges bearing various inlet ports, and can be evacuated to $<10^{-3}$ mbar by a turbo-molecular pump system. Three fans ensure the homogeneity of reactant mixing with Teflon blades, which are fixed inside the reactor.

32 super actinic fluorescent lamps (Philips TL 05/40 W: $320 < \lambda < 480$ nm, $\lambda_{\max}=360$ nm) and 32 low-pressure mercury lamps (Philips TUV40W, $\lambda_{\max}=254$ nm) are spaced evenly around the reactor. The lamps are wired in parallel and can be switched individually, which allows a variation of the light intensity, and thus also the photolysis frequency/radical production rate, within the reaction vessel. The chamber is equipped with a White type multiple-reflection mirror system, with a base length of 5.91 ± 0.01 m, for sensitive in situ long path absorption monitoring of reactants and products in the infrared spectral range of $4000\text{--}600$ cm^{-1} . The White system was operated at 82 traverses, giving a total optical path length of 484.7 ± 0.8 m. IR spectra were recorded with a resolution of 1 cm^{-1} using a ThermoNicolet Nexus FT-IR spectrometer, equipped with a liquid nitrogen cooled mercury–cadmium– telluride (MCT) detector.

Duran Glass Reactor (480 L)

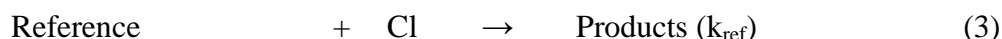
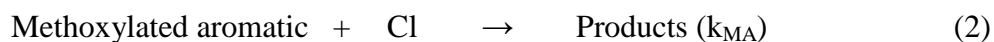
This reactor is a cylindrical borosilicate glass vessel (3m in length, 45cm inner diameter). Both ends are closed by aluminium flanges, which contain ports for the introduction of bath gases and reactants into the chamber. A mixing fan and a capacitance manometer are also located on the flanges. Twenty superactinic lamps (Philips TLA 40W/05, $300 \leq \lambda \leq 450$ nm, $\lambda_{\max} = 360$ nm) surrounded the reactor outside. The chamber can be evacuated down to 10^{-3} mbar by means of a turbo-molecular pump backed by a double stage rotary fore pump. In the chamber there is an internally mounted White mirror system operated at a total optical path length of 51.6 m which is coupled to an FTIR spectrometer (Nicolet 6700) for the acquisition of infrared spectra at a resolution of 1 cm^{-1} .

Experimental Procedure

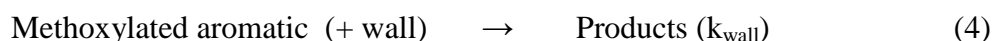
Chlorine atoms were produced from the photolysis of molecular chlorine with the fluorescent lamps:



Each experiment time was around 20 min. Typically 30 interferograms for experiments performed in 480 L reactor and 60 interferograms for experiments performed in 1080 L reaction chamber were co-added per spectrum resulting in a scanning time of about 1 min. 20 spectra were recorded per experiment (5 in the dark and 15 with the lamps on). In the presence of Cl atoms, reference compounds and reactants (methoxylated aromatics) are consumed by the following reactions:



The relative kinetic method is based on the assumption that both the methoxylated aromatics and references are removed by reaction with Cl atoms. Test experiments showed that loss of the methoxylated aromatics and reference compounds due photolysis or reaction with molecular chlorine was negligible. The tests showed negligible wall losses for the reference compounds whether for methoxylated aromatics they had to be taken into account in the kinetic data analysis.



Kinetic treatment of these reactions (2) to (4) leads to the following relationship:

$$\ln \frac{[\text{methoxylated aromatic}]_0}{[\text{methoxylated aromatic}]_t} - k_{\text{wall}} (t - t_0) = \frac{k_{MA}}{k_{ref}} \ln \frac{[\text{reference}]_0}{[\text{reference}]_t} \quad (\text{I})$$

where k_{MA} , k_{ref} and k_{wall} are the rate coefficients for reactions (2), (3) and (4), respectively, and the subscripts 0 and t indicate concentrations at the beginning of the reaction, t_0 , and at time t , respectively. Plots of the kinetic data in the form of eq (I) should yield a straight line with zero intercept and slope k_{MA}/k_{ref} . In the experiments wall deposition accounted for 9-15% of the overall loss of the methoxylated aromatics. The smaller value representing the wall deposition obtained in the 1080 l quartz glass reactor.

The initial concentrations of methoxylated aromatics and reference compounds used in the experiments were in the range 1.5-5.2 ppmV and the Cl_2 initial concentration was about 2-15 ppmV (smaller values representing the concentrations used in the 1080 l quartz glass reactor).

The compounds used in this work, their manufacturer, and stated purity were methoxybenzene (Acros, 99%), 1-methoxy-2-methylbenzene (Acros, 99%), 2-methoxyphenol (Aldrich, 99%), 3-methoxyphenol (Alpha Aesar, 97%), 4-methoxyphenol (Alpha Aesar, 98%), 2-methoxy-4-methylphenol (Alpha Aesar, 98%), 2,3-dimethoxyphenol (Aldrich, 99%), 2,6-dimethoxyphenol (Aldrich, 99%), isoprene (Alpha Aesar, 98%), 1,3-butadiene (Messer Griesheim, 99%), propene (Messer Griesheim, 99.95%), 1-butene (Messer Griesheim, 99%), synthetic air (Air Liquide, 99,999%) and Cl_2 (Messer Griesheim, 2.8).

Results

The rate coefficient for the reaction of chlorine atoms with each methoxylated aromatic was determined using two or three reference compounds and 3 to 5 experiments were performed for each reference. The reference compounds used in this study and their rate coefficients with Cl atoms were (k_{ref} , in units of $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$): propene³³, $(2.23 \pm 0.31) \times 10^{-10}$; 1-butene³³, $(2.94 \pm 0.42) \times 10^{-10}$; 1,3-butadiene³⁴, $(4.20 \pm 0.4) \times 10^{-10}$ and isoprene³⁵, $(3.44 \pm 0.32) \times 10^{-10}$. The kinetic data obtained for each methoxylated aromatic are plotted according to eq I in Figures 1 to 8. All the plots show reasonable linearity with near zero intercept. The slopes (k_{MA}/k_{ref}) derived from the plots and the Cl rate coefficients calculated from these slopes are summarized in Table 1.

Figure 1. Kinetic data plot for the reaction of methoxybenzene (MB) with chlorine atoms at 295 ± 2 K using 1-butene (\bullet), propene (\blacktriangle) and 1,3-butadiene (\blacksquare), as reference compounds. For clarity, data obtained with propene and 1-butene have been vertically shifted by 0.1 and 0.3 units, respectively.

