



**HAL**  
open science

# Formation d'aérosols organiques secondaires dans l'oxydation du limonène et des méthoxyphénols : Etude de l'influence des conditions environnementales

Waed Ahmad

► **To cite this version:**

Waed Ahmad. Formation d'aérosols organiques secondaires dans l'oxydation du limonène et des méthoxyphénols : Etude de l'influence des conditions environnementales. Sciences de la Terre. Université du Littoral Côte d'Opale, 2017. Français. NNT : 2017DUNK0441 . tel-01558158

**HAL Id: tel-01558158**

**<https://theses.hal.science/tel-01558158>**

Submitted on 7 Jul 2017

**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.

N° d'ordre : ULCO 2017.05



## **THESE**

présentée en vue d'obtenir le grade de

## **DOCTEUR**

En spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

**Waed AHMAD**

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT  
PAR L'ECOLE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITE DU LITTORAL CÔTE D'OPALE**

---

### **Formation d'aérosols organiques secondaires dans l'oxydation du limonène et des méthoxyphénols. Etude de l'influence des conditions environnementales**

---

Soutenue le 20 mars 2017 devant le jury d'examen :

<b>Rapporteur</b>	M. Eric VILLENAVE, Professeur, EPOC
<b>Rapporteur</b>	Mme Véronique DAELE, Chargée de Recherche HDR, ICARE
<b>Examinatrice</b>	Mme Amalia MUNOZ, Chercheur Senior, EUPHORE
<b>Co-encadrante</b>	Mme Cécile COEUR, Maitre de conférences, LPCA
<b>Co-directeur de thèse</b>	M. Arnaud CUISSET, Maitre de conférences HDR, LPCA
<b>Directeur de thèse</b>	M. Alexandre TOMAS, Professeur, SAGE

Laboratoires d'accueil :

Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), IMT Lille Douai

Laboratoire Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA), Université du Littoral Côte d'Opale

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



## Résumé

Les modèles de chimie atmosphérique divergent fréquemment des mesures de concentrations en aérosols organiques secondaires (AOS) d'un facteur allant de 8 jusqu'à 100 parfois, et ce, dans différents environnements. Les processus de formation des AOS, encore insuffisamment compris et mal pris en compte dans les modèles ainsi que l'influence des paramètres environnementaux sur ces processus pourraient expliquer l'écart entre les concentrations d'AOS mesurées et modélisées. Dans ce contexte, ce travail se focalise en premier lieu sur la formation d'AOS dans l'ozonolyse du limonène à partir d'expériences réalisées en réacteur à écoulement (SAGE) et en chambre de simulation (LPCA). La phase particulaire a été caractérisée en termes de rendement, granulométrie, masse et seuil de nucléation des aérosols. L'influence de la présence de différents composés : butanol, toluène, acétone, acide acétique et méthylamine sur ces paramètres a été décrite et reportée ; ainsi, le rôle des intermédiaires de Criegee et des radicaux OH dans le processus de formation des AOS a été investigué. La seconde partie a consisté à étudier les AOS générés au cours de l'oxydation par les radicaux OH du 2-méthoxyphénol (guaiacol) et du 2,6-diméthoxyphénol (syringol). Les spectres IR de ces deux méthoxyphénols, des AOS issus de leur oxydation et des composés nitrés dérivés du guaiacol et du syringol ont été étudiés, expérimentalement par la spectroscopie IRTF-RTA et/ou théoriquement par des calculs DFT anharmoniques. Enfin, le caractère hygroscopique de ces aérosols a été reporté pour la première fois dans une cellule d'hydratation.



## Abstract

Atmospheric chemistry models frequently diverge from measurements of secondary organic aerosol (SOA) concentrations by a factor ranging from 8 to 100 in different environments. The gap between measured and modeled SOA could be explained by many formation processes that are still not well understood nor well incorporated into the models as well as the influence of environmental parameters on these processes. In this context, this research work focuses primarily on the formation of SOA in the ozonolysis of limonene through experiments carried out in a flow reactor (SAGE) and in a simulation chamber (LPCA). The particulate phase was characterized in terms of aerosol yield, size distribution, mass and nucleation threshold. The influence of the presence of different compounds: butanol, toluene, acetone, acetic acid and methylamine on these parameters has been described and reported and thus, the role of Criegee intermediates and OH radicals in SOA formation process is investigated. The second part consists of studying the SOA generated during the OH oxidation of 2-methoxyphenol (guaiacol) and 2,6-dimethoxyphenol (syringol). The IR spectra of these two methoxyphenols, the SOA formed through their oxidation and the nitro compounds derived from guaiacol and syringol have been studied experimentally by IRTF-RTA spectroscopy and / or theoretically by anharmonic DFT calculations. Finally, the hygroscopic character of these aerosols has been reported for the first time in a hydration cell.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	12
<b>Chapitre 1. Contexte scientifique</b> .....	16
<b>I. Les aérosols atmosphériques</b> .....	17
I.1 Présentation et définition.....	17
I.2 Caractère primaire/secondaire des aérosols.....	18
I.3 Origine des aérosols atmosphériques .....	18
I.4 Composition chimique .....	20
I.4.1 Fraction minérale.....	21
I.4.2 Fraction carbonée .....	22
I.5 Impact de la présence des aérosols.....	22
I.5.1 Impacts sur la santé .....	23
I.5.2 Impacts sur la visibilité.....	24
I.5.3 Impacts sur le climat.....	25
<b>II. Les aérosols organiques secondaires</b> .....	27
II.1 Les composés organiques volatils: Précurseurs d'AOS .....	29
II.1.1 Les COV anthropiques .....	30
II.1.2 Les COV biogéniques.....	30
II.2 Formation d'AOS : les processus .....	33
II.2.1 Oxydation des COV en phase gazeuse .....	33
II.2.2 Transfert vers la phase particulaire.....	40
II.3 Rendement de formation en AOS.....	41
II.4 Importance de la réaction d'ozonolyse dans la formation d'AOS.....	42
<b>III. Limites et incertitudes</b> .....	44
III.1 Effet des précurseurs .....	46
III.2 Effet de l'humidité relative.....	48
III.3 Effet des piègeurs des radicaux OH .....	50
III.4 Effet du niveau d'oxyde d'azote (NO <sub>x</sub> ) .....	53
III.5 Effet des piègeurs des intermédiaires de Criegee .....	54
<b>IV. Objectifs de thèse</b> .....	55
<b>Chapitre 2. Matériels et méthodes</b> .....	59
<b>I. Réacteur à écoulement laminaire (SAGE)</b> .....	61
I.1 Description générale.....	61



I.2	Caractérisation de l'écoulement .....	63
I.3	Génération des réactifs .....	64
I.4	Equipement d'analyse .....	66
I.4.1	Analyse de la phase gazeuse.....	66
I.4.2	Analyse de la phase particulaire .....	69
<b>II.</b>	<b>Chambre de Simulation Atmosphérique (LPCA).....</b>	<b>71</b>
II.1	Description générale.....	71
II.2	Génération des réactifs .....	74
II.3	Outils d'analyse.....	74
II.3.1	Analyse de la phase gazeuse.....	74
II.3.2	Analyse de la phase particulaire .....	75
<b>III.</b>	<b>Tests préliminaires .....</b>	<b>76</b>
<b>IV.</b>	<b>Equipement et outils d'analyses au Synchrotron Soleil – ligne AILES .....</b>	<b>79</b>
IV.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) .....	80
IV.2	Cellule d'hydratation et de température-contrôlées .....	82
<b>Chapitre 3. Etude de l'ozonolyse du limonène en réacteur à écoulement et en chambre de simulation: formation d'aérosols organiques secondaires et influence des piègeurs de radicaux OH et d'intermédiaires de Criegee et d'un composé basique.....</b>		
<b>I.</b>	<b>Etudes antérieures cinétiques et mécanistiques sur l'ozonolyse de limonène.....</b>	<b>85</b>
<b>II.</b>	<b>Etude de la formation des AOS à partir de l'ozonolyse du limonène : expériences de référence .....</b>	<b>89</b>
II.1	Formation d'AOS .....	91
II.2	Rendement en AOS .....	93
II.3	Détermination du seuil de nucléation .....	100
II.4	Etude des produits d'oxydation.....	103
<b>III.</b>	<b>Influence des piègeurs de radicaux OH sur la formation d'AOS .....</b>	<b>106</b>
III.1	Conditions expérimentales .....	107
III.2	Résultats .....	108
III.3	Discussion .....	113
<b>IV.</b>	<b>Influence des piègeurs de Criegee sur la formation d'AOS .....</b>	<b>115</b>
IV.1	Conditions expérimentales .....	115
IV.2	Résultats .....	116
IV.3	Discussion .....	122
<b>V.</b>	<b>Influence des contaminants basiques (les amines) sur la formation d'AOS .....</b>	<b>124</b>

V.1	Conditions expérimentales .....	126
V.2	Résultats .....	127
V.3	Discussion .....	129
<b>Chapitre 4. Spectroscopie infrarouge de précurseurs d'AOS et étude du caractère hygroscopique des aérosols formés à partir de l'oxydation du guaiacol et du syringol par les radicaux OH....</b>		
<b>I.</b>	Approches expérimentale et théorique .....	136
<b>II.</b>	Analyse vibrationnelle.....	138
II.1	Mesures IRTF-RTA .....	138
II.2	Comparaison avec les mesures en phase gazeuse .....	141
<b>III.</b>	Oxydation des méthoxyphénols .....	143
III.1	Identification dans l'IR moyen des produits d'oxydation.....	143
III.2	Influence de l'humidité relative sur les produits d'oxydation .....	145
<b>Conclusions et perspectives .....</b>		<b>150</b>
<b>Références .....</b>		<b>154</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>173</b>

## Table des illustrations

Figure 1. Terminologie de classification des particules atmosphériques en fonction de leur taille (Schneider 2013). .....	17
Figure 2. Emissions atmosphériques anthropiques par secteur d'activités en France métropolitaine pour les particules en suspension en kt (CITEPA 2016), (e): estimation préliminaire.....	20
Figure 3. Caractérisation massique de l'aérosol submicronique (PM <sub>1</sub> ) dans l'hémisphère du nord à l'aide d'un AMS (spectromètre de masse à aérosols) (Zhang, Jimenez et al. 2007).....	21
Figure 4. Schéma du système respiratoire et diamètre de pénétration des particules (Oberdörster, Oberdörster et al. 2005).....	23
Figure 5: Photographies de la ville de Guangzhou durant une période de bonne visibilité, avec de faibles concentrations d'aérosols (à gauche, le 23/11/2005, [PM <sub>10</sub> ] ≈ 100 µg m <sup>-3</sup> ) et une période de faible visibilité avec de fortes concentrations d'aérosols (à droite, le 29/11/2005, [PM <sub>10</sub> ] ≈ 425 µg.m <sup>-3</sup> ) (Deng, Tie et al. 2008).....	25
Figure 6. Forçage radiatif moyen à l'échelle du globe (FR) en 2011 par rapport à 1750 ainsi que l'étendue géographique et le niveau de compréhension scientifique (NCSc) (IPCC 2013).....	27
Figure 7. Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation atmosphérique d'un COV dans l'atmosphère (Pankow et Ashet, 2008). .....	35
Figure 8. Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation d'un composé insaturé par O <sub>3</sub> (Horie and Moortgat 1991).....	36
Figure 9. Mécanisme chimique décrivant la réaction du d-limonène avec l'ozone (Leungsakul, Jaoui et al. 2005).....	38

Figure 10. Voies d'évolution des radicaux alcoxyles dans l'atmosphère (Kroll and Seinfeld 2008). ...	39
Figure 11. Distribution granulométrique des particules formées au cours des réactions du $\beta$ -pinène avec $O_3$ , OH et $NO_3$ ; noter que les distributions pour OH et $NO_3$ ont été zoomées ( $\times 10$ ) (Bonn and Moorgat 2002).....	43
Figure 12. Moyenne des profils verticaux des concentrations d'aérosols organiques (OC) lors de la mission ACE-Asia le long des côtes du Japon v/s modèle GEOS-Chem. Les observations sont représentées en noir, avec des mesures individuelles en croix. Les résultats du modèle GEOS-Chem sont indiqués en rouge avec des écarts-types pour chaque intervalle d'altitude (Heald, Jacob et al. 2005).....	45
Figure 13. Comparaison des concentrations d'AO en $\mu g m^{-3}$ obtenues par le modèle WRF-Chem et à celles mesurées par AMS (Aerosol Mass Spectrometer) (Shrivastava, Fast et al.).....	45
Figure 14. Rapport entre la masse d'AOS mesurée et modélisée suivant les modèles Volatility Basis Set (en rouge) et les modèles traditionnels (en bleu) en fonction de l'âge photochimique de l'AOS (Hodzic, Jimenez et al. 2010).....	46
Figure 15. Médianes des concentrations d'AO, des biogéniques et anthropiques (représentées par le traceur CO) selon Shilling et al. (Shilling, Zaveri et al., 2008).....	48
Figure 16. Représentation des composés d'étude.....	57
Figure 17. Schématisation du réacteur à écoulement laminaire (SAGE) adapté de (Duncanu, Olariu et al. 2012).....	62
Figure 18 . Schématisation du système de désorption thermique TDS/CIS à gauche (Duncanu 2012) et photographie du TD-350 à droite. ....	67
Figure 19. Schématisation du dispositif d'analyse des COV TDS-GC-MS/FID (Duncanu 2012) en haut et photographie du dispositif TD-350-GC-MS/FID en bas. ....	69
Figure 20. Schéma descriptif d'un SMPS.....	71
Figure 21. Schéma de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA d'après (Lauraguais 2014). ....	73
Figure 22. Photographie de la chambre de simulation du LPCA. On distingue au premier plan l'analyseur d' $O_3$ et sur la droite le SMPS.....	73
Figure 23. Photographie d'un dénudeur – porte filtre. ....	76
Figure 24. Perte du limonène sur les parois du réacteur. Chaque point représente une analyse de [limonène]. Le trait vert correspond à la droite de régression linéaire des concentrations de limonène mesurées et les traits rouges à l'intervalle de confiance à 95 %.....	77
Figure 25. Perte d'ozone sur les parois du réacteur. Chaque point représente une mesure de la concentration d'ozone. Le trait vert correspond à la droite de régression linéaire des concentrations d'ozone mesurées et les traits rouges à l'intervalle de confiance à 95 %.....	78
Figure 26. Profil temporel de la concentration en limonène en $\mu g.m^{-3}$ mesuré par le PTR-MS .....	78
Figure 27. : Schéma de principe d'un cristal en réflexion totale atténuée (RTA) sondé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) (Halter 2010). ....	80
Figure 28. Schéma du coupe (centrale) et vue en 3D (à droite) de l'ensemble ATR utilisé dans cette étude (Le Caër, Pin et al. 2011).....	81
Figure 29. Vue schématique de la cellule d'hydratation conçue à la ligne AILES (Dalla Bernardina, Alabarse et al. 2014).....	83
Figure 30. Mécanisme de formation des intermédiaires de Criegee à partir de l'ozonolyse du limonène (Leungsakul, Jaoui et al. 2005).....	87

Figure 31. Profils temporels typiques de concentrations obtenues dans la CSA pour le limonène, l’ozone et les AOS (mesurée et corrigée de la perte sur les parois de la CSA) pour une expérience de la série 6 (conditions initiales : 711 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de limonène et 1128 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d’ozone). .....	92
Figure 32. Courbe de croissance d’AOS : Formation des AOS en fonction de la concentration de limonène consommé dans le RE (série 1). Chaque point correspond à la moyenne d’au moins 2 expériences et la droite représente la régression linéaire sur l’ensemble des données.....	93
Figure 33. Rendement en AOS en fonction de la concentration massique en aérosols organiques formés, $M_0$ pour les expériences limonène + $\text{O}_3$ . Les points et la courbe en bleu représentent respectivement les résultats expérimentaux et le fit obtenu pour les expériences dans le RE (série 1) et les points et la courbe en rouge représentent les résultats des expériences dans la CSA (série 6). .....	94
Figure 34. Comparaison avec les données de la littérature des courbes de rendement en AOS formés lors de l’ozonolyse du limonène (séries 1,2, et 6). (en haut la totalité du profil et en bas le zoom jusqu’à $M_0 = 240\mu\text{g m}^{-3}$ ) .....	98
Figure 35. Concentration en nombre total de particules formées en fonction de la fraction du limonène consommée sous les conditions d’ozonolyse. Les cercles bleus représentent l’ensemble des points expérimentaux. Les droites en pointillés représentent les seuils de nucléation déterminés par : notre étude (bleu) ; (Bernard, Fedoun et al. 2012) (rouge) et (Bonn and Moortgat 2003) (vert). .....	101
Figure 36. Mécanisme réactionnel proposé pour la formation de l’acide kéto-limononique. ....	105
Figure 37. Variation de la masse d’AOS en fonction de la concentration du piègeur (notée [SCAV d’OH]) suite à l’oxydation de $\sim 900 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de limonène par $\sim 800 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d’ozone. Le cercle, les carrés et les losanges correspondent aux expériences sans piègeur d’OH, avec 1-butanol et toluène respectivement (chaque point étant la moyenne d’au moins de 2 expériences). Les incertitudes correspondent à celles rapportées dans le tableau 14 ( $1\sigma$ ). .....	108
Figure 38. Effet de la concentration en piègeur de OH sur $Y_{\text{AOS}}$ suite à l’oxydation de $\sim 900 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de limonène par $\sim 800 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d’ozone. Le cercle, les carrés et les losanges correspondent aux expériences sans piègeur d’OH, avec 1-butanol et toluène respectivement (chaque point étant la moyenne d’au moins de 2 expériences). Les incertitudes correspondent à celles rapportées dans le tableau 14 ( $1\sigma$ ). .....	109
Figure 39. Effet de la concentration de 1-butanol sur la distribution granulométrique en nombre de particules formées par oxydation de $\sim 900 \mu\text{g m}^{-3}$ de limonène par $\sim 800 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d’ $\text{O}_3$ . Les lignes pointillées, bleu, rouge, vert et orange représentent les distributions moyennes obtenues avec des concentrations de 1-butanol de 0, 9550, 32400 et 95500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivement.....	110
Figure 40. Effet de la concentration de toluène sur la distribution granulométrique en nombre de particules formées par oxydation de $\sim 900 \mu\text{g m}^{-3}$ de limonène par $\sim 800 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d’ $\text{O}_3$ . Les lignes pointillées, bleu, vert et orange représentent les distributions moyennes obtenues avec des concentrations de toluène de 0, 11,9 et 120,3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivement. ....	110
Figure 41. Nombre total de particules formées en fonction de la fraction du limonène consommée sous les conditions d’ozonolyse pour $[\text{limonène}]_0 = 340 - 420 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les cercles bleus correspondent aux expériences de référence sans 1-butanol (figure 35). Les cercles oranges et rouges correspondent aux expériences avec $[\text{BUT}]_0 = 400$ et $5200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivement. ....	112
Figure 42. Courbes de croissance de la formation d’AOS à partir de l’ozonolyse du limonène dans le réacteur à écoulement. Cercles bleus: pas de piègeur ICs (série 1); Cercles rouges: acétone (série 4); Cercles oranges: acide acétique (série 5). Les droites représentent les régressions linéaires sur l’ensemble des données.....	117
Figure 43. Variation de la concentration en masse totale d’AOS en fonction des concentrations d’acétone (a) et d’acide acétique (b) pour différentes concentrations initiales d’ozone: $\sim 200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	

$^3(\bullet)$ , $\sim 800 \mu\text{g m}^{-3}$ ( $\blacksquare$ ) et $\sim 2000 \mu\text{g m}^{-3}$ ( $\blacktriangle$ ). [Limonène] <sub>0</sub> était d'environ $800 \mu\text{g m}^{-3}$ . Les incertitudes correspondent à celles rapportées dans le tableau 9 ( $1\sigma$ ). .....	118
Figure 44. Effet de la concentration en acétone (a) et en acide acétique (b) sur la distribution granulométrique en nombre de particules formées par oxydation de $\sim 900 \mu\text{g m}^{-3}$ de limonène par $\sim 800 \mu\text{g m}^{-3}$ d'O <sub>3</sub> . Les lignes pointillées, bleu, rouge et vert représentent respectivement les distributions moyennes obtenues avec des concentrations de 0; 4300 et 10130 $\mu\text{g m}^{-3}$ d'acétone et de 0; 1500 et 18000 $\mu\text{g m}^{-3}$ d'acide acétique.....	119
Figure 45. Nombre total de particules formées en fonction de la concentration du limonène consommée sous les conditions d'ozonolyse pour [limonène] <sub>0</sub> = 340 – 570 $\mu\text{g m}^{-3}$ . Les points bleus correspondent aux expériences de référence sans acide acétique (figure 35). Les points oranges et rouges correspondent aux expériences avec [CH <sub>3</sub> COOH] <sub>0</sub> = 400 et 3200 $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivement. ....	121
Figure 46. Variation de la concentration en masse totale d'AOS en fonction de la concentration du CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> pour différentes concentrations initiales de limonène et d'ozone: 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (rouge), 250 $\mu\text{g m}^{-3}$ (bleu). Les incertitudes indiquées correspondent à celles rapportées dans le tableau 14 ( $1\sigma$ ). (Le graphe à droite représente le zoom sur les mesures obtenues avec la concentration initiale de 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ en limonène et en ozone). .....	127
Figure 47. Effet de la concentration de la méthylamine sur la concentration en nombre total de particules formées en fonction du temps pour [limonène] <sub>0</sub> et [O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> $\approx 250 \mu\text{g m}^{-3}$ (graphe du haut) et 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (graphe du bas).....	129
Figure 48. De haut en bas: 5-NG; 4-NG; 2-MP; 2,6-DMP. ....	139
Figure 49. Décalage relatif des modes vibrationnels entre la phase condensée et la phase gazeuse pour les quatre méthoxyphénols. ....	142
Figure 50. Traits pleins: spectres IRTF-RTA dans l'IR moyen des filtres utilisés pour prélever les AOS de la chambre de simulation atmosphérique après 1h (gris clair), 2h (gris) et 3h (gris foncé) de réaction: 2-MP + OH (figure du haut) et 2,6-DMP + OH (figure du bas). Traits pointillés: en haut: Spectres IRTF-RTA dans l'IR moyen de 2-MP (bleu), 4-NG (rouge) et 5-NG (magenta) purs (les intensités sont divisées par 50); en bas: Spectres IRTF-RTA dans l'IR moyen de 2,6-DMP pur (bleu), simulations obtenues par calcul DFT anharmonique dans l'IR moyen de 4-NS (rouge) et 5-NS (magenta) (les intensités calculées en $\text{km mol}^{-1}$ sont divisées par 500). .....	145
Figure 51. Spectres IRTF-RTA dans le moyen IR (a et c) et dans l'IR proche (b et d) des AOS formés à partir de l'oxydation du syringol (a et b) et du guaiacol (c et d) par des radicaux OH à différentes valeurs d'humidité relative. Les traits noirs pleins représentent les spectres des extraits sous atmosphère sèche. Les pointillés noirs dans les spectres (c et d) représentent le spectre de 4-NG. ....	148

Tableau 1. Estimation globale des principales sources d'aérosols (IPCC 2001) . ....	19
Tableau 2. Contribution de l'aérosol organique secondaire à l'aérosol organique total dans différentes régions et types d'environnement.....	28
Tableau 3. Emissions atmosphériques des principaux COVA précurseurs d'AOS (Tsigaridis and Kanakidou 2003). ....	30
Tableau 4. Emissions atmosphériques des principaux COVB précurseurs d'AOS.....	32
Tableau 5. Production massique globale d'AOS à partir de COV biogéniques. ....	33
Tableau 6. Modifications apportées à la pression de vapeur saturante d'un composé organique lors de l'addition de groupes fonctionnels (Pankow and Ashet, 2008). ....	34
Tableau 7. Synthèse des travaux de (Bonn and Moorgat 2002) en termes de nombre maximal de particules observées ( $N_{\text{max}}$ ) et concentration volumique maximale d'aérosols produits ( $V_{\text{max}}$ ) lors de la réaction d'oxydation du $\beta$ -pinène par O <sub>3</sub> , OH et NO. Les données $V_{\text{max}}$ (raw data) indiquent les	

concentrations maximales en volume de l'aérosol avant correction des pertes sur les parois ; $V_{\max}$ (corr.) représentent les valeurs corrigées des pertes sur les parois. ....	42
Tableau 8. Constantes de vitesse des réactions de l' $\alpha$ -pinène et du $\beta$ -pinène avec $O_3$ , OH et $NO_3$ ( $cm^3$ molécule $^{-1}$ s $^{-1}$ ) (Bonn and Moorgat 2002). ....	44
Tableau 9. Rendements de formation des radicaux OH de quelques COVB dans leur réaction avec $O_3$ . ....	51
Tableau 10. Récapitulatif des produits chimiques utilisés dans les expériences. ....	61
Tableau 11. Programmation de température du four. ....	67
Tableau 12. Coefficients de vitesse pour l'ozonolyse du limonène. Données de la littérature. ....	86
Tableau 13. Produits majeurs d'ozonolyse de limonène. Données de la littérature. ....	88
Tableau 14. Conditions expérimentales et résultats obtenus. ....	90
Tableau 15. Comparaison des rendements en AOS déterminés dans cette étude avec ceux de la littérature lors de l'ozonolyse du limonène. ....	96
Tableau 16. Comparaison avec la littérature des paramètres du rendement en AOS formés lors de l'ozonolyse du limonène; fit réalisé avec un seul produit. ....	100
Tableau 17. Composés majoritaires mis en évidence par GC-MS dans les phases gazeuse (G) et particulaires (P) pour la réaction de limonène avec l'ozone. ....	104
Tableau 18. Constantes de vitesse pour la réaction du limonène avec les radicaux OH. Données de la littérature. ....	107
Tableau 19. Conditions expérimentales et résultats obtenus. ....	126
Tableau 20. Résumé des attributions des modes vibrationnels fondamentaux en phase condensée et gazeuse pour 2-MP; 2,6-DMP; 4-NG et 5-NG. La colonne "Modes attribués" correspond au rapport entre le nombre de modes fondamentaux attribués et le nombre total de modes fondamentaux. La colonne "incertitude relative" correspond à $100 \times \frac{v_{exp} - v_{calc}}{v_{calc}}$ moyenné sur tous les modes fondamentaux attribués. ....	140

## Introduction générale

L'atmosphère terrestre est constituée d'un mélange de gaz, d'aérosols (particules solides ou liquides en suspension dans l'air, à l'exception de l'eau) et d'hydrométéores (gouttelettes d'eau en suspension dans les nuages, brouillards, pluies et neiges). Si certaines de ces espèces sont naturellement présentes dans l'atmosphère, d'autres résultent de la présence d'activités anthropiques: on parle dans ce cas de polluants atmosphériques. Ces polluants jouent un rôle majeur dans la chimie de l'atmosphère, en santé publique, et dans les changements climatiques. Sur ce dernier aspect notamment, les effets directs et indirects des particules d'aérosol sont extrêmement difficiles à cerner et les incertitudes importantes.

Depuis la révolution industrielle (~ 1850) et jusqu'à aujourd'hui, plusieurs épisodes de pollution se sont succédés en différents endroits causant souvent de graves problèmes sanitaires et environnementaux. Le premier évènement majeur démontrant le caractère délétère de la pollution atmosphérique d'origine anthropique a eu lieu en décembre 1930, dans la vallée de la Meuse en Belgique (Firket 1931) lorsqu'un nuage de pollution causa la mort de 65 personnes. Les mécanismes de « smog hivernal » à l'origine de cette pollution, inversion de température et brûlage massif de charbon pour le chauffage, furent identifiés. Des conditions très similaires, réunies à Londres en hiver 1952, ont causé un épisode encore plus grave où le « smog de Londres » fit plus de 3000 morts (Wilkins 1954). Aujourd'hui, les épisodes de smog photochimique impliquant notamment les oxydes d'azote et les composés organiques volatils ainsi que les évènements de pollution particulaire sont récurrents dans les grandes villes, et sont suspectés de causer la mort de plusieurs milliers de personnes par an (OMS). La pollution atmosphérique est également reconnue pour présenter un impact sur le climat.

Face à ces problèmes, la mise en place de politiques de gestion de la qualité de l'air au sens large est devenue un enjeu majeur afin de réduire les émissions anthropiques dans l'atmosphère :

En juin 1992, la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) a été créée ; elle se réunit annuellement lors de conférences mondiales pour faire un point des connaissances sur les changements climatiques et proposer des solutions pour les limiter en dressant un bilan des avancées en matière de lutte contre les bouleversements climatiques. La 21<sup>ème</sup> Conférence des Parties (COP21) a eu lieu du 30 novembre au 11 décembre 2015 en France, elle avait pour objectif de parvenir à trouver un accord

international sur le climat afin de donner une suite au Protocole de Kyoto qui arrive à échéance en 2020. La COP21 a effectivement permis de trouver un accord, dit Accord de Paris, qui se donne pour objectif de limiter la hausse de la température globale nettement en dessous des +2°C et de poursuivre les efforts jusqu'à 1,5°C.

Par ailleurs, l'attribution en 2007 du prix Nobel de la paix au groupement international d'experts sur le climat, l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), souligne l'importance politique que revêt la problématique du changement climatique.

Plus récemment (octobre 2016), le président B. Obama a profité de la fin de son mandat pour alerter l'opinion sur les dommages infligés par l'homme à la planète. Il a invité l'un des acteurs les plus engagés sur le front du réchauffement climatique, Leonardo DiCaprio, à participer à une conversation publique à la Maison-Blanche au sujet des combats à mener pour ralentir le processus du réchauffement et réparer les dommages causés par l'homme à la planète. Cette interview s'est traduite en 2016 par un documentaire « Before the Flood ».

Les difficultés à évaluer les causes et réduire les impacts de la pollution atmosphérique et des changements climatiques, notre impuissance face à leurs conséquences potentiellement lourdes à l'échelle planétaire, ont fait de ces sujets les emblèmes actuels de la protection de l'environnement. Malgré les nombreuses avancées observées ces dernières années, de nombreuses incertitudes limitent toujours notre compréhension du système atmosphérique. Une part significative des incertitudes liées à ces problématiques atmosphériques réside dans notre compréhension encore lacunaire de l'aérosol atmosphérique : depuis ses sources d'émission, la quantification de ses concentrations, sa composition chimique, son évolution physico-chimique lors de son transport dans l'atmosphère, jusqu'à son implication dans les changements climatiques et dans la qualité de l'air.

Une fraction importante de l'aérosol atmosphérique est composée d'espèces organiques dont la contribution dans l'aérosol fin (dont le diamètre est inférieur à 1 µm) est évaluée à environ 20 à 50 % de la fraction massique totale aux latitudes moyennes continentales, et jusqu'à 90 % dans les forêts tropicales (Kanakidou, Seinfeld et al. 2005). L'aérosol organique, d'origine biogénique ou anthropique peut soit être directement émis et introduit dans l'air, soit être généré in situ dans l'atmosphère par conversion gaz-particules via l'oxydation de composés organiques volatils (COV) : on parle dans ce cas d'aérosols organiques secondaires (AOS). La formation d'aérosols inorganiques secondaires à partir de composés inorganiques gazeux joue aussi un rôle fondamental. Dans certains environnements, la part de l'AOS a été évaluée à 90 % de la masse totale d'aérosols mesurés. Les AOS suscitent donc un intérêt particulier de la



communauté scientifique et, bien que le nombre croissant d'études à ce sujet améliore la connaissance des processus impliqués, de nombreuses incompréhensions subsistent associées à des écarts fréquents entre les niveaux d'AOS prédits et les niveaux observés. Par ailleurs, la quantité d'AOS produite par les COV au sein de l'atmosphère, ainsi que la composition chimique des particules varient en fonction des paramètres environnementaux (température, humidité relative, exposition à la lumière, autres composés présents dans le milieu). Ces paramètres peuvent influencer la concentration globale et la composition chimique des AOS et, par la suite, modifier son impact sanitaire et environnemental. Il apparaît donc essentiel d'améliorer notre compréhension des AOS afin de mieux les quantifier et prévoir leur évolution à l'aide des modèles de simulation atmosphérique.

L'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à documenter les AOS, leurs processus de formation et plus particulièrement l'influence des conditions environnementales sur cette formation. Notre choix s'est porté sur l'étude de la formation d'AOS à partir de réaction d'ozonolyse d'un monoterpène (le limonène) et de réactions d'oxydation de deux méthoxyphénols (le 2-méthoxyphénol et le 2,6-diméthoxyphénol) par les radicaux OH. Lors de ces travaux, une attention particulière a été consacrée au rôle des intermédiaires de Criegee, espèces clés des réactions d'ozonolyse des COV insaturés et des radicaux OH notamment dans les processus de formation d'AOS.

Deux approches complémentaires, impliquant des expériences en réacteur à écoulement (SAGE, Mines Douai) et en chambre de simulation atmosphérique (LPCA, ULCO), ont permis de mettre en évidence la formation d'AOS mais également d'étudier l'influence de quelques conditions environnementales sur cette formation.

Ce manuscrit de thèse est composé de cinq parties :

La première partie de ce manuscrit présente une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur les AOS (les origines, la composition chimique, les mécanismes de formation, les impacts environnementaux...). Les objectifs sont également présentés à la fin de ce chapitre.

La seconde partie s'attache à décrire l'ensemble des systèmes expérimentaux utilisés au cours de ce travail de thèse ainsi que la méthodologie analytique développée pour atteindre les objectifs.

La troisième partie vise à présenter les résultats obtenus lors des expériences d'ozonolyse du limonène. L'impact de la présence des COV (anthropogéniques et biogéniques) pour étudier l'effet de l'environnement sur la formation d'AOS est également présenté dans ce chapitre.

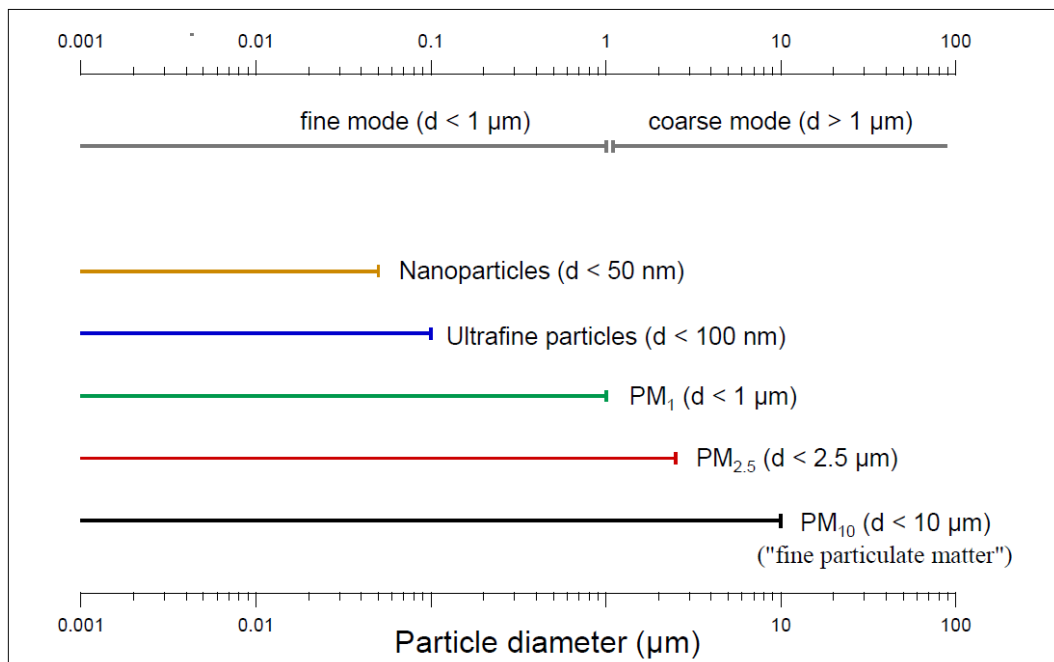
Enfin, une dernière partie consiste à étudier les caractéristiques des AOS générés durant l'oxydation par les radicaux OH du 2-méthoxyphénol (guaiacol) et du 2,6-diméthoxyphénol (syringol), notamment leur caractère hygroscopique.

# Chapitre 1. Contexte scientifique

# I. Les aérosols atmosphériques

## I.1 Présentation et définition

Un aérosol est défini comme étant un ensemble de particules liquide ou solide en suspension dans un milieu gazeux (atmosphère) (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1986). Au sein de cet ensemble, les particules ont des tailles qui s'étendent de quelques nanomètres à plusieurs micromètres en diamètre (Figure 1) et possèdent des morphologies très variables (Dye, Rhead et al. 2000; Xiong and Friedlander 2001; Okada and Heintzenberg 2003; DeCarlo, Slowik et al. 2004; Carabali, Mamani-Paco et al. 2012).



**Figure 1. Terminologie de classification des particules atmosphériques en fonction de leur taille (Schneider 2013).**

Les aérosols atmosphériques se distinguent par leur composition chimique, minérale ou carbonée, leur origine, naturelle ou anthropique, et par leur caractère primaire ou secondaire. Cette diversité permet aux aérosols de se présenter sous des entités très diverses qui, par conséquent, auront des impacts très différents sur l'environnement, le climat, la qualité de l'air et la santé, ceci fait des aérosols atmosphériques un des problèmes de pollution de l'air parmi les plus complexes.

## I.2 Caractère primaire/secondaire des aérosols

Les aérosols atmosphériques peuvent être distingués en deux catégories suivant leur source : les aérosols primaires et les aérosols secondaires (Laj and Sellegri 2003). Les aérosols de nature primaire sont directement émis et introduits dans l'atmosphère sous forme liquide ou solide alors que les aérosols de nature secondaire désignent les particules générées in situ dans l'atmosphère par le mode de conversion gaz-particules dû à la condensation de substances gazeuses dont la pression de vapeur saturante est suffisamment basse pour que le composé soit également présent sous forme condensée.

## I.3 Origine des aérosols atmosphériques

Les sources des aérosols atmosphériques sont aussi nombreuses que variées. Ils peuvent être d'origine naturelle telle que les océans, les feux de forêt, les volcans et l'érosion des sols. D'ailleurs, les sources naturelles comprennent des origines biogéniques telles que les pollens, les moisissures, les bactéries, les virus, les débris de végétaux et l'oxydation atmosphérique des composés organiques volatils (COV). Ces derniers, émis par la biosphère, sont considérés comme des précurseurs importants d'aérosols organiques secondaires (AOS). Les aérosols atmosphériques peuvent aussi provenir de sources anthropiques telles que les poussières industrielles, les suies et l'oxydation des COV issues de la combustion des carburants fossiles ou de la biomasse (Renoux and Boulaud 1998; Grieshop, Logue et al. 2009; Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2012; Calvo, Alves et al. 2013; Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2014).

A l'échelle du globe, les particules d'origine naturelle représentent en moyenne 80% du flux massique alors que celles d'origine anthropique ne représentent que 20% (Ramachandran and Jayaraman 2003). Cependant, la taille et la composition associée à chaque type d'aérosol sont différentes suivant son origine.

Une estimation des émissions annuelles (en Tg/an) des sources d'aérosols primaires et secondaires est donnée dans le Tableau 1. On remarque que les aérosols fins (fine mode, diamètre < 1  $\mu\text{m}$ ) sont majoritairement secondaires alors que les aérosols grossiers (coarse mode, diamètre > 1  $\mu\text{m}$ ) sont principalement primaires.

**Tableau 1. Estimation globale des principales sources d'aérosols (IPCC 2001) .**

<i>Type d'aérosol</i>	<i>Sources</i>	<i>Production estimée (Tg/an)</i>	<i>Nature de l'aérosol</i>	
<b>Naturel</b>	<b>Primaire</b>	Poussières minérales	1000-3000	Surtout grossier
		Sel de mer	1000-6000	Grossier
		Débris végétaux, pollens	0-90	Grossier
	<b>Secondaire</b>	Sulfates volcaniques	9-48	Fin
		Sulfates biogéniques	28-118	Fin
		Nitrates biogéniques	2-8	Fin et grossier
		COV biogéniques	8-40	Fin
<b>Anthropique</b>	<b>Primaire</b>	Combustion fossile	16-38	Surtout fin
		Poussière industrielle	40-130	Fin
		Feux de biomasse	50-89	Grossier
	<b>Secondaire</b>	Sulfate anthropique	69-214	Fin
		Nitrate anthropiques	10-19	Surtout grossier
		COV anthropiques	0-2	Fin

En France métropolitaine, chaque année, le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique) publie des inventaires d'émission de particules. Sur la Figure 2 sont représentées les émissions atmosphériques par secteur d'activités en France métropolitaine pour les TSP (Particules Totales en Suspension) en kT sur la période de 1990 à 2015 (CITEPA 2016).

En 2014, les émissions des TSP s'élevaient à 845 kT où l'agriculture et la sylviculture contribuaient pour 47%. Sur la période 1990-2014, les émissions totales ont baissé de 32% (-400kT). Tous les secteurs ont contribué à cette diminution.

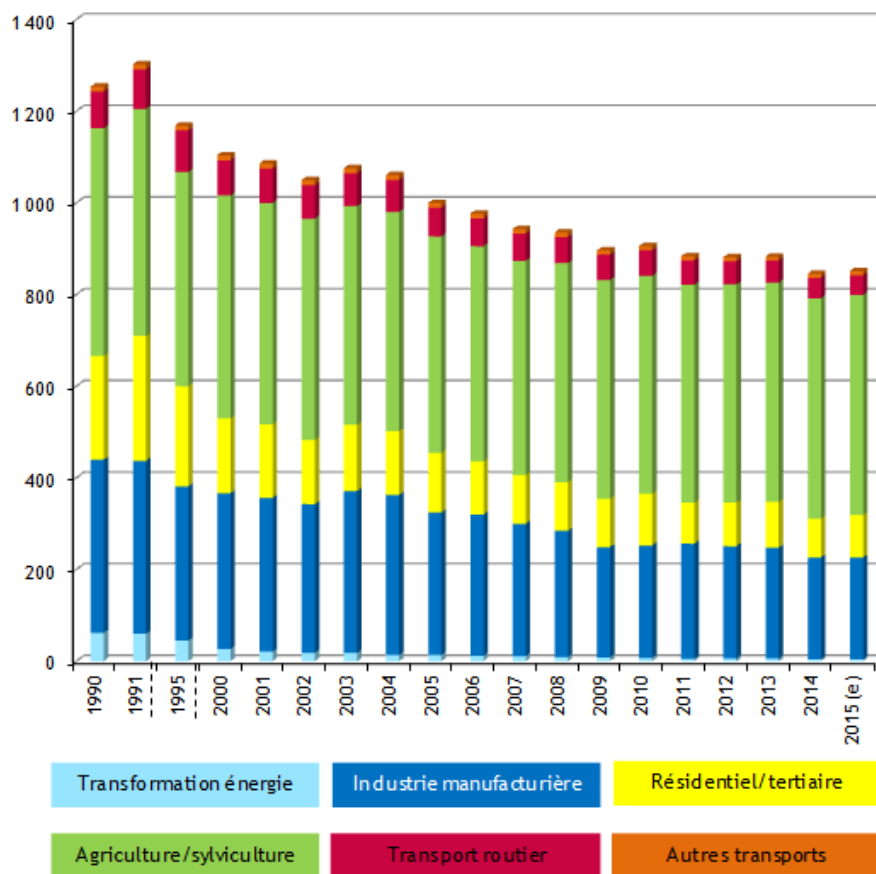


Figure 2. Emissions atmosphériques anthropiques par secteur d'activités en France métropolitaine pour les particules en suspension en kt (CITEPA 2016), (e): estimation préliminaire.

#### I.4 Composition chimique

Pour comprendre les effets des particules sur le climat et la santé, il est important de connaître la composition chimique des aérosols. Cette composition, généralement très complexe, est dépendante de la nature de la source d'émission, de la proximité des sources pour les aérosols d'origine primaire, du type de précurseurs pour les aérosols secondaires ainsi que des transformations que les particules subissent au cours du transport atmosphérique. Cependant, deux catégories se distinguent: la matière inorganique (sulfates, nitrates, silicates, métaux, sels, ...) et la matière carbonée, cette dernière pouvant être élémentaire (EC) ou organique (OC). La figure 3 montre que, pour des particules de type  $PM_{10}$ , la proportion des familles chimiques est variable en fonction de la saisonnalité ainsi que des différents sites d'échantillonnage (Zhang, Jimenez et al. 2007). Globalement, la part organique est non négligeable et sa proportion est souvent supérieure à 50% alors qu'au niveau des composés inorganiques, ce sont les sulfates qui constituent la fraction dominante au sein des  $PM_{10}$ .

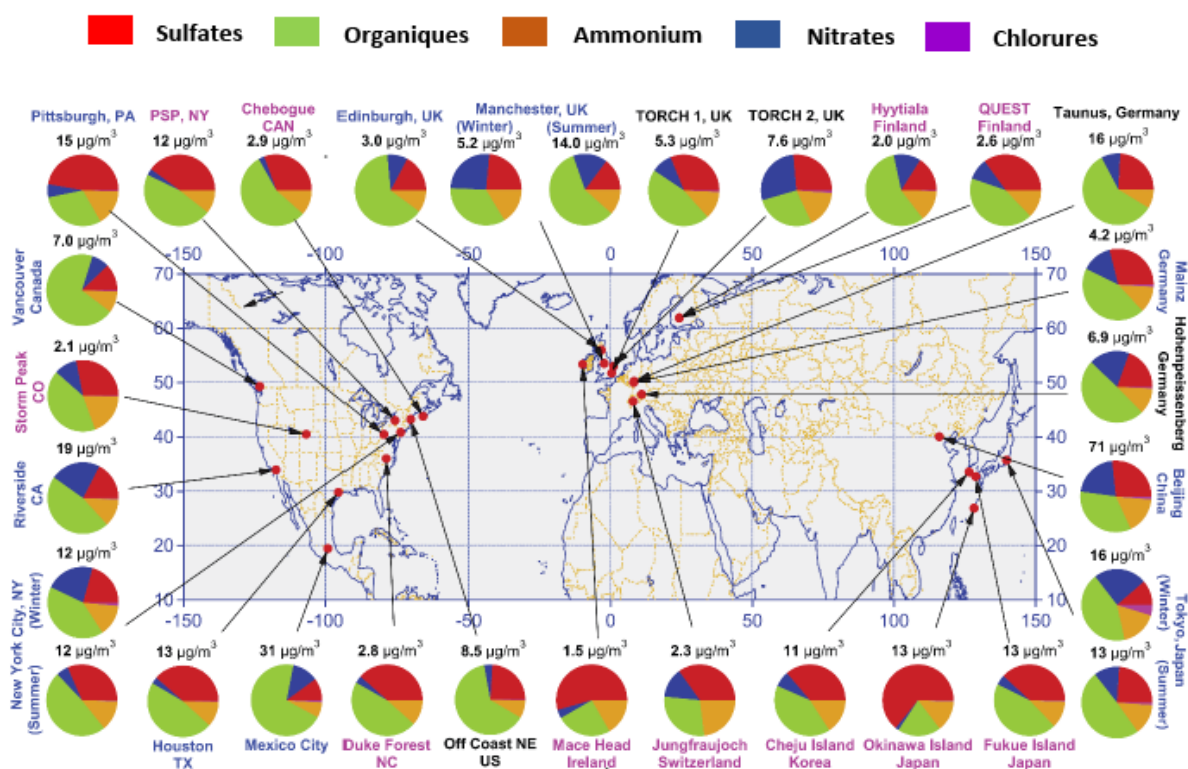


Figure 3. Caractérisation massive de l'aérosol submicronique (PM<sub>1</sub>) dans l'hémisphère du nord à l'aide d'un AMS (spectromètre de masse à aérosols) (Zhang, Jimenez et al. 2007).

#### I.4.1 Fraction minérale

Les aérosols atmosphériques de composition minérale, ou inorganique, représentent entre 30 et 70 % de la masse sèche de l'aérosol (Delmas, Mégie et al. 2005).

La fraction minérale d'origine naturelle primaire est prépondérante dans les zones océaniques et désertiques. Les aérosols marins sont générés par « sprays océaniques » et sont constitués principalement de chlore, de sodium, de potassium et de grandes quantités de nitrates et de sulfates (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1986). Les poussières minérales sont produites par l'érosion éolienne des sols (Masplet and Cachier 1998) et sont essentiellement composées d'aluminosilicates (oxydes d'aluminium et de silicium) et d'oxydes métalliques (fer, manganèse) (Delmas, Mégie et al. 2005).

Des aérosols inorganiques d'origine secondaire existent aussi et sont essentiellement composés de sulfate, de nitrate et d'ammonium (Zhang, Jimenez et al. 2007; Monks, Granier et al. 2009). Les aérosols sulfatés sont formés à partir de l'oxydation du dioxyde de soufre gazeux (SO<sub>2</sub>) émis en grande quantité par les volcans ou bien résultant de l'oxydation du



sulfure de diméthyle (DMS) issu des océans (Masclat and Cachier 1998). Les nitrates sont dus à l'oxydation des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) émis à partir du trafic routier et l'activité biologique des sols.

#### **I.4.2 Fraction carbonée**

L'aérosol carboné se divise en deux composantes : le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC).

Le carbone élémentaire, appelé également « carbone suie » ou « black carbon » est composé d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés issus directement de processus anthropiques (par exemple la combustion des carburants fossiles et de biomasse) ; c'est une source primaire d'aérosols.

La fraction « carbone organique » regroupe plusieurs familles de composés tels que les alcanes cycliques et linéaires, les acides alcanoïques et dicarboxyliques, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Bliefert and Perraud 2001). Cette fraction peut être soit émise directement dans l'atmosphère à partir de cires végétales ou la combustion de biomasse et de matières fossiles (= aérosols organiques primaires, AOP), soit provenir de l'oxydation de composés organiques volatils (COV) biogéniques et anthropiques, on parle dans ce cas d'aérosols organiques secondaires (AOS).

La composante organique des aérosols a été très étudiée ces dernières années. Cependant, il reste encore de nombreuses incertitudes sur sa composition, étant donné que l'identification complète de cette fraction pose de grandes difficultés expérimentales, de par la variété des structures chimiques générées et les nombreuses sources identifiées et/ou suspectées. Les processus de formation des AOS présentent également des incertitudes importantes, malgré les recherches menées au cours des deux dernières décennies pour mieux comprendre leurs voies de formation dans l'atmosphère.

#### **I.5 Impact de la présence des aérosols**

Les aérosols atmosphériques présentent des impacts sur la santé, la visibilité et le climat. Ces impacts sont plus ou moins marqués en fonction de la distribution granulométrique, de la concentration et de la composition chimique des particules.

### I.5.1 Impacts sur la santé

Depuis plusieurs années, il est reconnu que les aérosols peuvent être des polluants toxiques pour les êtres vivants. Cela vient du fait que les particules entraînent un affaiblissement des fonctions respiratoires (souffle court, asthme, ...) ainsi que des maladies chroniques du système pulmonaire pouvant aller jusqu'à des cancers des poumons et des maladies cardiovasculaires (Salvi, Blomberg et al. 1999).

Cet impact est lié à la taille, à la concentration et à la composition chimique des particules, ces trois paramètres déterminant leur comportement vis-à-vis du système respiratoire. Plusieurs études ont montré qu'il existe un lien entre la concentration en particules dans l'atmosphère et le taux de mortalité ou de morbidité chez l'homme (Dockery, Pope et al. 1993; Schwartz 1994; Peters, Wichmann et al. 1997; Pope III and Dockery 2006).

Le processus d'introduction des particules dans l'organisme est déterminé par la taille : plus le diamètre des particules est petit, plus elles vont pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire et provoquer des dommages importants.

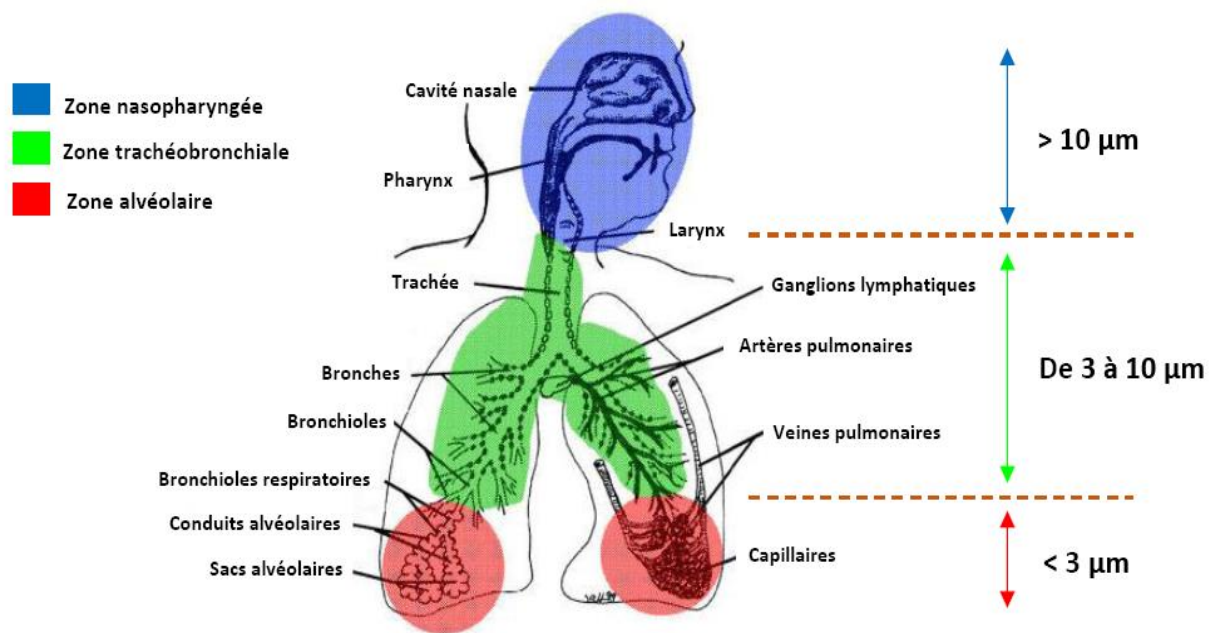


Figure 4. Schéma du système respiratoire et diamètre de pénétration des particules (Oberdörster, Oberdörster et al. 2005).

Les particules de diamètre supérieur à  $10 \mu\text{m}$  seront filtrées par le système ciliaire du nez, alors que celles de taille inférieure (diamètre de  $3 \text{ à } 10 \mu\text{m}$ ) seront arrêtées au niveau des voies respiratoires supérieures et pourront être éliminées par des mécanismes naturels tels que la toux (D'Amato, Liccardi et al. 2005). En revanche, les particules dont le diamètre est inférieur

à 2,5  $\mu\text{m}$  sont suffisamment petites pour s'enfoncer jusqu'aux alvéoles pulmonaires. Ces particules vont ainsi provoquer des irritations des parois alvéolaires. De plus, les composés adsorbés sur ces particules sont capables de passer la barrière sanguine et d'aller affecter les cellules de certains autres organes tels que les reins, le foie ou le cerveau.

Plusieurs études ont montré qu'il existe un lien entre la taille ainsi que la concentration totale en particules présentes dans l'air ambiant et les maladies respiratoires et cardiovasculaires. Par exemple, le projet Aphekom (Improving Knowledge and Communication for decision Making on Air Pollution and Health in Europe) montre que l'espérance de vie pourrait augmenter jusqu'à 22 mois pour les personnes âgées de 30 ans et plus selon les villes considérées, si les niveaux moyens annuels de particules fines  $\text{PM}_{2,5}$  étaient ramenés au seuil de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ , valeur guide préconisée par l'Organisation Mondiale de la santé (OMS). Une autre étude de (Schwartz, Dockery et al. 1996) faite dans six villes des Etats-Unis montre qu'une augmentation de  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5  $\mu\text{m}$  dans l'air ambiant ( $\text{PM}_{2,5}$ ) est associée à une augmentation de 1,5 % de la mortalité toutes causes confondues et plus spécifiquement à une augmentation de 3,3 % des maladies pulmonaires chroniques et de 2,1 % des maladies cardiaques ischémiques. De plus, (Cohen, Ross Anderson et al. 2005) montrent que la mortalité imputée à la pollution particulaire issue des  $\text{PM}_{2,5}$  dans les zones urbaines serait de 100000 à 800000 décès par an.

Les particules fines jouent donc un rôle prépondérant dans la problématique de santé publique de par leur taille et leur concentration mais aussi de par leur composition chimique. En effet, beaucoup de composés organiques formant la matière particulaire peuvent avoir des effets mutagènes et/ou carcinogènes. Or, c'est bien la fraction fine des aérosols qui contient la plus grande proportion de la matière organique particulaire (tableau 1) (IPCC 2001).

Aujourd'hui, l'OMS estime que les aérosols sont responsables d'environ 500000 morts par an dans le monde (Salvi, Blomberg et al. 1999; D'Amato, Liccardi et al. 2005).

### **I.5.2 Impacts sur la visibilité**

Les aérosols peuvent influencer la visibilité du fait de leur capacité à absorber et diffuser la lumière. Plusieurs études ont montré que des concentrations élevées en aérosols sont la cause majeure des conditions de faible visibilité et contraste réduit dans certaines villes (Malm

1999; Lee, Yuan et al. 2005; Deng, Tie et al. 2008; Cao, Wang et al. 2012; Han, Bian et al. 2012; Xiao, Wang et al. 2014).



**Figure 5: Photographies de la ville de Guangzhou durant une période de bonne visibilité, avec de faibles concentrations d'aérosols (à gauche, le 23/11/2005,  $[PM_{10}] \approx 100 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et une période de faible visibilité avec de fortes concentrations d'aérosols (à droite, le 29/11/2005,  $[PM_{10}] \approx 425 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) (Deng, Tie et al. 2008).**

### **I.5.3 Impacts sur le climat**

Le rayonnement solaire traverse l'atmosphère avant d'interagir avec la surface de la terre. Près de 40% du rayonnement incident est absorbé et réfléchi par l'atmosphère. L'aérosol atmosphérique contribue à cette absorption / réflexion et la composition chimique des PM agit sur la quantité de lumière qui est réfléchi et absorbée. Ce déséquilibre, appelé «forçage radiatif des aérosols », est dû à trois effets :

**Effet direct** ou effet parasol : il réside dans la diffusion, éventuellement accompagnée d'absorption, du rayonnement solaire par les particules. Cet effet est donc directement lié à la concentration des aérosols dans l'atmosphère ainsi qu'à leurs propriétés optiques. Par exemple, les PM constitués de carbone organique « suie » induisent quant à eux un forçage radiatif positif moyen de  $+0,2 \text{ W m}^{-2}$  du bilan radiatif terrestre, en absorbant le rayonnement solaire et provoquent donc un réchauffement des basses couches atmosphériques tandis que les aérosols composés de sulfates induisent un forçage radiatif négatif moyen de  $-0,4 \text{ Wm}^{-2}$  en réfléchissant le rayonnement solaire et provoquent donc un refroidissement de ces mêmes

couches (Atkinson, Massoli et al. ; Boucher 2001; Bond and Bergstrom 2006). Par conséquent, la nature du forçage radiatif induit par l'aérosol dépend de ses propriétés de diffusion et d'absorption, qui elles-mêmes dépendent de la taille, de la composition chimique et de la forme de l'aérosol.

**Effet radiatif indirect :** cet effet résulte quant à lui des interactions entre aérosols et nuages, qui ont eux-mêmes un impact fort sur le bilan énergétique de la Terre. Ainsi les aérosols peuvent servir de noyaux de condensation lors de la formation des nuages, de sorte qu'à contenu en eau fixé, un nuage issu d'une masse d'air polluée contient un nombre de gouttelettes supérieur à celui provenant d'une masse d'air moins polluée. Comme ces gouttelettes sont plus petites, un tel nuage sera plus réfléchissant que celui issu d'une masse d'air sans aérosols (Forster and Dorland 2007).

L'impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre (effets directs et indirects) est donc globalement négatif (refroidissement de la surface de la Terre) et tend à s'opposer au réchauffement dû aux gaz à effet de serre, ce qui est présenté dans la figure 6 qui illustre l'impact radiatif estimé entre 1750 et 2011 de différents composés d'origine naturelle et anthropique (IPCC 2013).

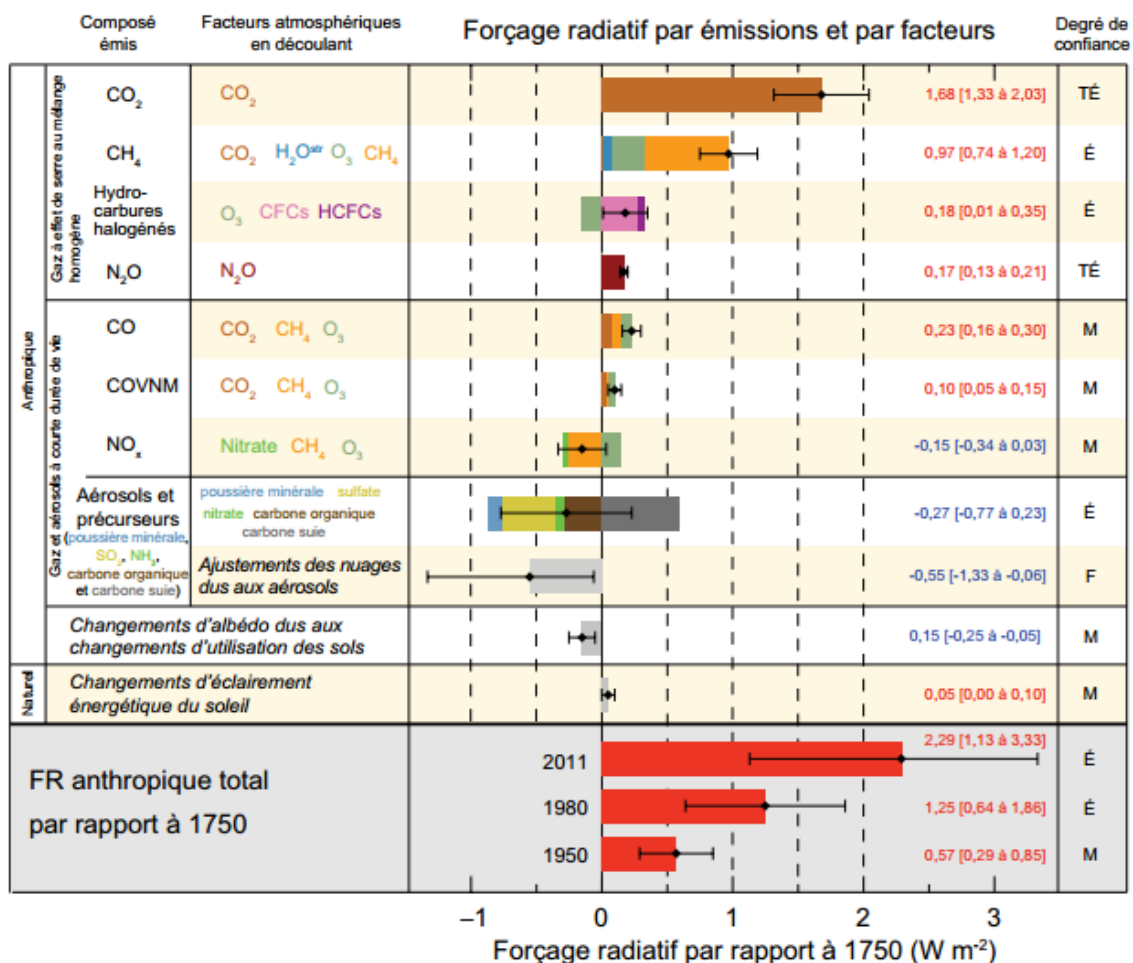


Figure 6. Forçage radiatif moyen à l'échelle du globe (FR) en 2011 par rapport à 1750 ainsi que l'étendue géographique et le niveau de compréhension scientifique (NCS) (IPCC 2013).

## II. Les aérosols organiques secondaires

Les AOS représentent une part importante des aérosols troposphériques ambiants. La contribution de l'aérosol organique secondaire à l'aérosol organique total observé dans différentes régions du globe et différents types d'environnements est regroupée dans le tableau 2.

**Tableau 2. Contribution de l'aérosol organique secondaire à l'aérosol organique total dans différentes régions et types d'environnement.**

Localisation	Type d'AO	Saison	Site	Quantité d'AOS (%)	Méthode d'estimation	Référence
Helsinki, Finlande	PM 1	Été	Urbain	64	PMF	(Saarikoski, Timonen et al. 2008)
Milan, Italie	PM 2,5	Été	Urbain	85	EC-tracer	(Lonati, Giugliano et al. 2005)
Madrid, Espagne	PM 2,5	Été	Urbain	35 – 55	EC-tracer	(Plaza, Gomez-Moreno et al. 2006)
Writtle, Essex, U.K.	PM 2,5	Été	Urbain	72	MCM 3,1	(Johnson, Utembe et al. 2006)
Pittsburgh, Pennsylvanie, USA	PM 2,5	Automne	Urbain	66	AMS	(Zhang, Worsnop et al. 2005)
		Été		73	EC-tracer/CMB	(Subramanian, Donahue et al. 2007)
		Hiver		50		
Zurich, Suisse	PM 1	Été	Urbain	60 – 69	PMF	(Lanz, Alfara et al. 2007)
Birmingham, Angleterre	PM 2,5	Été	Urbain	44	CMB	(Yin, Harrison et al. 2010)
		Hiver		15		
		Été	Rural	39		
		Hiver	28			
Birmingham, Angleterre	PM 2,5	05/2004-05-2005	Urbain	64 – 70	CMB	(Ding, Zheng et al. 2008)
			Rural	78		
California, U.S.A.	PM 1	Été	Urbain	70 – 90	EC-tracer	(Docherty, Stone et al. 2008)
Illinois, Michigan, Ohio, U.S.A.	PM 2,5	03/2004-02/2005	Urbain	18 – 69	Traceurs	(Lewandowski, Jaoui et al. 2008)

AO : Aérosol Organique ; AOS : Aérosol Organique Secondaire ; EC : Carbone Élémentaire ; MCM v3,1 : Master Chemical Mechanism, version 3,1 ; PMF : Positive Matrix Factorization ; CMB : Chemical Mass Balance.

Comme tous les aérosols, les AOS influent sur les processus atmosphériques, le climat et la santé humaine. Afin d'évaluer correctement ces impacts, il est donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance de leurs processus de formation, de leurs propriétés et de leurs transformations dans l'atmosphère. Cependant, malgré l'ensemble des progrès obtenus ces

dernières années, l'état actuel des connaissances sur la formation d'AOS reste lacunaire du fait de la complexité et la diversité des processus chimiques et physiques qui y sont associés.

## II.1 Les composés organiques volatils: Précurseurs d'AOS

Un composé chimique est qualifié d'organique lorsqu'il possède au moins un atome de carbone lié à un ou plusieurs atomes d'hydrogène et d'oxygène ou d'autres éléments (N, F, Cl, Br, I, S, P, etc.) qui font partie de la constitution des êtres vivants. Selon la Directive Européenne 2008/112/CE, un COV est défini comme étant «tout composé organique dont le point d'ébullition initial, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250°C».

Les COV sont présents à l'état de traces dans l'atmosphère, c'est-à-dire dans des gammes de concentrations allant du ppt à la dizaine de ppb voire plus près des sources d'émission. Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et le monoxyde de carbone (CO) ne sont pas considérés comme des COV étant donné leur relative abondance dans l'atmosphère. Le méthane et les carbonates sont aussi généralement exclus des COV pour les mêmes raisons.

Une fois libérés dans l'air, les COV subissent des transformations chimiques ou photochimiques. Leurs temps de vie dans l'air est de l'ordre de la minute à plusieurs jours selon le composé considéré. Du fait de leur réactivité, les COV jouent un rôle important dans la chimie de l'atmosphère. En effet, en participant aux cycles radicalaires photochimiques, ils modifient les propriétés oxydantes de l'atmosphère et conduisent à la formation de polluants secondaires comme les acides organiques et les particules fines (AOS) qui constituent des préoccupations majeures à l'heure actuelle pour la qualité de l'air.

Comme pour les aérosols, on distingue deux grandes catégories de sources de COV dans l'atmosphère : les sources anthropiques, liées aux activités humaines et les sources biogéniques. La majorité des AOS atmosphériques est formée à partir des précurseurs biogéniques. A l'échelle globale, leur contribution à la formation d'AOS est bien supérieure à celle des COV anthropiques. Cependant, à l'échelle régionale, comme dans des régions industrialisées, la contribution des COV anthropiques peut être significative, surtout pendant l'hiver (Tsigaridis and Kanakidou 2003). Globalement, la production annuelle d'AOS par l'oxydation des COV d'origine biogénique est estimée entre 2,5 et 44,5 Tg.an<sup>-1</sup> ou entre 12-70 Tg.an<sup>-1</sup> selon les approches considérées alors que la contribution d'AOS par l'oxydation de



COV anthropiques est beaucoup plus faible et est estimée à 2-12 Tg.an<sup>-1</sup> (Tsigaridis and Kanakidou 2003; Hallquist, Wenger et al. 2009).

### II.1.1 Les COV anthropiques

Les émissions mondiales de COV d'origine anthropique (COVA) sont estimées comme étant de l'ordre de 100 Tg.C.an<sup>-1</sup> (Atkinson and Arey 2003a). Elles sont majoritairement liées aux émissions automobiles et les activités industrielles telles que l'évaporation lors de la fabrication et l'utilisation des produits contenant des solvants et à la combustion des énergies fossiles et de la biomasse (Atkinson and Arey 2003b).

Parmi les COV anthropiques, ce sont les composés aromatiques comme les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène) et le triméthylbenzène qui contribuent en majorité à la formation des AOS dans l'atmosphère (Strader, Lurmann et al. 1999; Dechapanya, Eusebi et al. 2003; Jang, Czoschke et al. 2004; Kanakidou, Seinfeld et al. 2005). D'autres COV aromatiques comme les méthoxyphénols, composés émis par la combustion de la biomasse et plus particulièrement la pyrolyse de la lignine, jouent un rôle important dans la formation des AOS, comme, par exemple, le guaiacol (2-méthoxyphénol) et le syringol (2,6-diméthoxyphénol) (Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2012; Yee, Kautzman et al. 2013; Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2014). Les taux d'émission de ces composés sont reportés dans le tableau 3.

**Tableau 3. Emissions atmosphériques des principaux COVA précurseurs d'AOS (Tsigaridis and Kanakidou 2003).**

<i>Composé</i>	<i>Emissions (Tg/an)</i>
Toluène	6,7
Xylène	4.5
Triméthylbenzène	0,8
Autres composés aromatiques	3,8

### II.1.2 Les COV biogéniques

Les émissions globales de COV biogéniques (COVB) non-méthaniques sont estimées entre 491 à 1150 Tg.C.an<sup>-1</sup> (Saathoff, Naumann et al. 2008). Les plantes terrestres constituent la plus grande source de COV biogéniques. En effet, 71% des émissions de COVB proviennent

de l'émission des arbres, 17% des arbustes, 10% des cultures et 0,4% sont d'origine océanique (Guenther, Hewitt et al. 1995).

Les COV biogéniques les plus importants sont la famille des terpenoïdes qui comporte l'isoprène ( $C_5H_8$ ), les monoterpènes ( $C_{10}H_{16}$ ) et les sesquiterpènes ( $C_{15}H_{24}$ ). Chacune de ces espèces possède au moins une double liaison carbone-carbone qui lui confère une haute réactivité vis-à-vis des oxydants atmosphériques. Parmi ces composés, l'isoprène puis les monoterpènes sont les plus abondants à l'échelle globale (Kesselmeier and Staudt 1999). En effet, l'isoprène représente 50% des COVB mais sa contribution à la formation d'AOS reste encore sujette à de grandes incertitudes (Claeys, Graham et al. 2004; Kleindienst, Lewandowski et al. 2009). 11% des COVB sont des monoterpènes dont les fractions les plus importantes reviennent à l' $\alpha$ -pinène (25%),  $\beta$ -pinène (25%) et au limonène (16%) (Kanakidou, Seinfeld et al. 2005; Saathoff, Naumann et al. 2008).

La réactivité atmosphérique des monoterpènes a fait l'objet de très nombreuses études (Lee, Goldstein et al. 2006; Lee, Goldstein et al. 2006) mais de grandes incertitudes subsistent quant à leur contribution à la production d'AOS. En effet, plusieurs études ont identifiés des monoterpènes tels que l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène, le limonène, le sabinène, le  $\Delta^3$ -carène et  $\alpha$ -terpinène ainsi que des sesquiterpènes comme précurseurs d'AOS (Griffin, Cocker et al. 1999; Moldanova and Ljungström 2000; Larsen, Di Bella et al. 2001; Jonsson, Hallquist et al. 2006; Lee, Goldstein et al. 2006; Lee, Goldstein et al. 2006; Ng, Chhabra et al. 2007; Pathak, Presto et al. 2007; Saathoff, Naumann et al. 2008; Henry, Lohaus et al. 2012; Pathak, Salo et al. 2012; Fry, Draper et al. 2014; Boyd, Sanchez et al. 2015). Les rendements massiques d'aérosols, qui correspondent à la quantité d'AOS formée rapportée à la quantité de précurseur ayant réagi, couvrent une large gamme comprise entre 10 et 50% et dépendent du précurseur considéré et des conditions d'oxydation (concentrations initiales en précurseurs et en  $NO_x$ , type d'oxydant, humidité relative ...). Les taux d'émissions de ces composés sont reportés dans le tableau 4.

Le limonène, qui est naturellement présent dans certains arbres et buissons, fait partie des monoterpènes les plus abondamment émis par la végétation. Il sera étudié dans ce travail du fait de ses caractéristiques structurales, et notamment la position de ses doubles liaisons  $C=C$  qui vont avoir un impact sur sa réactivité. Dans l'atmosphère, ce composé va réagir avec l'ozone, mais aussi avec les radicaux hydroxyles (le jour) et nitrates (la nuit).

**Tableau 4. Emissions atmosphériques des principaux COVB précurseurs d'AOS.**

<i>Composé</i>	<i>Emission (Tg/an)</i>	<i>Référence</i>
	250 - 750	(Karl, Guenther et al. 2009)
	500 – 750	(Guenther 2006)
Isoprène	681	(Tao and Jain 2005)
	574	(Levis, Wiedinmyer et al. 2003)
	500	(Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999)
$\alpha$ -pinène	20	(Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999)
$\beta$ -pinène	33	(Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999)
Limonène	33	(Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999)
Sabinène	20	(Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999)
$\Delta^3$ -carène	6	(Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999)
$\alpha$ -terpinène	1,4	(Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999)
Sesquiterpènes	15	(Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999)

Des études montrent que la part des AOS peut varier entre 15 et 90 % du total des aérosols organiques présent dans l'atmosphère en fonction de la saison et du site (Lamb, Gay et al. 1993; Geron, Rasmussen et al. 2000) et que la production annuelle globale d'AOS à partir de COV biogéniques est estimée être supérieure à celle issue des anthropiques. Cependant, ceci n'est qu'une limite basse car il est encore aujourd'hui difficile d'estimer le flux global d'AOS formé dans l'atmosphère à partir de COV biogéniques, tous les composés précurseurs n'ayant pas été identifiés.

Les COV biogéniques sont reconnus comme étant des précurseurs très importants de la formation d'aérosols organiques secondaires dans l'atmosphère comme par exemple l'ozonolyse des monoterpènes qui est supposée représenter la source la plus importante de formation d'AOS (Griffin, Cocker et al. 1999; Andersson-Sköld and Simpson 2001; Leungsakul, Jaoui et al. 2005), mais il reste beaucoup d'incertitudes sur la capacité de chaque COV émis à former des AOS à cause d'une compréhension insuffisante des phénomènes complexes menant à la formation des AOS. Le Tableau 5 liste les différentes estimations concernant la production d'AOS d'origine biogénique.

**Tableau 5. Production massique globale d'AOS à partir de COV biogéniques.**

<i>Précurseur</i>	<i>Production d'AOS (Tg/an)</i>	<i>Référence</i>
Terpène	19,1	(Kanakidou, Seinfeld et al. 2005)
Isoprène	2	(Claeys, Graham et al. 2004)
COV biogéniques	12 – 70	(Hallquist, Wenger et al. 2009)
	61 – 79	(Kanakidou, Tsigaridis et al. 2000)
	2,5 - 44,5	(Tsigaridis and Kanakidou 2003)
	13 – 24	(Griffin, Cocker et al. 1999)
	30 – 270	(Andreae and Crutzen 1997)
	8	(Liousse, Penner et al. 1996)

## II.2 Formation d'AOS : les processus

Les AOS sont formés à partir de la transformation, en phase gazeuse ou condensée, des composés organiques, biogéniques ou anthropiques (volatils et non-volatils). Dans la suite, nous nous limiterons aux processus en phase gazeuse. Comme indiqué précédemment, les aérosols influent sur les processus atmosphériques, le climat et la santé humaine ; il est donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance de la formation, des propriétés et des transformations des AOS et surtout des conditions qui agissent sur leur formation

### II.2.1 Oxydation des COV en phase gazeuse

L'oxydation en phase gazeuse d'une espèce volatile est la première étape dans la formation de l'AOS. Une fois dans l'atmosphère, les COV vont subir un ensemble de réactions complexes. Ils seront potentiellement dégradés par photolyse due au rayonnement solaire et par quatre oxydants atmosphériques majeurs en phase gazeuse : les radicaux hydroxyles (OH), les atomes de chlore (Cl) et nitrate (NO<sub>3</sub>), et par l'ozone (O<sub>3</sub>) (Atkinson and Arey 2003a). La réactivité des COV vis-à-vis des oxydants atmosphériques est dépendante de leur structure. En effet, les composés aromatiques et les alcanes vont principalement réagir avec le radical OH le jour ou avec le radical NO<sub>3</sub> la nuit. Les alcènes vont pouvoir réagir aussi avec ces deux radicaux mais également de façon significative avec l'ozone. L'oxydation des COV va générer des composés fonctionnalisés dont certains auront une plus faible volatilité et vont

ainsi pouvoir condenser conduisant à la formation d'AOS (Kroll and Seinfeld 2008) selon deux voies différentes. Les produits d'oxydations peuvent se déposer sur des particules préexistantes (condensation hétérogène) ou nucléer de façon homogène pour former de nouvelles particules. L'effet des groupements fonctionnels sur la pression de vapeur saturante des composés organiques est présenté dans le tableau 6.

**Tableau 6. Modifications apportées à la pression de vapeur saturante d'un composé organique lors de l'addition de groupes fonctionnels (Pankow and Ashet, 2008).**

<i>Groupement fonctionnel</i>	<i>Structure</i>	<i>Variation de la pression de vapeur saturante (298K)<sup>a</sup></i>
Cétone	-C(O)-	0.1
Aldéhyde	-C(O)H	0.085
Hydroxyle	-OH	$5.7 \times 10^{-3}$
Hydroperoxyde	-OOH	$2.5 \times 10^{-3}$
Nitrate	-ONO <sub>2</sub>	$6.8 \times 10^{-3}$
Acide carboxylique	-C(O)OH	$3.1 \times 10^{-4}$
Peroxoacide	-C(O)OOH	$3.2 \times 10^{-3}$
Acyle peroxytriate	-C(O)OONO <sub>2</sub>	$2.7 \times 10^{-3}$
Groupement carboné	-CH <sub>2</sub> - , .....	0.35

<sup>a</sup> Facteur multiplicatif

Le schéma de la Figure 7 illustre le mécanisme global d'oxydation des COV qui se décompose en trois étapes clés: l'attaque initiale de l'oxydant (a), l'évolution des radicaux peroxydes RO<sub>2</sub> (b) et l'évolution des radicaux alcoyles RO (c) dont les détails sont décrits dans le paragraphe suivant (Atkinson and Arey 2003a; Atkinson and Arey 2003b; Hallquist, Wenger et al. 2009).

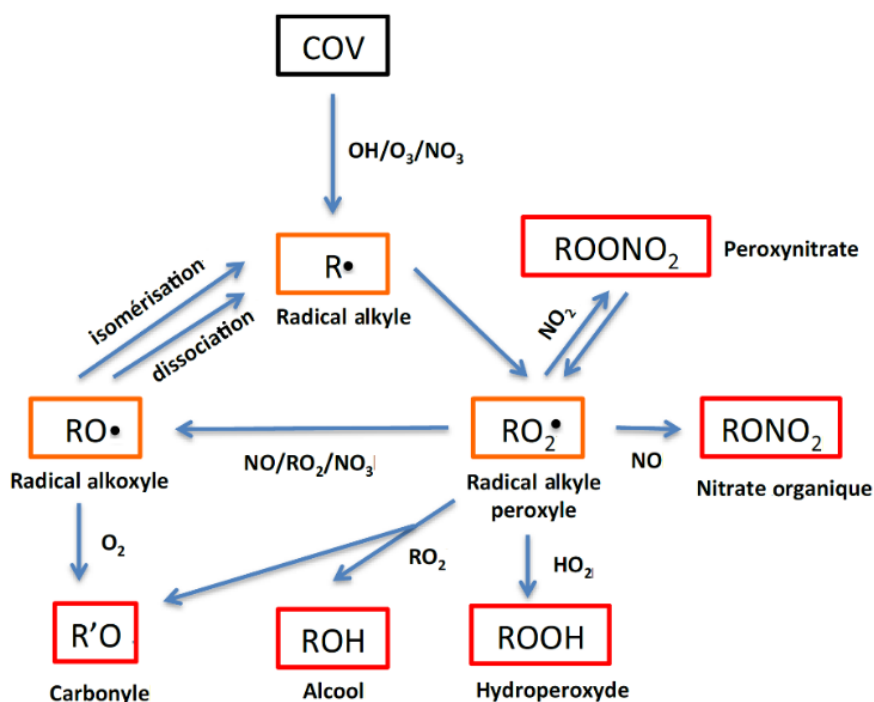


Figure 7. Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation atmosphérique d'un COV dans l'atmosphère (Atkinson and Arey 2003a).

(a) Les oxydants atmosphériques (radical OH, radical NO<sub>3</sub> et l'ozone O<sub>3</sub>) n'attaquent pas la chaîne réactionnelle de la même façon. L'oxydation par les radicaux OH et NO<sub>3</sub> s'opère selon deux voies en compétition : l'abstraction d'un atome hydrogène ou l'addition sur une double liaison ; le chlore procède majoritairement par des processus d'arrachement d'atome d'hydrogène tandis que l'ozone initie principalement sa réaction par addition sur une double liaison C=C (Kroll and Seinfeld 2008). Les réactions d'initiation par le radical OH, NO<sub>3</sub> ou Cl conduisent à la formation d'un radical (alkyl, alcy, aryl,...) qui se transforme immédiatement en radical RO<sub>2</sub> en présence d'oxygène O<sub>2</sub>.

L'ozone n'est, par contre, réactif que vis-à-vis des alcènes et autres composés insaturés, et l'ozonolyse procède par un mécanisme fondamentalement différent de celui impliquant OH, NO<sub>3</sub> ou Cl (Seinfeld and Pankow 2003). La réaction procède par addition de l'ozone sur la double liaison pour former un ozonide primaire (molozonide) instable qui se décompose rapidement en un carbonylé dit primaire et en un intermédiaire bi-radicalaire (intermédiaire de Criegee IC) excité (Figure 8).