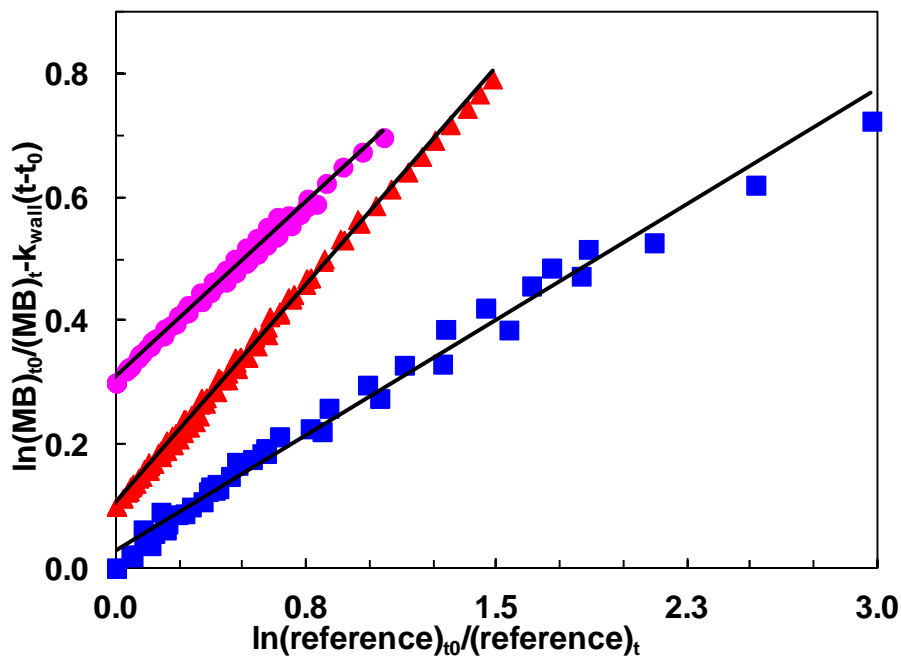


Figure 2. Kinetic data plot for the reaction of 1-methoxy-2-methylbenzene (MMB) with chlorine atoms at 295 ± 2 K using 1-butene (\bullet) and propene (\blacktriangle) as reference compounds. For clarity, data obtained with 1-butene have been vertically shifted by 0.3 units.

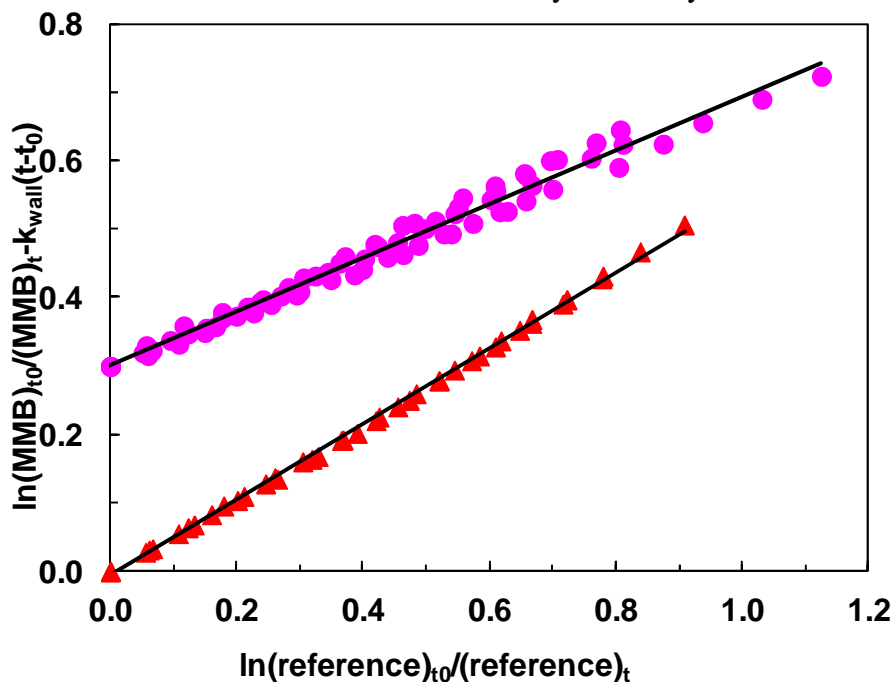


Figure 3. Kinetic data plot for the reaction of 2-methoxyphenol (2-MP) with chlorine atoms at 295 ± 2 K using 1-butene (\bullet), propene (\blacktriangle) and 1,3-butadiene (\blacksquare) as reference compounds. For clarity, data obtained with propene and 1-butene have been vertically shifted by 0.1 and 0.3 units, respectively.

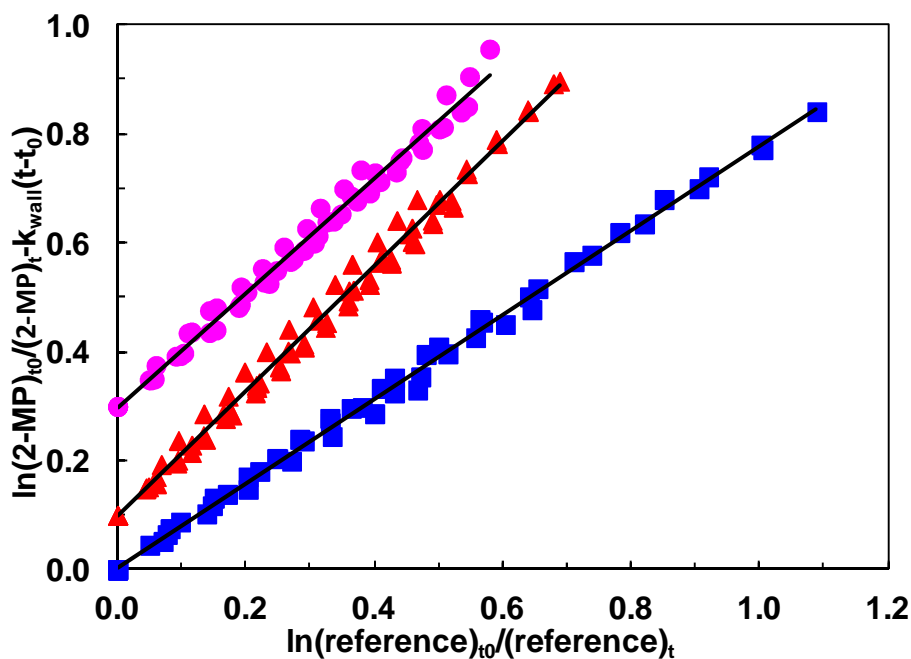


Figure 4. Kinetic data plot for the reaction of with 3-methoxyphenol (3-MP) with chlorine atoms at 295 ± 2 K using 1-butene (\bullet), propene (\blacktriangle) and isoprene (\blacklozenge) as reference compounds. For clarity, data obtained with 1-butene and propene have been vertically shifted by 0.1 and 0.3 units, respectively.

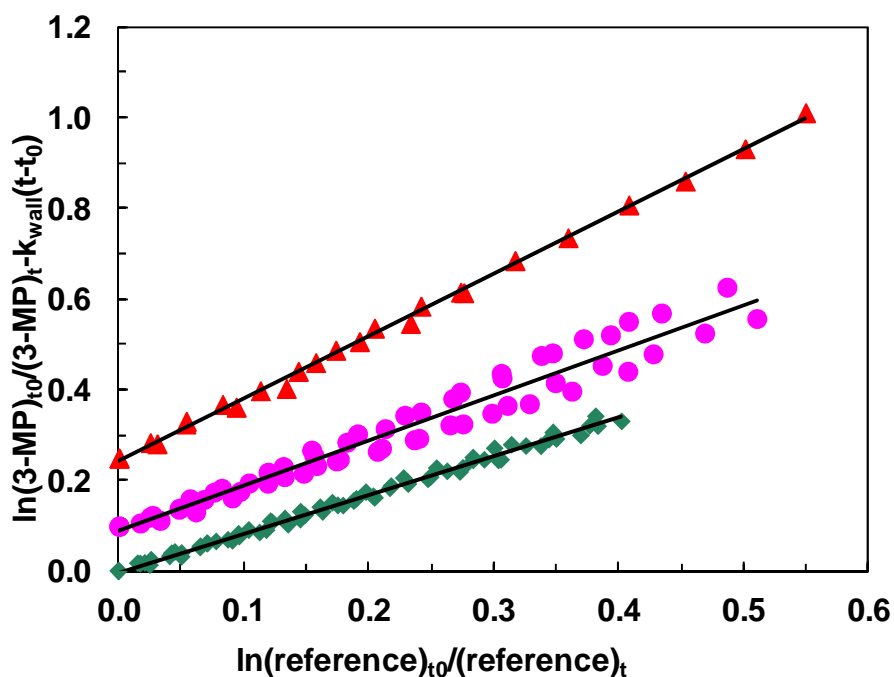


Figure 5. Kinetic data plot for the reaction of 4-methoxyphenol (4-MP) with chlorine atoms at 295 ± 2 K using 1-butene (●) and propene (▲) as reference compounds. For clarity, data obtained with propene have been vertically shifted by 0.1 units.