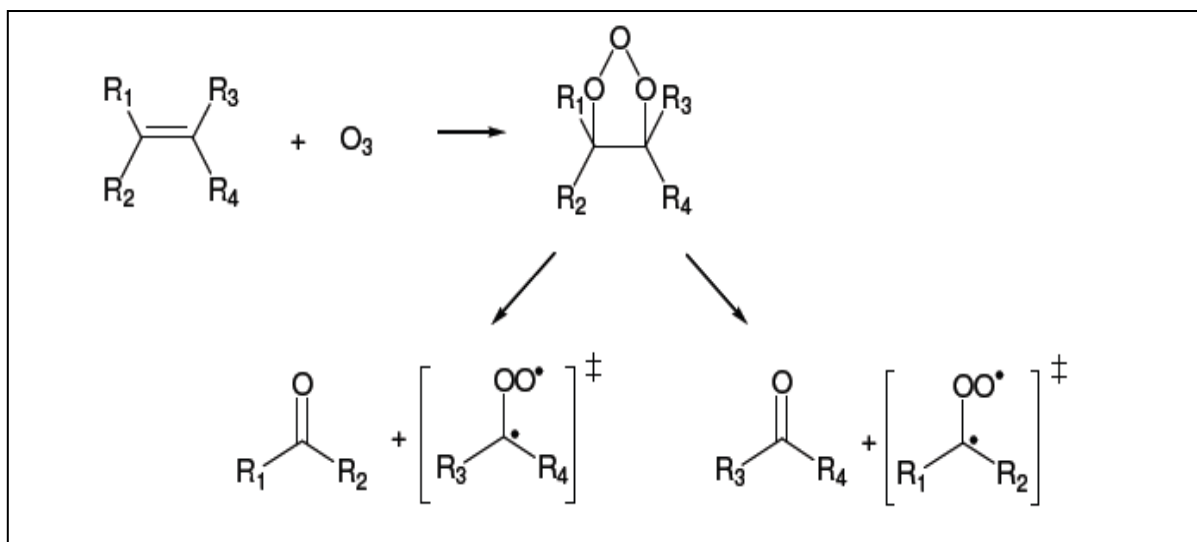
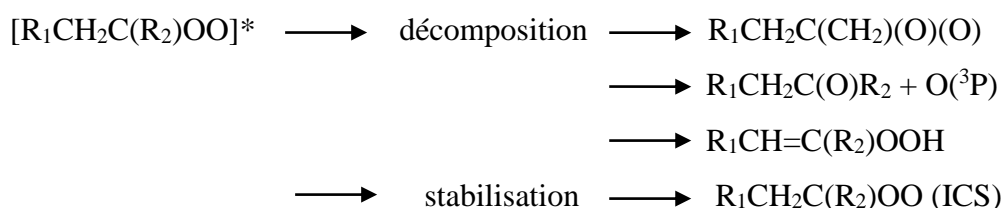


Figure 8. Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation d'un composé insaturé par O<sub>3</sub> (Horie and Moortgat 1991).

Selon la nature des groupements R1, R2, R3 et R4, les rapports de branchement de la décomposition de l'ozonide primaire seront différents. Des radicaux OH sont systématiquement formés lors de ces réactions avec des rendements variables (Kroll, Donahue et al. 2002).

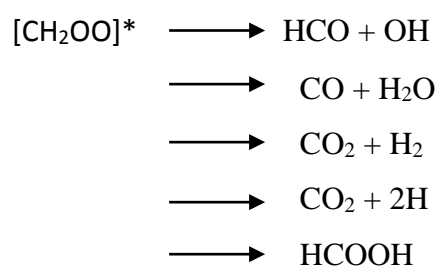
La formation des carbonylés primaires est assez bien documentée dans la littérature ; le devenir des intermédiaires de Criegee (IC) est par contre encore très incertain (Johnson and Marston 2008). L'IC sous forme excitée peut, soit se décomposer selon trois voies de réactions possibles : la voie ester, l'élimination d'un atome d'oxygène O(<sup>3</sup>P) et la voie hydroperoxyde, soit se stabiliser par collisions et/ou par vibrations (Kroll, Sahay et al. 2001):



L'intermédiaire de criegee stabilisé (ICS) participe à des réactions avec d'autres composés traces de l'atmosphère (Horie and Moortgat 1991). Plusieurs articles récents ont mis en évidence une réactivité très élevée des ICS avec d'autres composés d'intérêt atmosphérique, comme l'eau, l'ozone, le dioxyde de soufre, le monoxyde d'azote, le monoxyde de carbone, les acides organiques, les alcools et les composés carbonylés, mais les produits formés sont mal identifiés (Neeb, Sauer et al. 1997; Neeb, Horie et al. 1998; Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999; Sauer, Schäfer et al. 1999; Jiang, Xu et al. 2010; Berndt, Jokinen et al. 2012; Mauldin Iii, Berndt et al. 2012; Taatjes, Welz et al. 2012; Welz, Savee et al. 2012; Jalan, Allen et al.

2013; Taatjes, Welz et al. 2013; Berndt, Jokinen et al. 2014; Novelli, Vereecken et al. 2014; Sipilä, Jokinen et al. 2014). Les constantes de vitesse pour les réactions des ICS avec les acides, les aldéhydes et les alcools sont plus rapides que celles avec l'eau (par exemple  $k(\text{CH}_2\text{OO}+\text{acide acétique}) = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ;  $k(\text{CH}_2\text{OO}+\text{H}_2\text{O}) = 3,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), cependant, cette dernière réaction semble jouer un rôle majeur les concentrations atmosphériques en eau étant bien supérieures à celles des autres composés atmosphériques (Atkinson, Aschmann et al. 1994; Lee and Kamens 2005). La réaction des ICS avec les composés carbonyles conduit à la formation de composés de type ozonide secondaire qui, en fonction du précurseur, peuvent avoir une importance significative dans la formation d'AOS. L'ozonolyse de limonène (Figure 9) met en évidence ces différentes voies d'évolution et la complexité des schémas réactionnels conduisant à la formation de molécules de plus faible volatilité qui vont contribuer à la formation de l'AOS.

La décomposition des IC n'a été étudiée que pour des biradicaux simples, par exemple  $[\text{CH}_2\text{OO}]^*$  et  $[(\text{CH}_3)_2\text{COO}]^*$  par plusieurs équipes de recherche (Niki, Maker et al. 1983; Niki, Maker et al. 1987; Neeb, Horie et al. 1995; Tuazon, Aschmann et al. 1997)



La réaction de décomposition entraîne la production de radicaux OH et génère un certain nombre de produits en phase gazeuse tels que le  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{H}_2\text{O}$ , et des acides.



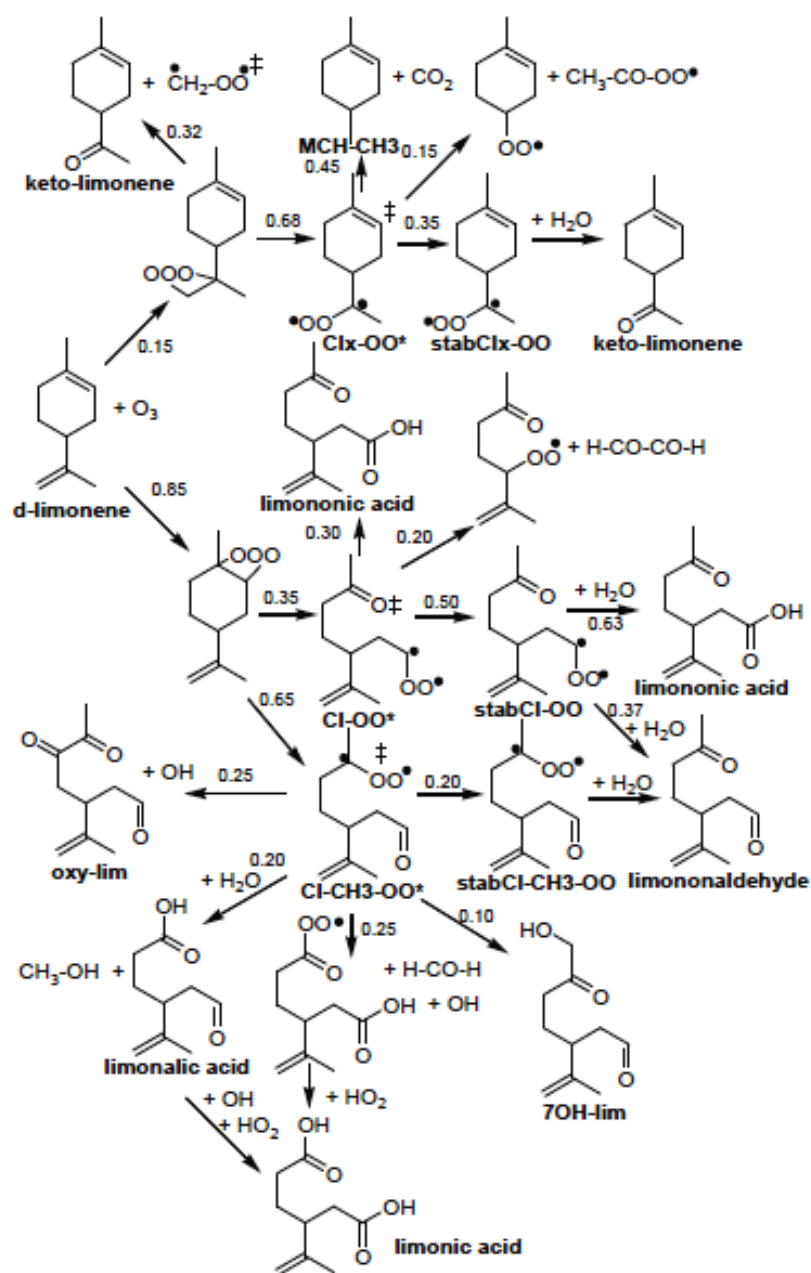


Figure 9. Mécanisme chimique décrivant la réaction du d-limonène avec l'ozone (Leungsakul, Jaoui et al. 2005).

(b) Les radicaux peroxydes (RO<sub>2</sub>) jouent un rôle essentiel dans la formation de composés de plus faible volatilité. Cette formation dépend fortement de la concentration en NO<sub>x</sub> qui influe significativement sur les rendements et la composition chimique des AOS formés (Seinfeld and Pankow 2003; Atkinson and Arey 2003a; Kroll and Seinfeld 2008).

A faible concentration en NO<sub>x</sub> (sub-ppb), les radicaux RO<sub>2</sub> réagissent préférentiellement avec les radicaux HO<sub>2</sub> pour générer des hydroperoxydes. De nombreuses études de réactivité en

chambre de simulation atmosphérique ainsi que plusieurs modèles réactionnels explicites ont démontré la présence des hydroperoxydes en quantité importante dans les AOS (Aumont, Szopa et al. 2005; Surratt, Murphy et al. 2006; Camredon, Aumont et al. 2007; Docherty, Stone et al. 2008). Les radicaux RO<sub>2</sub> peuvent également réagir avec d'autres radicaux peroxydes pour former des radicaux RO et des produits stables de types carbonylés et alcools. A forte concentration de NO<sub>x</sub> (ppb), comme dans les milieux urbains, les radicaux RO<sub>2</sub> réagissent préférentiellement avec le monoxyde d'azote (NO) pour former des radicaux RO ou des organonitrates (RONO<sub>2</sub>) (Seinfeld and Pandis 2016). De plus, les radicaux RO<sub>2</sub> peuvent réagir pendant la nuit avec NO<sub>3</sub> pour former des radicaux RO (Ziemann and Atkinson 2012).

(c) Dans l'atmosphère, les radicaux alkoxydes ainsi obtenus peuvent se décomposer par scission d'une liaison C–C, s'isomériser ou réagir avec O<sub>2</sub> (Atkinson and Arey 2003b).

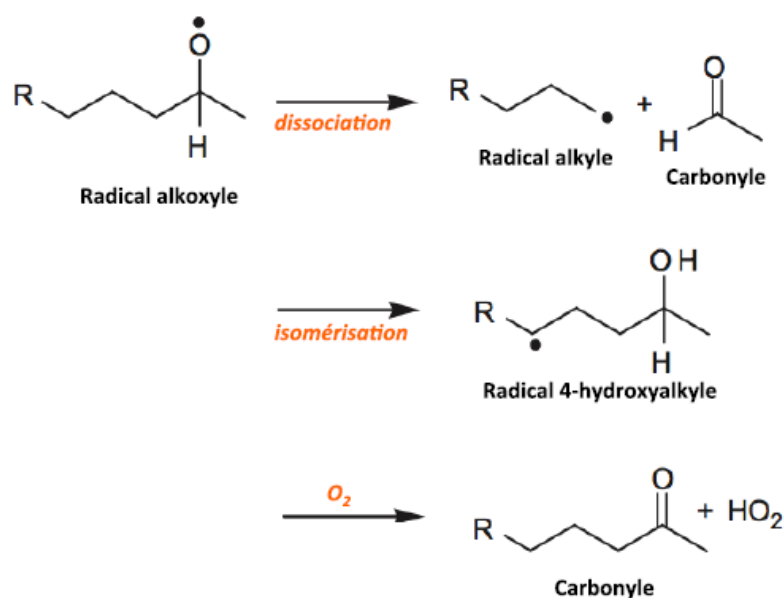


Figure 10. Voies d'évolution des radicaux alkoxydes dans l'atmosphère (Kroll and Seinfeld 2008).

La réaction de dissociation génère un composé carbonylé et un radical alkyl qui évolue aussitôt pour former un nouveau radical RO<sub>2</sub>. Ces produits formés, de faibles poids moléculaires, sont généralement de volatilité plus élevée que leurs précurseurs, ainsi, cette réaction est considérée comme négligeable dans la formation des AOS. L'isomérisation est favorisée dans le cas des composés à longue chaîne carbonée. Elle mène à la formation de produits polyfonctionnels pouvant contribuer significativement à la formation des AOS (Kroll

and Seinfeld 2008). Enfin, la réaction avec l'oxygène est favorisée pour les composés très peu ramifiés (linéaires) et à faibles poids moléculaires (Calvert, Atkinson et al. 2002; Atkinson and Arey 2003). Elle engendre un composé carbonylé qui n'altère pas fondamentalement la pression de vapeur du précurseur. Cette réaction est généralement trop lente pour être compétitive face à la dissociation et à l'isomérisation. Elle se déroule seulement lorsque ces deux derniers ne sont pas envisageables.

## II.2.2 Transfert vers la phase particulaire

La formation d'AOS est le résultat de trois processus de transfert gaz-particule : la nucléation, la condensation et la coagulation (Delmas, Mégie et al. 2005). Lorsque la pression de vapeur saturante des produits d'oxydation devient suffisamment basse, les espèces se partagent entre la phase gazeuse et la phase condensée (Song, Na et al. 2005). Ce processus est, par ailleurs, concurrencé par l'oxydation en phase gazeuse des produits de la première génération, formant de nouveaux composés polyfonctionnels (Colville and Griffin 2004). Les composés de seconde génération sont supposés avoir plus de groupes fonctionnels (par rapport à la première génération) et donc avoir une volatilité suffisamment faible pour rester la plupart de leur temps de vie dans la phase particulaire (Tsigaridis and Kanakidou 2003).

**Nucléation :** la nucléation est la toute première étape de transformation de la phase gazeuse à la phase liquide ou solide. Elle comporte deux types : homogène et hétérogène.

La nucléation d'espèces de faible pression de vapeur saturante peut se faire sur des clusters constitués uniquement de molécules de gaz, et donc sans corps étranger comme support, on parle alors de nucléation homogène. Par ailleurs, les composés en phase gazeuse peuvent aussi condenser sur des particules préexistantes : c'est la nucléation hétérogène (Alves and Pio 2005; Delmas, Mégie et al. 2005).

Lorsque la pression de vapeur d'un produit d'oxydation gazeux est égale à sa pression de vapeur saturante, il y aura alors formation des clusters qui peuvent atteindre des tailles suffisamment importantes pour dépasser la taille critique à partir de laquelle ils peuvent grossir en gouttelettes ou particules. Les clusters de taille inférieure à cette taille critique auront, eux, plutôt tendance à s'évaporer. Les particules formées par nucléation sont ultrafines et peuvent grossir par l'intermédiaire de différents processus (coagulation, adsorption de composés gazeux...).

**Condensation et coagulation :** La condensation correspond au phénomène de transfert des molécules de la phase gazeuse vers la phase particulaire préexistante entraînant un grossissement de la taille moyenne de l'aérosol sans modification du nombre total.

La coagulation correspond à l'adhésion d'une particule avec une autre, ce qui contribue à une diminution de la concentration en nombre et un grossissement de la taille moyenne de l'aérosol mais n'entraîne pas une modification de la masse totale (Delmas, Mégie et al. 2005). Ce processus est initié par des agitations d'origines thermiques (mouvement brownien), dynamique (turbulence) ou cinématique (sous l'action de champs de forces extérieures).

La coagulation et la condensation contribuent donc à une distribution dimensionnelle des particules vers des diamètres plus importants et à une modification de la composition chimique des particules. Ces deux processus se font principalement lorsque les particules sont de petites tailles (quelques dizaines de nanomètres) et présentes en fortes concentrations.

### II.3 Rendement de formation en AOS

La formation des aérosols organiques secondaires à partir de l'oxydation d'un précurseur gazeux est souvent représentée par le rendement de formation  $Y$  défini par la relation suivante :

$$Y = \frac{M_0}{\Delta HC} \quad \text{Équation 1}$$

où  $M_0$  (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) correspond à la concentration particulaire formée et  $\Delta HC$  (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) représente la concentration de précurseur hydrocarboné consommée. Le rendement  $Y$  d'une réaction d'oxydation dépend fortement de la nature du précurseur de départ, de l'oxydant mis en jeu et de la nature des groupements fonctionnels formés par la réaction (Pankow 1994; Kroll and Seinfeld 2008).

Compte tenu des modèles semi-empiriques pour la formation des AOS basés sur l'équilibre de répartition de produits semi-volatils entre les phases gazeuse et particulaire, le rendement en AOS peut être décrit de façon théorique par l'équation suivante (Pankow 1994; Odum, Hoffmann et al. 1996) :

$$Y = M_0 \sum \frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} M_0} \quad \text{Équation 2}$$

où  $\alpha_i$  représente le coefficient stœchiométrique massique du produit semi-volatil  $i$  (sans unité) et  $K_{om,i}$  le coefficient de partage gaz-particule de  $i$  ( $m^3 \cdot \mu g^{-1}$ ).

Le rendement  $Y$  est utilisé comme indicateur dans de nombreuses études portant sur la formation des AOS, cependant, il reste une donnée empirique totalement dépendante des conditions expérimentales.

## II.4 Importance de la réaction d'ozonolyse dans la formation d'AOS

Les principaux agents oxydants présents dans l'atmosphère sont le radical hydroxyle (OH), l'ozone ( $O_3$ ) et le radical nitrate ( $NO_3$ ). Les recherches actuelles sont axées sur la génération des AOS par un seul précurseur en présence d'un seul oxydant.

L'oxydation atmosphérique de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène par les 3 oxydants OH,  $NO_3$  et  $O_3$  a été reporté par Bonn et Moorgat (Bonn and Moorgat 2002). La formation des particules au cours de l'oxydation de ces composés a été étudiée en chambre de simulation par la mesure des distributions granulométriques en utilisant un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).

Comme l'indiquent la Figure 11 et le Tableau 7 (oxydation du  $\beta$ -pinène), le potentiel de nucléation est considérablement plus élevé pour l'ozonolyse que pour la réaction avec OH ou  $NO_3$ . L'ozonolyse (courbe violette) est donc le processus d'oxydation qui conduit à la plus grande concentration en nombre d'AOS ( $\times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ), avec formation de nanoparticules de diamètres centrés autour de 80 nm. Les deux autres réactions, avec OH (vert) et  $NO_3$  (rouge) présentent une distribution en taille des particules ( $\times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ) qui se distingue à peine de la ligne de base caractérisée par des diamètres beaucoup plus larges (autour de 450 nm).

**Tableau 7. Synthèse des travaux de (Bonn and Moorgat 2002) en termes de nombre maximal de particules observées ( $N_{max}$ ) et concentration volumique maximale d'aérosols produits ( $V_{max}$ ) lors de la réaction d'oxydation du  $\beta$ -pinène par  $O_3$ , OH et  $NO_3$ . Les données  $V_{max}$  (raw data) indiquent les concentrations maximales en volume de l'aérosol avant correction des pertes sur les parois ;  $V_{max}$  (corr.) représentent les valeurs corrigées des pertes sur les parois.**

<i>Oxydant</i>	$N_{max}$ ( $cm^{-3}$ )	$V_{max}(raw\ data)$ ( $nm^3 \cdot cm^{-3}$ )	$V_{max}(corr.)$ ( $nm^3 \cdot cm^{-3}$ )
$O_3$	$(4,0 \pm 0,2) \times 10^5$	$(7,9 \pm 0,2) \times 10^{11}$	$(9,6 \pm 0,2) \times 10^{11}$
OH	$(5,0 \pm 0,4) \times 10^3$	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^{11}$	$(2,3 \pm 0,4) \times 10^{11}$
$NO_3$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{11}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{11}$

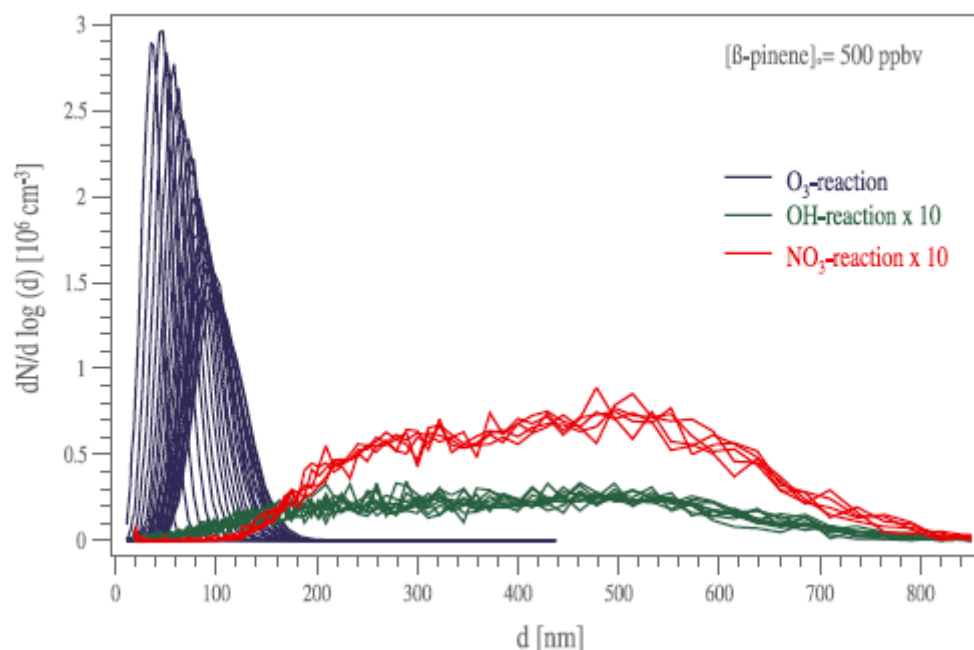


Figure 11. Distribution granulométrique des particules formées au cours des réactions du  $\beta$ -pinène avec  $O_3$ , OH et  $NO_3$  ; noter que les distributions pour OH et  $NO_3$  ont été zoomées ( $\times 10$ ) (Bonn and Moorgat 2002).

Le rôle important de la réaction avec l'ozone devient beaucoup plus évident lorsque la concentration initiale du monoterpène est abaissée à 50 ppbv (Bonn and Moorgat 2002). Dans l'expérience à faible concentration, l'ozonolyse est la seule source de particules observées, tandis que les mesures au cours de la réaction avec OH ou  $NO_3$  indiquent un niveau de concentration en aérosol nul. Ces résultats appuient fortement l'hypothèse que les produits de la réaction avec OH et  $NO_3$  sont caractérisés par une volatilité plus élevée (Bonn and Moorgat 2002). Cette étude confirme l'importance de l'ozonolyse dans la formation des aérosols, ce qui orientera nos travaux dans la suite.

Les monoterpènes  $\alpha$ -pinène et  $\beta$ -pinène ont des constantes de vitesse très différentes pour leurs réactions avec l'ozone, OH et  $NO_3$ , comme indiqué dans le tableau 8. Si les constantes cinétiques des réactions avec OH et  $NO_3$  sont beaucoup plus élevées que celles avec l'ozone, les concentrations d'OH et  $NO_3$  atmosphériques beaucoup plus faibles que celles de l' $O_3$  (concentration moyenne des radicaux OH =  $2,0 \times 10^6$  molécules. $cm^{-3}$  (12 h-diurne), radicaux  $NO_3 = 2,5 \times 10^8$  molécules. $cm^{-3}$  (12 h-nocturne) et  $O_3 = 7 \times 10^{11}$  molécules. $cm^{-3}$  (24 h) (Atkinson 1997)), rendent la réaction avec  $O_3$  compétitive par rapport à OH dans la journée et par rapport à  $NO_3$  la nuit. Compte tenu des concentrations moyennes en OH,  $NO_3$  et  $O_3$ , le temps de vie atmosphérique de l' $\alpha$ -pinène par rapport à chacun de ces oxydants est de 2,6 h, 11 min et 4,6 h, respectivement (Atkinson 1997).

**Tableau 8. Constantes de vitesse des réactions de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène avec O<sub>3</sub>, OH et NO<sub>3</sub> (cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (Bonn and Moorgat 2002).**

<i>Monoterpène</i>	$k_{O_3} \times 10^{17}$	$k_{OH} \times 10^{11}$	$k_{NO_3} \times 10^{11}$
$\alpha$ -pinène	8,66	5,37	6,16
$\beta$ -pinène	1,5	7,89	2,51

### III. Limites et incertitudes

Les mesures de la fraction organique dans les aérosols montrent que les aérosols organiques (AO) constituent une fraction très importante de la masse totale d'aérosol (20% à 90%) (Shrivastava, Fast et al.) et que les AOS sont la principale composante de la masse d'aérosols organiques, comprenant jusqu'à 95% du total (Shilling, Zaveri et al.).

Les modèles de chimie atmosphérique sous-/sur- estiment les concentrations d'AO mesurées. Les modèles divergent fréquemment des mesures de concentrations en AO mesurées d'un facteur allant de 8 jusqu'à 100 parfois, et ce, dans différents environnements (Shrivastava, Fast et al. ; Heald, Jacob et al. 2005; Volkamer, Jimenez et al. 2006; Kroll and Seinfeld 2008; Hallquist, Wenger et al. 2009; Hodzic, Jimenez et al. 2010; Barsanti, Carlton et al. 2013). Un exemple de sous-estimation par le modèle GEOS-Chem est représenté par Heald et al. sur la Figure 12 (Heald, Jacob et al. 2005). Les auteurs ont comparé les concentrations en carbone organique (OC) dans les aérosols prélevés lors de la mission aéroportée ACE-Asia le long des côtes du Japon aux concentrations calculées par le modèle GEOS-Chem.

Les observations de la campagne ACE-Asia révèlent des concentrations remarquablement élevées en aérosol organique avec une moyenne de 4  $\mu\text{g}\cdot\text{sm}^{-3}$  jusqu'à 6,5 km d'altitude ( $\text{sm}^{-3}$  se réfère à un mètre cube dans les conditions normales de température et de pression), valeur nettement supérieure à la moyenne du profil du modèle. Des efforts de modélisation récents ont découvert de nouvelles sources d'AOS comme par exemple les organosulfates, ce qui comble partiellement l'écart entre concentrations d'AOS prévues et mesurées, mais de façon encore insuffisante (Shilling, Zaveri et al.).

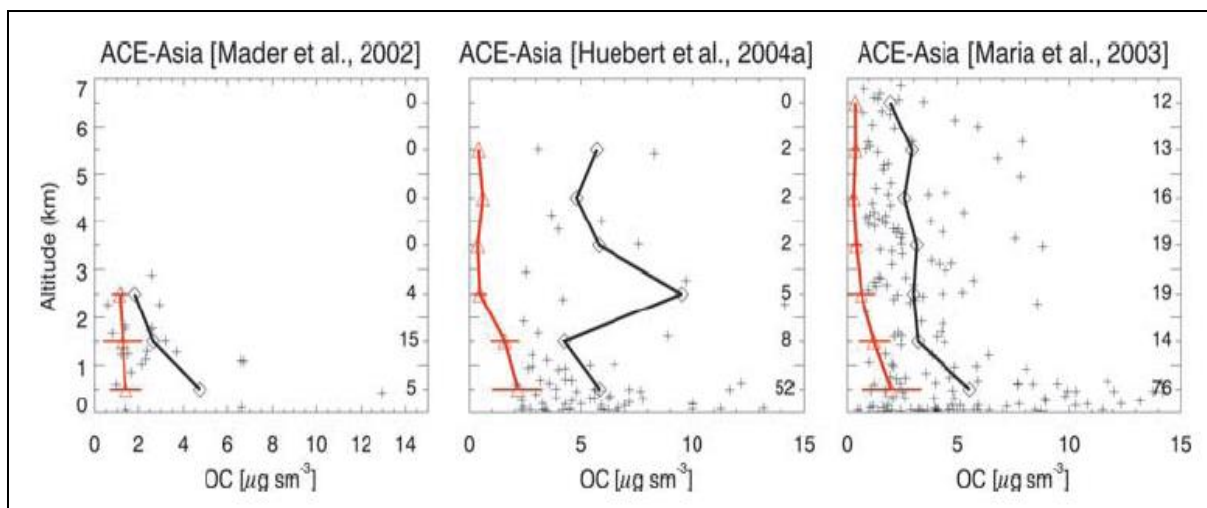


Figure 12. Moyenne des profils verticaux des concentrations d'aérosols organiques (OC) lors de la mission ACE-Asia le long des côtes du Japon v/s modèle GEOS-Chem. Les observations sont représentées en noir, avec des mesures individuelles en croix. Les résultats du modèle GEOS-Chem sont indiqués en rouge avec des écarts-types pour chaque intervalle d'altitude (Heald, Jacob et al. 2005).

Par contre, le modèle WRF-Chem (The Weather Research and Forecasting model coupled with chemistry) surestime la concentration massique organique particulaire: Shrivastava et al. ont comparé les résultats du WRF-Chem aux mesures de terrain des aérosols organiques recueillis pendant la campagne MILAGRO 2006 dans les environs de la ville de Mexico : une concentration d'AO supérieure d'un facteur de 2 à celle mesurée a été obtenue à certaines périodes (Figure 13) (Shrivastava, Fast et al.).

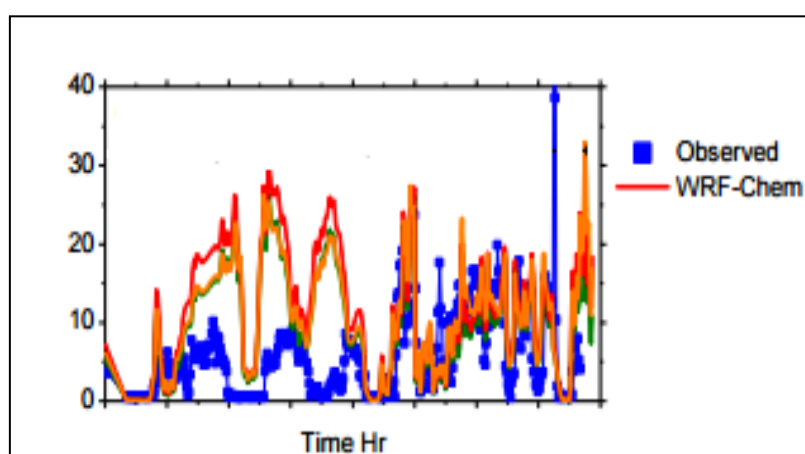
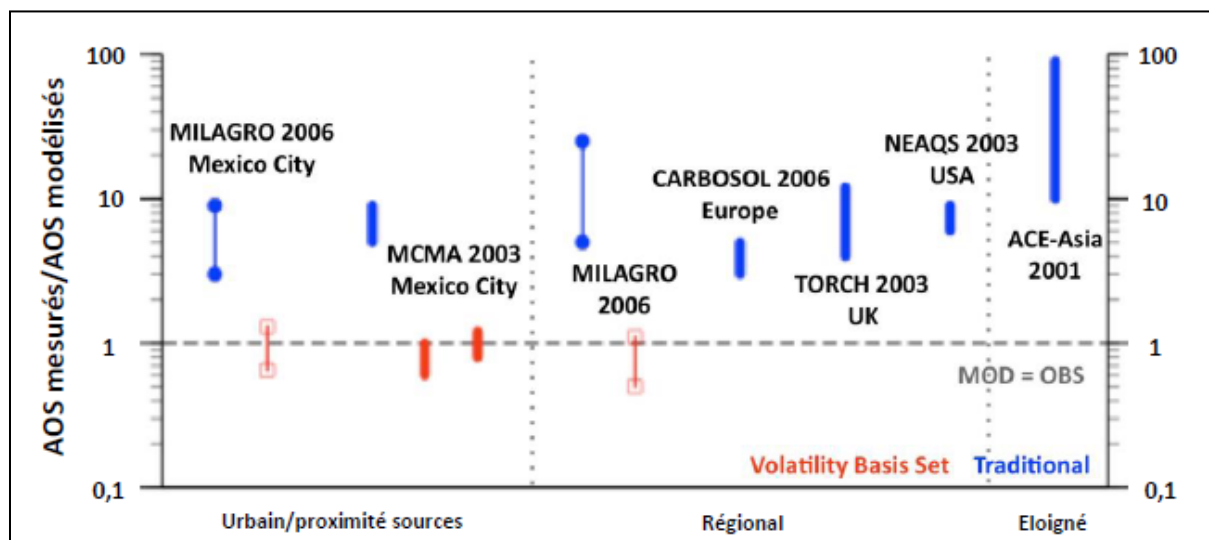


Figure 13. Comparaison des concentrations d'AO en  $\mu\text{g m}^{-3}$  obtenues par le modèle WRF-Chem et à celles mesurées par AMS (Aerosol Mass Spectrometer) (Shrivastava, Fast et al.).

Hodzic et al. ont synthétisé l'ensemble des données de la littérature concernant les mesures d'AOS et leur modélisation et ont représenté les écarts importants entre l'AOS mesuré sur le



terrain et l'AOS modélisé en schématisant le rapport des deux concentrations pour différentes études (figure 14) (Hodzic, Jimenez et al. 2010).



**Figure 14.** Rapport entre la masse d'AOS mesurée et modélisée suivant les modèles Volatility Basis Set (en rouge) et les modèles traditionnels (en bleu) en fonction de l'âge photochimique de l'AOS (Hodzic, Jimenez et al. 2010).

D'après la figure 14, la comparaison entre la quantité d'AOS modélisée et la quantité d'AOS mesurée montre une sous-estimation significative de la quantité d'AOS présente dans l'atmosphère selon le modèle de chimie-transport traditionnel (mécanisme de combinaison de la réactivité en phase gazeuse des COV avec les oxydants présents dans l'atmosphère, et le transfert des produits formés en phase gazeuse vers la phase particulaire).

De nombreux processus importants ne sont toujours pas bien compris et incorporés dans les modèles basés sur les mécanismes chimiques. Notamment, tous les précurseurs d'AOS ou encore certains processus réactionnels, tels que la formation et les différentes réactions des intermédiaires des Criegee ne sont actuellement pas bien identifiés et, par conséquent, ne sont pas bien représentés dans les modèles de chimie atmosphérique. De plus, de nombreux paramètres peuvent influencer les rendements, la masse et le nombre des AOS formés ainsi que les mécanismes réactionnels associés, ce qui pourrait expliquer l'écart entre l'AOS mesuré et modélisé. Dans les paragraphes suivants, les paramètres influençant la formation d'AOS seront abordés.

### III.1 Effet des précurseurs

La concentration en précurseurs d'AOS peut influencer les rendements de formation des AOS mais également la composition chimique de la phase particulaire. Les concentrations initiales

élevées des précurseurs augmentent la vitesse de réaction initiale et favoriseraient l'augmentation du rendement de formation en AOS en fonction de la masse particulaire ( $M_0$ ). Ceci est dû à une augmentation des processus d'adsorption favorisant le transfert d'espèces semi-volatiles de la phase gazeuse sur la phase particulaire (Odum, Hoffmann et al. 1996; Hoffmann, Odum et al. 1997; Seinfeld and Pankow 2003). Alfara et al. (Alfara, Hamilton et al. 2012) ont étudié l'impact de la concentration initiale de  $\beta$ -caryophyllène sur la composition chimique d'AOS générée à partir de son oxydation par l'ozone. Ils ont notamment démontré que lors d'expériences menées à faible concentration de précurseurs, la concentration en espèces fortement oxygénées, telles que les acides carboxyliques, était plus abondante que lors des expériences effectuées à forte concentration de précurseurs d'AOS.

En outre, les résultats des modèles sont parfois contestés dans les régions où les COV biogéniques se mélangent avec les anthropiques, ce qui suggère que les émissions anthropiques pourraient influencer la formation d'AOS à partir des composés organiques volatils biogéniques, mais à des degrés divers. Shilling et al. ont étudié l'influence de la présence d'une masse d'air anthropique sur la formation des AO à partir des COVB (Shilling, Zaveri et al.). La médiane des niveaux d'aérosol organique est représentée pour chacune des quatre catégories indiquées sur la Figure 15. Les conditions à faibles émissions biogéniques et anthropiques produisent la plus faible médiane de concentrations d'AO :  $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . La médiane est plus élevée dans le cas d'émissions anthropiques faibles et d'émissions biogéniques élevés ( $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), et encore plus dans le cas de fortes émissions anthropiques mais biogéniques faibles :  $4,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Cependant, il y a une augmentation très remarquable des niveaux d'AO lorsque les concentrations des traceurs anthropiques et biogéniques à la fois sont élevées :  $11,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

De plus, Chang et al. expliquent que dans les régions de l'atmosphère libre de toute influence anthropique, certains modèles peuvent reproduire les concentrations d'AO observées avec une précision raisonnable (Chang, Slowik et al. 2010).

Ceci semble indiquer que les COV d'origine anthropique peuvent influencer la formation des aérosols organiques secondaires à partir des COV biogéniques, d'où la nécessité d'étudier la portée et les raisons de cet effet.

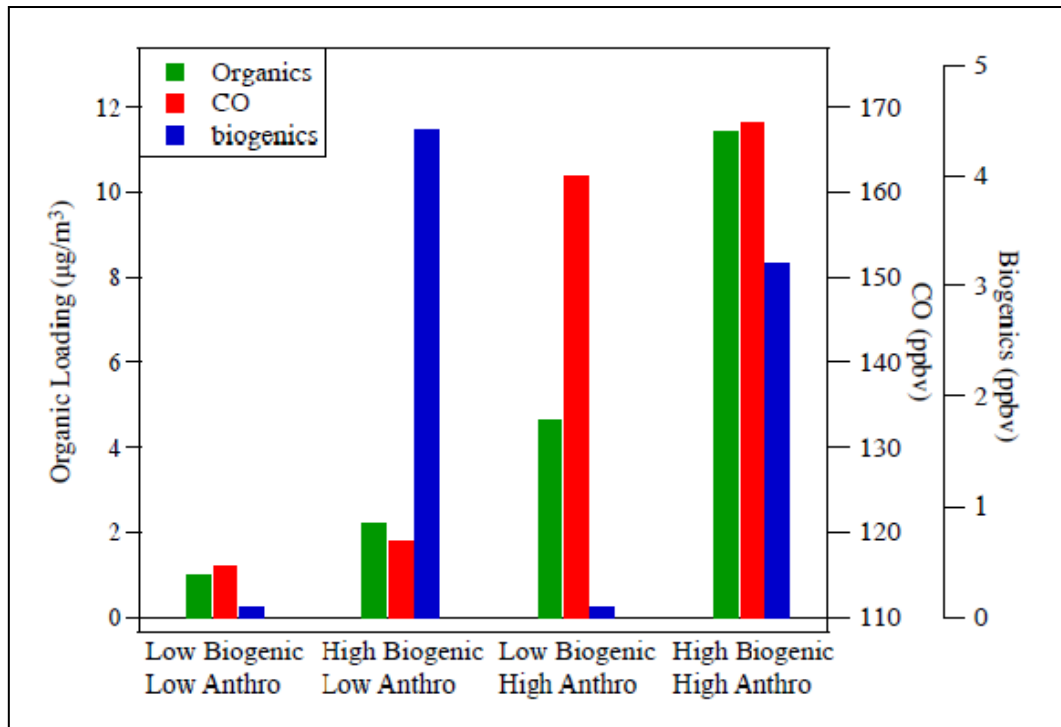


Figure 15. Médianes des concentrations d'AO, des biogéniques et anthropiques (représentées par le traceur CO) selon Shilling et al. (Shilling, Zaveri et al.).

### III.2 Effet de l'humidité relative

Les AOS sont formés suite à la condensation des produits d'oxydation générés à partir des précurseurs volatils. La concentration en AOS produite peut varier suite à une modification du mécanisme chimique ou par une perturbation des conditions de répartition gaz/particules (Jonsson, Hallquist et al. 2006; Pankow and Chang 2008).

Un certain nombre d'expériences reporte l'influence de l'humidité sur la formation des AOS et sur leur composition chimique, pour la plupart sur des monoterpènes étudiés en chambre de simulation et en réacteur à écoulement.

Jonsson et al. (Jonsson, Hallquist et al. 2005) ont étudié l'effet de l'humidité relative (HR) sur l'ozonolyse du limonène, du 3-carène, et de l' $\alpha$ -pinène. Les études ont été réalisées en augmentant progressivement HR de 2% à 85%. Une augmentation d'un facteur trois de la masse particulaire et de quatre à huit du nombre des particules a été observée suite à cette augmentation en HR. Les auteurs ont attribué cette augmentation en nombre et en masse à la formation des dimères de l'eau dans les conditions humides. En effet, la constante de vitesse de la réaction d'un intermédiaire de Criegee avec un dimère d'eau est plus rapide que celle avec un monomère. Ainsi, avec l'augmentation de l'humidité relative, la concentration des

dimères d'eau va augmenter et par conséquent la quantité de particules formées. Cette étude montre que la formation d'AOS augmente avec une augmentation en HR, indiquant que HR plus élevé facilite la nucléation.