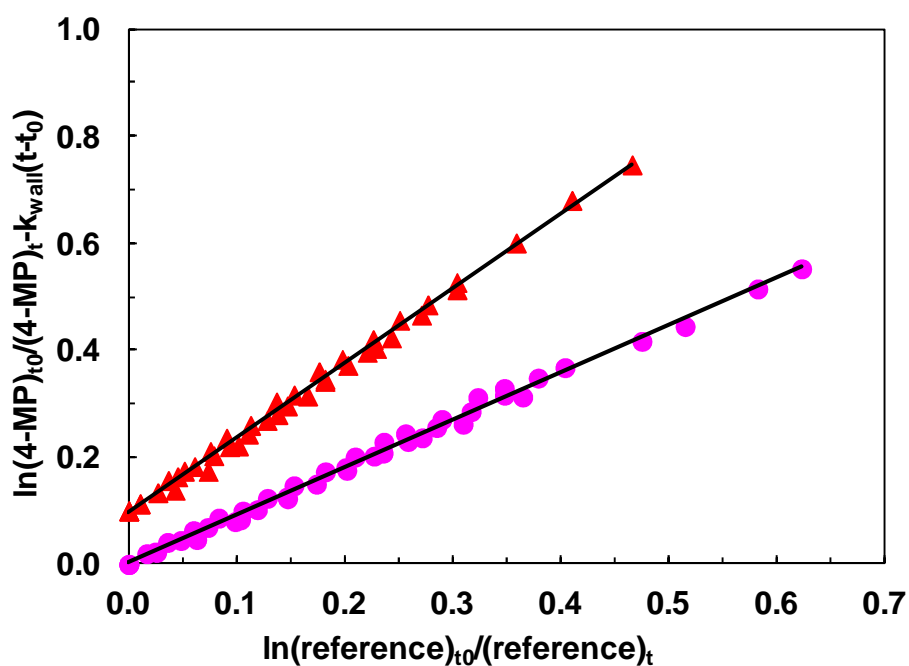


Figure 6. Kinetic data plot for the reaction of 2-methoxy-4-methylphenol (2-M-4-MP) with chlorine atoms at 295 ± 2 K using 1-butene (●) and propene (▲) as reference compounds. For clarity, data obtained with 1-butene have been vertically shifted by 0.3 units.

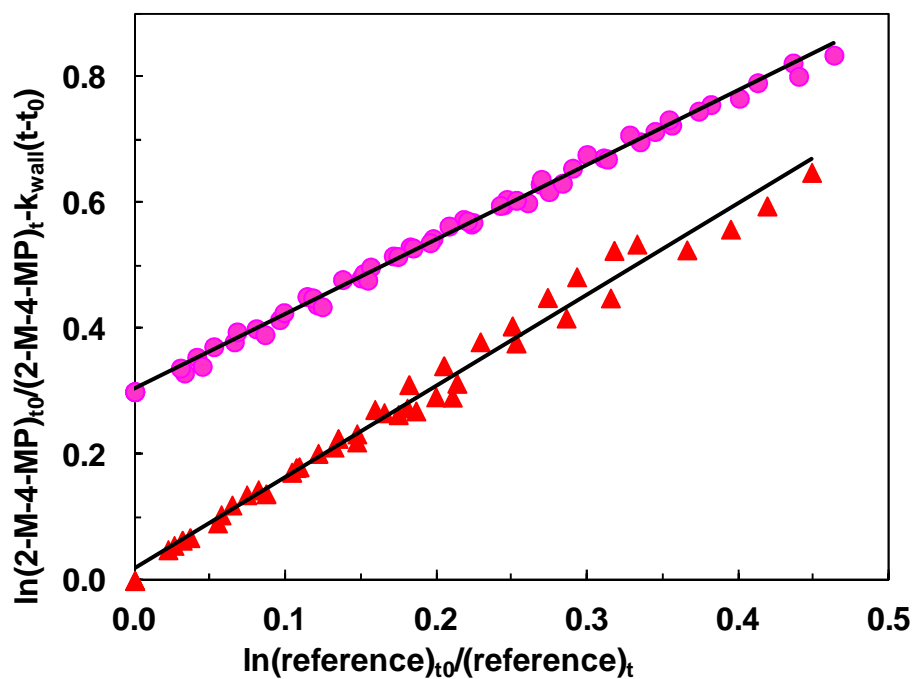


Figure 7. Kinetic data plot for the reaction of 2,3-dimethoxyphenol (2,3-DMP) with chlorine atoms at 295 ± 2 K using 1-butene (\bullet), propene (\blacktriangle) and 1,3-butadiene (\blacksquare) as reference compounds. For clarity, data obtained with propene and 1-butene have been vertically shifted by 0.1 and 0.3 units, respectively.

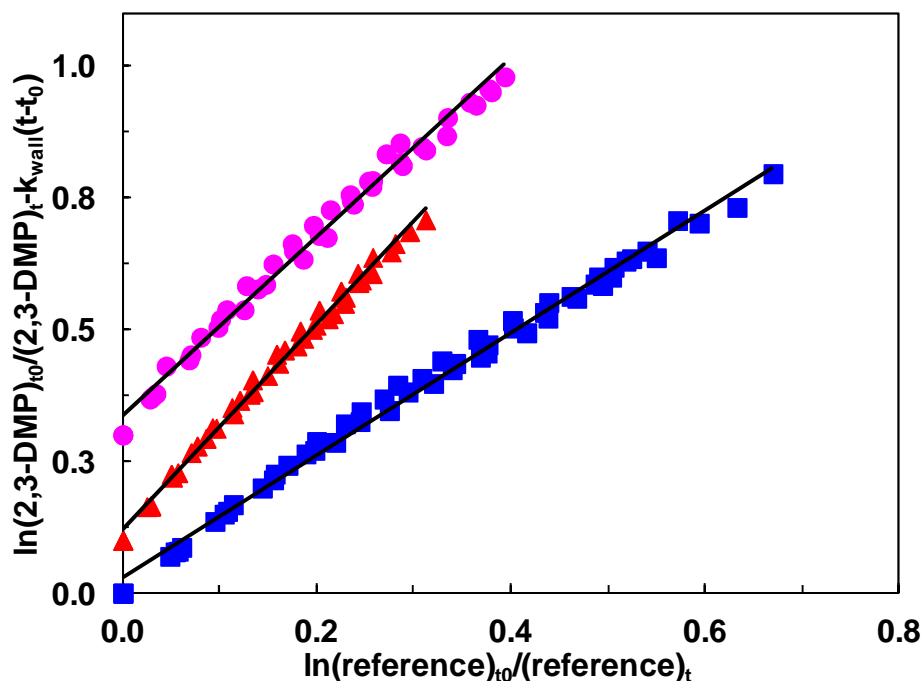


Figure 8. Kinetic data plot for the reaction of 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) with chlorine atoms at 295 ± 2 K using 1-butene (\bullet), propene (\blacktriangle) and 1,3-butadiene (\blacksquare) as reference compounds. For clarity, data obtained with propene and 1-butene have been vertically shifted by 0.1 and 0.3 units, respectively.

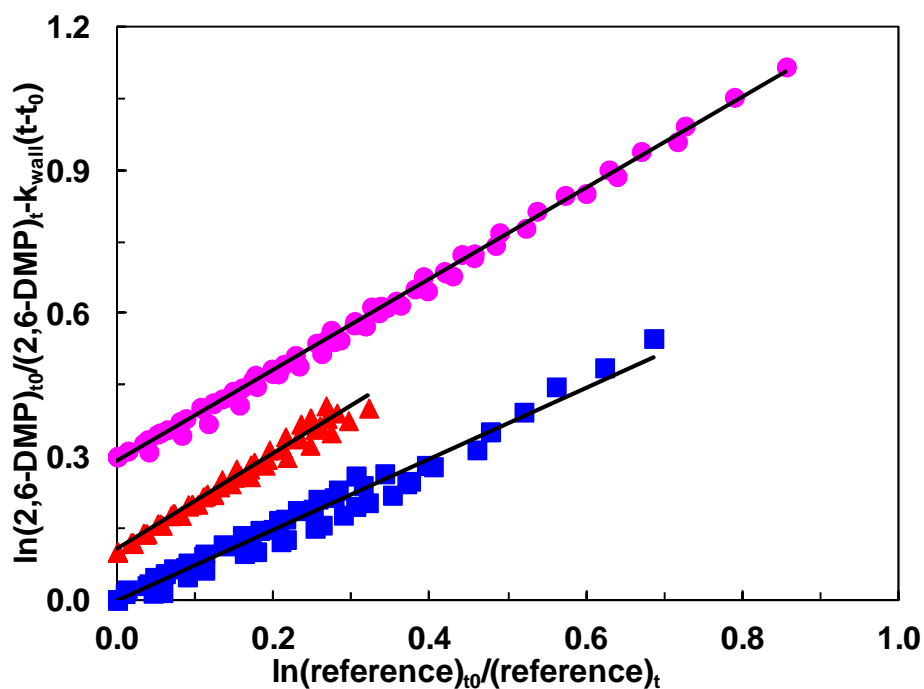


Table 1. Rate coefficients for the reaction of Cl atoms with methoxylated aromatics (MA) at 295±2 K and associated atmospheric lifetimes with respect to reaction with Cl atoms.

| Compound | Reference | $k_{\text{MA}}/k_{\text{ref}}^a$ | k_{MA}^b $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | $k_{\text{MA}}(\text{average})$ $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | τ_{MA}^c (h) |
|----------------------------------|---------------|----------------------------------|---|---|-----------------------------|
| methoxybenzene | propene | 0.47 ± 0.01 | 1.05 ± 0.11 | 1.07 ± 0.24 | 52 |
| | 1-butene | 0.38 ± 0.01 | 1.11 ± 0.16 | | |
| | 1,3-butadiene | 0.25 ± 0.01 | 1.05 ± 0.15 | | |
| 1-methoxy-2-methylbenzene | propene | 0.56 ± 0.01 | 1.16 ± 0.17 | 1.20 ± 0.24 | 46 |
| | 1-butene | 0.39 ± 0.01 | 1.24 ± 0.17 | | |
| 2-methoxyphenol | propene | 1.15 ± 0.03 | 2.56 ± 0.36 | 2.97 ± 0.66 | 19 |
| | 1-butene | 1.05 ± 0.03 | 3.09 ± 0.45 | | |
| | 1,3-butadiene | 0.77 ± 0.01 | 3.25 ± 0.31 | | |
| 3-methoxyphenol | propene | 1.37 ± 0.02 | 3.06 ± 0.43 | 2.96 ± 0.68 | 19 |
| | 1-butene | 0.99 ± 0.05 | 2.92 ± 0.45 | | |
| | isoprene | 0.85 ± 0.01 | 2.91 ± 0.61 | | |
| 4-methoxyphenol | propene | 1.40 ± 0.03 | 3.12 ± 0.44 | 2.86 ± 0.58 | 19 |
| | 1-butene | 0.89 ± 0.02 | 2.61 ± 0.38 | | |
| 2-methoxy-4-methylphenol | propene | 1.45 ± 0.05 | 3.23 ± 0.46 | 3.35 ± 0.68 | 17 |
| | 1-butene | 1.18 ± 0.02 | 3.48 ± 0.50 | | |
| 2,3-dimethoxyphenol | propene | 1.95 ± 0.04 | 4.35 ± 0.61 | 4.73 ± 1.06 | 12 |
| | 1-butene | 1.69 ± 0.06 | 4.97 ± 0.73 | | |
| | 1,3-butadiene | 1.16 ± 0.03 | 4.87 ± 0.73 | | |
| 2,6-dimethoxyphenol | propene | 1.01 ± 0.03 | 2.25 ± 0.32 | 2.71 ± 0.61 | 21 |
| | 1-butene | 0.95 ± 0.01 | 2.80 ± 0.40 | | |
| | 1,3-butadiene | 0.74 ± 0.03 | 3.09 ± 0.32 | | |

^a $k_{\text{MA}} = k_{\text{methoxylated aromatic}} ; k_{\text{ref}} = k_{\text{reference}}$

^b The indicated errors are combination of the reference rate coefficient error value and twice the standard deviation arising from the linear regression analysis

^c Lifetime in hours: $\tau_{\text{MA}} = 1/k_{\text{MA}}[\text{Cl}]$, where $[\text{Cl}] = 5 \times 10^4 \text{ atoms cm}^{-3}$.²⁵

As shown in Table 1, the rate coefficients determined for each methoxylated aromatic with different references compounds are all in reasonable agreement. We, therefore, choose to present a final rate coefficient for each reaction that is an average of all the determinations for that reaction. The averaged final rate coefficients presented in Table 1 are the arithmetic mean of all the values determined for that reaction and the error is the square root of the sum of the squares of the error for each rate coefficient determined with a reference compound.

Discussion

To our knowledge, this work represents the first determination of the rate coefficients for the gas-phase reaction of chlorine atoms with the methoxylated aromatics studied here; therefore, it is not possible to compare the determined values with those of the literature. However, the reasonable agreement between the rate coefficients obtained using different references suggests that the measurements are reliable and free of experimental artefacts.

Some studies^{35,36} have shown that some complications can exist in relative studies of chlorine atom kinetics conducted in air. During the reaction of chlorine atoms with methoxylated and reference compounds, peroxy radicals are formed and can further react with HO₂ radical and thus generate OH radicals. The reaction of OH with methoxylated and reference compounds may be in competition with the reaction with Cl, leading to an overestimation of the rate coefficient. In our experiments, the contribution of the OH reaction is not significant as the OH rate coefficients of the references and methoxylated compounds are lower than that with Cl. This is confirmed by the good agreement between different references obtained for the studied compounds.