Healy et al. (Healy, Temime et al. 2009) ont reporté l'influence de l'HR sur la formation d'AOS à partir du p-xylène. Les rendements en aérosol ont augmenté d'un facteur deux après une augmentation de l'HR de 5 à 75%. Les résultats montrent qu'une augmentation de l'humidité relative engendre des niveaux supérieurs de HONO formés dans la chambre ce qui conduit à une concentration plus élevée en OH, une oxydation plus rapide du p-xylène et des rendements massiques en AOS plus élevés.

Yu et al. (Yu, Lin et al. 2011) ont étudié l'effet de l'HR sur la formation d'AOS générés par l'ozonolyse du d-limonène dans une chambre environnementale. Le rendement massique et la concentration en nombre d'AOS ont augmenté respectivement de sept et huit fois, lorsque l'HR a augmenté de 18% à 82%. Les auteurs ont attribué cette augmentation en masse et en nombre d'AOS à plusieurs causes : les molécules d'eau peuvent s'adsorber sur les groupements fonctionnels hydrophiles (par exemple hydroxyl (-OH), carboxylique (-COOH), cétone (> CO) et aldéhyde (-HCO)) à la surface des AOS. Ainsi, l'augmentation de la concentration de l'eau pourrait améliorer la réaction en phase gazeuse de l'eau avec les CI et générer des produits de faible volatilité qui pourraient nucléer et se condenser pour former des AOS. Par exemple, l'intermédiaire bi-radicalaire peut se stabiliser par collision avec une molécule d'eau et se transformer en acide carboxylique en réagissant avec l'eau. En outre, les auteurs ont suggéré que les « petits » aldéhydes, cétones et alcools générés en phase gazeuse par l'ozonolyse du d-limonène peuvent à HR élevée partitionner dans la surface humide des AOS hygroscopiques. Ces « petits » composés vont par la suite s'hydrater et réagir avec O<sub>3</sub> et OH sur la surface humide des AOS et former des produits de faible volatilité. Ce phénomène ne peut pas être exécutable à faible HR (Yu, Lin et al. 2011).

Barley et al. et Prisle et al. (Barley, Topping et al. 2009; Prisle, Engelhart et al. 2010) ont modélisé la formation des AOS sous différentes conditions d'HR et ont remarqué une augmentation significative de la masse totale moyenne des AOS produits avec l'augmentation de l'humidité relative.

Cependant, il existe d'autres études qui ont montré une diminution ou aucun effet sur la formation d'AOS avec l'augmentation de l'humidité relative (Bonn, Schuster et al. 2002; Fick, Pommer et al. 2002; Berndt, Böge et al. 2003; Fick, Pommer et al. 2003; Rohr,

Weschler et al. 2003; Spittler, Barnes et al. 2006; Nguyen, Roach et al. 2011; Zhang, Surratt et al. 2011; Boyd, Sanchez et al. 2015).

L'étude réalisée par Spittler et al. (Spittler, Barnes et al. 2006) a montré un effet négatif de l'HR sur la formation des AOS à partir de l'oxydation par  $\text{NO}_3$  de l' $\alpha$ -pinène. Une diminution de 73% du rendement en AOS a été observée avec l'augmentation de l'HR à 20%. Les auteurs ont expliqué cette observation selon deux processus. Tout d'abord, la présence de  $\text{H}_2\text{O}$  pourrait modifier le mécanisme réactionnel, en phase gazeuse de la réaction de  $\text{NO}_3 + \alpha$ -pinène ce qui abouti à la formation des produits de volatilité plus élevée que celle des produits formés en absence de la vapeur d'eau. Ce processus a été étayé par la diminution de 38,7% du rendement en pinonaldéhyde (AOS produit de la réaction  $\text{NO}_3 + \alpha$ -pinène) indiquant un piégeage des radicaux peroxy. En outre, la vapeur d'eau pourrait être absorbée par les AOS et pourrait modifier le potentiel chimique des composés organiques en décalant l'équilibre de partage gaz-particules des composés organiques vers la phase gazeuse.

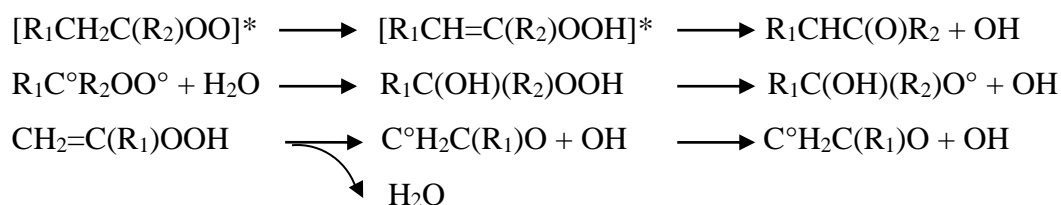
L'étude réalisée par Zhang et al. (Zhang, Surratt et al. 2011) a montré que les conditions de faible humidité (15 – 40%) favorise la formation d'AOS à partir de la photooxydation de l'isoprène par  $\text{NO}$  par rapport aux conditions d'HR plus élevée (40 – 90%). Les auteurs ont observé un rendement de formation supérieur pour l'acide 2-méthylglycérique (2-MG) et ses oligoesters (produits secondaires de l'oxydation de l'isoprène) dans les conditions d'HR faible. Cette diminution est attribuée au fait que l'eau réagit en initiant l'hydrolyse les composés fonctionnalisés présents en phase condensée.

De par les conditions expérimentales initiales différentes entre ces études (présence ou absence de particules d'ensemencement, de  $\text{NO}_x$ , de piègeurs d'OH et de piègeurs de Criegee) ainsi que les divers précurseurs utilisés (aromatiques et biogéniques), l'effet de l'humidité relative n'est pas encore bien cerné à l'heure actuelle.

### III.3 Effet des piègeurs des radicaux OH

Les piègeurs de radicaux OH sont ajoutés aux expériences de génération d'AOS pour piéger la formation des radicaux OH secondaires qui peuvent réagir avec les précurseurs. L'ozonolyse des COV monoterpéniques qui, en se dégradant, constitue une source très importante de radicaux OH, comme l'illustre le tableau 9, où les rendements en OH dépendent de la structure de l'alcène et peuvent aller jusqu'à 77% dans le cas de l' $\alpha$ -pinène.

Ainsi, il s'est avéré que les intermédiaires de Criegee jouent un rôle dans la génération des radicaux OH, non seulement par leur décomposition selon la voie hydroperoxyde, mais aussi par leurs réactions avec l'eau (Atkinson, Aschmann et al. 1992; Atkinson and Aschmann 1993; Fenske, Kuwata et al. 2000; Kroll, Clarke et al. 2001; Kroll, Hanisco et al. 2001; Kroll, Sahay et al. 2001; Jonsson, Hallquist et al. 2008) selon :



Les radicaux OH peuvent impacter la quantité d'AOS formée ainsi que les produits finaux générés suite à leurs réactions avec le précurseur et/ou avec les produits d'ozonolyse. En absence de piègeurs de radicaux OH, des rendements plus élevés en AOS sont attendus puisque les réactions secondaires avec OH<sup>°</sup> produiraient une concentration plus élevée de produits de faible volatilité. L'utilisation d'un piègeur de radicaux OH est supposée réduire la complexité des réactions de génération d'AOS, parce que la chimie de l'ozone / COV sera isolée.

**Tableau 9. Rendements de formation des radicaux OH de quelques COVB dans leur réaction avec O<sub>3</sub>.**

<i>Alcène</i>	<i>Rendement de formation en OH (%)</i>
$\alpha$ -pinène	77±10 <sup>b</sup>
$\beta$ -pinène	24±6 <sup>a</sup>
Sabinène	33±5 <sup>b</sup>
Limonène	67±10 <sup>b</sup>
$\alpha$ -terpinène	38±5 <sup>b</sup>
$\gamma$ -terpinène	96 – 98 <sup>c</sup>
Myrcène	63±9 <sup>b</sup>
Linalool	66±10 <sup>b</sup>
Terpinolène	62 – 70 <sup>c</sup>
$\alpha$ -phellandrene	26 - 31 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Rickard, Johnson et al. 1999

<sup>b</sup> Aschmann, Arey et al. 2002

<sup>c</sup> Herrmann, Winterhalter et al. 2010

Les piègeurs de radicaux couramment utilisés sont le cyclohexane, le monoxyde de carbone, le 2-butanol, le 1-propanol, l'éther diéthylique et le formaldéhyde (Atkinson, Aschmann et al. 1992; Atkinson and Aschmann 1993; Chew and Atkinson 1996; Docherty, Wu et al. 2005; Wegener, Brauers et al. 2007; Sato, Inomata et al. 2013).

L'effet du cyclohexane et du 2-butanol sur la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse du limonène, du 3-carène, et de l' $\alpha$ -pinène a été étudié par Jonsson et al (Jonsson, Hallquist et al. 2008). Quel que soit le précurseur, la concentration en AOS formé décroît suivant l'ordre : sans piègeur > 2-butanol > cyclohexane. Cette influence est due à la différence du rapport radicalaire  $[HO_2]/[RO_2]$  dans le réacteur avec des concentrations différentes dépendantes initialement du piègeur utilisé (2-butanol ou cyclohexane).

Emanuelson et al. (Emanuelsson, Watne et al. 2013) ont étudié l'influence des radicaux OH sur la formation d'AOS dans l'ozonolyse du  $\beta$ -pinène. Ils ont montré que les concentrations en masse et en nombre d'AOS mesurées ont augmenté selon: pas de piègeur >> cyclohexane > 2-butanol.

Cette contradiction entre les résultats des différentes études proviendrait du fait que l'effet des piègeurs des radicaux OH sur la formation d'AOS dépend initialement du rapport  $[HO_2]/[RO_2]$  qui, à son tour, est fonction du précurseur et du piègeur utilisés dans le milieu réactionnel. En effet, il est proposé que l'introduction du piègeur de radicaux OH dans le système réactionnel peut impacter le rapport  $[HO_2]/[RO_2]$  ce qui modifie la formation d'AOS de sorte que l'augmentation du rapport  $[HO_2]/[RO_2]$  diminue le rendement de formation d'AOS. L'augmentation du  $[HO_2]/[RO_2]$  favorise la réaction  $HO_2 - RO_2$  au dépend de la réaction  $RO_2 - RO_2$  et conduit à des produits plus volatils et par la suite moins d'AOS (Keywood, Varutbangkul et al. 2004; Docherty, Wu et al. 2005; Jonsson, Hallquist et al. 2008).

Chaque type de piègeur de radicaux réagit différemment, d'où des différences dans la manière avec laquelle ils influencent la formation d'AOS. En effet, le cyclohexane et le 2-butanol produisent des radicaux peroxydes et alcoxydes à partir de leurs réactions avec le radical OH. Ainsi, la réaction  $OH^\circ + \text{cyclohexane}$  produit une quantité plus élevée de radicaux alcoxydes que sa réaction avec le 2-butanol, tandis que les radicaux peroxydes sont formés en quantité plus importante dans la réaction  $OH^\circ + \text{2-butanol}$ . La réaction entre les radicaux OH et le CO génère uniquement des radicaux hydroperoxydes  $HO_2$  (Docherty, Wu et al. 2005; Jonsson, Hallquist et al. 2008; Sato, Inomata et al. 2013).

Le type du précurseur utilisé joue un rôle essentiel sur l'effet du piègeur d'OH sur la formation d'AOS. Selon la position de la double liaison, les piègeurs des radicaux OH

réagissent différemment : ils augmentent le rapport  $[HO_2]/[RO_2]$  dans le cas des COV ayant une insaturation exocyclique ce qui produit moins d'AOS tandis que le rapport  $[HO_2]/[RO_2]$  est plus faible dans le cas des COV endocycliques (cas de l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène par exemple) (Docherty and Ziemann 2003; Keywood, Varutbangkul et al. 2004; Docherty, Wu et al. 2005; Jonsson, Hallquist et al. 2008; Jonsson, Hallquist et al. 2008; Emanuelsson, Watne et al. 2013).

### III.4 Effet du niveau d'oxyde d'azote ( $NO_x$ )

La concentration en  $NO_x$  apparaît comme un des facteurs majeurs influençant la capacité des processus d'oxydation à aboutir à la formation d'AOS. L'effet de la concentration en  $NO_x$  a été observé sur de nombreux systèmes chimiques dans plusieurs travaux menés ces dernières années sur la formation des AOS. En effet, les hydrocarbures à faibles poids moléculaires (10 carbones au plus), à l'exception de limonène (Zhang, Huff Hartz et al. 2006), comme l'isoprène (Kroll, Ng et al. 2006), les isomères du xylène (o-, m- et p-) (Song, Na et al. 2005; Ng, Kroll et al. 2007; Song, Na et al. 2007), le toluène (Cao and Jang 2008) et l' $\alpha$ -pinène (Ng, Chhabra et al. 2007) ont une dépendance négative du rendement de formation en AOS avec la concentration en  $NO_x$ . Ceci est expliqué par le devenir des radicaux  $RO_2$  suite à la compétition entre  $RO_2+NO$  et  $RO_2+HO_2$  où, à basse concentration en  $NO_x$ , la réaction  $RO_2+HO_2$  génère des hydroperoxydes (ROOH), des carbonyles, des hydroxycarbonyles et des alcools significativement moins volatils que les composés carbonyles formés en présence de  $NO_x$  par dissociation et réaction avec l'oxygène des radicaux RO (Johnson, Jenkin et al. 2004; Johnson, Jenkin et al. 2005; Kroll, Ng et al. 2006; Ng, Chhabra et al. 2007). En revanche, une tendance inverse est observée dans le cas des hydrocarbures à haut poids moléculaires comme les alcanes longs ou les sesquiterpènes (Lim and Ziemann 2005; Ng, Chhabra et al. 2007) où des rendements de formation en AOS étaient plus importants dans des conditions de concentrations de  $NO_x$  plus élevées. Dans ce cas, les radicaux RO formés à fortes concentrations en  $NO_x$  produisent des nitrates organiques de faible volatilité avec des rendements plus importants que pour des espèces plus petites ainsi que de larges radicaux alcoyles qui subissent principalement une isomérisation pour former par la suite des produits de faibles volatilités.



### III.5 Effet des piègeurs des intermédiaires de Criegee

La réactivité et le devenir atmosphérique des intermédiaires de Criegee demeurent des champs de recherche importants pour notre compréhension de la chimie de l'atmosphère.

Les intermédiaires de Criegee sont formés dans les réactions d'ozonolyse suite à la décomposition de l'ozonide primaire. Ils ont un intérêt atmosphérique important en raison de leur rôle dans la formation de radicaux OH (Atkinson, Aschmann et al. 1992; Atkinson and Aschmann 1993; Fenske, Kuwata et al. 2000; Kroll, Clarke et al. 2001; Kroll, Hanisco et al. 2001; Kroll, Sahay et al. 2001), des acides organiques (Crehuet, Anglada et al. 2001; Orzechowska, Nguyen et al. 2005; Leather, McGillen et al. 2012; Jalan, Allen et al. 2013) et d'autres composés atmosphériques (Sipilä, Jokinen et al. 2014).

Par ailleurs, d'autres études reportent le rôle des IC dans la formation d'AOS. Yao et al. (Yao, Ma et al. 2014) ont étudié le rôle des ICS dans la formation des précurseurs d'AOS. Les auteurs ont démontré que l'utilisation de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) comme piègeur des ICS formés lors de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -cédrene agissent sur la formation d'AOS. En effet, l'ajout de l'acide acétique dans le milieu réactionnel inhibe la formation de nouvelles particules. A contrario, le  $\text{SO}_2$  améliore considérablement la formation de nouvelles particules puisque sa réaction avec les ICS mène à la formation d'acide sulfurique, un précurseur de nucléation important (Sipilä, Jokinen et al. 2014; Yao, Ma et al. 2014). Cependant, les auteurs ont observé une augmentation du rendement massique en AOS formé et une diminution du rendement en radicaux OH générés lors de l'utilisation de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{SO}_2$  comme piègeurs des ICS, ce qui indique que les précurseurs d'AOS sont formés par des réactions bimoléculaires des IC. Cependant les mécanismes exacts par lesquels ils réagissent pour former ces précurseurs restent vagues. Vereecken et al. (Vereecken, Harder et al. 2012) suggèrent que les réactions des ICS avec des COV oxygénés influencent potentiellement la formation d'AOS.

Zhao et al. (Zhao, Wingen et al. 2015) ont reporté le rôle des biradicaux de Criegee stabilisés dans la formation des particules suite à leur réaction avec les radicaux peroxydes formés par l'ozonolyse de trans-3-hexène.

Lee et Kamens (Lee and Kamens 2005) ont reporté le rôle de l'eau, l'acétaldéhyde, l'acide formique et le méthanol dans le piégeage des ICS engendrés durant l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. Ils ont découvert que la nucléation a été supprimée en présence de ces piègeurs suivant l'ordre : eau  $\ll$  acétaldéhyde  $\approx$  méthanol  $<$  acide formique. Une diminution du nombre total de particules formées a été aussi observée. Les auteurs ont attribué cette observation au fait

que la réaction des ICS avec des aldéhydes produit des ozonides secondaires et avec des acides carboxyliques, un ester hydroperoxyde. Ces produits sont supposés avoir une pression de vapeur trop élevée pour participer à un processus nucléation.

Ces quelques études de la littérature sur l'influence positive ou négative des piègeurs des ICS sur la formation d'AOS montrent que le rôle des intermédiaires de Criegee dans cette formation et les mécanismes réactionnels impliqués souffrent d'une méconnaissance importante et sont sujets à de grandes incertitudes. Ainsi, l'évolution des intermédiaires de Criegee reste une source vague dans la caractérisation des mécanismes d'ozonolyse et la quantification des produits formés (Pinho, Pio et al. 2006). Des informations complémentaires sont nécessaires pour caractériser les réactions découlant des intermédiaires de Criegee.

#### IV. Objectifs de thèse

La revue bibliographique précédente permet de mettre en évidence l'importance de l'étude des aérosols atmosphériques pour pouvoir modéliser plus précisément leur formation dans l'atmosphère et prévoir leurs impacts sur l'homme et son environnement. La composante organique des aérosols d'origine secondaire apparaît comme celle sur laquelle repose le plus d'incertitudes. Il en découle qu'il est nécessaire d'améliorer les connaissances sur les mécanismes de formation d'AOS, leurs rendements et sur l'identification des produits composant les AOS. Plus spécifiquement, ce travail s'inscrit dans une meilleure compréhension de l'influence des conditions environnementales sur cette formation.

Par conséquent, dans la première partie de cette étude, nous allons étudier :

- L'effet de l'environnement, notamment la présence de COV autres que le précurseur ;
- L'effet des piègeurs des IC ;
- L'effet des piègeurs de radicaux OH.
- L'effet de la présence d'un composé basique

Dans ce cadre, nous avons déterminé expérimentalement les rendements en AOS et identifié les produits générés par ozonolyse d'un COV biogénique. Ainsi, nous avons évalué l'impact de la présence de COV autres que le COVB sur cette formation d'AOS.

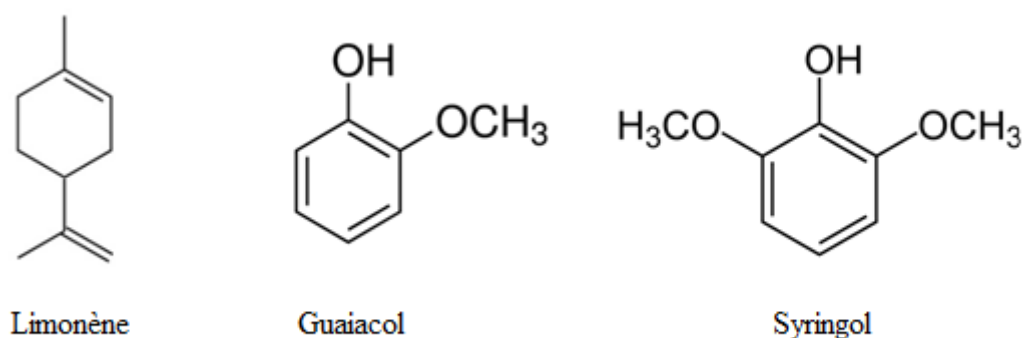
Les monoterpènes de part leurs émissions importantes et leur capacité à former des AOS apparaissent comme des composés d'étude très intéressants. Dans notre travail, nous avons choisi de nous focaliser sur le limonène, un COVB mono terpénique.

Plus de la moitié des émissions des monoterpènes qui viennent de conifères et des cultures sont composées d' $\alpha$ -pinène et de limonène (Guenther, Hewitt et al. 1995; Saathoff, Naumann et al. 2008). Le limonène est un monoterpène volatil de formule brute  $C_{10}H_{16}$  contenant deux doubles liaisons carbone-carbone, une liaison endocyclique et une liaison exocyclique (figure 16).

Comme mentionné plus haut, le limonène contribue plus à la formation des AOS que l' $\alpha$ -pinène (Zhang, Huff Hartz et al. 2006). La fraction de limonène est de 10% en masse dans certains environnements, mais il peut contribuer à plus de 20% des AOS terpéniques selon la distribution des espèces végétales. Par ailleurs, le limonène est très présent dans les pelures d'agrumes, les désodorisants, les produits de nettoyage et dans l'huile de térébenthine, ce qui en fait un composé majeur en air intérieur (Morawska, He et al. 2009). Le limonène a aussi été choisi pour ses caractéristiques structurales, et notamment la position de ses deux doubles liaisons  $C=C$  qui va avoir un impact sur leur réactivité. Dans l'atmosphère, ce composé va réagir avec l'ozone, mais aussi avec les radicaux hydroxyles (le jour) et nitrates (la nuit). Compte tenu de l'importance du limonène en air extérieur et intérieur et de son fort potentiel de formation d'AOS via l'ozonolyse, nous avons choisi ce composé comme COVB modèle pour répondre aux objectifs. Les COV (anthropogéniques et biogéniques) modèles sélectionnés pour étudier l'effet de l'environnement sur la formation d'AOS sont le 1-butanol, le toluène, l'acétone, l'acide acétique et la méthylamine. Le butanol, l'acétone et l'acide acétique sont des solvants très utilisés dans l'industrie, le toluène est un des principaux hydrocarbures émis par les échappements automobiles. Quant à la méthylamine, c'est un composé volatil très réactif qui peut prendre part à la formation et à la croissance d'aérosols dans l'atmosphère dans les forêts boréales (Mäkelä, Yli-Koivisto et al. 2001; Yu, McGraw et al. 2012). La méthylamine peut être émise à partir de diverses sources anthropiques et naturelles. À l'échelle globale, l'élevage, l'industrie et les procédés de combustion sont les principales sources anthropiques, et les océans, la végétation, la combustion de la biomasse et les sols sont les principales sources naturelles (Ge, Wexler et al. 2011).

La deuxième partie de ma thèse consiste à étudier l'effet de l'humidité relative sur les AOS générés par l'oxydation par OH de deux COV anthropiques (figure 16) : le 2-méthoxyphénol (guaiacol) et le 2,6-diméthoxyphénol (syringol). Ces composés sont abondamment émis lors de la combustion de la biomasse, et plus particulièrement lors de la pyrolyse de la lignine (Simpson, Paulsen et al. 2005; Mazzoleni, Zielinska et al. 2007). Les facteurs d'émissions des méthoxyphénols totaux varient entre 900 et 4200  $mg \cdot kg^{-1}$  de bois brûlé (Rogge, Hildemann et al. 1998; Schauer, Kleeman et al. 2001). Ces composés sont très réactifs vis-à-vis des

radicaux hydroxyles, des radicaux nitrate, des atomes de chlore et de l'ozone (Coeur-Tourneur, Cassez et al. 2010; Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2012; Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2014; Lauraguais, Bejan et al. 2014; El Zein, Coeur et al. 2015; Lauraguais, Bejan et al. 2015; Lauraguais, El Zein et al. 2016; Yang, Zhang et al. 2016). De plus, le guaiacol et le syringol génèrent des rendements élevés en AOS lors de leur réaction avec le radical OH (Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2012; Yee, Kautzman et al. 2013; Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2014).



**Figure 16. Représentation des composés d'étude.**

Une première partie des expériences a été réalisée à l'Ecole des Mines de Douai (~ 18 mois), où les premières étapes de formation des AOS dans l'ozonolyse du limonène ont été étudiées dans un réacteur à écoulement à aérosol. Les rendements, la masse en AOS, les distributions granulométriques ainsi que les seuils de nucléation ont été déterminés afin d'évaluer les impacts de la présence de COV sur ces caractéristiques.

L'autre partie des expériences a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie Atmosphérique de l'Université du Littoral Côte d'Opale (CSA – LPCA) (~ 18 mois), où l'oxydation des COV a été étudiée en chambre de simulation atmosphérique (8 m<sup>3</sup>). Je me suis intéressée aux rendements de formation en AOS, aux distributions granulométriques, aux produits en phase gazeuse et particulaire et à l'influence de la présence d'un contaminant anthropique sur les rendements et les masses finaux.

Nous avons exploité la complémentarité de ces deux types de réacteurs (réacteur à écoulement et chambre de simulation) pour réaliser cette étude, chacun des dispositifs expérimentaux apportant des informations essentielles sur la compréhension du phénomène global de formation des AOS. Le réacteur à écoulement permet d'étudier les premières étapes de formation et les rendements en AOS sur des temps de réaction courts. Alors que la chambre

de simulation permet de caractériser chimiquement la composition des particules formées et les rendements d'AOS sur des temps de réactions plus longs. De plus, le réacteur à écoulement permet de reporter l'influence des piègeurs des IC et des radicaux OH sur les premières étapes de formation des AOS.

On a eu l'opportunité de réaliser des expériences au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière Infrarouge AILES, où, des mesures de spectroscopie vibrationnelle ont été effectuées au moyen d'un interféromètre à transformée de Fourier couplé à un module ATR (Attenuated Total Reflectance) afin de caractériser la phase particulaire issue d'une série de réactions méthoxyphenol + oxydant effectuées dans la chambre de simulation du LPCA et d'étudier le caractère hygroscopique de ces particules.

## Chapitre 2. Matériels et méthodes

Pour répondre aux objectifs fixés, différents dispositifs expérimentaux ont permis d'étudier de façon complémentaire l'influence de 'l'environnement' sur la formation des particules d'aérosol organique :

- Le réacteur à écoulement laminaire du département SAGE,
- La chambre de simulation atmosphérique (CSA) du LPCA,
- Une cellule spécifique d'hydratation et de température contrôlées au synchrotron SOLEIL, ligne AILES.

Afin de mettre en évidence le rôle des conditions environnementales, en particulier la présence d'autres COV dans l'ozonolyse du limonène, des expériences de référence à différentes concentrations initiales d'ozone et de limonène ont tout d'abord été réalisées à la fois dans le réacteur à écoulement et dans la chambre de simulation. L'étude de l'influence des piègeurs de radicaux OH et de CI sur les premières étapes de formation des AOS a été menée dans le réacteur à écoulement ; des expériences complémentaires en présence d'acide acétique et de méthylamine ont par la suite été réalisées dans la CSA afin d'étudier l'influence de ces composés avec des temps de réaction beaucoup plus longs.

L'influence de l'humidité relative sur les caractéristiques des AOS générés à partir de l'oxydation du guaïcaol et du syringol par le radical OH a été évaluée suite à des expériences dans la CSA. La caractérisation de ces réactifs et des produits formés ainsi que le caractère hygroscopique des produits ont été étudiés au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière Infrarouge AILES.

Toutes les expériences ont été réalisées dans de l'air synthétique produit par un générateur d'air zéro Claind AZ 2020 au département SAGE et par un générateur d'air zéro Domnick Hunter LGCAD 140 au LPCA. Les différents produits chimiques, réactifs ou produits de réaction, utilisés dans cette étude ainsi que leur pureté sont listés dans le tableau 10.

**Tableau 10. Récapitulatif des produits chimiques utilisés dans les expériences.**

<i>COV</i>	<i>Fabricant</i>	<i>CAS #</i>	<i>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Pureté</i>
d-limonène	Sigma-Aldrich	5989-27-5	136	99,9
1-butanol	Sigma-Aldrich	71-36-3	74	>99,4
toluène	Sigma-Aldrich	108-88-3	92	≥99,5
acétone	VWR	67-64-1	58	99,9
acide acétique	VWR	64-19-7	60	96
méthylamine	TCI	74-89-5	31	40% dans H <sub>2</sub> O
3-méthoxyphénol	Alfa Aesar	150-19-6	124	97
2,6-diméthoxyphénol	ACROS Organics	91-10-1	154	99
4-nitoguaiacol	ACROS Organics	3251-56-7	169	97
5-nitoguaiacol	TCI	636-93-1	169	98

## I. Réacteur à écoulement laminaire (SAGE)

### I.1 Description générale

L'étude de la formation des AOS en milieu contrôlé a été réalisée dans le réacteur à écoulement du département SAGE, schématisé sur la figure 17. Ce dispositif, à écoulement laminaire, permet d'étudier les premières étapes de formation des AOS, en particulier les seuils de nucléation et les rendements en AOS. Ce réacteur a été développé et validé dans la thèse de M. Duncianu (Duncianu 2012). Il a été utilisé dans une deuxième thèse pour étudier les cinétiques et produits d'ozonolyse d'alcènes ramifiés (Braure 2015).

Le réacteur à écoulement est composé d'un tube cylindrique en Pyrex de 100 cm de longueur et de 10 cm de diamètre interne positionné verticalement. Le flux qui pénètre dans le réacteur



circule de haut en bas ; deux tubes concentriques de plus petits diamètres, coulissants à l'intérieur du tube principal permettent une entrée séparée des deux réactifs. Ils sont utilisés comme injecteurs mobiles centraux : un injecteur mobile externe pour l'introduction de l'ozone et un injecteur mobile interne pour les autres composés/réactifs, les deux flux étant ensuite mélangés dans une zone frittée au niveau de la tête d'injection par la voie centrale du réacteur. L'étanchéité au niveau de la tête d'injection est assurée par des joints en PTFE.

Des canisters sont utilisés pour la génération des réactifs (le limonène et les autres COV) avec un flux gazeux continu piloté par des régulateurs de débit massique (RDM de marque MKS ; 10, 500, 2000, 5000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), régulièrement calibrés par divers débitmètres de référence (Bios – Drycal DC – lite). Un flux contrôlé d'air zéro est utilisé comme gaz vecteur vers le réacteur mais aussi pour la dilution des réactifs, au niveau d'un mélangeur en Pyrex qui permet d'homogénéiser une première fois les différents flux, avant de rejoindre la tête d'injection par une voie latérale (Figure 17).

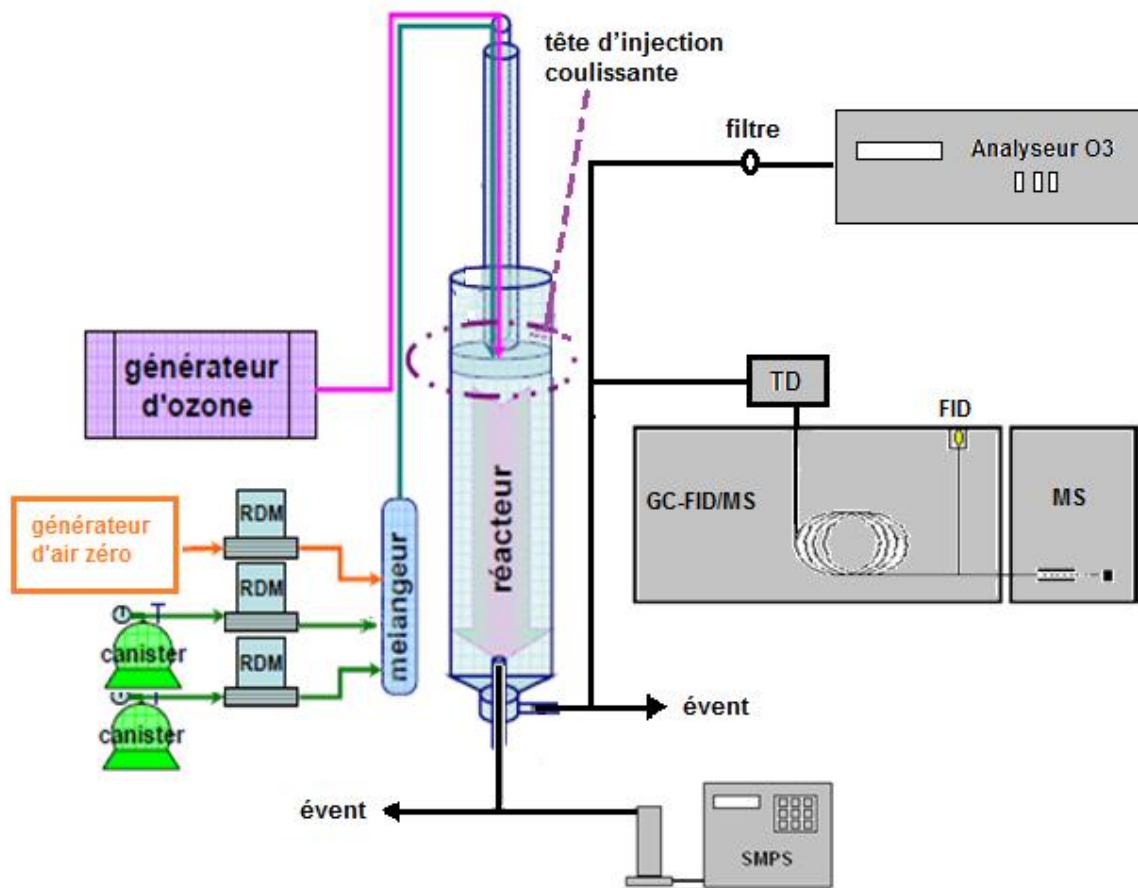


Figure 17. Schématisation du réacteur à écoulement laminaire (SAGE) adapté de (Duncanu, Olariu et al. 2012).

Une ligne d'échappement des gaz vers une sorbonne, ligne située dans le bas du réacteur sur la voie latérale de prélèvement, permet de maintenir une pression constante dans le réacteur, condition essentielle pour la reproductibilité des résultats sous différents régimes d'écoulement. Cette voie est utilisée pour l'échantillonnage de la phase gazeuse. Une voie centrale est également disponible ; elle est utilisée pour la mesure des AOS. Le réacteur fonctionne à pression ambiante et en atmosphère sèche. Il est maintenu à température ambiante dans une salle climatisée assurant une température constante pour l'ensemble de l'année à  $297 \pm 3\text{K}$ .

Le réacteur permet d'étudier des réactions sur des temps de réaction entre 38 et 235 s. Ces temps de réaction dépendent de la hauteur du réacteur ainsi que du débit total  $D_{\text{tot}}$  qui peut varier entre 1,8 et 5  $\text{L min}^{-1}$ . Dans cette étude, le débit total ( $D_{\text{tot}}$ ) qui est égal à la somme du débit d'air zéro, du débit d'ozone et du débit des COV utilisés est maintenu constant aux alentours de 2,25  $\text{L min}^{-1}$ . Par ailleurs, la hauteur du réacteur est fixée à 90 cm. En partant de ces conditions expérimentales et en appliquant l'équation de Duncianu (équation (3)) (Duncianu 2012) qui permet de calculer le temps réel de réaction modélisé par une décroissance exponentielle, on obtient un temps de  $\approx 145$  s.

$$\frac{t_{R \text{ calc}}}{t_{R \text{ meas}}} = 0,97 + 0,18 \times \exp\left(-\frac{Re}{h_R} \frac{0,38}{0,21}\right) \quad \text{Équation 3}$$

Dans l'équation (1),  $t_{R \text{ calc}}$  représente le temps de réaction calculé (rapport entre le volume de réaction  $V$  et le débit volumique total en entrée) ;  $t_{R \text{ réel}}$  représente le temps de réaction réel modélisé selon l'équation 3 ;  $Re$  est le nombre de Reynolds et  $h_R$  est la hauteur du réacteur. L'élimination de tous les composés chimiques présents en phases gazeuse et particulaire à la fin de chaque expérience est nécessaire afin d'éviter des effets mémoire liés notamment à la désorption des composés lourds et/ou des particules par les parois du réacteur. Il est donc nettoyé sous un flux d'air zéro sec continu pendant la nuit et par nettoyage manuel dans le cas d'utilisation d'un COV différent.

## I.2 Caractérisation de l'écoulement

L'objectif de cette partie n'est pas de refaire une description détaillée de la nature de l'écoulement et de ses caractéristiques, car celle-ci peut être retrouvée dans la thèse de Duncianu (Duncianu 2012).

Pour étudier la formation des aérosols organiques secondaires, il est important d'obtenir un écoulement en régime laminaire. Un écoulement en régime turbulent pourrait perturber le coefficient de partition des composés semi-volatils avec la paroi et également modifier le seuil de saturation par des concentrations de produits non-volatils localement plus élevées. Ceci entraînerait un état de non-équilibre générant une population de particules polydispersées en termes de nombre et de masse.

Le régime d'écoulement peut être déterminé en calculant le nombre de Reynolds ( $Re$ ). C'est un nombre adimensionnel dont la valeur permet de déterminer le régime de l'écoulement (Massey 2006) :

- $Re < 2000$ , l'écoulement est considéré laminaire ;
- $Re > 4000$ , l'écoulement est considéré turbulent ;
- $2000 < Re < 4000$ , l'écoulement est considéré transitoire.

Ce nombre est défini par :

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad \text{Équation 4}$$

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

$v$  : la vitesse d'écoulement du fluide ( $\text{m s}^{-1}$ )

$D$  : le diamètre interne du réacteur (m)

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

En se plaçant dans nos conditions expérimentales qui se caractérisent par un écoulement d'air zéro sec à 298 K et 1 atm,  $\rho = 1,184 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\mu = 1,83 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Le diamètre du réacteur est de 0,1 m. La vitesse d'écoulement de l'air zéro est fonction du débit total qui est maintenu constant pendant nos expériences  $\approx 2,55 \text{ L min}^{-1}$  et de la section interne du tube  $S$  qui est de  $7,85 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  pour notre réacteur. Dans ces conditions expérimentales, on peut déterminer un  $Re = 35$  qui est très inférieur à 2000. Nous sommes donc en présence d'un écoulement laminaire. Les espèces circulant à l'intérieur du réacteur sont donc considérées comme étant un milieu continu s'écoulant uniformément en lignes droites parallèles à la paroi du réacteur.

### I.3 Génération des réactifs

#### Génération des COV

Afin de générer le réactif et garder son débit stable dans le réacteur pendant plusieurs heures, celui-ci est préparé sous pression à quelques bars (2 – 3) dans un canister de 6 L qui est

préalablement vidé à l'aide d'une turbopompe jusqu'à  $10^{-5}$  bar, puis nettoyé par au moins trois cycles de remplissage-vidage avec de l'air zéro, tout en attachant une bande chauffante sur le canister (60- 80°C) pour favoriser la désorption. Le réactif liquide (limonène et autres COV) est ensuite injecté au travers d'un septum dans le canister vide qui est ensuite rempli d'un volume précis d'air zéro (15 – 40 L) à l'aide d'un RDM. Le canister est laissé au repos pour une demi-heure pour permettre une bonne homogénéisation du mélange gazeux délivré ensuite dans le réacteur par un RDM et dilué dans un débit final de 2 – 2,5 L min<sup>-1</sup>. Ce dispositif permet d'atteindre des concentrations en COV dans le réacteur de l'ordre de quelques ppb à quelques ppm avec une bonne stabilité sur plusieurs heures. La concentration théorique en COV dans le canister et dans le réacteur peut être estimée à partir du volume du liquide injecté selon :

$$[COV]_{réacteur} = [COV]_{canister} \times \left( \frac{D_{COV}}{D_{tot}} \right) [molL^{-1}] \quad \text{Équation 5}$$

Avec

$$[COV]_{canister} = \frac{\rho v}{MV} [molL^{-1}] \quad \text{Équation 6}$$

$\rho_{COV}$ : masse volumique du COV (g  $\mu L^{-1}$ )

v : volume de COV injecté ( $\mu L$ )

M : masse molaire du COV (g mol<sup>-1</sup>)

V : volume d'air introduit dans le canister (L)

$D_{COV}$  : Débit du COV prélevé du canister (mL min<sup>-1</sup>)

$D_{tot}$  : débit total qui est égal à la somme du débit d'air zéro, du débit d'ozone et du débit des COV utilisés (mL min<sup>-1</sup>).

Ce calcul théorique n'est utilisé que pour avoir un ordre de grandeur de la concentration introduite en COV, celle-ci étant mesurée expérimentalement par TD-GC/FID-MS.

### **Génération d'ozone**

Le réacteur à écoulement est connecté à un générateur d'ozone (Thermo Environmental Instruments, Model 146C) qui produit l'ozone par exposition d'air zéro à une lampe UV émettant à 185 nm (photolyse des molécules de dioxygène). La concentration d'ozone peut

être réglée soit par la modification du débit d'air, soit par le changement de l'intensité de la lampe.

Le niveau d'intensité de la lampe est constant si la température de la lampe et son alimentation le sont également. Ainsi, le débit d'ozone généré est maintenu constant par un régulateur de débit massique ( $0,3 - 10 \text{ L min}^{-1}$ ). Ce dispositif permet d'obtenir une concentration d' $\text{O}_3$  stable pendant toute la durée de l'expérience ( $90 - 2600 \text{ ppb}$  dans nos études).

## I.4 Equipement d'analyse

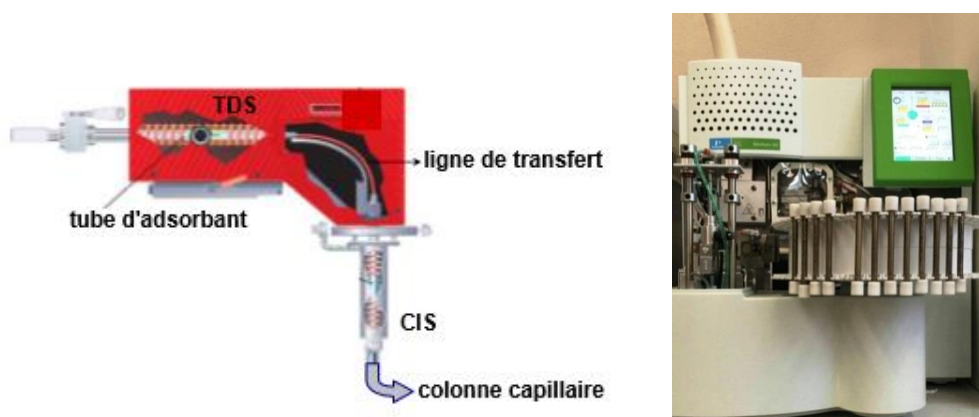
Le réacteur à écoulement est équipé d'instruments permettant d'analyser la phase gazeuse (réactifs et produits) ainsi que la phase particulaire. Les différents dispositifs d'analyse vont donner les informations suivantes : les concentrations en COV (limonène et les autres COV utilisés) et en ozone initiales, les quantités consommées, des données qualitatives et quantitatives sur les différents produits formés en phase gazeuse lors de la réaction d'ozonolyse, les masses, distributions granulométriques, rendements et vitesses de formation des AOS et les seuils de nucléation.

### I.4.1 Analyse de la phase gazeuse

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

Cette technique analytique est utilisée pour identifier les composés organiques en phase gazeuse ainsi que pour quantifier leurs concentrations. Tout d'abord, des échantillons sont prélevés en ligne sur des cartouches via le thermodésorbeur (TD) à partir du réacteur (volume de 300 ml) à l'aide d'une pompe. Deux types de TD ont été utilisés dans notre étude : TDS-Gerstel (Thermal Desorption System, Figure 18) et un TD-350 (Turbo Matrix 350 Perkin Elmer). Dans le cas du TDS, les composés organiques volatils et semi-volatils (COSV) prélevés dans le réacteur sont piégés cartouches de 3 lits d'adsorbants: 100,1 mg Carbotrap B, 50,2 mg Carbotrap C et 50,2 mg Carbosieve S-III qui permettent de piéger et préconcentrer les différents composés ( $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ ). Les composés piégés sont ensuite désorbés thermiquement vers l'injecteur CIS (Cooled Injection System) en chauffant le TDS à  $280^\circ\text{C}$  sous un flux d'hélium et en maintenant le CIS refroidi à  $-50^\circ\text{C}$ , ce qui permet de piéger, focaliser et concentrer les COV et COSV avant leur entrée dans la colonne chromatographique en mode

split avec un débit d'hélium de  $14 \text{ ml min}^{-1}$  constant. Dans le cas du TD-350 (figure 18), les composés sont piégés à  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  sur un tube rempli d'adsorbant de type carbopack B et C ensuite le piège est chauffé à  $200^\circ\text{C}$  afin de désorber les composés qui sont directement injectés dans la colonne analytique par un flux de  $55 \text{ mL min}^{-1}$  d'hélium.



**Figure 18 . Schématisation du système de désorption thermique TDS/CIS à gauche (Duncianu 2012) et photographie du TD-350 à droite.**

Les concentrations en COV sont ensuite analysées grâce à la programmation de température du four du chromatographe (Agilent 6890N) (Tableau 11) contenant une colonne chromatographique capillaire apolaire de type DB-5MS (polymère phényl (5%) diméthylarylènesiloxane (95%);  $60 \text{ m} \times 320 \text{ } \mu\text{m} \times 1 \text{ } \mu\text{m}$ ). Les composants de l'échantillon sont séparés en fonction de leurs affinités différentielles pour les phases stationnaires et mobiles qui leurs sont spécifiques.

**Tableau 11. Programmation de température du four.**

	<i>Rampe</i> ( $^\circ\text{C min}^{-1}$ )	<i>Température</i> ( $^\circ\text{C}$ )	<i>Durée</i> (min)	<i>Temps cumulé</i> (min)
Initial		35	5	5
Rampe 1	3	90	0	23,33
Rampe 2	10	250	5	44,33

A l'extrémité de la colonne, deux détecteurs sont utilisés simultanément pour l'analyse des composés carbonés en sortie de colonne : un spectromètre de masse (MS Agilent 5975B)

utilisé pour l'identification des composés et un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) utilisé pour la quantification de ces produits. Le dispositif complet est illustré sur la Figure 19.

Environ 1/3 de l'échantillon est envoyé au FID et les autres 2/3 vers la MS. Le signal FID est utilisé afin de quantifier les teneurs en composés échantillonnés grâce à l'étalonnage réalisé pour les réactifs utilisés (limonène, 1-butanol, toluène, acétone et acide acétique), étalonnage contrôlé régulièrement.

Quant à la MS, l'échantillon est ionisé par impact électronique à 70 eV et les ions fragments sont séparés en fonction de leur rapport masse sur charge par un analyseur quadripolaire puis détectés par un multiplicateur d'électrons. L'ensemble des ions fragments qui constitue le spectre de masse de la molécule et la détection de l'ion moléculaire permet la détermination de la masse moléculaire du composé. Pour identifier les composés, les spectres de masse obtenus sont comparés à ceux présents dans la bibliothèque NIST 05.

Ces deux détecteurs apportent des informations complémentaires sur la phase gazeuse puisque la MS identifie les composés volatils et semi-volatils échantillonnés, ceux-ci étant ensuite potentiellement quantifiés par FID.

Dans le cadre de ce travail, des procédures d'étalonnage pour les COV ciblés (limonène, 1-butanol, toluène, acétone et acide acétique) étaient réalisées dans la gamme de concentrations étudiées à l'aide du GC-MS-FID suivant la méthode décrite ci-dessus afin de cibler les concentrations initiales en réactif désirées.

La concentration du limonène restante après sa réaction avec l'ozone a été évaluée à l'aide du logiciel Master Chemical Mechanism (MCM v. 3.3.1, <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM>) en tenant compte des concentrations initiales de limonène et d'ozone, du temps de réaction et, le cas échéant, de la présence des piègeurs.

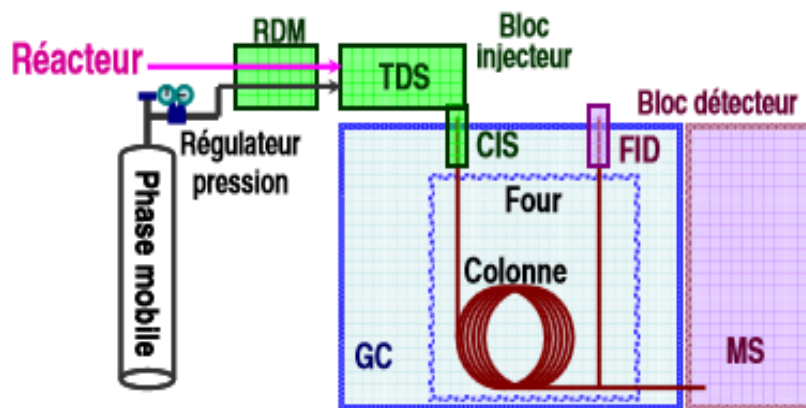


Figure 19. Schématisation du dispositif d'analyse des COV TDS-GC-MS/FID (Duncanu 2012) en haut et photographie du dispositif TD-350-GC-MS/FID en bas.

### Analyseur d'ozone

Afin de mesurer la concentration d'ozone avant et après la réaction, un analyseur d'ozone (Thermo Environmental Instruments 49C) est connecté en sortie de réacteur par la voie latérale et prélève un débit de  $1,4 \text{ L min}^{-1}$  après un passage à travers un filtre en fibre de quartz (grade QM-A, Whatman) pour retenir les particules éventuellement formées par le système réactionnel. Le principe de cet instrument repose sur la spectroscopie d'absorption UV-visible. L'analyseur mesure la concentration d'ozone par absorption d'un faisceau UV à la longueur d'onde 254 nm. Cet analyseur a été étalonné à l'aide d'un générateur certifié (Ansyco O<sub>3</sub>M) pour des concentrations d'O<sub>3</sub> dans la gamme utilisée.

### **I.4.2 Analyse de la phase particulaire**

Afin de déterminer la granulométrie des particules générées dans le réacteur lors de la réaction d'oxydation du limonène par O<sub>3</sub>, un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) est



directement connecté. Deux modèles de SMPS ont été utilisés dans cette étude : un GRIMM 5403 et un TSI 3788. Ce matériel est constitué d'un analyseur de mobilité différentielle (DMA – Differential Mobility Analyser) suivi d'un compteur de noyaux de condensation (CPC - Condensation Particle Counter). Le SMPS permet de déterminer la distribution en taille des aérosols, puis, en supposant que les particules sont sphériques, le rendement massique en AOS formés. L'appareil est relié à la voie centrale de sortie du réacteur par une ligne en inox et échantillonne le mélange réactionnel à un débit de 0,3 L min<sup>-1</sup>.

Du fait du couplage DMA-CPC, le DMA agit comme un filtre passe-bande ne laissant traverser qu'une petite gamme de diamètres de particules et le CPC détermine le nombre de particules de cette gamme par comptage optique. Un schéma descriptif du granulomètre SMPS est présenté figure 20.

Quand les particules polydispersées prélevées entrent dans le DMA, elles passent dans un premier temps à travers un impacteur inertiel qui permet d'éliminer les particules supérieures à la gamme de mesure du DMA. A la sortie de celui-ci, les flux de particules sont chargées par la source bipolaire constituée d'une source radioactive de type  $\beta$  (<sup>241</sup>Am pour le Grimm et <sup>85</sup>Kr pour le TSI). Une fois chargées, les particules sont séparées en fonction de leur mobilité électrique, qui se rapporte directement à leur diamètre, par une tension variable appliquée sur l'électrode centrale du DMA.

Après la séparation par le DMA, le comptage des particules monodispersées est ensuite assuré à l'aide du CPC. Celui-ci consiste à condenser du 1-butanol (Grimm) ou de l'eau (TSI) sur les particules submicroniques pour augmenter leur taille, et les rendre ainsi détectables par méthode optique. Le comptage est effectué en analysant la lumière diffusée par les particules lors de leur passage devant la source laser interne à l'appareil. Ce comptage est donc indépendant de la taille initiale des particules mais également de leurs propriétés optiques.

Le diamètre des particules et leur concentration en nombre sont enregistrés en utilisant un système externe d'acquisition des données. Nous disposons de deux colonnes DMA interchangeables pour le SMPS Grimm selon la taille de particules que l'on souhaite mesurer (5 à 350 nm et 11 à 1083 nm) alors que le DMA du SMPS TSI permet de scanner des particules de tailles comprises entre 10 et 1100 nm. Dans les deux cas, les mesures sont enregistrées avec une fréquence de 1 Hz en mode CPC (sans classificateur) et sous une périodicité d'analyse de 4 min en mode SMPS (DMA + CPC).

La concentration massique est calculée à partir de la concentration en nombre de particules dans chaque tranche granulométrique, en supposant que les particules sont sphériques et ont une densité moyenne de 1,3 g cm<sup>-3</sup> (Saathoff, Naumann et al. 2009).

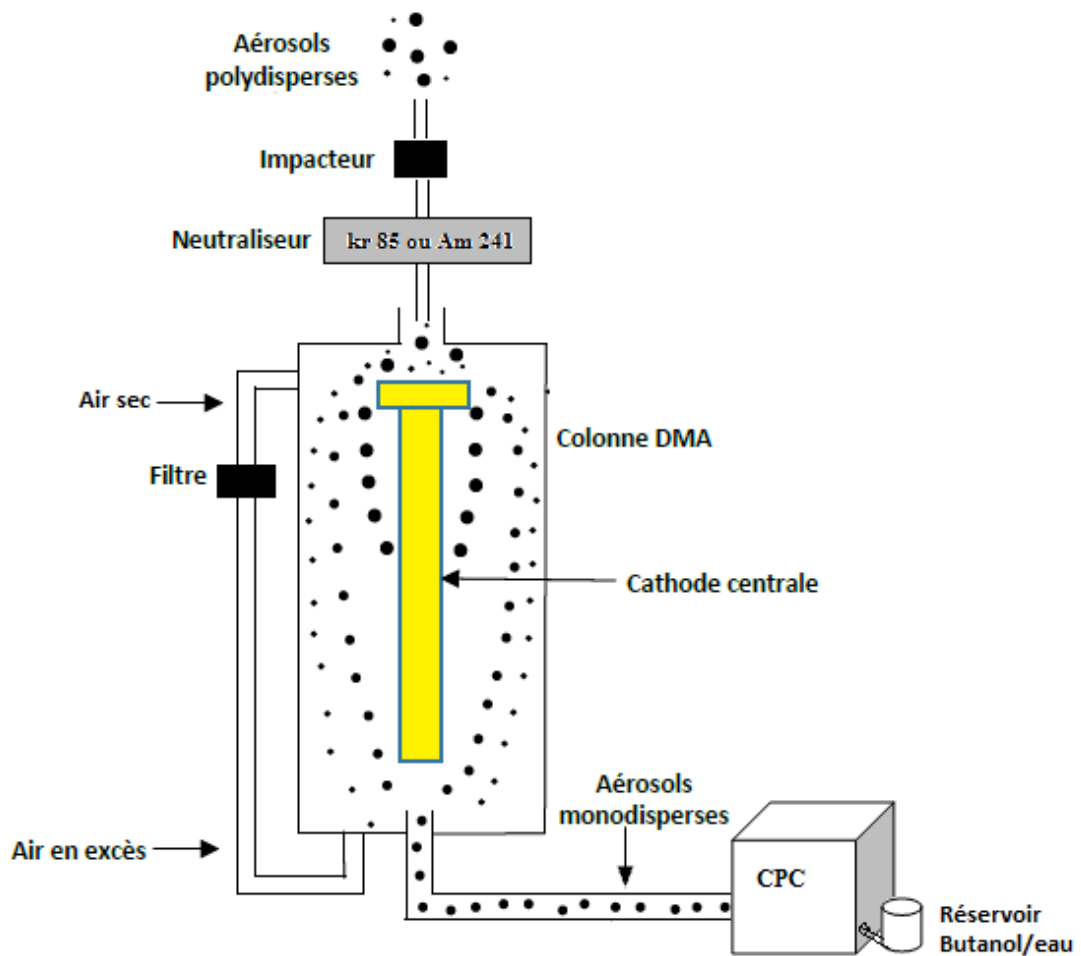


Figure 20. Schéma descriptif d'un SMPS

## II. Chambre de Simulation Atmosphérique (LPCA)

### II.1 Description générale

La chambre de simulation atmosphérique du LPCA a été décrite en détail lors d'un précédent travail de thèse (Lauraguais 2014). La description présentée ici, moins exhaustive, s'attachera à aborder les caractéristiques clés nécessaires à une bonne compréhension du déroulement des expériences.

Cette chambre est une enceinte cubique, rigide en altuglas (Poly Métaacrylate de Méthyle-PMMA). Elle a un volume de  $8 \text{ m}^3$  ( $S/V = 3 \text{ m}^{-1}$ ). La pression à l'intérieur est égale à la pression atmosphérique et la température est celle du laboratoire ( $294 \pm 2 \text{ K}$ ). Un schéma de

la chambre est présentée sur la Figure 21 et une photographie est fournie en Figure 22. La chambre de simulation est équipée :

- d'un générateur d'air zéro (Domnick Hunter, LGCAD 140) qui fournit de l'air sec purifié utilisé dans les expériences et pour balayer et nettoyer la chambre. Il n'est pas possible d'évacuer la CSA par pompage puisque l'enceinte est composée de plaques de PMMA vissées entre elles. Un nettoyage manuel peut aussi être réalisé si besoin ;
- d'une hélice asservie à un système de rotation séquentielle placé en bas de l'enceinte et qui permet d'homogénéiser le mélange réactionnel ;
- d'une sonde combinée mesurant la température et l'humidité relative (HR) (Sensirion EK-H5 – Sensor SHT75) sur une gamme de -40°C à 124°C et 0 – 100 % d'HR ;
- d'un injecteur chauffant pour les Composés Organiques Volatils (COV) ;
- d'un granulomètre (SMPS GRIMM 5.404) ;
- d'un analyseur d'ozone par absorption UV à 254 nm (Thermo Environmental Instruments 49i) ;
- d'un GC/FID (Autosystem XL - Perkin Elmer) couplé à un thermodésorbeur automatique (ATD-400, Perkin Elmer);
- d'un GC/MS avec passeur d'échantillons (tubes d'adsorbant) automatique (Autosystem XL - Perkin Elmer/Turbomass - Perkin Elmer);
- d'un PTR-ToF-MS (Spectromètre de masse à temps de vol et à transfert de proton) (Ionicon) ;
- de systèmes d'échantillonnage pour les COV et les aérosols (dénudeur/filtres, tubes d'adsorbants, porte- filtres) ;

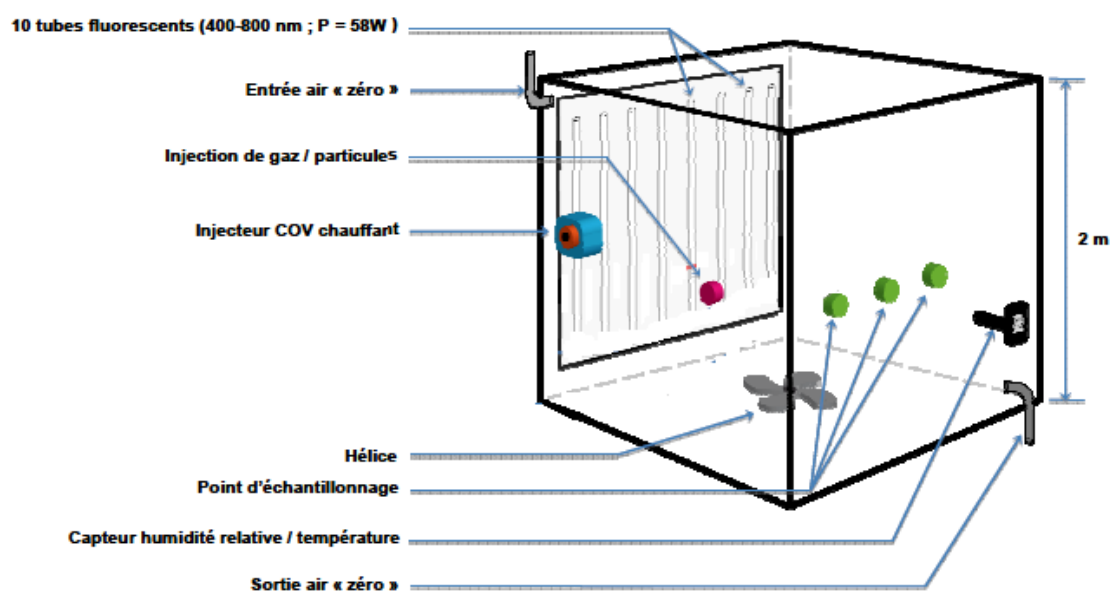


Figure 21. Schéma de la chambre de simulation atmosphérique du LPCA d'après (Lauraguais 2014).

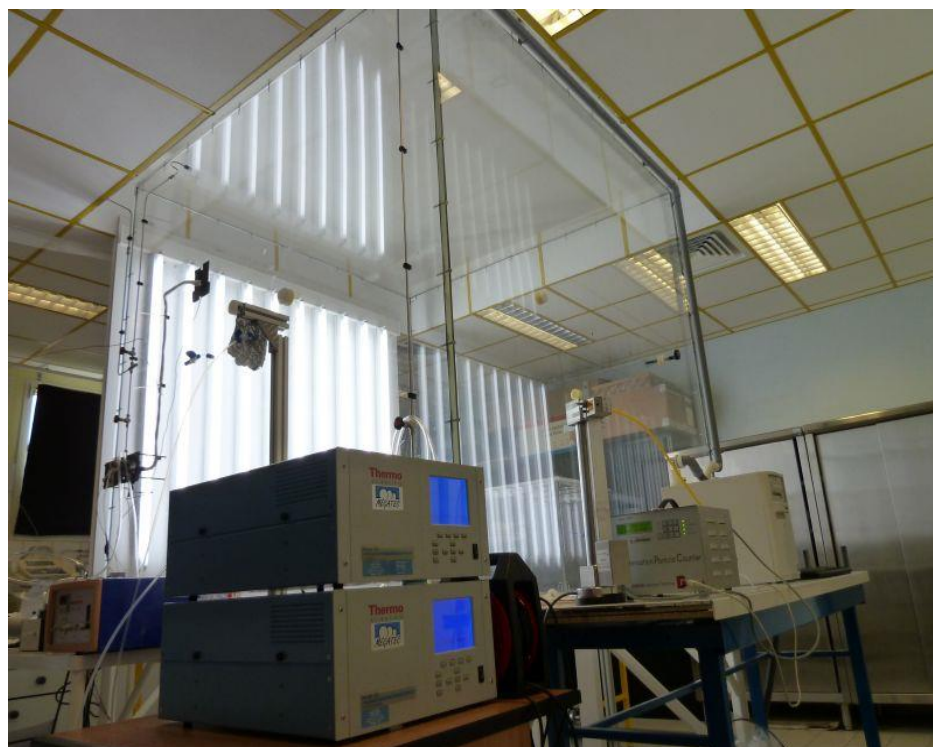


Figure 22. Photographie de la chambre de simulation du LPCA. On distingue au premier plan l'analyseur d'O<sub>3</sub> et sur la droite le SMPS.

## II.2 Génération des réactifs

### **Injection des COV**

L'injection des réactifs dans la CSA se fait par un injecteur liquide chauffant. Une fois la température réglée, le volume désiré du COV est injecté et vaporisé dans l'entrée de l'injecteur et est introduit dans la chambre par un léger flux d'air zéro. A la fin de l'introduction, un flux important d'air zéro est envoyé afin de vider la ligne de l'injecteur.

### **Génération d'ozone**

L'ozone est produit à l'aide d'un générateur (C-Lasky, C-L010-DTI) à partir de dioxygène (Air Liquide, Alphagaz 1) et introduit directement dans la chambre. En sortie du générateur un filtre à particules a été placé afin d'éviter l'introduction de particules dans la chambre. La concentration d'ozone peut être réglée soit par modification du débit de dioxygène, soit par changement du temps d'injection. Afin d'obtenir la concentration en ozone souhaitée dans la chambre, différentes courbes d'étalonnage ont été réalisées et régulièrement contrôlées pour différents débits d'O<sub>2</sub> et les différents temps d'injection. Dans ce travail, la concentration d'ozone utilisée dans la CSA varie dans une gamme de 80 – 2200 µg m<sup>-3</sup>.

## II.3 Outils d'analyse

### **II.3.1 Analyse de la phase gazeuse**

Les techniques analytiques utilisées pour analyser la phase gazeuse qualitativement et quantitativement dans la CSA sont, successivement, la chromatographie gazeuse GC (Autosystem XL - Perkin Elmer) couplée à la spectrométrie de masse (Turbomass - Perkin Elmer) et la GC couplée au FID. Les deux techniques ont été utilisées en mode off-line.

Tout d'abord, un volume de 500 ml est prélevé de la chambre et adsorbé sur support solide. L'adsorbant utilisé est le Tenax TA. Les COV piégés sur le Tenax TA sont ensuite désorbés thermiquement (pendant 15 minutes à 573 K) sous un flux d'hélium et «cryofocalisés» dans un piège refroidi à 243 K par effet Peltier dans un ATD (ATD-400, Perkin Elmer). Le piège est ensuite chauffé en quelques secondes à 573 K (flash-thermique) ce qui permet d'injecter les COV dans la colonne chromatographique (colonne Restek Rxi-5Sil MS : 30 m × 250 µm × 1 µm). Le chauffage du piège est maintenu pendant 10 min afin de s'assurer de la désorption de l'ensemble des composés.

Les COV sont ensuite séparés dans une colonne chromatographique située dans un four programmé en température avec la rampe suivante : 50°C pendant 5 minutes puis augmentation de 5°C/min jusqu'à 200°C puis de 30°C/min jusqu'à 280°C où elle sera maintenue pendant 5 min conduisant à une programmation totale de 42,7 min. La détection se fait par spectrométrie de masse et les données sont enregistrées en mode TIC (Total Ion Count), avec une acquisition des masses comprises entre 33 et 500 uma (unité de masse atomique). L'ionisation se fait par impact électronique à 70 eV ce qui permet une comparaison des composés détectés avec ceux de la librairie NIST 05.

Le détecteur utilisé afin d'analyser quantitativement les COV prélevés est le FID. La température du four est maintenue à 35°C pendant 5 minutes avant d'être de 3°C/min jusqu'à 90°C puis de 10°C/min jusqu'à 250°C où elle sera maintenue 5 min avec une durée totale d'analyse de 44,3 min.

La concentration initiale en limonène est déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage réalisée et contrôlée régulièrement. La concentration des autres COV utilisés (acide acétique et méthylamine) est déterminée à partir du volume initial injecté dans la chambre.

La concentration en limonène restante après sa réaction avec l'ozone est évaluée à l'aide du logiciel MCM.

### II.3.2 Analyse de la phase particulaire

**Analyse des caractéristiques physiques :** L'analyse quantitative des aérosols a été réalisée avec le même SMPS utilisé dans les expériences réalisées à SAGE (GRIMM series 5.404).

**Analyse de la composition chimique (adaptée de (Lauraguais 2014)):** Afin d'analyser la composition chimique de la phase particulaire résultante de l'ozonolyse du limonène dans différentes conditions expérimentales, les produits sont échantillonnés, après trois heures de réaction, sur des filtres en fibres de quartz de 47 mm de diamètre (Whatman 1851-047 QMA) préalablement grillés à 500°C pendant 12 heures.

Un dénudeur annulaire est utilisé en même temps afin éviter les artéfacts positifs résultant de l'adsorption d'espèces gazeuses pendant l'échantillonnage. Celui-ci permet de séparer les phases gazeuse et particulaire. Le dénudeur, placé en amont du filtre, est constitué de 5 tubes en verre coaxiaux longs de 242 mm (Figure 23) suivi d'une porte filtres. Ces tubes sont séparés par un espace de 1 mm favorisant l'écoulement de l'air passant à l'intérieur. 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 ( $725 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). 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.

Le préleveur, positionné verticalement, est connecté à la CSA et l'échantillonnage se fait avec un débit de  $8 \text{ L min}^{-1}$  pendant 1 h. Après l'échantillonnage, les filtres sont conservés dans une feuille d'aluminium à une température inférieure à  $4^\circ\text{C}$  jusqu'à leur analyse.



**Figure 23. Photographie d'un dénudeur – porte filtre.**

Ensuite, les filtres prélevés sont coupés en deux (pour dupliquer les analyses), introduits dans un tube en acier inoxydable puis désorbés thermiquement à  $613 \text{ K}$  pendant 15 min et analysés par GC-MS selon la programmation suivante du four :  $50^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes puis augmentation de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  puis de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $28^\circ\text{C}$  maintenue pendant 5 minutes avec une durée totale d'analyse de 42,7 min. Une comparaison des spectres MS avec la bibliothèque NIST 05 est ensuite effectuée.

Finalement, des prélèvements des produits (particulaires et gazeux) sont effectués sur Tenax TA et sur des filtres (en fibres de quartz grillés) sans dénudeur. Un volume de 500 ml est échantillonné à partir de la chambre sur le Tenax et de 300 L sur le filtre et analysé par l'ATD-GC-MS selon la même méthode citée plus haut. Cependant, l'utilisation de cartouches Tenax et de filtres sans dénudeurs ne permet pas une séparation des produits gazeux et particulaires collectés lors de l'analyse : les composés détectés peuvent provenir de l'une ou l'autre des phases échantillonnées.

### III. Tests préliminaires

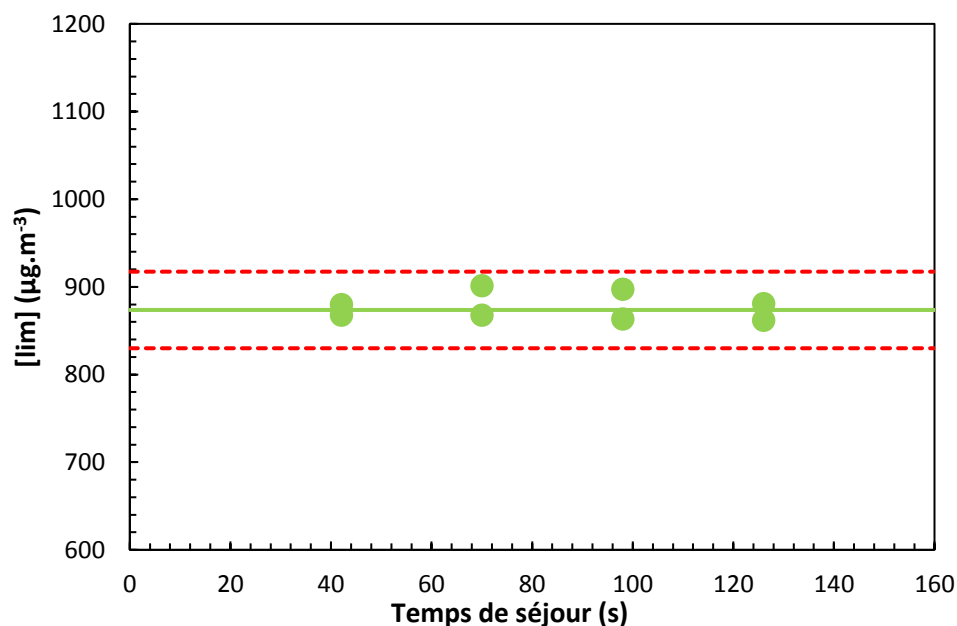
#### **Perte du limonène et d'ozone sur les parois du réacteur (SAGE)**

Afin de quantifier la perte éventuelle des composés sur les parois du réacteur, des blancs de

limonène et d'ozone ont été effectués à plusieurs hauteurs d'injection, correspondant à des surfaces de réacteur exposées plus ou moins importantes. Le limonène ( $880 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) est introduit dans le réacteur après dilution par de l'air zéro dans la chambre de dilution puis échantillonné via la voie latérale pour différentes hauteurs d'injection ( $H = 30, 50, 70$  et  $90$  cm). Sa concentration a été mesurée par GC-MS-FID selon la méthode décrite dans la partie correspondante. De la même manière, un blanc d'ozone ( $550 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) est effectué en absence de limonène et mesuré par l'analyseur d' $\text{O}_3$ .

Les phénomènes de dépôt d'un composé sur une surface possèdent souvent des cinétiques de premier ordre. Les Figures 24 et 25 présentent respectivement l'évolution des concentrations obtenues en fonction de temps de séjour des composés dans le réacteur.

D'après les figures 24 et 25, on observe une perte négligeable pour le limonène ainsi que pour l'ozone (tous les points sont dans le domaine d'incertitude :  $\pm 5\%$ ). Dans la suite des travaux, on négligera les pertes du limonène et de l'ozone sur les parois du réacteur à écoulement.



**Figure 24.** Perte du limonène sur les parois du réacteur. Chaque point représente une analyse de [limonène]. Le trait vert correspond à la droite de régression linéaire des concentrations de limonène mesurées et les traits rouges à l'intervalle de confiance à 95 %.



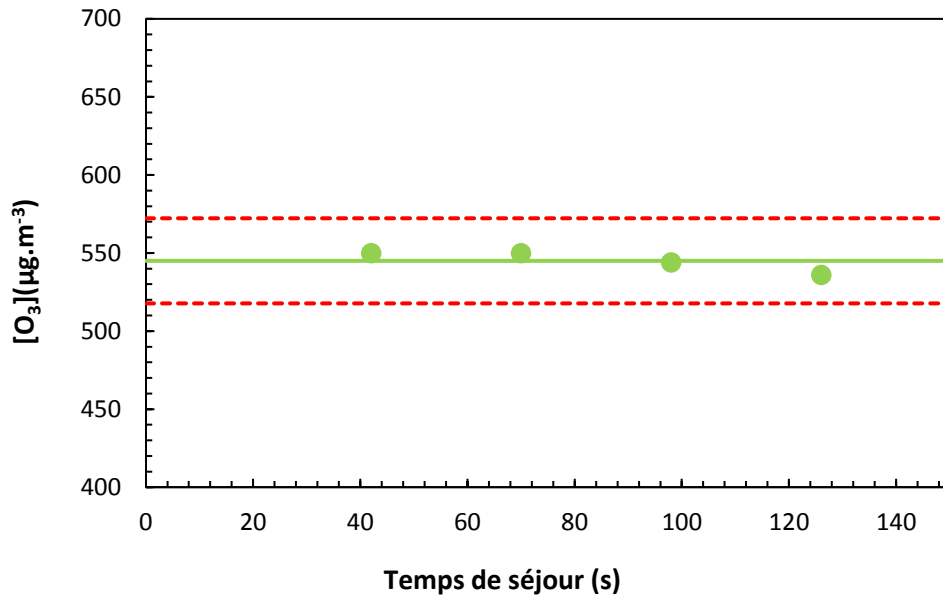


Figure 25. Perte d'ozone sur les parois du réacteur. Chaque point représente une mesure de la concentration d'ozone. Le trait vert correspond à la droite de régression linéaire des concentrations d'ozone mesurées et les traits rouges à l'intervalle de confiance à 95 %.

### Perte de limonène sur les parois de la CSA (LPCA)

Afin de déterminer la perte du limonène sur les parois de la CSA, nous avons injecté 60  $\mu\text{g.m}^{-3}$  de limonène dans la CSA. Cette concentration a ensuite été suivie en fonction du temps par PTR-MS qui permet de donner un profil temporel de la concentration du réactif dans la chambre.

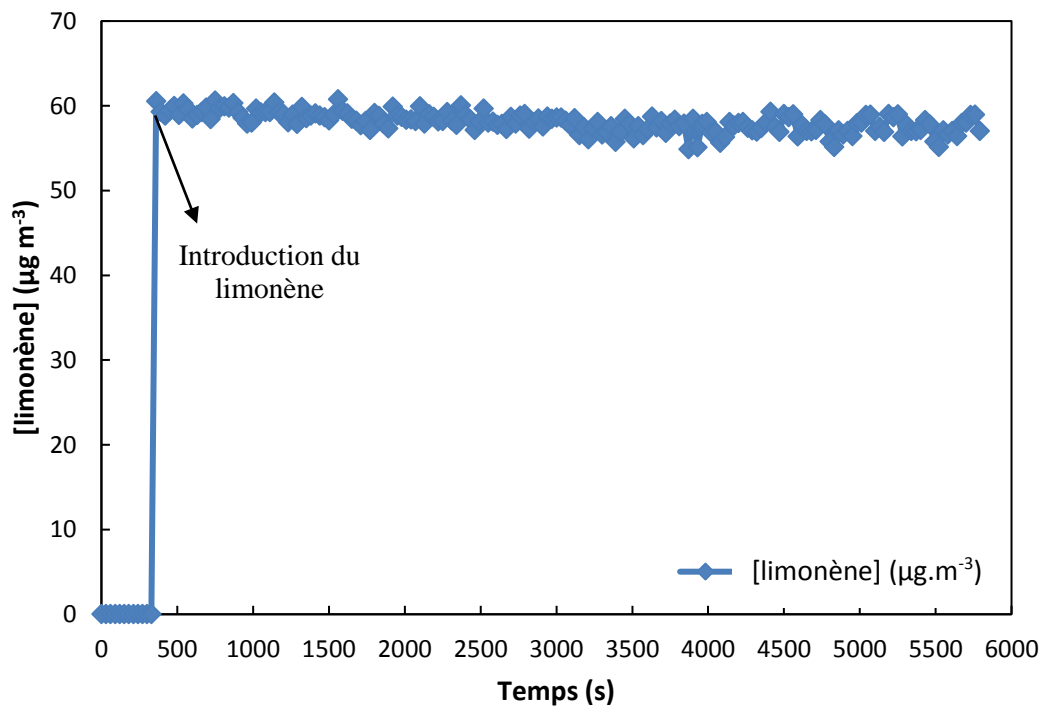
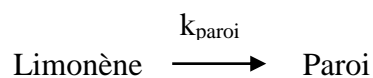


Figure 26. Profil temporel de la concentration en limonène en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  mesuré par le PTR-MS

La Figure 26 présente les profils temporels obtenus lors du suivi pendant 1h30 des concentrations en limonène par PTR-MS (1 point toutes les 30 secondes).

On observe une légère décroissance de la concentration du limonène au cours du temps. Ces pertes suivent un processus cinétique d'ordre 1 :



dont le traitement conduit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{[\text{Limonène}]_0}{[\text{Limonène}]_t}\right) = -k_{\text{paroi}}t \quad \text{Équation 7}$$

où  $k_{\text{paroi}}$  est la constante de la réaction et les indices 0 et t indiquent respectivement les concentrations initiale et à l'instant t. En traçant  $\ln([\text{Limonène}]_0/[\text{Limonène}]_t)$  en fonction du temps, nous pouvons déterminer  $k_{\text{paroi}}$  qui est la pente de la droite :  $k_{\text{paroi}} = 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  soit  $0.03 \text{ h}^{-1}$ . La perte du limonène sur les parois de la CSA peut être donc considérée comme négligeable.

Pour l'ozone, une perte de  $2,17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  sur les parois de la CSA a été déterminée par Lauraguais (Lauraguais 2014).

## IV Equipement et outils d'analyses au Synchrotron Soleil – ligne AILES

La spectroscopie infrarouge du guaiacol et du syringol, précurseurs d'AOS, et des 4- et 5-nitroguaiacols, produits d'oxydation du guaiacol (Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2014) a été étudié par l'IRTF-RTA (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée) de la ligne de lumière infrarouge AILES du synchrotron Soleil.

Des expériences d'oxydation du guaiacol et du syringol par OH ont été effectuées dans la CSA du LPCA avec des concentrations initiales en réactifs relativement élevées (de l'ordre de 2 ppm). Les radicaux OH ont été générés par la photolyse de nitrite de méthyle ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ). Les AOS produits lors de ces réactions ont été collectés sur des filtres en fibre de quartz puis extraits par du dichlorométhane (Walser, Desyaterik et al. 2008). Les spectres IR des AOS extraits sur ces filtres ont ensuite été réalisés et leur caractère hygroscopique a été évalué à

l'aide d'une cellule à hydratation et température contrôlées développée par l'équipe de la ligne AILES.

#### IV.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) est un outil d'analyse devenu récemment une technique de plus en plus précieuse dans un certain nombre de travaux comprenant les études sur les aérosols et celles focalisées sur leurs propriétés hygroscopiques (Schuttlefield, Al-Hosney et al. 2007; Zeng, Kelley et al. 2014). Cette technique permet d'étudier des systèmes en tirant profit d'un phénomène optique appelé la réflexion totale.

**RTA:** Le principe de l'ATR (illustré Fig. 27) consiste à faire subir au faisceau IR une ou plusieurs réflexions à l'interface entre un cristal ayant un indice de réfraction élevé ( $n_1$ ), et l'échantillon en contact direct avec le cristal, ayant un indice de réfraction inférieur ( $n_2$ ) à celui du cristal :  $n_1 > n_2$ . A chaque fois que le rayon IR arrive à la surface d'un milieu dont l'indice de réfraction est différent (i.e. l'échantillon), il subit une réflexion atténuée car une partie de l'énergie est dispersée dans les premiers micromètres de l'échantillon via la création d'une onde évanescente. La réflexion totale a lieu si l'angle d'incidence  $\theta$  est supérieur à l'angle « critique », qui correspond à l'angle pour lequel le signal n'est plus réfléchi par le cristal et dépend des indices de réfraction des deux milieux.

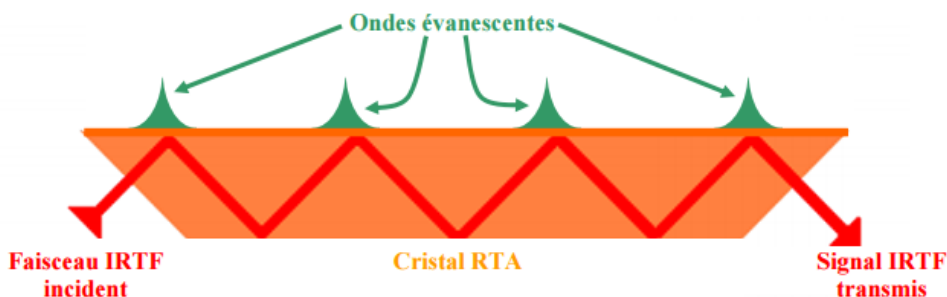
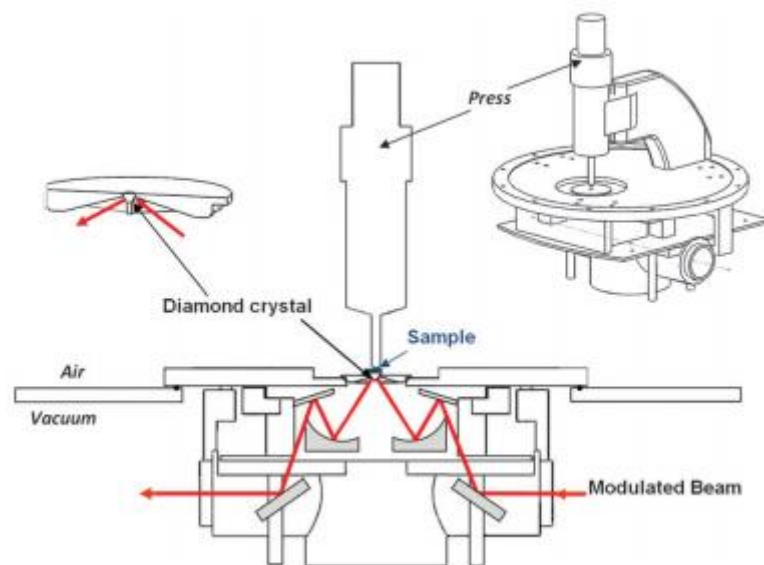


Figure 27. : Schéma de principe d'un cristal en réflexion totale atténuée (RTA) sondé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) (Halter 2010).

Dans notre cas, le cristal utilisé est un diamant ( $n = 2,4$ ) qui est un matériau très dur, inerte, insoluble dans l'eau et utilisé dans les plages de nombre d'onde 2500-4500 et 33-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

La technique RTA est idéale pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces dans les études de surface (la profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ ). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

Dans cette étude, les mesures RTA ont été effectuées avec un système « homemade » (schématisé dans la figure 28) développé à la ligne AILES (Le Caër, Pin et al. 2011).