Trends in Reactivity

In an attempt to rationalize the experimental results obtained for the methoxylated aromatic compounds, a comparison of their reactivity toward Cl has been made with that of Cl toward with benzene, substituted aromatic compounds and non-aromatic compounds. Rate coefficients for the reaction of Cl atoms with a range of methyl-, methoxy- and hydroxyl-substituted aromatic hydrocarbons are given in Table 2.

Table 2. Comparison of the Rate Coefficients for the Reactions of Cl atoms with a Range of Methylated, Methoxylated and Hydroxylated Aromatic Compounds.

| Compound | k (10^{-10} cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹) | Reference |
|---|--|-----------|
| benzene | 1.76×10^{-6} | 37 |
| methylbenzene (toluene) | 0.62 ^a | 38 |
| methoxybenzene (anisole) | 1.07 | this work |
| hydroxybenzene (phenol) | 1.93 | 39 |
| 1,2-dimethylbenzene (<i>o</i> -xylene) | 1.40 ^a | 38 |

| | | |
|---|-------------------|-----------|
| 1,3-dimethylbenzene (<i>m</i> -xylene) | 1.35 ^a | 38 |
| 1,4-dimethylbenzene (<i>p</i> -xylene) | 1.44 ^a | 38 |
| 1,3,5-trimethylbenzene | 2.42 | 38 |
| 1-methoxy-2-methylbenzene (2-methylanisole) | 1.20 | this work |
| 2-methoxyphenol (guaiacol) | 2.97 | this work |
| 3-methoxyphenol | 2.96 | this work |
| 4-methoxyphenol | 2.86 | this work |
| 1,2-dihydroxybenzene (catechol) | 6.46 | 40 |
| 2-methoxy-4-methylphenol | 3.35 | this work |
| 2,3-dimethoxyphenol | 4.73 | this work |
| 2,6-dimethoxyphenol | 2.71 | this work |
| 1,2-dihydroxy-3-methylbenzene | 6.49 | 40 |
| 1,2-dihydroxy-4-methylbenzene | 6.43 | 40 |

^aRate coefficient is the average of all reported values

The reaction of chlorine atoms with aromatic hydrocarbons is known to proceed mainly by H-atom abstraction from any H-atom containing substituents on the aromatic ring.³⁸ Abstraction of a ring H-atom is extremely unfavourable due to the particularly stable nature of the aromatic ring. As an example, the value of the rate coefficient for the Cl reaction with toluene (methylbenzene), which contains a substituent CH₃ group, is much higher (about six orders of magnitude) than that of Cl with benzene, which contains only ring H-atoms. From Table 2 it can also be observed that the rate coefficients for the Cl reaction with anisole (methoxybenzene) and phenol (hydroxybenzene) are twice and three times higher than that of Cl with toluene, respectively.

In order to understand this reactivity trend it is interesting to compare the reactivity of the H-atoms on the aromatic substituent groups toward Cl with those for H-atoms in non-aromatic compounds. For example, the reactivity of a CH₃ group in ethane (CH₃CH₃) toward Cl is $0.29 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, i.e. calculated as half of the rate coefficient for the reaction of Cl with ethane of $0.57 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁴¹ A comparison with the rate coefficient for the reaction of Cl with toluene shows that the CH₃ group in toluene is approximately a factor of two more reactive toward Cl than the CH₃ groups in ethane. This higher reactivity of the CH₃ on toluene toward Cl than in ethane is most probably a result of stabilization of the resulting benzyl radical by delocalisation on the aromatic ring.

The rate coefficient for the reaction of Cl with dimethyl ether (CH₃OCH₃) is $1.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ³⁹ which gives a Cl reactivity for each CH₃ group toward Cl of $0.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3$

molecule⁻¹ s⁻¹. The rate coefficient of 1.11×10^{-10} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ measured for the reaction of Cl with methoxybenzene is only slightly higher than the Cl reactivity calculated for the CH₃O entity in dimethyl ether. In this particular case stabilization by electron resonance cannot occur and the reactivity toward Cl is similar to that of the non-aromatic compound. The higher reactivity of the CH₃ group in methoxybenzene compared to the CH₃ in ethane can be rationalized in terms of a reduction in the carbon hydrogen bond energy due to presence of the ether oxygen. Enhanced reactivity of the H-bonds in ethers compared to alkanes has been observed for reactions of the compounds with OH⁴² and would also seem to apply to their reactions with Cl.

Phenol shows a high reactivity toward Cl. This contrasts starkly with the reactivity of Cl toward benzylalcohol and methanol which have lower rate coefficients of 0.93⁴³ and 0.55⁴⁴ $\times 10^{-10}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹, respectively, and where the H-atom abstraction is from the weaker C-H bonds in the methylene and methyl groups and not the stronger O-H bond in the OH group. The fast reaction of Cl with the O-H bond in phenol can be rationalized in terms of the lowering of the O-H bond dissociation energy, compared to the O-H in benzylalcohol and methanol, and the formation of a phenoxy radical, which is stabilized by delocalisation on the aromatic ring.

Looking at the data in Table 2 one can make the following observations. The reported rate coefficients for the reactions of 1,2-, 1,3-, and 1,4-dimethylbenzene with Cl are all approximately 1.4×10^{-10} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ which is only marginally higher than twice the rate coefficient for the reaction of chlorine atoms with toluene. Similarly the rate coefficient for Cl with 1,3,5-trimethylbenzene is around 20 % higher than three times the rate coefficient for Cl with toluene. The rate coefficients for the reactions of Cl with 2-methoxyphenol and 3-methoxyphenol are both just slightly lower than the sum of the rate coefficients for hydroxybenzene (phenol) and methoxybenzene with Cl. The rate coefficient for the reaction of Cl with 2,3-dimethoxyphenol is just a little higher than the sum of twice the rate coefficient for Cl with methoxybenzene plus the rate coefficient for Cl with phenol. Similarly the rate coefficient for the reaction of Cl with 2-methoxy-4-methylphenol is only slightly lower than the sum of the rate coefficients for the reactions of Cl with toluene, phenol and methoxybenzene.

Some of the differences in the kinetic accounting considered above may be attributable to resonance stabilization effects on the aromatic ring, however, most of the differences are within the experimental uncertainty of the rate coefficient determinations and makes any speculation pointless. The above observations suggest that, if the rate coefficient has not already reached the gas kinetic limit, in many cases the rate coefficients for the reaction of Cl with di- and tri-substituted aromatics can be reasonably well estimated by simply summing the rate coefficients for the reaction of Cl with the substituents when they are the sole substituent on the aromatic ring. There are, however, a number of compounds in Table 2 for which this approach does not work. The rate coefficient for 2,6-dimethoxyphenol (syringol) is only about half that of 2,3-dimethoxyphenol whereby the kinetic estimation process described above would predict them to be equally reactive toward Cl. This suggests that for 2,6-dimethoxyphenol another mechanistic factor needs to be considered. It is possible that the presence of the methoxy- groups in the 2 and 6 positions on the aromatic ring in 2,6-dimethoxyphenol, i.e. positioned directly left and right of the OH group, hinder access of Cl to the H-atom of the hydroxyl- group and thus cause a decrease in the rate coefficient of this isomer compared to the other isomer. In 2,3-dimethoxyphenol access of Cl to the H-atom of the hydroxyl group is relatively unhindered which can explain its greater reactivity toward Cl. This steric effect on reactivity appears to be specific to 2,6-dimethoxyphenol for all of the compounds we have considered in this study. As seen from Table 2 the rate coefficients for the reaction of Cl with isomeric compounds are all very similar indicating that H-atom

abstraction from the various substituent groups is not sterically hindered. Unfortunately no published kinetic data are available for the reaction of Cl with the isomers of dimethylphenol. It would be interesting to see here if the reactivity of 2,6-dimethylphenol toward Cl is also much lower than that of the other isomers.