**Figure 28.** Schéma du coupe (centrale) et vue en 3D (à droite) de l'ensemble ATR utilisé dans cette étude (Le Caër, Pin et al. 2011).

L'ensemble RTA (Thermo Nicolet) est couplé avec un spectromètre Bruker 125 HR. Le signal RTA est obtenu en dirigeant le faisceau synchrotron modulé par un interféromètre dans l'échantillon (liquide : guaiacol et 5-nitroguaiacol ; solide : syringol et 4-nitroguaiacol ou filtres d'AOS) à travers un prisme en diamant.

Une optique hautement focalisante qui s'adapte à toutes les gammes visibles, infrarouges et THz est placée sous vide ( $10^{-5}$  mbar) sur le même plan que l'échantillon qui est déposé sur le diamant tandis que la presse et l'échantillon sont dans l'atmosphère. Le faisceau modulé provenant de l'interféromètre est recentré à la position du prisme diamant. Après que la réflexion totale atténuée ait eu lieu à l'interface entre le diamant et l'échantillon pressé, le

faisceau est redirigé vers le détecteur. L'interface entre le vide interférométrique et l'échantillon pressé est obtenue à l'aide d'un cristal de diamant (image zoomée à gauche sur la Figure 28). Ce système empêche l'absorption de la vapeur d'eau et le passage d'un échantillon à un autre ne nécessite pas de casser le vide du spectromètre.

**IRTF** : La technique de mesure IRTF est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules. L'absorption d'un rayonnement incident par des molécules présentes sur son trajet engendre une extinction sélective en longueur d'onde qui suit le principe de Beer-Lamber. L'absorbance  $A(\lambda)$  (grandeur sans unité) du milieu est définie de la façon suivante :

$$A(\lambda) = \sigma(\lambda) \times L \times C \quad \text{Équation 8}$$

Elle dépend donc de la concentration  $C$  (molécules  $\text{cm}^{-3}$ ), du trajet optique  $L$  (cm) et de la faculté des molécules présentes à absorber le rayonnement à la longueur d'onde considérée ( $\sigma$  en  $\text{cm}^2 \text{molécules}^{-1}$ ).

Les spectres dans le moyen IR (MIR :  $600 - 4000 \text{cm}^{-1}$ ) ont été enregistrés avec une fenêtre en ZnSe, une séparatrice KBr et un détecteur MCT (mercure-cadmium-tellure).

Les spectres dans l'IR lointain (FIR :  $50 - 700 \text{cm}^{-1}$ ) ont été obtenus avec une fenêtre en polyéthylène, une séparatrice en Mylar d'épaisseur 6 mm et un bolomètre refroidi à 4,2 K à la température de l'hélium liquide. Dans les deux domaines, les spectres vibrationnels sont obtenus avec une résolution de  $0,5 \text{cm}^{-1}$  en moyennant une collecte d'environ 200 scans, soit un temps d'acquisition total de 5 min par spectre.

## IV.2 Cellule d'hydratation et de température-contrôlées

Afin d'étudier le caractère hygroscopique des AOS produits par la réaction guaiacol + OH et syringol + OH, une cellule d'hydratation et de température contrôlées a été utilisée.

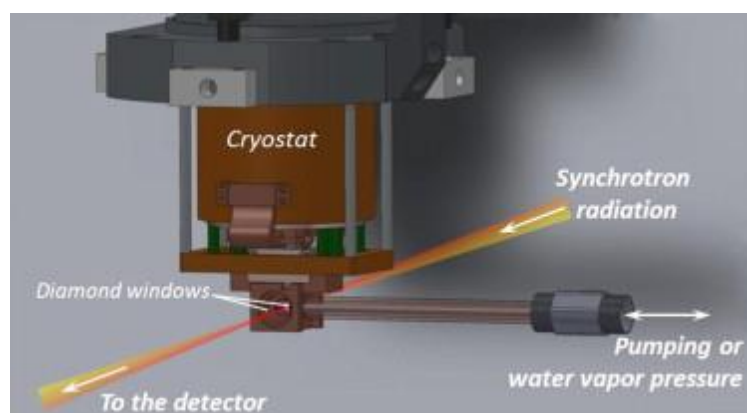
Cette cellule spécifique a été développée au Synchrotron Soleil sur la ligne AILES (Dalla Bernardina, Alabarse et al. 2014) pour mesurer les processus d'hydratation / déshydratation d'échantillons in situ. Elle permet de contrôler la température de l'échantillon entre 40 K et 340 K par un cryostat (précision 0,05 K) ainsi que l'hydratation de l'échantillon par une jauge

thermostatée (0-100 mbar avec une précision de 0,02 mbar). La jauge permet de contrôler la pression de vapeur de l'eau ( $p$ ) dans la cellule.

La cellule (schématisée figure 29) est faite en cuivre pour permettre un bon échange thermique et elle a un volume de  $\sim 1 \text{ cm}^3$  pour limiter l'adsorption des gaz à la pression ambiante. Elle est conçue pour être utilisée avec le spectromètre décrit ci-dessus. Cette cellule à ultravide est équipée de deux fenêtres en diamant (10 mm de diamètre, 0,5 mm d'épaisseur au centre) pour permettre des mesures dans toute la gamme de fréquences disponibles sur la ligne de faisceau AILES.

L'échantillon est posé sur le diamant fixé par un porte-échantillon et placé à l'intérieur de la cellule, perpendiculairement au faisceau incident avec les deux surfaces exposées à l'air humidifié. Un système de pompage permettant les processus d'hydratation / déshydratation est relié au dispositif. Une vanne pour l'entrée / la sortie de gaz ou pour la pompe à vide est également présente dans le corps de la cellule.

Durant les mesures d'hydratation, le système est étudié à l'équilibre pour une valeur donnée d'humidité relative qui peut être réglée avec précision à la valeur  $(p / p_0) \times 100$ ,  $p_0$  étant la pression de vapeur saturante de l'eau égale à 28,1 mbar à 23°C. Un tube contenant de l'eau liquide désionisée et dégazée ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  à 25° C) fournit la source de vapeur. Une fois à l'équilibre, les mesures sont effectuées. Les spectres infrarouges enregistrés sont présentés en unités d'absorbance  $A$  selon la loi de Beer-Lambert  $A = -\log (I / I_0)$ , où  $I$  et  $I_0$  sont respectivement l'intensité des signaux transmis en présence de l'échantillon et dans la cellule vide.



**Figure 29. Vue schématique de la cellule d'hydratation conçue à la ligne AILES (Dalla Bernardina, Alabarse et al. 2014)**

Chapitre 3. Etude de l'ozonolyse du limonène en réacteur à écoulement et en chambre de simulation: formation d'aérosols organiques secondaires et influence des piègeurs de radicaux OH et d'intermédiaires de Criegee et d'un composé basique.

Le but de ce chapitre est de présenter les résultats concernant la formation d'AOS dans l'ozonolyse du limonène, en terme de rendement, granulométrie, masse, seuil de nucléation et produits générés. Les expériences sont conduites avec le limonène seul dans un premier temps en faisant varier les concentrations d'ozone dans le réacteur à écoulement ainsi que dans la chambre de simulation, puis en présence de différents COV: le 1-butanol et le toluène utilisés comme piègeurs de radicaux OH ; l'acétone et l'acide acétique utilisés comme piègeurs d'intermédiaires de Criegee ; et la méthylamine, un composé de type basique afin d'observer l'effet de ces COV sur la formation d'AOS.

## I. Etudes antérieures cinétiques et mécanistiques sur l'ozonolyse de limonène

L'état de l'art relatif aux cinétiques et mécanisme réactionnel d'ozonolyse du limonène est présenté dans les paragraphes suivants afin de replacer le contexte et de mieux comprendre la formation d'AOS par cette réaction.

Comme cela a été exposé dans le premier chapitre, la production annuelle globale d'AOS à partir des COVB est estimée être supérieure à celle issue des COV anthropiques. Parmi les quelques dizaines de COVB qui influent significativement sur la composition chimique de la troposphère (Guenther, Geron et al. 2000), le limonène a particulièrement retenu notre attention à cause de ses importantes émissions dans la troposphère (le limonène est classé troisième des plus importants COVB émis globalement dans l'atmosphère (Griffin, Cocker et al. 1999) ; les conifères étant la source majeure (Geron, Rasmussen et al. 2000; Pokorska, Dewulf et al. 2012)). Le limonène est également présent dans l'air intérieur en raison de son utilisation dans de nombreux produits de consommation tels que les assainisseurs d'air, les produits de nettoyage (Singer, Destailats et al. 2006), ceux pour le traitement des surfaces en bois, et les cires (Weschler 2009). Une fois émis dans l'atmosphère, le limonène peut réagir avec les oxydants atmosphériques conduisant à la formation de composés oxygénés de plus faibles volatilités et à la formation d'AOS. La présence de deux doubles liaisons dans sa structure confère au limonène une réactivité élevée vis-à-vis des différents oxydants atmosphériques (figure 16). La formation d'AOS lors de l'oxydation du limonène a été observée dans plusieurs études et il en ressort que c'est principalement la réaction d'ozonolyse qui forme des AOS (Chen and Hopke 2010; Waring, Wells et al. 2011; Bernard, Fedioun et al. 2012).



Les études de la réactivité du limonène vis-à-vis de l’ozone sont nombreuses, mais incomplètes :

Les constantes de vitesse pour la réaction du limonène avec l’ozone ont été déterminées dans différentes études regroupées dans le tableau 12.

**Tableau 12. Coefficients de vitesse pour l’ozonolyse du limonène. Données de la littérature.**

T (K)	Dispositif expérimental	k ( $10^{-16}$ cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence
296	RE	$2,23 \pm 0,08$	(Braure 2015)
297	RE	$3,8 \pm 0,3$	(Bernard, Fedioun et al. 2012)
303	CS	$2,0 \pm 0,4$	(Bernard, Fedioun et al. 2012)
298	CS	$2,3 \pm 0,4$	(Zhang, Huff Hartz et al. 2006)
295	RE	$2,5 \pm 0,3$	(Witter, Berndt et al. 2002)
298	CS	$2,13 \pm 0,15$	(Khamaganov and Hites 2001)
298	Revue	$2,0 \pm 0,5$	(Calvert, Atkinson et al. 2002)
296	CS	$2,01 \pm 5,1$	(Shu and Atkinson 1994)

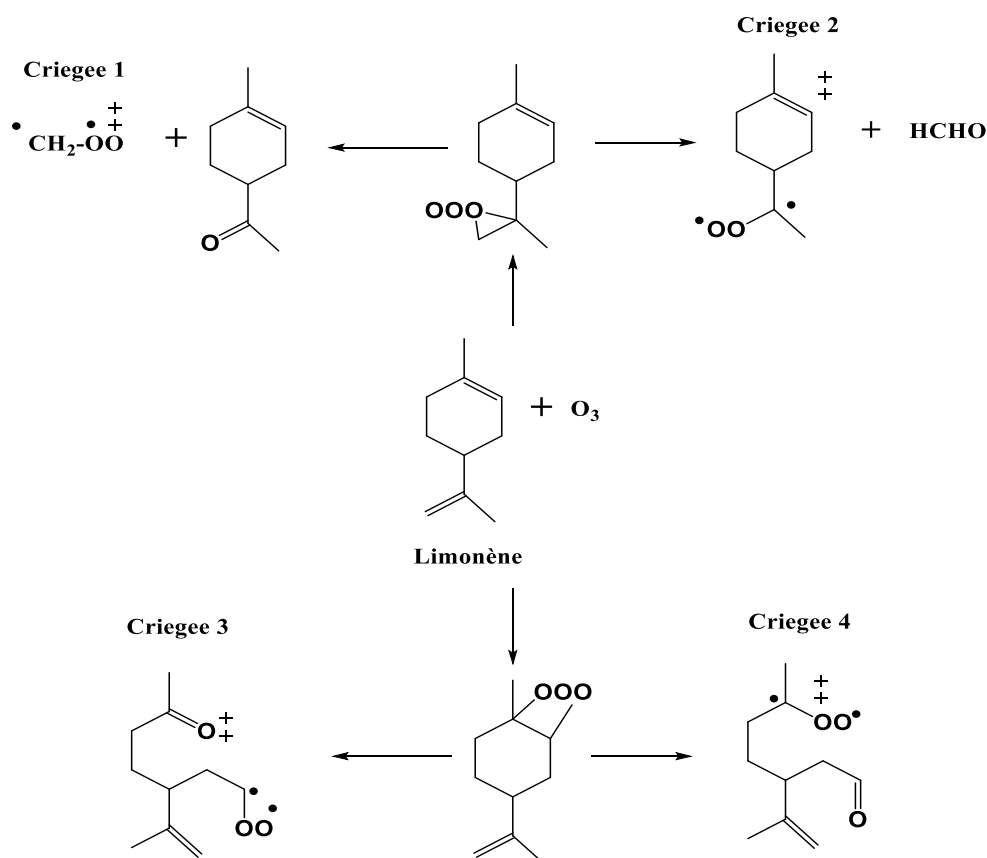
RE : Réacteur à écoulement ; CS : Chambre de simulation.

Le limonène réagit donc rapidement avec l’ozone (le temps de résidence du limonène par rapport à sa réaction avec l’ozone est de 2 h pour une concentration moyenne en O<sub>3</sub> de  $7 \times 10^{11}$  molécules cm<sup>-3</sup> soit 30 ppb sur 24h (Atkinson 2000)). La molécule d’O<sub>3</sub> s’additionne sur une des deux doubles liaisons du limonène et il en résulte la formation d’un ozonide primaire qui se décompose rapidement. En fonction de la double liaison qui a réagi, quatre intermédiaires de Criegee (IC) différents peuvent être formés: CH<sub>2</sub>OO\* (IC1), CI<sub>x</sub>-OO\* (IC2), CI-OO\* (IC3) et CI-CH<sub>3</sub>-OO\* (IC4) présentés sur la figure 30 ainsi que 2 carbonylés primaires, le formaldéhyde et le kéto-limonène (figure 9). Les intermédiaires de Criegee excités s’isomérisent pour former des hydroperoxydes et un radical OH ou se stabilisent thermiquement par collision avec des molécules d’air formant des intermédiaires de Criegee stabilisés.

Plusieurs études (Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Zhang, Huff Hartz et al. 2006; Walser, Desyaterik et al. 2008; Baptista, Pfeifer et al. 2011) ont montré que la réaction de l’ozone avec la double liaison endocyclique du limonène est 25 fois plus rapide que celle avec la double liaison exocyclique. Ce coefficient a été obtenu en comparant les constantes de vitesse

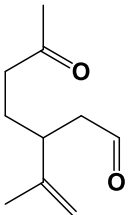
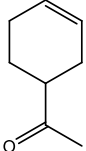
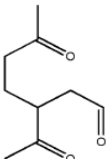
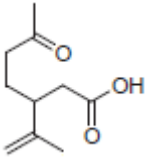
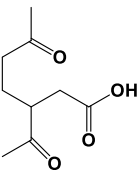
d'ozonolyse de deux produits de la réaction du limonène avec l'ozone : le kéto-limonène d'une part, qui ne contient plus que la double liaison endocyclique, avec  $k(\text{kéto-limonène}+\text{O}_3) = (1,5 \pm 3,51) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et le limononaldéhyde d'autre part, qui ne possède que la double liaison exocyclique, avec  $k(\text{limononaldéhyde}+\text{O}_3) = (8,3 \pm 2,2) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Remarquons que le limononaldéhyde, issu de la réaction de l'ozone sur la double liaison endocyclique, est un des produits majeurs observés (Calogirou, Larsen et al. 1999; Glasius, Lahaniati et al. 2000), ce qui confirme la préférence de l'addition de l'ozone sur la double liaison endocyclique.

De nombreux produits d'ozonolyse du limonène ont été observés dans les phases particulaire et gazeuse dans la littérature dont les majeurs sont regroupés dans le tableau 13.



**Figure 30. Mécanisme de formation des intermédiaires de Criegee à partir de l'ozonolyse du limonène (Leungsakul, Jaoui et al. 2005).**

**Tableau 13. Produits majeurs d'ozonolyse de limonène. Données de la littérature.**

Produit	Structure	Phase	Référence
Limononaldéhyde		P/G	(Grosjean, Williams et al. 1993; Calogirou, Larsen et al. 1999; Weschler and Shields 1999; Glasius, Lahaniati et al. 2000; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Walser, Desyaterik et al. 2008; Weschler 2009; Rossignol, Chiappini et al. 2012; Ham, Harrison et al. 2016)
kéto-limonène		G	(Grosjean, Williams et al. 1993; Calogirou, Larsen et al. 1999; Glasius, Lahaniati et al. 2000; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Rossignol, Chiappini et al. 2012; Ham, Harrison et al. 2016)
Kéto-limononaldéhyde		P/G	(Glasius, Lahaniati et al. 2000; Wainman, Zhang et al. 2000; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Walser, Desyaterik et al. 2008; Ham, Harrison et al. 2016)
Acide limononique		p	(Grosjean, Williams et al. 1993; Calogirou, Larsen et al. 1999; Weschler and Shields 1999; Glasius, Lahaniati et al. 2000; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Walser, Desyaterik et al. 2008; Weschler 2009)
Acide keto-limononique		p	(Calogirou, Larsen et al. 1999; Weschler and Shields 1999; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Walser, Desyaterik et al. 2008)
Formaldéhyde	$H_2-C=O$	G	(Grosjean, Williams et al. 1993; Leungsakul, Jaoui et al. 2005)

P : phase particulaire / G : phase gazeuse

D'autres acides ont été observés comme produits, primaires ou secondaires (i.d. oxy-limononaldéhyde, OH-limononaldéhyde, acide 7OH-limononique, acide limonique, acide keto-limononique, acide 7OH-keto-limononique...) (Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Walser, Desyaterik et al. 2008; Weschler 2009).

Ces produits sont formés par les réactions de stabilisation, d'isomérisation, de décomposition ou de recombinaison des intermédiaires de Criegee comme par exemple le limononaldéhyde qui est formé par stabilisation des IC  $CI-CH_3-OO^*$  et  $CI-OO^*$ , présentés sur la Figure 9, suivies de leur réaction avec une molécule d'eau.

Tous ces produits primaires ont des groupes fonctionnels  $-C=O$ ,  $-OH$ , et  $-COOH$  qui leur confèrent des pressions de vapeurs plus faibles que la molécule initiale de limonène et peuvent alors servir de molécules précurseurs à la formation d'AOS. Certains de ces produits peuvent réagir entre eux ou bien avec les IC du limonène pour former des oligomères (Bateman, Nizkorodov et al. 2009).

La présence de deux doubles liaisons (endo- et exo-cyclique) dans sa structure confère au limonène une capacité à former des AOS plus importante que celle d'autres terpénoïdes (Lane, Donahue et al. 2008; Maksymiuk, Gayahtri et al. 2009).

## II. Etude de la formation des AOS à partir de l'ozonolyse du limonène : expériences de référence

Le tableau 14 présente les conditions expérimentales relatives à l'ozonolyse du limonène utilisées dans le réacteur à écoulement (SAGE) et dans la chambre de simulation atmosphérique (LPCA). Des séries d'expériences ont été conduites en conditions sèches ( $RH < 8\%$ ) et à pression atmosphérique. Toutes ces expériences ont été réalisées sans introduction préalable de particules (ensemencement).

Les concentrations massiques en limonène consommé ( $\Delta[\text{limonène}]$  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 même tableau.  $\Delta[\text{limonène}]$  étant la différence entre la concentration initial en limonène ( $[\text{limonène}]_0$ ) quantifiée par GC-FID et la concentration restante après sa réaction avec l'ozone, calculée avec le MCM.

La masse particulaire générée par la réaction de l'ozonolyse du limonène a été mesurée à l'aide du SMPS. Les valeurs de  $M_0$  reportée dans les expériences de la CSA correspondent à celles mesurées lorsque la masse atteint une valeur maximale, soit après 1 à 2 heures de réaction (temps nécessaire pour la stabilisation de la concentration d'AOS corrigée de la perte sur les parois dans la chambre), selon les conditions initiales. En revanche, pour les expériences en RE les concentrations en AOS sont mesurées à un temps de réaction de 145 s. Dans les deux cas,  $M_0$  est obtenue en moyennant la masse totale d'un minimum de 10 scans mesurés par le SMPS en prenant une densité de  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$  pour les particules. Cet enregistrement d'au moins dix scans permet de fournir les valeurs de l'incertitude sur les mesures de  $M_0$  ( $1\sigma$ ).

**Tableau 14. Conditions expérimentales et résultats obtenus.**

Dispositif expérimental / Série		Conditions initiales <sup>a</sup>			Résultats		
		[Lim] <sub>0</sub> (μg.m <sup>-3</sup> )	[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (μg.m <sup>-3</sup> )	[COV] <sub>0</sub> (μg.m <sup>-3</sup> )	Δ[limonène] (μg.m <sup>-3</sup> )	M <sub>0</sub> (μg.m <sup>-3</sup> )	Y <sub>AOS</sub>
Réacteur à écoulement (SAGE)	Série 1 <sup>b</sup> Limonène + Ozone	791	214	-	75 ± 8	25 ± 4,6	0,33 ± 0,09
			450	-	165 ± 17	62 ± 4,8	0,37 ± 0,06
			796	-	273 ± 27	138 ± 12	0,50 ± 0,09
		724	2680	-	544 ± 54	266 ± 14	0,49 ± 0,08
		928	4520	-	850 ± 85	542 ± 13	0,64 ± 0,08
		915	2370	-	739 ± 74	443 ± 5,9	0,60 ± 0,06
		732	760	-	299 ± 30	146 ± 5,8	0,49 ± 0,07
	721	800	-	309 ± 31	137 ± 4,3	0,44 ± 0,06	
	Série 2 <sup>b</sup> Limonène+ Ozone + 1-butanol	910	212	9550	98 ± 10	23 ± 6,6	0,25 ± 0,09
			788	9550	312 ± 31	129 ± 9,7	0,41 ± 0,07
			2390	9550	632 ± 63	355 ± 22	0,56 ± 0,09
		928	798	32400	317 ± 32	72 ± 3,1	0,22 ± 0,03
			224	95500	95 ± 9	5,9 ± 0,6	0,06 ± 0,01
	434	824	95500	272 ± 27	70 ± 3,3	0,26 ± 0,03	
	Série 3 <sup>b</sup> Limonène+ Ozone + Toluène	896	258	12095	107 ± 11	15 ± 3,6	0,13 ± 0,04
			244	110700	94 ± 9	5,0 ± 0,6	0,05 ± 0,01
			788	120290	275 ± 28	80 ± 12	0,29 ± 0,07
			824	11850	317 ± 32	105 ± 21	0,33 ± 0,09
	Série 4 <sup>b</sup> Limonène+ Ozone + Acétone	802	2008	4237	519 ± 52	180 ± 39	0,35 ± 0,11
		857	196	4202	90 ± 9	8,2 ± 0,8	0,09 ± 0,01
			776	4322	298 ± 30	47 ± 2,0	0,16 ± 0,02
		800	820	10128	276 ± 28	31 ± 9,3	0,11 ± 0,04
			1968	10250	495 ± 50	88 ± 5,1	0,18 ± 0,02
	856	210	10708	93 ± 9	9,4 ± 5,8	0,10 ± 0,07	
	Série 5 Limonène + Ozone + Acide acétique	630	196	1480	67 ± 7	28 ± 1,3	0,41 ± 0,06
		679	790	1480	237 ± 24	45 ± 8,4	0,19 ± 0,05
		700	816	17700	186 ± 19	62 ± 17	0,29 ± 0,11
			198	17200	97 ± 10	8,7 ± 0,3	0,08 ± 0,01
		734	2000	17200	422 ± 42	151 ± 55	0,36 ± 0,16
			778	1992	1380	498 ± 50	97 ± 11
Chambre de simulation (LPCA)	Série 6 Limonène + Ozone	692	1590	--	692	776 ± 17	1,12 ± 0,14
		711	1128		711	671 ± 10	0,94 ± 0,11
			2158		711	771 ± 16	1,08 ± 0,13
		747	254		747	587 ± 31	0,79 ± 0,12
		797	852		797	685 ± 13	0,86 ± 0,10
		469	500		469	415 ± 13	0,88 ± 0,12
		345	387		345	160 ± 2	0,46 ± 0,25
		499	420		499	270 ± 16	0,54 ± 0,09
		770	800		770	690 ± 36	0,9 ± 0,14
		255	230		250	158 ± 5	0,62 ± 0,08
		244	258		250	148 ± 4	0,61 ± 0,08
		103	188		103	50 ± 2	0,49 ± 0,07
		125	78		125	41 ± 3	0,33 ± 0,06
		92	110		9	32 ± 1	0,35 ± 0,05

<sup>a</sup>:Les incertitudes sont de 10% sur la concentration initiale en limonène [lim]<sub>0</sub>, 10% sur les [COV]<sub>0</sub> initiales ajoutés sur le système et 5% sur la [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub>

<sup>b</sup> : Dans chaque série, chaque expérience (c'est à dire chaque valeur de [lim]<sub>0</sub>, [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub>, [COV]<sub>0</sub>, Δ[limonène], M<sub>0</sub> et Y représentée dans ce tableau) résulte de la moyenne de 2 à 3 expériences effectuées dans les mêmes conditions initiales.

Les valeurs de  $M_0$  mesurées et utilisées pour le calcul des rendements en AOS dans la CSA sont corrigées de la perte sur les parois qui a été déterminée en suivant la décroissance de la concentration massique des aérosols à la fin de chaque expérience. Les valeurs de  $k_{\text{paroi}}$  sont de l'ordre de  $0,07 \text{ h}^{-1}$  (Annexe 1).

Le rendement en AOS est calculé à partir du ratio entre la masse d'aérosols mesurée ( $M_0$  en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) et la concentration en limonène consommée ( $\Delta[\text{limonène}]$  en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) :

$$Y = \frac{M_0}{\Delta[\text{Limonène}]} \quad \text{Équation 9}$$

L'incertitude sur les valeurs de rendement ( $1\sigma$ ) est estimée en tenant compte i) des incertitudes sur les concentrations en limonène consommé (qui découlent de la détermination analytique de la concentration initiale en limonène estimé à 10%) et ii) de l'incertitude sur  $M_0$ , comme indiqué plus haut.

## II.1 Formation d'AOS

Dans cette partie, on s'intéresse aux expériences des séries 1 et 6 où le système réactionnel est constitué de limonène et d'ozone seulement.

Les données du Tableau 14 montrent que la formation AOS est fortement influencée par la concentration initiale en limonène et en ozone. Des concentrations en réactifs plus élevées entraînent la production en plus grande quantité de produits condensables et ainsi à une concentration massique ( $M_0$ ) en AOS plus élevée ; les rendements en AOS sont aussi plus grands.

La figure 31 présente des profils typiques de variations temporelles, dans la CSA, des concentrations des réactifs gazeux (limonène et ozone) ainsi que la formation d'AOS suivie par SMPS et celle corrigée de la perte sur les parois de la CSA. Une formation rapide d'AOS est observée dès les premières minutes de la réaction (dès l'introduction de l'ozone dans la chambre où la concentration en limonène est déjà stable). Après environ 35 minutes de réaction, la formation d'AOS atteint un plateau ( $M_0$  corrigée) qui est cohérent avec l'arrêt de la réaction après la consommation totale du limonène, alors que l'ozone est encore présent en fin d'expérience (cas de toutes les expériences de la série 6).

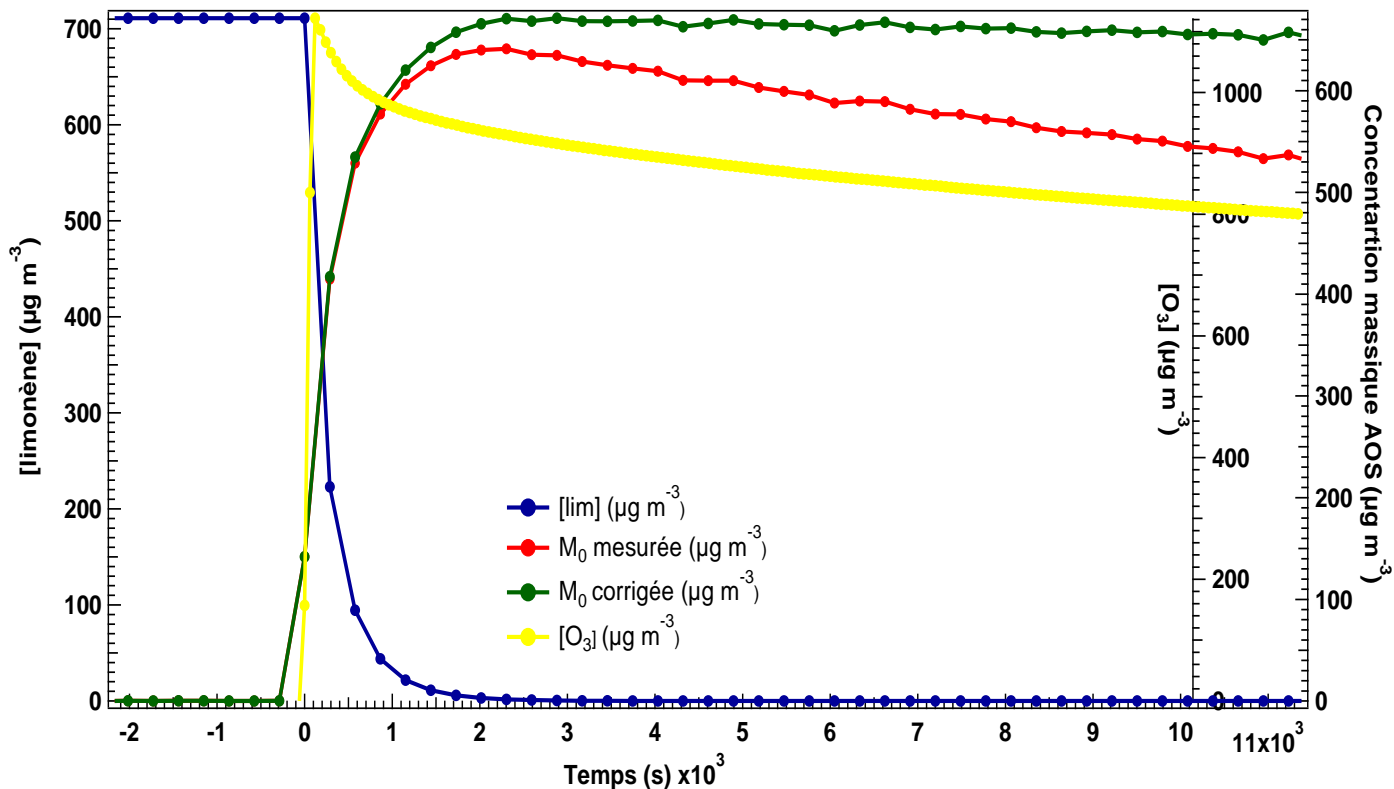


Figure 31. Profils temporels typiques de concentrations obtenues dans la CSA pour le limonène, l’ozone et les AOS (mesurée et corrigée de la perte sur les parois de la CSA) pour une expérience de la série 6 (conditions initiales :  $711 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de limonène et  $1128 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  d’ozone).

Les expériences dans le réacteur à écoulement ne nous permettent pas d’effectuer une présentation typique temporelle similaire à celle de la figure 31, car le temps de réaction est fixe. La formation d’AOS dans le réacteur à écoulement est présentée sur la figure 32 qui montre les concentrations en AOS générés en fonction de la concentration de limonène consommée. Chaque point symbolise une expérience de la série 1.

La Figure 32 montre l’évolution de la concentration massique en aérosol en fonction de la concentration en limonène qui a réagi pour l’ensemble des expériences de la série 1. Cette courbe de croissance d’AOS montre une forme croissante quasi linéaire ( $R^2= 0,98$ ) après consommation d’une masse minimale de limonène en accord avec Zhang et al. (Zhang, Huff Hartz et al. 2006), Rossignol et al. (Rossignol, Chiappini et al. 2012), Youssefi et Waring (Youssefi and Waring 2014) et Zhao et al. (Zhao, Kaminski et al. 2015), bien que ces auteurs aient généralement utilisé des concentrations inférieures de limonène et d’ozone.

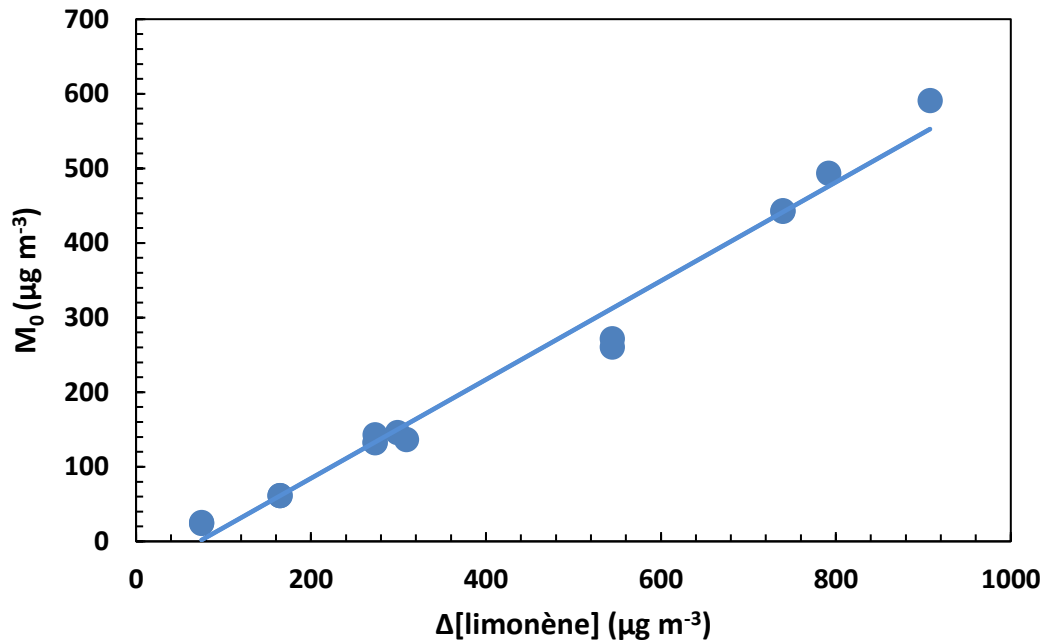


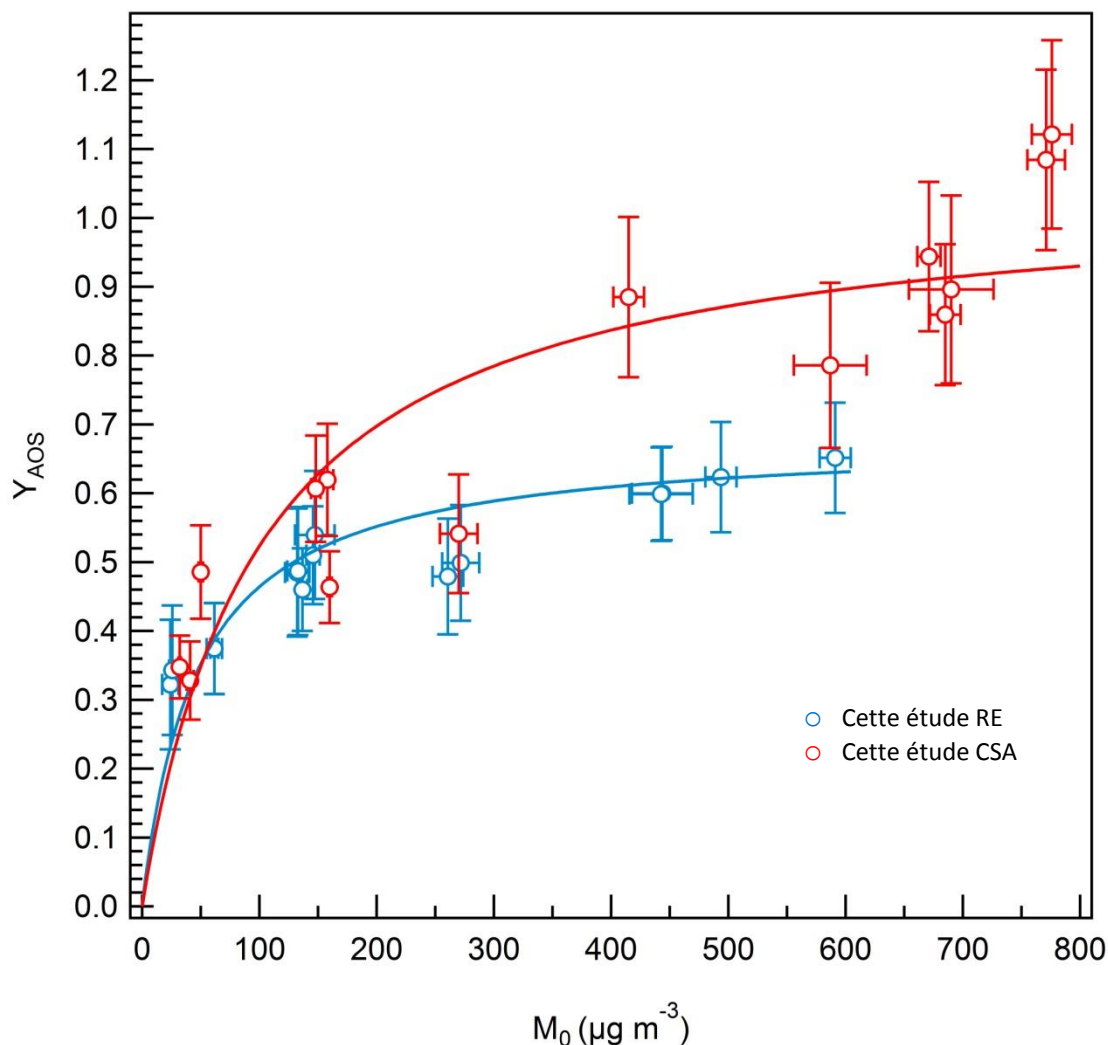
Figure 32. Courbe de croissance d'AOS : Formation des AOS en fonction de la concentration de limonène consommé dans le RE (série 1). Chaque point correspond à la moyenne d'au moins 2 expériences et la droite représente la régression linéaire sur l'ensemble des données.

## II.2 Rendement en AOS

On peut représenter l'évolution du rendement en AOS calculé à partir de l'équation 9 en fonction de la concentration en  $M_0$  formée. Les données expérimentales obtenues ont été traitées en utilisant le modèle semi-empirique de répartition gaz/particule (décrit dans le premier chapitre, équation 2) (Pankow 1994; Odum, Hoffmann et al. 1996). Le fit a été testé en utilisant le modèle avec un seul produit. Celui-ci conduit à une valeur de  $\alpha$  de  $0,61 \pm 0,02$  et de  $K$  de  $(3,3 \pm 0,6) \times 10^{-2} \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$  pour les expériences dans le RE (série 1) et de  $\alpha = 1,09 \pm 0,09$  et  $K = (0,8 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$  pour les expériences réalisées dans la CSA (série 6). Le fit avec deux produits a aussi été testé, mais il n'apporte aucune amélioration pour la représentation des données et il a donné des valeurs de  $K_2$  avec des incertitudes très importantes.

La Figure 33 présente le rendement  $Y$  en fonction de la concentration massique en AOS ( $M_0$  en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) obtenu pour l'ensemble de l'étude de cette première partie (chaque point correspondant à une expérience).





**Figure 33. Rendement en AOS en fonction de la concentration massique en aérosols organiques formés,  $M_0$  pour les expériences limonène +  $O_3$ . Les points et la courbe en bleu représentent respectivement les résultats expérimentaux et le fit obtenu pour les expériences dans le RE (série 1) et les points et la courbe en rouge représentent les résultats des expériences dans la CSA (série 6).**

Les rendements en aérosols déterminés dans le réacteur à écoulement sont compris entre 0,32 et 0,65 pour une masse particulaire comprise entre 24 et 591  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Pour les expériences réalisées dans la CSA, les rendements en aérosols obtenus sont compris entre 0,33 et 1,12 correspondant à une masse particulaire comprise entre 41 et 776  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Ces valeurs correspondent à l'ensemble des expériences des séries 1 et 6 (présentées dans le tableau 14) où le système réactionnel comprend initialement uniquement du limonène et de l'ozone.

La figure 33 montre un bon accord entre les rendements d'AOS obtenus dans le réacteur et dans la CSA sur la faible gamme de la masse particulaire, jusqu'à environ 70  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Des rendements et des masses plus élevés sont obtenus dans la chambre de simulation à partir de

$M_0 \approx 700 \mu\text{g m}^{-3}$ . Ceci peut être expliqué par les temps de réaction qui sont différents dans chaque un des dispositifs : dans le RE, la masse particulaire a été mesurée après 145 secondes de réaction tandis que les rendements en AOS dans la CSA ont été déterminés en fin d'expérience, quand l'avancement de réaction est maximal lorsque le limonène est totalement consommé. Une oxydation plus complète de la matière organique est donc attendue dans la CSA, et entraîne par la suite une diminution de la volatilité des produits formés et une augmentation du transfert gaz-particule, d'où des valeurs plus élevées de  $M_0$  et  $Y$  dans la CSA.

Les rendements supérieurs à 1 obtenus dans la CSA sont attribués aux fortes concentrations d'ozone utilisées ( $\approx 1500 - 2000 \mu\text{g m}^{-3}$  d'ozone pour oxyder  $\approx 800 \mu\text{g m}^{-3}$  de limonène) impliquant une oxydation des deux doubles liaisons du limonène et des concentrations massiques plus élevées de produits à faible volatilité.

### **Comparaison des rendements obtenus avec la littérature**

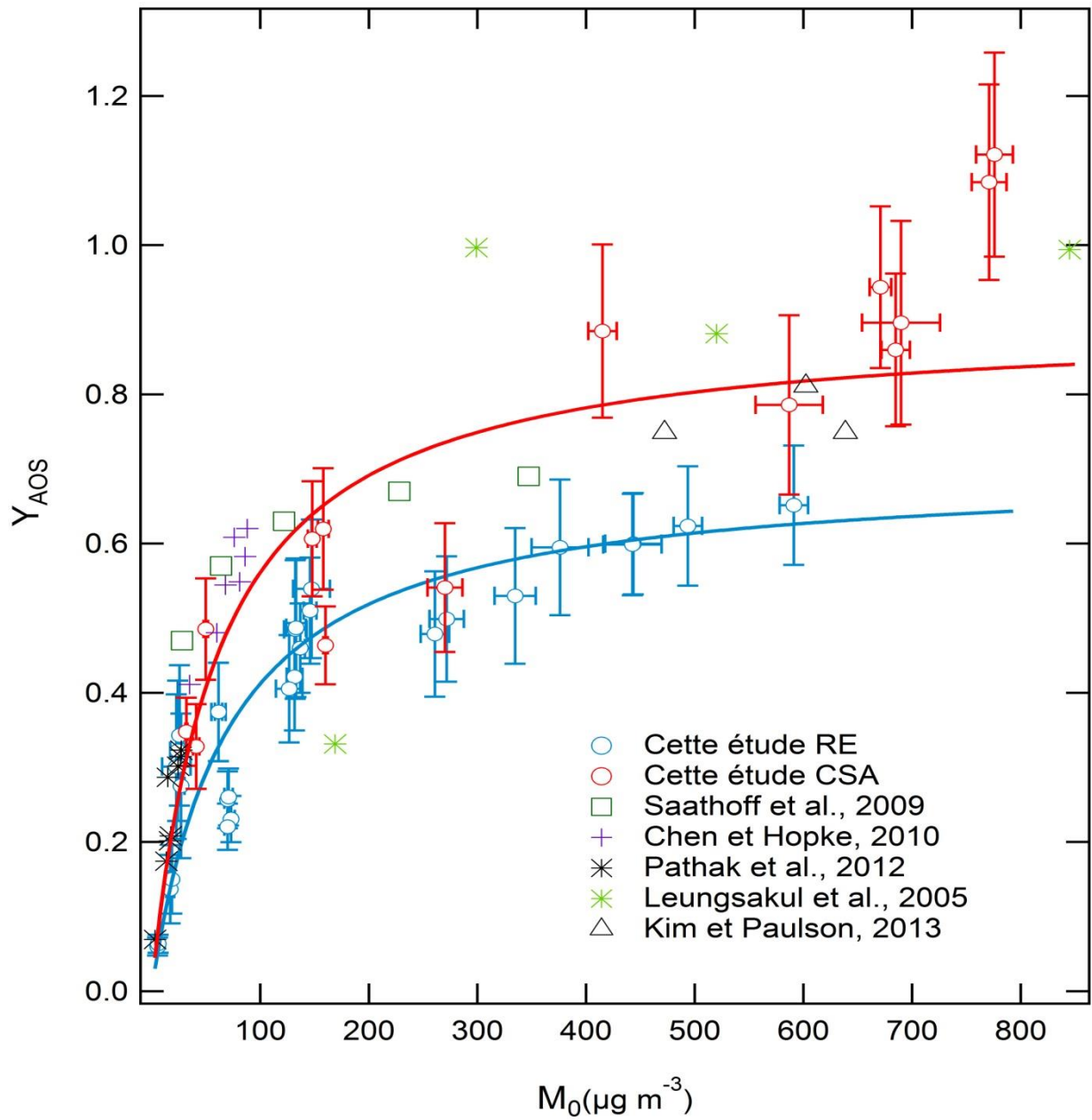
Afin de comparer avec la littérature, les valeurs ( $Y$  et  $M_0$ ) des expériences réalisées en présence de 1-butanol comme piègeur des radicaux OH (série 2) (le rôle de 1-butanol sera présenté en détail ultérieurement) dans le réacteur à écoulement sont ajoutés sur le graphe (sur la courbe de rendement en bleu) puisque les études antérieures de l'ozonolyse du limonène ont été effectuées parfois en présence d'un piègeur des radicaux OH. Les données que nous avons obtenues lors des réactions du limonène avec l' $\text{O}_3$  dans le RE et dans la CSA (séries 1, 2 et 6) sont ensuite comparées avec les valeurs de la littérature (Figure 34, Tableaux 15 et 16). Le tableau 15 résume la comparaison en termes de masse et de rendements d'AOS et les conditions expérimentales des études antérieures et la figure 34 représente  $Y$  en fonction de  $M_0$  pour les données de la littérature comparé avec nos données.

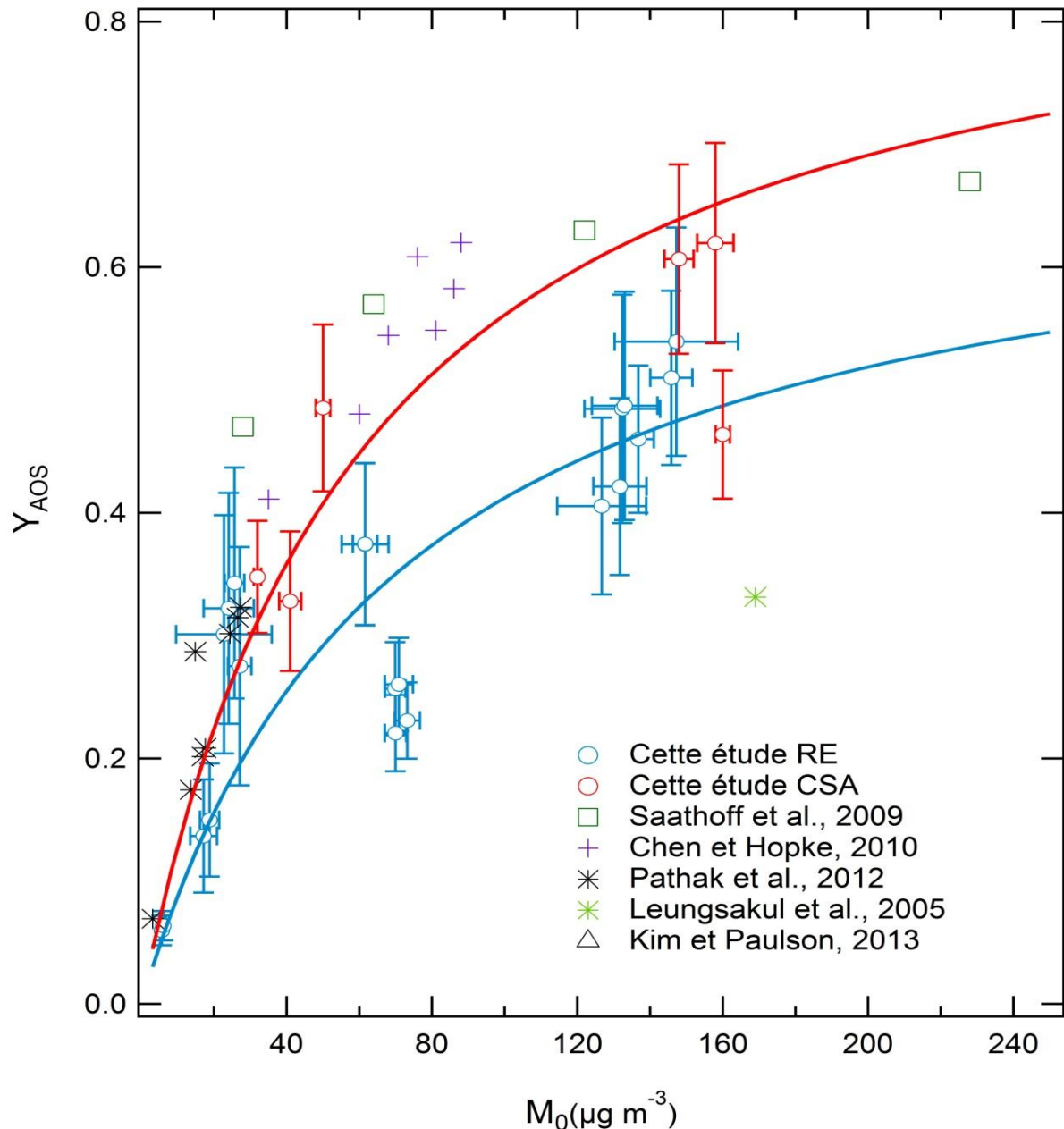
Tableau 15. Comparaison des rendements en AOS déterminés dans cette étude avec ceux de la littérature lors de l'ozonolyse du limonène.

<i>Référence</i>	<i>Dispositif exp.</i>	$[LIM]_0$ ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	$[O_3]_0$ ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	<i>Conditions expérimentales</i>	$M_0$ ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	<i>Y</i>
Cette étude Série 1,2	RE	430 - 930	200 - 4500	- RH ~4% -sans et avec piègeur OH - piègeur OH : 1-butanol	5,0 – 542	0,06 – 0,65
Cette étude Série 6	CSA	92 - 797	78 – 2458	- RH < 8% - absence de piègeur	41 – 776	0,33 – 1,12
(Kim and Paulson 2013)	CSA	948 - 1124	1000	- RH = 35 – 40% - sans et avec piègeur OH - piègeur : cyclohexane	86 – 638 <sup>a</sup>	0,75 – 0,81 <sup>a</sup>
(Pathak, Salo et al. 2012)	RE	85,5	1200 - 9800	- RH = 40% - sans et avec piègeur OH - piègeur : 2-butanol	3,2 – 27,4 <sup>a</sup>	0,069 – 0,32 <sup>a</sup>
(Chen and Hopke 2010)	CSA	182 - 579	72 - 232	- RH = 7% - Absence de piègeur	35 – 88	0,41 – 0,62 <sup>b</sup>
(Saathoff, Naumann et al. 2009)	CSA	77 - 222	200 – 600	- RH < 3% - piègeur OH : cyclohexane	28 – 347	0,47 – 0,69
(Leungsakul, Jaoui et al. 2005)	CSA	511 - 3690	40 - 1620	-absence de piègeur -présence de « seeds »	169 – 4407 <sup>a</sup>	0,33 – 1,23 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Résultats recalculés avec une densité de particules de 1,3 g.cm<sup>-3</sup>

<sup>b</sup>Calculé à partir des données de Chen et Hopke.





**Figure 34. Comparaison avec les données de la littérature des courbes de rendement en AOS formés lors de l'ozonolyse du limonène (séries 1,2, et 6). (en haut la totalité du profil et en bas le zoom jusqu'à  $M_0 = 240\mu\text{g m}^{-3}$ )**

Les rendements en AOS mesurés dans ce travail dans le réacteur à écoulement peuvent être comparés aux données expérimentales de la seule étude réalisée dans un réacteur à écoulement (Pathak, Salo et al. 2012). Ces données sont représentées par des étoiles noires dans la figure 34. Pathak et al. ont reporté des rendements d'AOS compris entre 0,069 et 0,323 et une concentration massique d'aérosol de 3,2 à 27,4  $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Pathak, Salo et al. 2012). Comme le montre la figure 34, nos résultats sont en excellent accord avec ceux de Pathak et al. dans la gamme commune de masse  $M_0$  étudiée (5 – 28  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ).

D'autres études sur l'ozonolyse du limonène effectuées dans des chambres environnementales par Kim et Paulson (Kim and Paulson 2013), Chen et Hopke (Chen and Hopke 2010), Saathoff et al. (Saathoff, Naumann et al. 2008) et Leungsakul et al. (Leungsakul, Jaoui et al. 2005) sont également comparées à nos résultats. Chen et Hopke ont utilisé une chambre en acier inoxydable en mode dynamique et ont déterminé des masses d'AOS en conditions stabilisées tandis que pour les autres travaux, les expériences ont été réalisées en chambre de simulation statique et les rendements en AOS ont été déterminés en fin d'expérience, quand l'avancement de réaction est maximal, lorsque le limonène est totalement consommé. Comme observé sur la figure 34, les rendements en AOS déterminés dans des chambres sont généralement plus élevés de 20-30% que ceux mesurés dans les réacteurs à flux. Ceci peut être attribué au temps de réaction dans la chambre fournit une oxydation plus complète de la matière organique, ce qui entraîne une diminution de la volatilité des produits et une augmentation du transfert gaz-particule, d'où des valeurs plus élevées de  $M_0$  et  $Y$ . Cependant, la figure 34 montre que les rendements et les masses d'AOS mesurés dans le présent travail dans la chambre de simulation sont en bon accord avec les résultats des quatre études réalisées dans des chambres.

Nous avons modélisé toutes les données de la littérature en réalisant un fit avec un seul produit après avoir recalculé (si nécessaire)  $M_0$  et  $Y$  avec une densité de  $1,3 \text{ g cm}^{-3}$  des particules. Les fractions stœchiométriques massiques et les coefficients de partage obtenus sont représentés dans le tableau 16. Les valeurs de  $\alpha$  et  $K$  obtenues dans les différentes études sont globalement en bon accord avec nos résultats. Les légères différences entre les valeurs peuvent être expliquées par des conditions expérimentales variables (conditions de température, d'humidité, des concentrations initiales différentes ; présence ou non de noyaux d'ensemencement ou d'un piègeur de radicaux OH) et par la dispersion plus ou moins importante des valeurs autour du fit.

**Tableau 16. Comparaison avec la littérature des paramètres du rendement en AOS formés lors de l’ozonolyse du limonène; fit réalisé avec un seul produit.**

<i>Limonène + O<sub>3</sub></i>	<i>α</i>	<i>K (10<sup>-2</sup> m<sup>3</sup> μg<sup>-1</sup>)</i>
Nos données RE	0,66 ± 0,04	1,5 ± 0,3
Nos données CSA	1,09 ± 0,09	0,8 ± 0,2
(Pathak, Salo et al. 2012)	0,75 ± 0,4	2,6 ± 2,2
(Chen and Hopke 2010)	0,89 ± 0,12	2,2 ± 0,8
(Saathoff, Naumann et al. 2008)	0,71 ± 0,006	6,6 ± 0,3
(Leungsakul, Jaoui et al. 2005)	1,11 ± 0,1	0,6 ± 0,3

En conclusion de cette partie, il est donc raisonnable d’affirmer que l’étude de la réaction d’ozonolyse du limonène effectuée à la fois en réacteur à écoulement et en chambre de simulation a permis d’obtenir des rendements en AOS sur une très large gamme de concentration  $M_0$  (5 – 776  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), complémentaires de ceux disponibles dans la littérature. Ainsi, la présente étude représente l’un des rares travaux réalisés en RE sur l’ozonolyse du limonène (ici c’est le deuxième).

### II.3 Détermination du seuil de nucléation

Le seuil de nucléation se décrit comme étant la quantité de COV consommée nécessaire pour initier la formation des premières particules. Dans la présente étude, le seuil de nucléation dans l’ozonolyse du limonène a été déterminé à partir d’expériences dans le réacteur à écoulement. En effet, le réacteur à écoulement offre la possibilité de travailler à des temps de réaction très courts permettant d’avoir accès aux premiers instants de la réaction et donc au seuil de nucléation.

Les expériences ont été conduites à  $T = 296 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  (air zéro) en atmosphère sèche ( $\text{HR} < 4 \%$ ), et en absence de piègeur de radicaux OH. La formation des particules a été déterminée à partir d’une série d’expériences pour lesquelles la concentration initiale de limonène était comprise entre 340 et 420  $\mu\text{g.m}^{-3}$  et celle en ozone de 6 à 284  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . La concentration en nombre des particules formées a été mesurée en continu avec le compteur de particules (CPC) placé sur la voie centrale de la sortie du réacteur à écoulement. Le temps

d'acquisition du CPC a été ajusté de 1 à 5 secondes et le débit de prélèvement fixé à 300 mL min<sup>-1</sup>. L'ozone était mesuré en continu par la voie latérale de sortie du réacteur. Comme précédemment, la concentration consommée du limonène est calculée par MCM en fonction de sa concentration initiale, de [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> et du temps de réaction. Le temps de contact (ou temps de réaction) entre l'ozone et le limonène était de ~ 145 secondes.

Un nombre de particules de 1 #cm<sup>-3</sup> est observé en moyenne avant l'ajout de l'ozone (mais en présence de limonène) dans le réacteur ; on considérera donc cette valeur comme le blanc en particules. Par conséquent, le seuil de nucléation sera défini dès que la concentration en particules dépassera 10 fois la valeur du blanc, soit 10 #cm<sup>-3</sup>. Dès l'introduction de l'ozone dans le réacteur, la réaction commence, le nombre de particules augmente, les parois internes du réacteur se passivent et un équilibre entre la phase gazeuse et la surface interne du réacteur s'établit puis la concentration en nombre de particules (N #cm<sup>-3</sup>) atteint une stabilisation. La concentration en nombre de particules mesurées est moyennée ensuite sur les mesures effectuées pendant 8 minutes après la stabilisation.

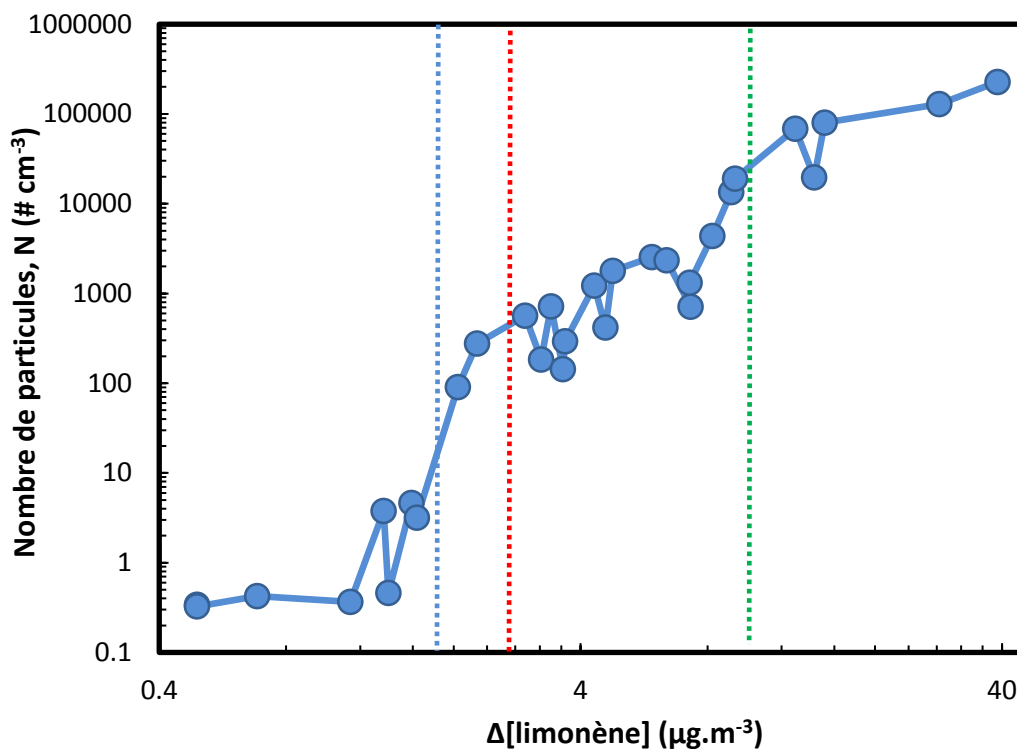


Figure 35. Concentration en nombre total de particules formées en fonction de la fraction du limonène consommée sous les conditions d'ozonolyse. Les cercles bleus représentent l'ensemble des points expérimentaux. Les droites en pointillés représentent les seuils de nucléation déterminés par : notre étude (bleu) ; (Bernard, Fedioun et al. 2012) (rouge) et (Bonn and Moortgat 2003) (vert).



La Figure 35 présente le nombre total de particules mesurées par le CPC en fonction de la concentration consommée de limonène. Ce tracé permet de déterminer le seuil de nucléation pour le limonène.

D'après la figure 35, on peut observer que la concentration en nombre de particules augmente de manière exponentielle pour une faible fraction consommée de limonène et atteint rapidement un palier avec  $N \sim 10^5 - 10^6$  particules  $\text{cm}^{-3}$  en accord avec les plateaux observés dans la littérature lors de l'ozonolyse de monoterpènes (Bernard, Fedioun et al. 2012). Par conséquent le seuil de nucléation du limonène dans ces conditions expérimentales est atteint pour  $\Delta[\text{limonène}] = (1,8 \pm 0,2) \mu\text{g m}^{-3}$ .

Ce résultat peut être comparé avec les deux seules valeurs de la littérature (Bonn and Moortgat 2003; Bernard, Fedioun et al. 2012) obtenues en atmosphère sèche ( $\text{HR} \leq 1\%$ ) et sans ajout de particules de fond. Notre valeur obtenue est en bon accord avec Bernard et al. qui ont déterminé un seuil de nucléation de  $2,5 \mu\text{g m}^{-3}$  (droite en pointillés rouge sur la figure 35) dans un réacteur à aérosol similaire au nôtre. A contrario, Bonn et Moortgat ont utilisé une chambre de simulation et ils ont trouvé un seuil de nucléation plus élevé d'environ  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  (droite en pointillés vert). Ce résultat semble valider la pertinence de l'utilisation du réacteur à écoulement comme outil d'investigation pour l'étape de nucléation, qui nécessite de travailler à des taux d'avancement de réaction très faibles. Il est à noter que Bonn et Moortgat ont utilisé un CPC avec une limite de détection de taille de particule plus élevée (10 nm), empêchant ainsi la détection des particules plus petites. La limite de détection du compteur utilisé dans notre étude est de 5,5 nm à un stade où l'aérosol a déjà grossi, sa taille initiale à l'état de cluster étant de 1 nm (Kulmala, Vehkamäki et al. 2004). Même si le grossissement des particules d'une taille de 1 à 5,5 nm conserve leur nombre, cela n'exclut pas la possibilité d'un début d'agglomération des particules. La valeur de seuil de nucléation déterminée dans ce travail est donc à considérer comme une limite supérieure.

Les études de Bernard et al. et de Bonn et Moortgat (Bonn and Moortgat 2003; Bernard, Fedioun et al. 2012) sur l'ozonolyse d'une série de monoterpènes et sesquiterpènes ont montré que le sabinène et le limonène sont les 2 terpènes qui produisent le plus efficacement des AOS. Ainsi, le seuil obtenu dans la présente étude semble indiquer que le processus de nucléation pourrait être initié à de très faibles concentrations consommées de limonène c'est-à-dire pour des concentrations inférieures à celles mesurées dans les environnements intérieurs (23 à  $455 \mu\text{g m}^{-3}$  de limonène ont été observées en air intérieur (Wainman, Zhang et

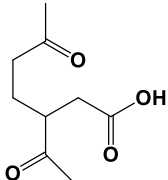
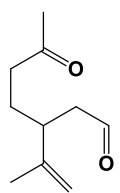
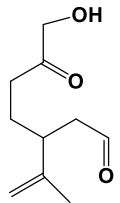
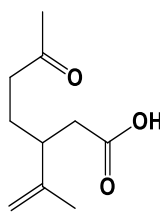
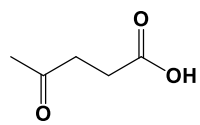
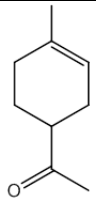
al. 2000; Singer, Destailats et al. 2006; Chen and Hopke 2010)). L'ozone est aussi présent dans les environnements intérieurs avec des concentrations de 40 à 80  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pouvant dépasser 200  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  dans certains cas extrêmes (Weschler 2000). Partant de ces faits, le seuil de nucléation présente un intérêt significatif dans les environnements intérieurs et extérieurs.

## II.4 Etude des produits d'oxydation

Dans cette partie, il ne s'agissait d'obtenir que des informations qualitatives sur les produits formés lors de la réaction du limonène avec l'ozone. Dans ce but, des expériences avec de plus fortes concentrations initiales en limonène et en ozone (de l'ordre de 5000–17000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) ont été effectuées dans la chambre de simulation avec une concentration initiale en limonène toujours en excès par rapport à celle de l'ozone afin de s'assurer de la consommation totale de l'ozone à la fin de réaction. Après deux heures de réaction, les produits d'oxydation formés ont été prélevés sur des cartouches d'adsorbant ainsi que sur des filtres sans et avec dénudeur et analysés ensuite en GC-MS (prélèvements et détection décrits dans le chapitre 2). L'utilisation d'un dénudeur-filtre permet d'optimiser le piégeage de la phase gazeuse dans le dénudeur et ainsi de collecter les AOS sur le filtre placé en aval. Le prélèvement sur des cartouches et sur des filtres sans dénudeurs permet de collecter l'ensemble des produits d'oxydation des deux phases gazeuses et particulaires.

L'identification des produits gazeux et particulaires a été effectuée, soit à partir de la bibliothèque NIST, soit par comparaison avec des spectres de références disponibles dans la littérature. Seuls les produits d'oxydation détectés avec une abondance relative supérieure à 5% sont présentés dans le tableau 17.

**Tableau 17. Composés majoritaires mis en évidence par GC-MS dans les phases gazeuse (G) et particulaires (P) pour la réaction de limonène avec l’ozone.**

Produits d’oxydation	Structure	Formule brute	Phase	Observé par
Acide kéto-limononique		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	P	(Calogirou, Larsen et al. 1999; Weschler and Shields 1999; Glasius, Lahaniati et al. 2000; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Walser, Desyaterik et al. 2008)
Limononaldéhyde		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	P G	(Grosjean, Williams et al. 1993; Calogirou, Larsen et al. 1999; Weschler and Shields 1999; Glasius, Lahaniati et al. 2000; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Walser, Desyaterik et al. 2008; Weschler 2009; Rossignol, Chiappini et al. 2012; Ham, Harrison et al. 2016)
7-OH-limononaldéhyde		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	P	(Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Walser, Desyaterik et al. 2008; Ham, Harrison et al. 2016)
Acide limononique		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	P	(Grosjean, Williams et al. 1993; Calogirou, Larsen et al. 1999; Weschler and Shields 1999; Glasius, Lahaniati et al. 2000; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Walser, Desyaterik et al. 2008; Weschler 2009)
Acide levulinique		C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	G	(Rossignol, Chiappini et al. 2012)
Kéto-limonène		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	G	(Grosjean, Williams et al. 1993; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Rossignol, Chiappini et al. 2012; Ham, Harrison et al. 2016)

Ces différents produits détectés sont formés par les réactions de stabilisation, d’isomérisation, de décomposition ou de recombinaison des intermédiaires de Criegee :

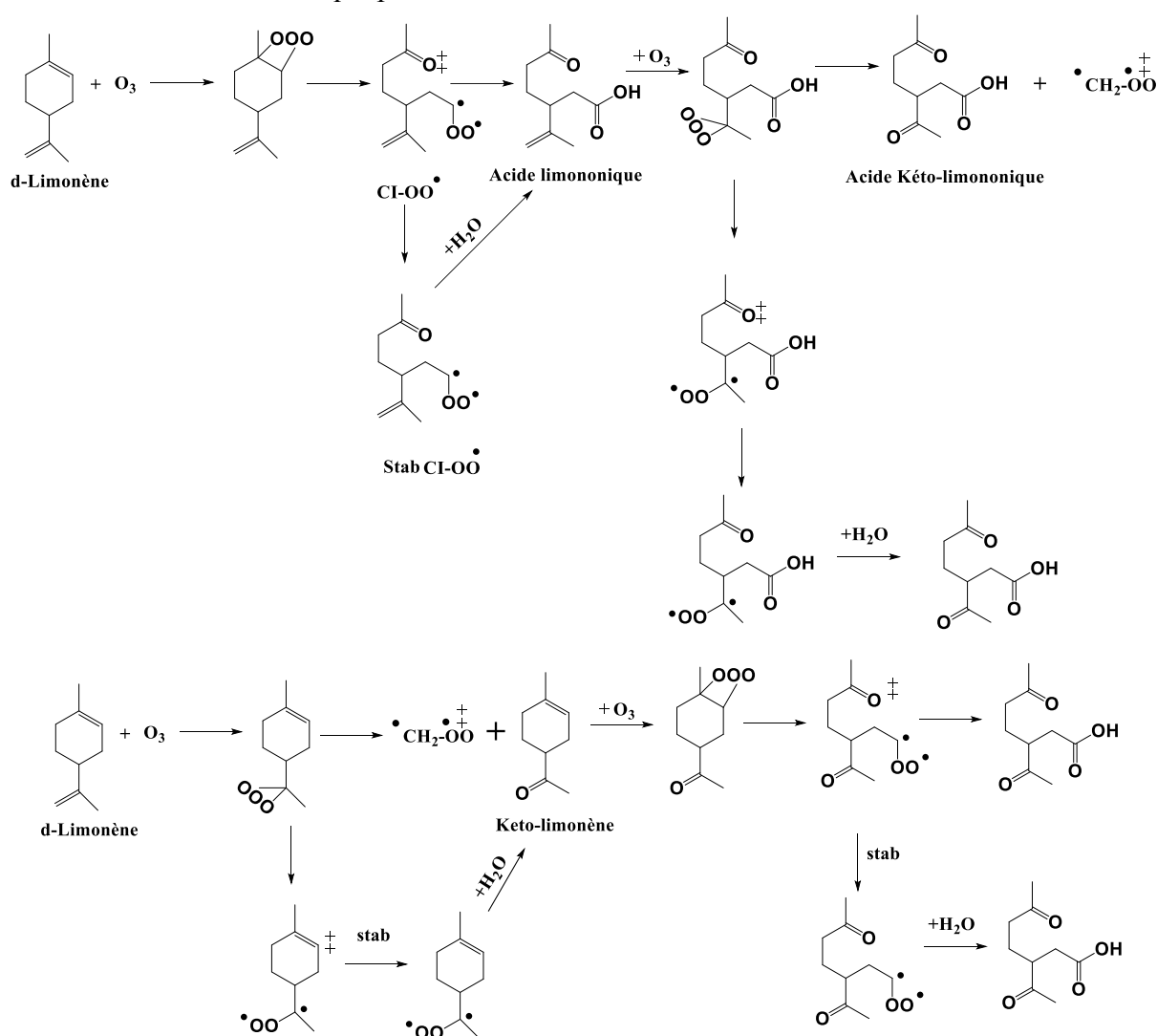
Le limononaldéhyde est formé par stabilisation des CI-OO\* (IC3) et CI-CH<sub>3</sub>-OO\* (IC4) et présentés sur la Figure 30, suivie de leur réaction avec l’eau.

Le 7OH-limononaldéhyde est formé suite à la réaction d'isomérisation du CI-CH<sub>3</sub>-OO\* (IC4). L'acide limononique est formé selon deux voies, soit par l'isomérisation du CI-OO\* (IC3) soit à partir de la réaction de ce même IC stabilisé avec l'eau.

Le kéto-limonène résulte de la stabilisation du ICx-OO\* (IC2 de la figure 30), suivie par sa réaction avec l'eau. Ce composé est également formé comme produit stable de la décomposition de l'ozonide primaire généré après l'attaque de l'ozone sur la double liaison exo du limonène.

Le mécanisme réactionnel de formation du limononaldéhyde, du 7OH-limononaldéhyde, de l'acide limononique et du kéto-limonène est présenté sur la figure 9 (Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Walser, Desyaterik et al. 2008).

En ce qui concerne l'acide kéto-limononique, nous avons proposé son mécanisme de formation, schématisé sur la figure 36, Il se forme à partir de l'oxydation du kéto-limonène ou/et de l'acide limononique par O<sub>3</sub>.



Les analyses en GC-FID et GC-MS des AOS et sans aucune méthode de dérivation préalable ont permis l'identification d'une faible fraction des produits des phases particulaire et gazeuse et d'autres techniques sont donc nécessaires pour caractériser les produits d'oxydation.

**Cette partie des travaux de thèse a permis de réaliser des expériences de référence sur la réaction d'ozonolyse du limonène dans le réacteur à écoulement du laboratoire SAGE et dans la chambre de simulation du laboratoire LPCA. Les résultats obtenus (rendements de formation et masses d'AOS, seuils de nucléation, identification des produits d'oxydation) sont en bon accord avec les données de la littérature obtenues en réacteur à écoulement et en chambre de simulation atmosphérique. Les rendements de formation d'AOS ont été déterminés sur une large gamme de concentrations massique en aérosol ( $5 - 776 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), apportant ainsi des données complémentaires à celles disponibles dans la littérature. Six produits oxygénés ont été observés suite à l'ozonolyse de limonène dans la CSA confirmant la formation d'un mélange complexe. Le seuil de nucléation des AOS a été déterminé et a souligné la pertinence de l'utilisation du réacteur à écoulement pour l'étude des premières étapes de formation des AOS.**

### **III. Influence des piègeurs de radicaux OH sur la formation d'AOS**

Comme indiqué dans le premier chapitre, l'ozonolyse du limonène conduit à la formation de radicaux OH, avec un rendement compris entre 33 et 90 % (Atkinson, Aschmann et al. 1992; Aschmann, Arey et al. 2002; Leungsakul, Jaoui et al. 2005; Herrmann, Winterhalter et al. 2010).

Le limonène réagit rapidement avec les radicaux OH selon une constante de vitesse élevée (tableau 18). Son temps de résidence dans l'atmosphère est de 50 min pour une concentration moyenne en radicaux OH de  $2 \times 10^6$  radicaux  $\text{cm}^{-3}$  sur 12h, soit un temps de vie environ deux fois plus court que pour sa réaction avec l'ozone. La réaction avec les radicaux OH constitue aussi une source d'AOS avec un rendement de formation compris entre 8,7 et 41% (Hoffmann, Odum et al. 1997; Griffin, Cocker et al. 1999; Kim and Paulson 2013; Zhao, Kaminski et al. 2015).

**Tableau 18. Constantes de vitesse pour la réaction du limonène avec les radicaux OH. Données de la littérature.**

T (K)	K ( $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Référence
305	$1,45 \pm 0,23$	(Winer, Lloyd et al. 1976)
294	$1,69 \pm 0,5$	(Atkinson, Aschmann et al. 1986)
295 - 364	$(4,2 \pm 0,5) \times 10^{-11} \exp((401 \pm 43)/T)$	(Gill and Hites 2002)
220 - 360	$(3,0 \pm 0,5) \times 10^{-11} \exp((515 \pm 50)/T)$	(Braure, Bedjanian et al. 2014)

Pour pouvoir caractériser la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse du limonène seulement et éviter la compétition entre l'ozonolyse et la réaction avec les radicaux hydroxyles, nous avons ajouté aux réactifs un composé en quantité suffisante pour piéger tout ou partie des radicaux OH produits. Au cours de cette étude, deux piègeurs de radicaux OH ont été utilisés : le 1-butanol et le toluène : Le butanol est souvent utilisé comme piègeur classique des radicaux OH et le toluène forme des AOS par sa réaction avec OH (Ng, Kroll et al. 2007).

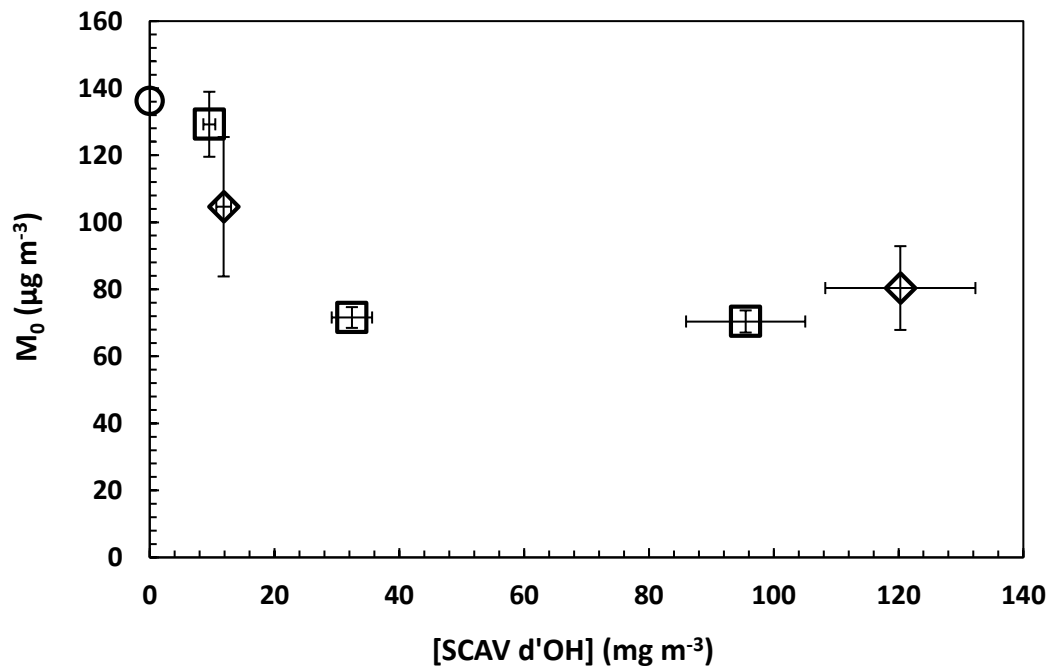
### III.1 Conditions expérimentales

L'influence du 1-butanol et du toluène sur la formation d'AOS par la réaction limonène + ozone a été investiguée dans le réacteur à écoulement. Ces composés ont été préparés en même temps que le limonène au sein des canisters et leurs concentrations ont été estimées à partir de l'équation 5 (décrit dans I.3 du chapitre 2) après avoir effectué un étalonnage pour ces deux COV dans le réacteur à écoulement. Les conditions expérimentales en termes de concentrations et nombre d'expériences sont présentées dans le tableau 14 (séries 2 et 3). Le temps de réaction dans les différentes expériences était fixe et généralement autour de 145 s. Dans les deux séries, les concentrations en limonène et en ozone étaient maintenues constantes et on faisait varier la concentration en piègeur. Ainsi, la concentration initiale en 1-butanol a varié entre 0 et  $95500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de sorte qu'elle était de 10 à 100 fois plus élevée que la concentration en limonène correspondant au piégeage de ~35 à 85% des radicaux OH formés. La concentration initiale en toluène utilisée a varié entre 12000 et  $120000 \mu\text{g m}^{-3}$ , correspondant au piégeage de 30 à 80% des radicaux OH. Les rendements en AOS, les distributions en taille, les masses d'aérosols et le seuil de nucléation en présence de ces diverses quantités de 1-butanol (série 2) ou de toluène (série 3) ont été déterminés et ces données ont été comparées à celles obtenues sans piégeage de radicaux OH (série 1).

Les résultats et discussions sont présentés dans les paragraphes suivants.

### III.2 Résultats

La figure 37 présente les concentrations massiques d'aérosol mesurées en fonction des concentrations de 1-butanol et de toluène pour le cas particulier de  $[\text{Lim}]_0 \approx 900 \mu\text{g m}^{-3}$  et  $[\text{O}_3]_0 \approx 800 \mu\text{g m}^{-3}$ .



**Figure 37.** Variation de la masse d'AOS en fonction de la concentration du piègeur (notée [SCAV d'OH]) suite à l'oxydation de  $\sim 900 \mu\text{g.m}^{-3}$  de limonène par  $\sim 800 \mu\text{g.m}^{-3}$  d'ozone. Le cercle, les carrés et les losanges correspondent aux expériences sans piègeur d'OH, avec 1-butanol et toluène respectivement (chaque point étant la moyenne d'au moins de 2 expériences). Les incertitudes correspondent à celles rapportées dans le tableau 14 ( $1\sigma$ ).

D'après la figure 37, on constate très clairement une diminution rapide de plus de 50% de  $M_0$  qui décroît de  $138 \pm 12$  en absence de piègeur d'OH à  $72 \pm 3,1 \mu\text{g m}^{-3}$  pour une concentration initiale en butanol  $\approx 32,4 \text{ mg m}^{-3}$  correspondant à  $\sim 65\%$  de radicaux OH piégés. Une augmentation supplémentaire des concentrations de 1-butanol ne diminue plus  $M_0$  qui atteint un plateau à environ  $70 \mu\text{g.m}^{-3}$ . De la même manière, on peut observer une diminution d'environ 50% de la masse particulaire qui passe de  $138 \pm 12$  à  $80 \pm 12 \mu\text{g m}^{-3}$  lorsque 80% d'OH sont piégés par le toluène.

Une forme similaire peut être observée pour les rendements d'AOS représentés sur la figure 38 en fonction de la concentration en piègeur de OH.

Une même diminution en  $M_0$  a été observée pour des concentrations initiales plus faibles en ozone : pour une oxydation de  $\sim 900 \mu\text{g.m}^{-3}$  de limonène par  $\sim 230 \mu\text{g m}^{-3}$  d'ozone, la masse particulaire décroît de  $25 \pm 4,6 \mu\text{g.m}^{-3}$  en absence de piègeurs à  $5,9 \pm 0,6$  et  $5,0 \pm 0,6 \mu\text{g.m}^{-3}$  en présence de 1-butanol et de toluène, respectivement (tableau 14). Cette diminution de  $\sim 80\%$  de  $M_0$  correspond au piégeage de 85 % des radicaux hydroxyles par le 1-butanol et de 80 % des OH par le toluène.

On constate donc une influence négative du 1-butanol et du toluène qui contribuent à diminuer la masse particulaire formée.