Surprising is the jump in reactivity by a factor of more than 3 for the reaction of Cl with catechol (1,2-dihydroxybenzene) compared to phenol. The kinetic estimation technique described above would only predict a doubling of the rate coefficient. Since rate coefficients are not available for reaction of Cl with other dihydroxybenzene isomers it is not possible say whether or not the large jump in reactivity on adding a second OH to the aromatic ring is specific to 1,2-dihydroxybenzene or holds also for the other isomers. The analogous reaction of OH with dihydroxybenzene is a factor of 4 higher than that of OH with phenol.⁴⁵ The OH reaction, however, proceeds mainly via addition of OH to the aromatic ring and the observed differences in reactivity are attributed to the activating effect of the hydroxyl groups toward electrophilic reactions and the availability of sites for addition. If the reactions of Cl with phenol and dihydroxybenzene involve a complex of Cl with the OH group in the compounds, it is quite possible that the greater radical stabilization offered by dihydroxybenzene compared to phenol may account for the higher than estimated difference in the reactivities toward Cl. A computational study of the reactions would probably help to resolve the issue.

Since the rate coefficient for the reaction of Cl with catechol is at or near the gas kinetic limit it is no surprise that no further increase in reactivity is observed on introduction of a CH₃ group as in 1,2-dihydroxy-3-methylbenzene and 1,2-dihydroxy-4-methylbenzene.

Atmospheric Implications

From the rate coefficient values determined in this study, the atmospheric lifetimes of methoxylated aromatics with respect to their reaction with chlorine atoms can be determined. Assuming typical early morning concentrations of chlorine atoms in coastal urban areas of 5×10^4 atoms cm⁻³,²⁵ calculated lifetimes of methoxybenzenes and methoxyphenols are in the range 46-50 hours and 11-21 hours, respectively.

Previous studies have shown that atmospheric lifetime of methoxyphenols due to their reaction with hydroxyl radicals (OH) is around 2 hours.^{17,18} Therefore, even in early morning in coastal urban areas with elevated Cl atom levels, the reaction of methoxylated aromatics with chlorine atoms is only a very minor sink for these oxygenated compounds; the main atmospheric loss process being their reaction with OH radicals.

To improve our knowledge on the competing atmospheric degradation mechanisms of the methoxylated aromatics, complementary works are required to determine their rate coefficients for their reaction with nitrate radicals (NO₃). At present, there are no experimental data available for the gas-phase reactions of NO₃ with methoxyphenols, and these reactions are not included in the Structure Activity Relationship (SAR) estimation method.⁴⁶

However, the reactions of nitrate radicals with phenol and the cresol isomers are known to be fast and it is to be expected that those of the methoxyphenol compounds with NO₃ will also be fast. In a recent article, Liu et al.¹⁶ have studied the heterogeneous reaction of particulate methoxyphenols with NO₃ radicals, and have shown that this reaction leads to methoxyphenol nocturnal lifetimes of about 3 hours. A fast gas-phase reaction of NO₃ with methoxyphenol would imply an efficient night time oxidation of these compounds in both the gas and particle phase.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Nord-Pas de Calais Regional Council and the University of Wuppertal, which provided the experimental facilities for the work. I. Bejan wishes to acknowledge the European Commission for support through the EUROCHAMP2 project.

References

(1) *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*, Calvert, J.G.; Atkinson, R.; Becker, K.H.; Kamens, R.M.; Seinfeld, J.H.; Wallington, T.J.; Yarwood, G. Oxford University Press, New York, N.Y., **2002**.

(2) Derwent, R. G.; Jenkin, M. E.; Saunders, S., Photochemical Ozone Creation Potentials for a Large Number of Reactive Hydrocarbons under European Conditions – *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 181–199.

(3) Derwent, R. G.; Jenkin, M. E.; Saunders, S. M.; Pillings, M. J., Photochemical Ozone Creation Potentials for Organic Compounds in Northwest Europe Calculated with a Master Chemical Mechanism – *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 2429–2441.

(4) Hallquist, M.; Wenger, J. C.; Baltensperger, U.; Rudich, Y.; Simpson, D.; Claeys, M.; Dommen, J.; Donahue, N. M.; George, C.; Goldstein, A. H. et al., The Formation, Properties and Impact of Secondary Organic Aerosol: Current and Emerging Issues – *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 5155–5236.

(5) Henze, D.K.; Seinfeld, J. H.; Ng, N. L.; Kroll, J. H.; Fu, T. M.; Jacob, D. J. ; Heald, C. L., Global Modeling of Secondary Organic Aerosol Formation from Aromatic Hydrocarbons: High- vs Low-Yield Pathways – *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 2405–2421.

(6) Hanson D. J., Toxics Release Inventory Report Shows Chemical Emissions Continuing to Fall – *Chem. Engineering News* **1996**, July, 15, 29–30.

(7) Lighty, J. S.; Veranth, J. M.; Sarofim, A. F., Combustion Aerosols: Factors Governing their Size and Composition and Implications to Human Health – *J. Air and Waste Management Assoc.* **2000**, *50*, 1565–1618.

(8) Lelieveld, J.; Crutzen, P. J.; Ramanathan, V.; Andreae, M. O.; Brenninkmeijer, C. A. M.; Campos, T.; Cass, G. R.; Dickerson, R. R.; Fischer, H.; de Gouw, J. A. et al., The Indian Ocean Experiment: Widespread Air Pollution from South and Southeast Asia – *Science* **2001**, *291*, 1031–1036.

(9) Chen Y.; Bond T. C., Light Absorption by Organic Carbon from Wood Combustion – *Atmos. Chem. and Phys.* **2010**, *10*, 1773–1787.

(10) Langmann, B.; Duncan, V.; Textor, C.; Trentmann, J.; van der Werfe, G. R., Vegetation Fire Emissions and their Impact on Air Pollution and Climate – *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 107–116.

(11) Hays, M. D.; Geron, C. D.; Linna, K. J.; Smith, N. D.; Schauer, J. J., Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels – *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2281–2295.

(12) Mazzoleni, L. R.; Zielinska, B.; Moosmüller, H., Emissions of Levoglucosan, Methoxyphenols, and Organic Acids from Prescribed Burns, Laboratory Combustion of Wildland Fuels, and Residential Wood Combustion – *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 2115–2122.

(13) McDonald, J. D.; Zielinska, B.; Fujita, E. M.; Sagebiel, J. C.; Chow, J. C.; Watson, J. G., Fine Particle and Gaseous Emission Rates from Residential Wood Combustion – *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2080–2091.

(14) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1-C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood – *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1716–1728.

(15) Simpson, C. D.; Paulsen, M.; Dills, R. L.; Liu, L. J. S.; Kalman, D. A., Determination of Methoxyphenols in Ambient Atmospheric Particulate Matter: Tracers for Wood Combustion – *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 631–637.

(16) Liu, C.; Zhang, P.; Wang, Y.; Yang, B.; Shu, J., Heterogeneous Reactions of Particulate Methoxyphenols with NO₃ Radicals: Kinetics, Products, and Mechanisms – *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 13262–13269.

(17) Coeur-Tourneur C. ; Cassez A.; Wenger J. C., Rate Constants for the Gas-Phase Reaction of Hydroxyl Radicals with 2-Methoxyphenol (Guaiacol) and Related Compounds – *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11645–11650.

(18) Lauraguais, A. ; Coeur-Tourneur, C. ; Cassez, A. ; Seydi, A., Rate Constant and Secondary Organic Aerosol Yields for the Gas-Phase Reaction of Hydroxyl Radicals with Syringol (2,6-Dimethoxyphenol) – *Atmos. Environ.* **2012**, *55*, 43–48.

(19) Yee, L. D.; Kautzman K. E.; Loza C. L.; Schilling K. A.; Coggon M. M.; Chhabra P. S.; Chan M. N.; Chan A. W. H.; Hersey S. P.; Crouse J. D. et al., Secondary Organic Aerosol Formation from Biomass Burning Intermediates: Phenol and Methoxyphenols – *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 8019–8043.

(20) Rudolph, J.; Koppmann, R.; Plass-Dülmer, Ch., The Budgets of Ethane and Tetraethene: Is There Evidence for an Impact of Reactions with Chlorine Atoms in the Troposphere? – *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 1887–1894.

(21) Singh, H. B.; Thakur, A. N.; Chen, Y. E., M.; Kanakidou, M., Tetrachloroethylene as an Indicator of Low Cl Atom Concentrations in the Troposphere – *Geophys. Res. Lett.* **1996**, *23*, 1529-1532.

(22) Wingenter, O. W.; Blake, D. R.; Blake, N. J.; Sive, B. C.; Rowland, F. S.; Atlas, E.; Flocke, F., Tropospheric Hydroxyl and Atomic Chlorine Concentrations, and Mixing Timescales Determined from Hydrocarbon and Halocarbon Measurements Made Over the Southern Ocean – *J. Geophys. Res.* **1999**, *104*, 21,819-21,828.

(23) Prinn, R. G.; Weiss, R. F.; Miller, B. R.; Huang, F. N.; Alyea, J.; Cunnold, D. M.; Fraser, P. J.; Hartley, D. E.; Simmonds, P. J., Atmospheric Trends and Lifetime of CH₃CCl₃ and Global OH Concentrations – *Science* **1995**, *269*, 187–192.

(24) Finlayson-Pitts, B. J.; Keoshian, C. J.; Buehler, B.; Ezell, A. A., Kinetics of Reaction of Chlorine Atoms with Some Biogenic Organics – *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *37*, 491–499.

(25) Spicer, C. W.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B. J.; Plastridge, R. A.; Hubbe, J. M.; Fast, J. D.; Berkowitz, C. M., Unexpectedly High Concentrations of Molecular Chlorine in Coastal Air – *Nature* **1998**, *394*, 353-356.

(26) Riedel, T. P.; Wagner, N. L.; Dube, W. P.; Middle, A. N.; Young, C. J.; Öztürk, F.; Bahreini, R.; VandenBoer, T. C., Wolfe, D. E.; Williams, E. J. et al., Chlorine Activation within Urban or Power Plant Plumes: Vertically Resolved ClNO₂ and Cl₂ Measurements from a Tall Tower in a Polluted Continental Setting – *J. Geophys. Res. Atmos.* **2013**, *118*, 8702-8715.

(27) Thornton, J. A.; Kercher, J. P.; Riedel, T. P.; Wagner, N. L.; Cozic, J.; Holloway, J. S.; Dubé, W. P.; Wolfe, G. M.; Quinn, P. K.; Middlebrook, A. M. et al., A Large Atomic Chlorine Source Inferred from Mid-Continental Reactive Nitrogen Chemistry – *Nature* **2010**, *464*, 271-274.

(28) Mielke, L. H.; Fugeson, A.; Osthoff, H. D., Observation of ClNO₂ in a Mid-Continental Urban Environment – *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 8889-8896.

- (29) Phillips, G. J.; Tang, M. J.; Thieser, J.; Brickwedde, B.; Schuster, G.; Bohn, B.; Lelieveld, J.; Crowley, J. N., Significant Concentrations of Nitryl Chloride Observed in Rural Continental Europe Associated with the Influence of Sea Salt Chloride and Anthropogenic Emissions – *Geophys. Res. Lett.* **2012**, *39*, L10811, doi:10.1029/2012GL051912.
- (30) Finlayson-Pitts, B. J.; Ezell, M. J.; Pitts, J. N., Formation of Chemically Active Chlorine Compounds by Reactions of Atmospheric NaCl Particles with Gaseous N₂O₅ and ClNO₂ – *Nature* **1989**, *337*, 241-244.
- (31) Barnes, I.; Becker, K. H.; Zhu, T., Near UV Absorption Spectra and Photolysis Products of Difunctional Organic Nitrates: Possible Importance as NO_x Reservoirs – *J. Atmos. Chem.* **1993**, *17*, 353–373.
- (32) Barnes, I.; Becker, K. H.; Mihalopoulos, N., An FTIR Product Study of the Photooxidation of Dimethyl Disulfide – *J. Atmos. Chem.* **1994**, *18*, 267–289.
- (33) Ceacero-Vega, A. A., Ballesteros, B., Albaladejo, J., Bejan, I., Barnes, I. Temperature Dependence of the Gas-Phase Reactions of Cl Atoms with Propene and 1-Butene between 285 < T < 313 K – *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *484*, 10-13.
- (34) Ragains, M. L.; Finlayson-Pitts, B. J., Kinetics and Mechanism of the Reaction of Cl Atoms with 2-Methyl-1,3-butadiene – *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1509–1517.
- (35) Xing, J.-H., Takahashi, K., Hurley, M. D., Wallington, T. J., Kinetics of the Reaction of Chlorine Atoms with Isoprene (2-Methyl 1,3-butadiene, CH₂=C(CH₃)CH=CH₂) at 297 ± 2 K – *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *472*, 39–43.
- (36) Kaiser, E. W., Pala, I. R., Wallington, T. J., Kinetics and Mechanism of the Reaction of Methacrolein with Chlorine Atoms in 1-950 Torr of N₂ or N₂/O₂ Diluent at 297 K – *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6850–6860.
- (37) Alecu, I. M.; Gao, Y. D.; Hsieh, P. C.; Sand, J. P.; Ors, A.; McLeod, A.; Marshall, P., Studies of the Kinetics and Thermochemistry of the Forward and Reverse Reaction Cl + C₆H₆ = HCl + C₆H₅ – *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3970–3976.
- (38) Wang, L.; Arey, J.; Atkinson, R., Reactions of Chlorine Atoms with a Series of Aromatic Hydrocarbons – *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5302–5310.
- (39) Jenkin, M. E.; Hurley, M. A.; Wallington, T. J., Investigation of the Radical Product Channel of the CH₃CH₂O₂ + HO₂ Reaction in the Gas Phase – *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 408–416.
- (40) Bejan, I.; Barnes, I.; Olariu, R.; Wenger, J. C. A kinetic Study of Gas Phase Reactions of Chlorine Atoms with 1,2-Benzenediols and Benzoquinones. Poster presented at 21st International Symposium on Gas Kinetics, 18 – 22 July **2010**, Leuven, Belgium.
- (41) Kaiser, E. W.; Wallington, T. J.; Hashikawa, Y.; Kawasaki, M., The rate Constant Ratio k₁(Cl + C₂H₆)/k₂(Cl + CH₄) from 250 to 700 K – *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10141 – 10146.
- (42) Mellouki, A.; Le Bras, G.; Sidebottom, H., Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compound in the Gas Phase – *Chem. Reviews* **2003**, *103*, 5077-5096.

(43) Noziere, B.; Lesclaux, R.; Hurley, M. D.; Dearth, M. A.; Wallington, T. J., A Kinetic and Mechanistic Study of the Self-Reaction and Reaction HO₂ of the Benzylperoxy Radical – *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2864 – 2873.

(44) Atkinson, R. ; Baulch, D. L. ; Cox, R. A. ; Crowley, J. N. ; Hampson, R. F. ; Hynes, R. G. ; Jenkin, M. E. ; Rossi, M. J. ; Troe, J., Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume II – Gas phase Reactions of Organic Species – *J. Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3625-4055.

(45) Olariu, R. I.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Klotz, B., Rate Coefficients for the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with Selected Dihydroxybenzenes and Benzoquinones – *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, *32*, 696-702.

(46) Kwok, E. S. C.; Atkinson, R., Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for the Gas-Phase Organic Compounds using a Structure-Reactivity Relationship: An Update – *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1685-1695

Résumé

Afin de réduire la consommation en énergie fossile et ainsi limiter les émissions de gaz à effet de serre, l'un des objectifs du Grenelle de l'Environnement est de porter à 23% la part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie finale en France en 2020. Le bois-énergie représente une alternative à l'utilisation des énergies fossiles, mais c'est également une source de polluants dans l'atmosphère et il est essentiel de déterminer sa contribution potentielle à la dégradation de la qualité de l'air intérieur et extérieur.

Au cours de cette thèse, mes travaux de recherche se sont focalisés sur l'étude en chambres de simulation de la dégradation atmosphérique de composés émis par la combustion du bois : les méthoxyphénols.

Au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), des tests ont tout d'abord été réalisés afin de s'assurer que les parois de la chambre, en PMMA (PolyMéthacrylate de Méthyle), n'induisaient pas d'artefacts lors de son irradiation et des réactions chimiques réalisées avec l'ozone, les radicaux hydroxyles et les radicaux nitrates.

La constante de réaction du syringol avec les radicaux OH a été déterminée à (294 ± 3) K. La valeur obtenue ($9,65 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) conduit à une durée de vie atmosphérique du syringol d'environ 2 heures pendant la journée.

L'oxydation du guaiacol et du syringol par les radicaux hydroxyles a permis d'observer la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) avec des rendements de 0,003 - 0,87 et 0,10 - 0,36, respectivement. L'étude des produits d'oxydation gazeux et particulaires de la réaction du guaiacol avec les radicaux OH a mis en évidence principalement la présence de nitroguaiacols dans la phase gazeuse et nous avons suggéré d'utiliser ces composés comme traceurs de la combustion du bois du fait de leur faible réactivité atmosphérique.

Les études cinétiques des réactions des radicaux nitrates avec le guaiacol, le 3-méthoxyphénol et le syringol réalisées à (294 ± 3) K ont permis de déterminer les constantes de réactions correspondantes. Celles-ci se trouvent dans la gamme $(1,15 - 21,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et les durées de vie associées sont d'environ 2 minutes pendant la nuit.

A la Bergische Universität Wuppertal (en Allemagne), la réaction d'une série de composés aromatiques méthoxylés (anisole, 2-méthylanisole, guaiacol, 3-méthoxyphénol, 4-méthoxyphénol, 2-méthoxy-4-méthylphénol, syringol et 2,3-diméthoxyphénol) avec les radicaux hydroxyles a été étudiée. Les constantes des méthoxybenzènes et méthoxyphénols obtenues sont comprises entre $(2,12 - 4,64) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $(5,75 - 8,10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement, ce qui conduit à des durées de vie de 4-8 et 3-2 heures.

Pour ces mêmes composés, nous avons également déterminé, les constantes pour leur réaction avec les atomes de chlore qui sont dans la gamme $(1,07 - 1,20) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pour les méthoxybenzènes et $(2,71 - 4,73) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les méthoxyphénols. Leurs durées de vie vis-à-vis de cette réaction sont respectivement de 46-52 heures et 12-21 heures.

Cette étude sur l'oxydation troposphérique des méthoxyphénols est à notre connaissance la première qui ait été réalisée. Elle a permis de mettre en évidence une réactivité élevée diurne et nocturne de ces composés ainsi que leur contribution à la formation d'AOS. Le bois-énergie est donc à la fois une source d'aérosols primaires mais également secondaires et son utilisation a donc des effets sur l'homme (santé) et l'environnement.

Abstract

One of the objectives of the Grenelle Environment Forum is to increase the quantity of the renewable energy up to 23% in the final energy consumption in France in 2020, to reduce fossil fuel consumption and thus restrict the level of greenhouse gas emissions. The wood-energy represents an alternative to fossil fuel, but it is also a source of atmospheric pollutants. It is necessary to determine its potential contribution to the degradation of air quality (indoor and outdoor).

During this PhD, my works focused on the study, in simulation chambers, of the atmospheric degradation of compounds emitted by wood combustion: the methoxyphenols.

In the Laboratory of Physical Chemistry of the Atmosphere (LPCA) of the University of Littoral Côte d'Opale (ULCO), tests were carried out to be sure that the walls of the chamber (in PMMA PolyMethacrylate of Methyl) are not a source of artifacts during its irradiation and chemical reactions with ozone, hydroxyl radicals and nitrate radicals.

The rate coefficient of the reaction of syringol with OH radicals was determinate at (294 ± 2) K and is $9,65 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Then the atmospheric lifetime was calculated: it is about 2 hours during the day.

During the oxidation of guaiacol and syringol, we observed the formation of Secondary Organic Aerosol (SOA) with yields ranging from of 0.003 to 0.87 and from 0.10 to 0.36, respectively. Oxidation products study in the gas- and particle- phases for the reaction of guaiacol with OH radicals showed principally the presence of nitroguaiacols in the gas phase, which may be potential wood combustion tracers due to their low atmospheric reactivity.

The kinetic studies of NO_3 radicals with guaiacol, 3-methoxyphenol and syringol were realized at (294 ± 3) K. They were led to rate coefficients in the range of $(1,15 - 21,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and to associated atmospheric lifetimes about 2 minutes, overnight.

At the Bergische Universität Wuppertal (Germany), the reaction of a series of methoxylated aromatic compounds (anisole, 2-methylanisole, guaiacol, 3-methoxyphenol, 4-methoxyphenol, 2-methoxy-4-methylphenol, syringol et 2,3-dimethoxyphenol) with hydroxyl radicals were studied leading to the following rate coefficients for methoxybenzenes and methoxyphenols, $(2,12 - 4,64) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $(5,75 - 8,10) \times 10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. The estimated atmospheric lifetimes are in the range from 4 to 8 hours and from 2 to 3 hours, for methoxybenzenes and methoxyphenols, respectively.

For these compounds, we also determined, the rate coefficients for their reaction with chlorine atoms, which are between $(1,07 - 1,20) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, for methoxybenzenes, and $(2,71 - 4,73) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, for methoxyphenols. Thus, their respective atmospheric lifetimes are 46-52 hours and 12-21 hours.

This study of tropospheric oxidation of methoxyphenols is to our knowledge the first one. It allows underlining a high reactivity of these compounds during the day and overnight and also their contribution to SOA formation. The wood-energy is thus both a source of primary and secondary aerosols. Its use therefore impacts human health and the environment.