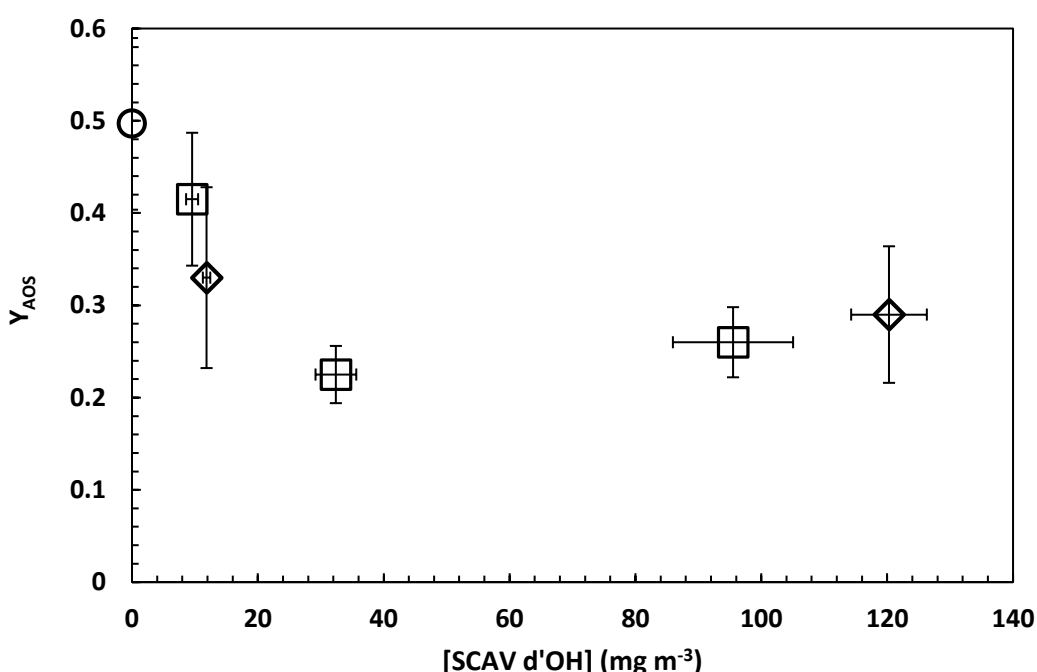


Figure 38. Effet de la concentration en piègeur de OH sur  $Y_{AOS}$  suite à l'oxydation de  $\sim 900 \mu\text{g.m}^{-3}$  de limonène par  $\sim 800 \mu\text{g.m}^{-3}$  d'ozone. Le cercle, les carrés et les losanges correspondent aux expériences sans piègeur d'OH, avec 1-butanol et toluène respectivement (chaque point étant la moyenne d'au moins de 2 expériences). Les incertitudes correspondent à celles rapportées dans le tableau 14 ( $1\sigma$ ).

Cet effet négatif de la présence de piègeur de OH sur la formation d'AOS à partir du limonène est également très marqué quand on considère les distributions granulométriques en nombres des particules formées dans les mêmes expériences décrites plus haut

La distribution granulométrique, c'est-à-dire la représentation du nombre de particules ( $dN/d\log D_p$  [ $\text{cm}^{-3}$ ]) en fonction de leur taille (diamètre des particules :  $D_p$  en nm), a été investiguée au moyen du SMPS qui a effectué les mesures sur la gamme 11 - 1083 nm.



Les figures 39 et 40 présentent la distribution granulométrique des particules formées en absence de tout piègeur d'OH et en présence de 1-butanol et toluène avec des concentrations indiquées sous les figures.

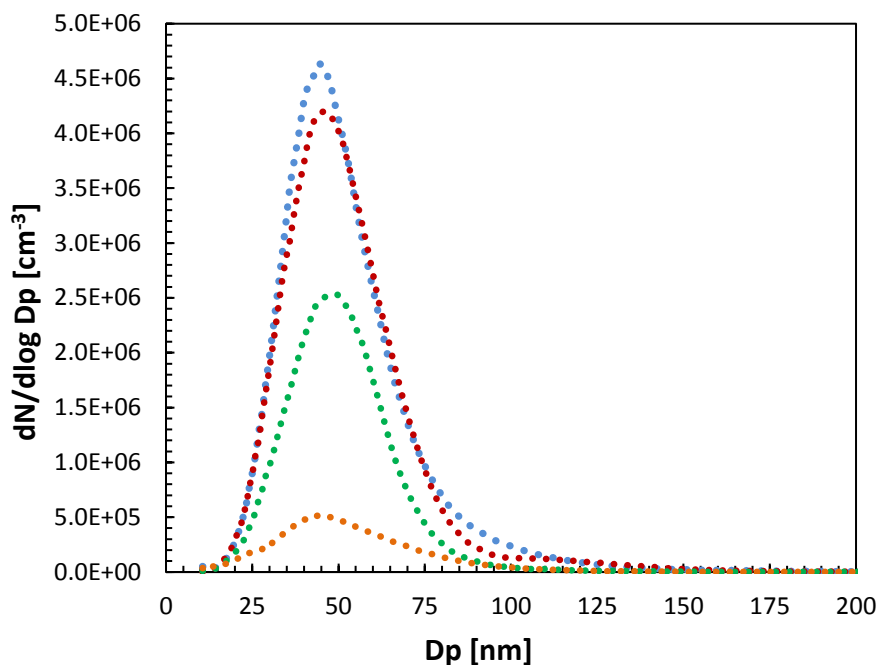


Figure 39. Effet de la concentration de 1-butanol sur la distribution granulométrique en nombre de particules formées par oxydation de  $\sim 900 \mu\text{g m}^{-3}$  de limonène par  $\sim 800 \mu\text{g.m}^{-3}$  d' $\text{O}_3$ . Les lignes pointillées, bleu, rouge, vert et orange représentent les distributions moyennes obtenues avec des concentrations de 1-butanol de 0, 9550, 32400 et 95500  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , respectivement.

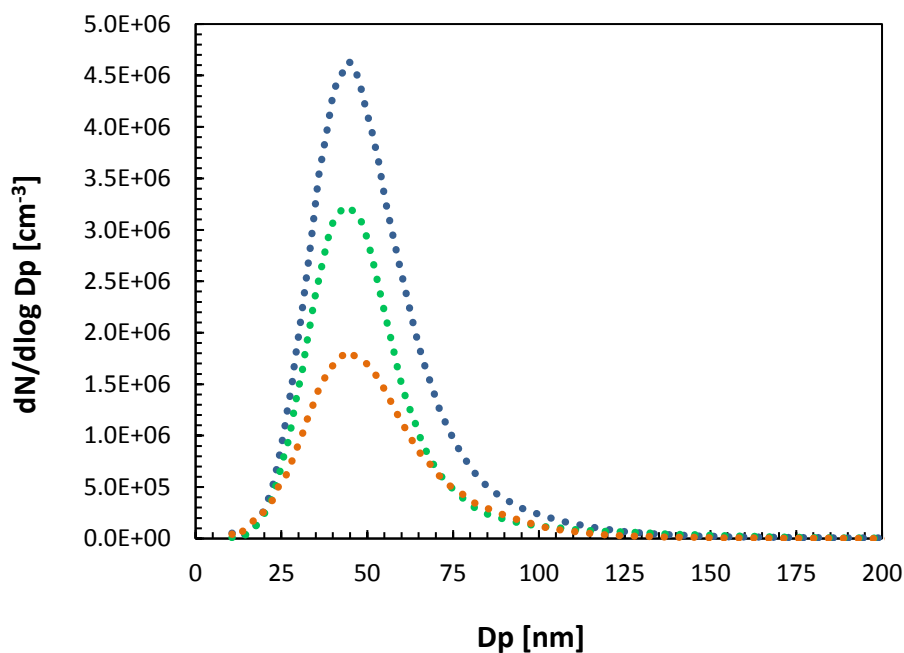


Figure 40. Effet de la concentration de toluène sur la distribution granulométrique en nombre de particules formées par oxydation de  $\sim 900 \mu\text{g m}^{-3}$  de limonène par  $\sim 800 \mu\text{g.m}^{-3}$  d' $\text{O}_3$ . Les lignes pointillées, bleu, vert et orange représentent les distributions moyennes obtenues avec des concentrations de toluène de 0, 11,9 et 120,3  $\text{mg.m}^{-3}$ , respectivement.

On observe d'abord sur les figures 39 et 40 des distributions monomodales centrées vers un diamètre de 45 nm pour toutes les expériences effectuées sans ou avec un piègeur de OH (le 1-butanol ou le toluène).

Les figures montrent qu'en maintenant les concentrations initiales en limonène et en ozone ainsi que le temps de réaction constants tout en augmentant la concentration de piègeur, une diminution significative du nombre de particules est observée. Le nombre de particules au maximum de la distribution passe de  $4,7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  en l'absence de piègeur d'OH à  $4,2 \times 10^6$ ;  $2,5 \times 10^6$  et  $4,9 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  lorsque 35, 65 et 85% des radicaux OH sont piégés par le 1-butanol, et à  $3,2 \times 10^6$  et  $1,8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  lorsque 30 et 80% des radicaux OH sont piégés par le toluène. Les figures montrent que le diamètre moyen des particules ( $D_p$ ) reste sensiblement constant à environ 45 nm dans ces différentes expériences. Ainsi, la diminution de la masse particulaire formée en présence du butanol et du toluène ne résulte pas de la diminution de la taille des particules, mais plutôt de la formation de produits de plus grande volatilité, ce qui réduit par la suite leur capacité à se partager dans la phase particulaire.

La diminution en nombre d'AOS générés par l'ozonolyse du limonène en présence de butanol ou de toluène, accompagnée par une diminution significative de la masse des particules formées sans réduction de leurs tailles initiales montrent que le butanol et le toluène agissent comme piègeur de radicaux OH générés lors de l'ozonolyse de limonène.

Un effet similaire des piègeurs d'OH sur la masse d'AOS formée à partir de l'ozonolyse des monoterpènes a été observé dans des études précédentes. Pathak et al. qui ont étudié l'ozonolyse du limonène en présence et en absence de piègeurs de radicaux OH ont trouvé une masse totale d'AOS produite plus élevée en absence de 2-butanol (Pathak, Salo et al. 2012). De la même manière, Jonsson et al., dans leur étude sur l'influence des piègeurs d'OH lors de l'ozonolyse des monoterpènes, ont observé une diminution significative du nombre de particules et des masses lorsque du 2-butanol et du cyclohexane étaient utilisés comme piègeurs de radicaux OH (Jonsson, Hallquist et al. 2008). Ainsi, des études réalisées sur d'autres monoterpènes, comme le  $\beta$ -pinène, ont également reporté un impact similaire de la présence d'un piègeur d'OH (Docherty and Ziemann 2003; Emanuelsson, Watne et al. 2013).

Finalement, l'effet de la présence de 1-butanol comme piègeur d'OH sur le seuil de nucléation a été étudié.

La formation des particules a été suivie sous les mêmes conditions et démarches expérimentales citées dans la partie II.3 tout en ajoutant du 1-butanol au milieu réactionnel

avec une concentration initiale de 400 puis de 5200  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , ce qui correspond au piégeage de 5 et 40% de radicaux OH. La concentration en nombre de particules a été enregistrée en continu avec le compteur de particules à un temps de réaction fixe de  $\sim 145$  s.

La figure 41 présente le nombre total de particules mesurées par le CPC en fonction de la concentration consommée de limonène pour les expériences de référence de la partie II.3 (en absence de piègeur d'OH, courbe bleue), ainsi que pour les expériences réalisées en présence de 400  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (courbe orange) et 5200  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (courbe rouge) de 1-butanol.

Comme énoncé dans la partie II.3, le seuil de nucléation de limonène déterminé en absence de tout contaminant était de  $(1,8 \pm 0,2)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . La figure 41 montre que l'ajout de 400  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de 1-butanol n'a pas modifié le seuil de nucléation (courbe orange) alors qu'une augmentation significative de ce seuil jusqu'à  $(3,0 \pm 0,3)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a été observée pour la plus forte concentration de butanol (courbe rouge). La présence de butanol en tant que piègeur a ainsi nettement décalé le processus de nucléation suite à sa réaction avec les radicaux OH.

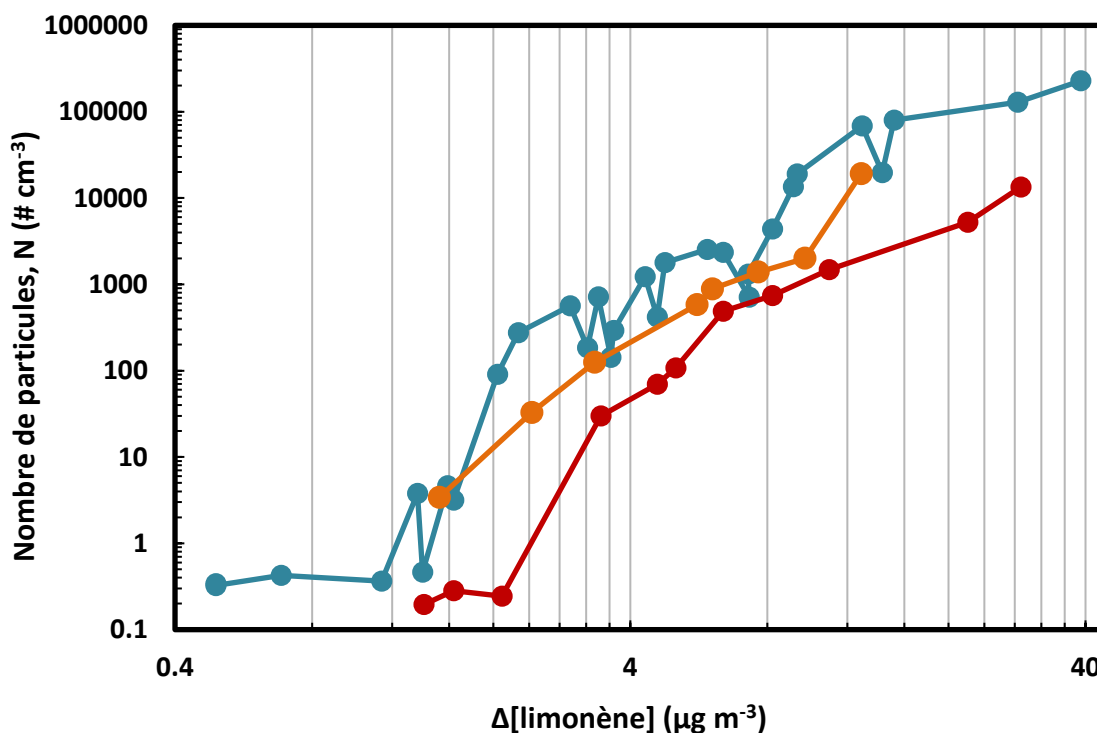


Figure 41. Nombre total de particules formées en fonction de la fraction du limonène consommée sous les conditions d'ozonolyse pour  $[\text{limonène}]_0 = 340 - 420$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les cercles bleus correspondent aux expériences de référence sans 1-butanol (figure 35). Les cercles oranges et rouges correspondent aux expériences avec  $[\text{BUT}]_0 = 400$  et  $5200$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivement.

Un effet similaire sur le seuil de nucléation a été observé dans l'étude antérieure de Bonn et al. sur l'ozonolyse du  $\beta$ -pinène : un retard de nucléation dans des expériences avec du

cyclohexane ajouté a été observé par comparaison avec des expériences sans piègeur d'OH (Bonn, Schuster et al. 2002).

### III.3 Discussion

Les études menées dans cette partie ont permis d'observer l'influence de la présence d'un piègeur OH sur la formation d'AOS. La diminution en nombre et en masse des particules formées lors de l'ozonolyse de limonène ainsi que le retard observé de cette formation en présence de 1-butanol et de toluène suggèrent que les piègeurs de radicaux OH peuvent interférer selon trois manières différentes dans le système chimique de l'ozonolyse du limonène :

A- Ils suppriment d'abord la réaction OH + limonène et remplacent les produits réactionnels correspondants par ceux de la réaction OH + piègeur :

La réduction des masses d'aérosols produits peut être d'abord expliquée par la modification du devenir du radical OH lors de l'addition du piègeur. Comme énoncé plus haut, la réaction des radicaux OH avec le limonène produit des AOS avec des rendements compris entre 8,7% et 41%. Ainsi, en remplaçant la réaction OH + limonène par OH + 1-butanol, on s'attend à une diminution de la masse d'AOS observée (la réaction du 1-butanol avec l'ozone ne formant pas d'AOS). Le cas du toluène est différent puisque la réaction OH + toluène est connue pour produire des AOS avec des rendements d'environ 30% dans des conditions à faible NO<sub>x</sub> (Ng, Kroll et al. 2007). Cependant, une diminution des rendements en AOS a été observée avec le toluène et cela pourrait être dû au faible temps de réaction dans le réacteur à écoulement (145 s) qui limite l'avancement de la réaction OH + toluène. Les produits primaires de la réaction du toluène avec OH (principalement les crésols et le benzaldéhyde) (Calvert, Atkinson et al. 2002) sont relativement volatils et leurs concentrations devraient rester faibles, ainsi, leur conversion vers la phase particulaire serait limitée. Des réactions en phase particulaire impliquant des radicaux OH peuvent également se produire: par exemple, Inuma et al. ont montré que les radicaux OH jouent un rôle important dans la formation des composés impliqués dans des réactions en phase particulaire conduisant à des espèces oligomères (Inuma, Böge et al. 2005). Le piégeage des radicaux OH supprime ces voies réactionnelles et inhibe par la suite la formation de ces espèces peu volatiles, ce qui conduit alors à une diminution du rendement et de la masse d'AOS.

B- Ils peuvent réagir directement avec les intermédiaires de Criegee stabilisés par des réactions d'association (piégeage des ICs) :

Les réactions des ICs avec le piègeur de radicaux OH peuvent également être une raison importante pour expliquer la réduction des masses d'aérosol. Les alcools sont supposés réagir avec les Criegee par des réactions d'insertion dans la liaison O-H alors que les composés aromatiques ne sont pas connus pour réagir avec les ICs (Osborn and Taatjes 2015). L'effet similaire observé du 1-butanol et du toluène sur la masse d'aérosol formée (Figure 37) suggère soit qu'une faible contribution de ce processus s'est produite, soit que les produits d'association ICs – OH pourraient être instables. En effet, Docherty et al. (Docherty and Ziemann 2003) ont conclu d'après leur étude sur l'influence du 1-propanol sur la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse de monoterpènes que les  $\alpha$ -propoxy-hydroperoxydes formés à partir de ICs + 1-propanol sont probablement instables et se décomposent rapidement en molécules plus petites. On s'attend alors à ce que les réactions du 1-butanol et du toluène avec les ICs résultant de l'ozonolyse du limonène soient limitées ou bien à ce que les produits résultants de ces réactions soient peu abondants dans la phase particulaire.

C- Ils peuvent modifier le rapport de concentration des radicaux peroxydes  $[HO_2] / [RO_2]$  au sein du système réactionnel, influençant ainsi le devenir des radicaux  $RO_2$  issus de la voie hydroperoxyde des IC et ainsi les produits finaux.

Une des influences principales du piègeur provient de sa production indépendante de radicaux  $HO_2$ . Plusieurs études précédentes ont souligné le rôle du rapport  $[HO_2] / [RO_2]$  dans le processus de nucléation et son effet significatif sur la formation d'AOS (Docherty and Ziemann 2003; Keywood, Kroll et al. 2004; Jonsson, Hallquist et al. 2008; Bonn, Bourtsoukidis et al. 2014). Par exemple, Bonn et al. ont conclu, suite à une campagne de mesures menée dans un site forestier, que les taux de formation de particules observés étaient le mieux modélisés avec un modèle intégrant un processus d'activation basé à la fois sur les radicaux peroxydes et sur les réactions des ICs (Bonn, Bourtsoukidis et al. 2014).

Dans le cas présent, on s'attend à ce que la réaction  $OH +$  piègeur augmente le rapport  $HO_2 / RO_2$  et modifie en partie la nature des radicaux peroxydes. Il est à noter que les rendements en  $HO_2$  générés par les réactions de OH avec le 1-butanol et le toluène devraient être du même ordre de grandeur (Calvert, Atkinson et al. 2002; Calvert 2011). Dans leur étude sur l'ozonolyse de l' $\alpha$ - et du  $\beta$ -pinène, Docherty et al. ont montré que les hydroperoxydes ROOH provenant des réactions  $RO_2 + HO_2$  contribuaient à une fraction significative d'AOS (47 à 85%) et que la plupart d'entre eux étaient formés selon la voie hydroperoxyde des IC excités

plutôt que par la voie de réactions des IC stabilisés (Docherty, Wu et al. 2005). Jenkin, suite à sa modélisation de la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse de l' $\alpha$ - et du  $\beta$ -pinène, a conclu que le rapport  $[\text{HO}_2]/[\text{RO}_2]$  joue un rôle important dans la composition des produits de réaction et donc dans la formation des AOS (Jenkin 2004). Dans le présent travail, nous avons observé de masses inférieures en AOS lorsque le 1-butanol et le toluène sont ajoutés. On peut donc suggérer que la présence de ces composés, en augmentant le rapport  $[\text{HO}_2] / [\text{RO}_2]$  au sein du système réactionnel, favorise la formation d'hydroperoxydes de limonène qui seraient plus volatils que les produits des réactions impliquant les  $\text{RO}_2$  en l'absence de piègeur, comme des réactions d'auto-oxidation et des réactions du type  $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ . En conclusion, l'influence du 1-butanol et du toluène sur la formation d'AOS (rendement et seuil de nucléation) est attribué à une modification de la distribution des produits de réaction, d'une part par le 'remplacement' des produits  $\text{OH} + \text{limonène}$  par ceux issus de  $\text{OH} + \text{piégeur}$ , et d'autre part par un changement dans le devenir des radicaux  $\text{RO}_2$  dû à la modification du rapport  $[\text{HO}_2]/[\text{RO}_2]$ .

## IV. Influence des piègeurs de Criegee sur la formation d'AOS

Comme énoncé plus haut, l'ozone s'additionne sur l'une ou l'autre des deux doubles liaisons du limonène pour former deux ozonides primaires qui se décomposent rapidement pour former quatre intermédiaires de Criegee (IC) et des produits stables (figure 9). Le rendement des ICs formés par l'ozonolyse du limonène est estimé à  $0,27 \pm 0,12$  (Sipilä, Jokinen et al. 2014).

Ces IC, qui sont des biradicaux initialement riches en énergie, ont un intérêt atmosphérique important en raison de leur rôle dans la formation des radicaux OH, des acides organiques et des AOS (Kroll, Hanisco et al. 2001; Kroll, Sahay et al. 2001; Leather, McGillen et al. 2012; Sipilä, Jokinen et al. 2014; Yao, Ma et al. 2014). Cette partie porte sur l'étude de l'importance des intermédiaires de Criegee et sur leur rôle dans la formation d'AOS.

### IV.1 Conditions expérimentales

Pour étudier le rôle des intermédiaires de Criegee dans la formation d'AOS, nous avons ajouté aux réactifs (limonène et ozone) un composé capable de piéger les IC. Deux piègeurs ont été utilisés : l'acétone (AC) et l'acide acétique (AA), ces deux composés sont souvent utilisés comme piègeur de Criegee (Lee and Kamens 2005; Sipilä, Jokinen et al. 2014; Yao, Ma et al.

2014). Leur influence sur la formation d'AOS dans la réaction limonène + ozone a été investiguée dans le réacteur à écoulement.

Ces composés ont été préparés en même temps que le limonène réactif au sein des canisters et leurs concentrations ont été estimées à partir de l'équation 5 après avoir effectué un étalonnage pour ces deux COV dans le réacteur à écoulement.

Les conditions expérimentales en termes de concentrations et nombre d'expériences sont présentées dans le tableau 14 (séries 4 et 5).

Dans les deux séries, pour chaque concentration initiale en limonène, on a fait varier la concentration en piègeur tout en conservant  $[\text{limonène}]_0$  et  $[\text{O}_3]_0$  constantes. Les rapports entre les concentrations en acide acétique ou en acétone et celle en limonène initiale variaient entre 10 et 100. Les mesures ont été effectuées à un temps de réaction d'environ 145 s.

Les rendements, les distributions en taille, les masses d'aérosols et le seuil de nucléation en présence de ces diverses quantités d'acétone (série 4) ou d'acide acétique (série 4) ont été étudiés et comparés aux résultats obtenus sans piégeage (série 1).

Les résultats et les discussions sont présentés ci-dessous.

## IV.2 Résultats

L'effet du piègeur des IC a d'abord été étudié dans le réacteur à écoulement à l'aide des courbes de croissance d'aérosol qui représentent la masse d'AOS produite en fonction de la consommation de limonène. Ces courbes ont été obtenues en maintenant  $[\text{Limonène}]_0$  et le temps de réaction constant tout en augmentant  $[\text{O}_3]_0$ . Les courbes de croissance en présence d'acétone (série 4) et d'acide acétique (série 5) sont présentées sur la figure 42 et comparées avec la courbe réalisée en absence de piègeur (série 1). Cette présentation aide à visualiser l'effet de la présence de piègeurs des ICs sur la formation initiale de la phase particulaire.

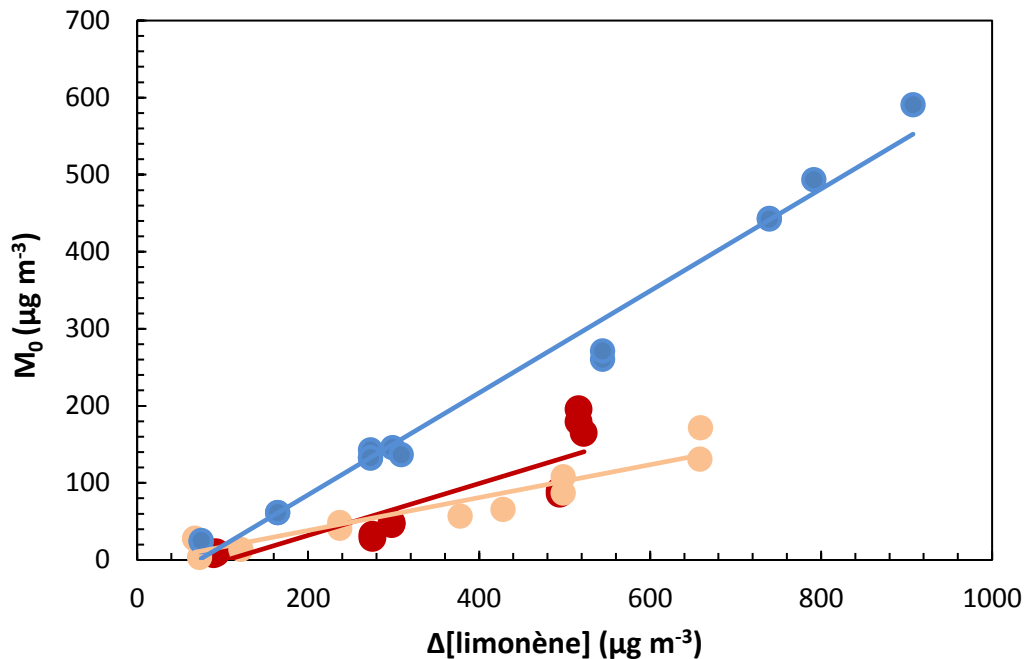


Figure 42. Courbes de croissance de la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse du limonène dans le réacteur à écoulement. Cercles bleus: pas de piègeur ICs (série 1); Cercles rouges: acétone (série 4); Cercles oranges: acide acétique (série 5). Les droites représentent les régressions linéaires sur l'ensemble des données.

La courbe de croissance de la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse de limonène en l'absence de piègeur d'ICs (courbe bleue) a été discutée dans la partie II.1. L'ajout de faibles quantités d'acétone (courbe rouge) ou d'acide acétique (courbe orange) avec des concentrations de l'ordre de  $[\text{Limonène}]_0$  modifie nettement les courbes de croissance. La figure montre que ces composés retardent la croissance des AOS d'une façon significative et diminuent ainsi la masse d'aérosol formée pour la même quantité de limonène qui a réagi en absence de piègeurs. En conséquence, pour une concentration initiale en limonène et en ozone donnée, la masse finale d'AOS obtenue diminue significativement avec l'apport d'acide ou d'acétone. Cette influence négative provoquée par les piègeurs des ICs sur la masse particulaire est présentée également sur la figure 43.

D'après la figure 43 (a et b), et pour les différentes concentrations initiales en limonène et en ozone, on constate très clairement une diminution rapide et significative de la masse particulaire avec le premier apport d'acétone ou d'acide acétique au système réactionnel. Par exemple, pour des concentrations initiales d'environ  $800 \mu\text{g.m}^{-3}$  en limonène et en ozone,  $M_{\text{opasse}}$  de  $(138 \pm 12) \mu\text{g.m}^{-3}$  en absence de piègeur à  $(47 \pm 2) \mu\text{g.m}^{-3}$  pour une concentration en acétone de  $4320 \mu\text{g m}^{-3}$  et à  $(45 \pm 8,4) \mu\text{g.m}^{-3}$  pour une concentration en acide acétique de  $1480 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Une augmentation supplémentaire des concentrations en acétone diminue



faiblement  $M_0$  alors qu'une augmentation supplémentaire des concentrations en acide acétique semble induire une augmentation de la masse d'aérosols, tout au moins pour les deux plus fortes concentrations en ozone. Une diminution similaire de la masse particulaire est observée pour  $[O_3]_0 = 2000 \mu\text{g m}^{-3}$ , tandis que la réduction est plus limitée pour la plus faible concentration en ozone.

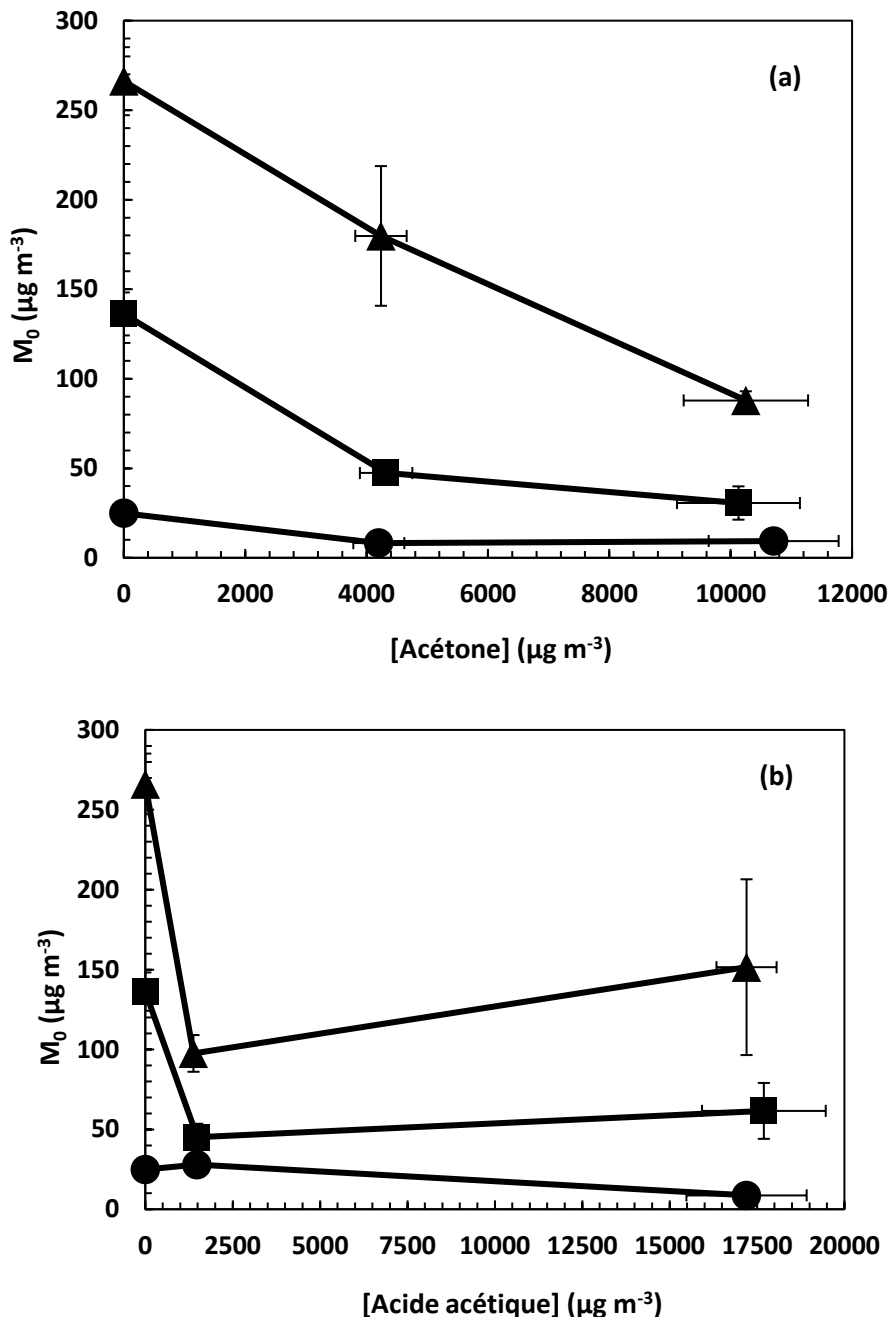


Figure 43. Variation de la concentration en masse totale d'AOS en fonction des concentrations d'acétone (a) et d'acide acétique (b) pour différentes concentrations initiales d'ozone:  $\sim 200 \mu\text{g.m}^{-3}$  (●),  $\sim 800 \mu\text{g m}^{-3}$  (■) et  $\sim 2000 \mu\text{g.m}^{-3}$  (▲).  $[\text{Limonène}]_0$  était d'environ  $800 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Les incertitudes correspondent à celles rapportées dans le tableau 9 ( $1\sigma$ ).

L'effet du piègeur des ICs sur la formation d'AOS est également clairement observé sur la figure 44 où les distributions granulométriques en nombre de particules sont représentées (seul le cas d'une concentration initiale de  $900 \mu\text{g.m}^{-3}$  en limonène et en ozone est représenté).

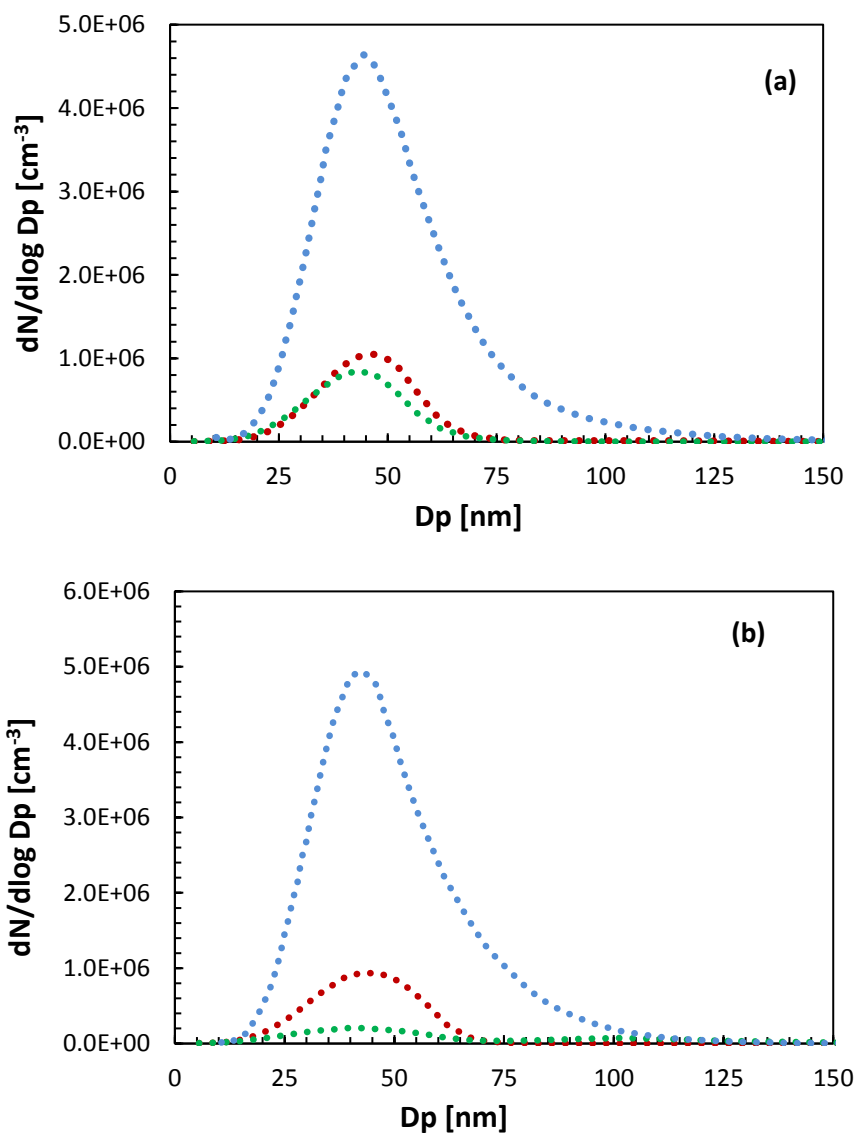


Figure 44. Effet de la concentration en acétone (a) et en acide acétique (b) sur la distribution granulométrique en nombre de particules formées par oxydation de  $\sim 900 \mu\text{g.m}^{-3}$  de limonène par  $\sim 800 \mu\text{g.m}^{-3}$  d' $\text{O}_3$ . Les lignes pointillées, bleu, rouge et vert représentent respectivement les distributions moyennes obtenues avec des concentrations de 0; 4300 et 10130  $\mu\text{g m}^{-3}$  d'acétone et de 0; 1500 et 18000  $\mu\text{g.m}^{-3}$  d'acide acétique.

La figure montre que la présence d'acétone ou d'acide acétique impacte les distributions granulométriques et induit une forte réduction des concentrations en nombre de particules: à partir d'une moyenne d'environ  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  en absence de piègeur d'ICs, la concentration

maximale de particules chute à  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  pour  $[\text{AC}] = 4300 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  puis à  $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  pour  $[\text{AC}] = 10130 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  ; de la même façon, la concentration moyenne en nombre de particules en absence de piègeur chute à  $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  pour  $[\text{AA}] = 1500 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  et à  $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  pour  $[\text{AA}] = 18000 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ , soit une diminution de plus d'un ordre de grandeur.

Ainsi, nos travaux montrent que l'addition de quantités relativement faibles d'acétone ou d'acide acétique diminue significativement la masse totale d'AOS et le nombre de particules formées à partir de l'ozonolyse du limonène.

Un impact similaire a également été rapporté pour l'ozonolyse du sabinène, de l' $\alpha$ -pinène et du trans-3-hexène en présence d'acides organiques et d'aldéhydes (Bonn, Schuster et al. 2002; Lee and Kamens 2005; Zhao, Wingen et al. 2015). Ainsi, Lee et Kamen ont observé une réduction significative de la formation de particules lors de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène lorsque les ICs sont piégés avec des composés de faible poids moléculaire (réduction de 76, 91 et 95 % avec l'acétaldéhyde, le méthanol et l'acide formique respectivement). De même, Zhao et al. ont observé une diminution significative de la masse et du nombre de particules formées suite à l'ozonolyse du trans-3-hexène lorsque l'acide formique est ajouté au milieu réactionnel (une diminution de 75 % en masse et en nombre a été observée lorsque 6 ppm d'acide formique sont ajoutés).

Finalement, l'impact de la présence de l'acide acétique sur le seuil de nucléation a été étudié. La formation des particules a été suivie avec la même démarche expérimentale que dans la partie II.3, tout en ajoutant de l'acide acétique au milieu réactionnel avec une concentration initiale de  $400 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  ( $[\text{acide acétique}]_0/[\text{Limonène}]_0 = 1$ ) puis de  $3200 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  ( $[\text{acide acétique}]_0/[\text{Limonène}]_0 \approx 8$ ). La concentration en nombre des particules a été enregistrée en continu avec le compteur de particules.

La figure 45 représente le nombre total de particules mesurées par le CPC en fonction de la concentration consommée de limonène pour les expériences de référence de la partie II.3 (en absence de piègeur, courbe bleue), ainsi que pour les expériences réalisées en présence de  $400 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  (courbe orange) et  $3200 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  (courbe rouge) d'acide acétique.

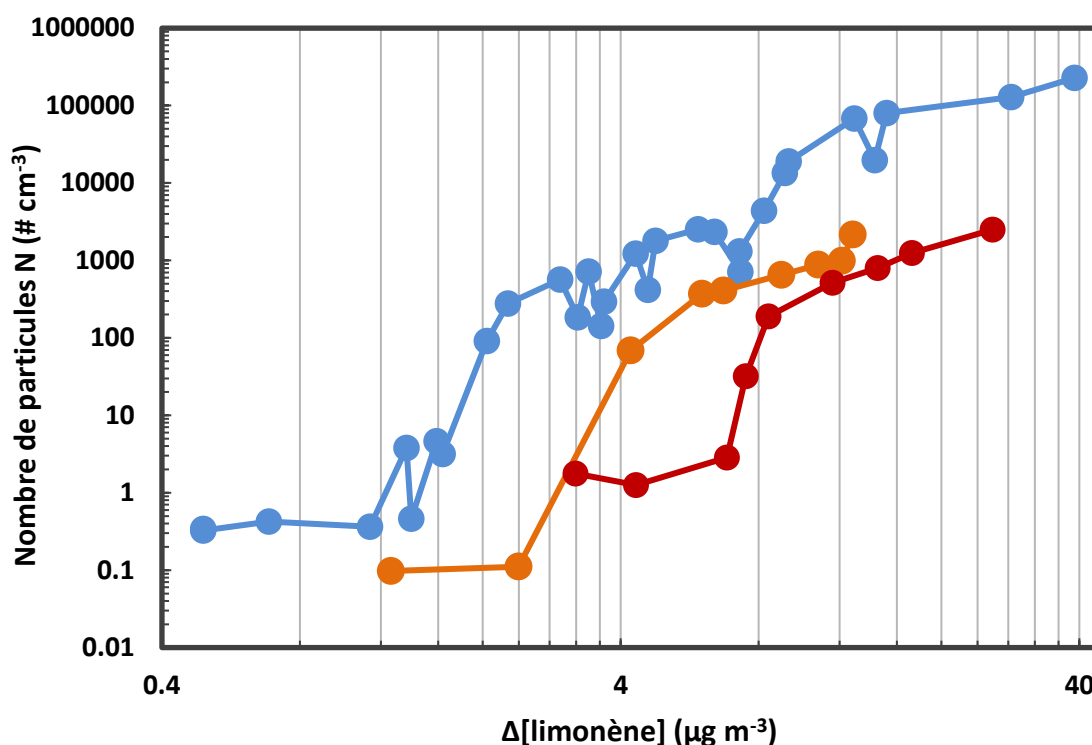


Figure 45. Nombre total de particules formées en fonction de la concentration du limonène consommée sous les conditions d’ozonolyse pour  $[\text{limonène}]_0 = 340 - 570 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les points bleus correspondent aux expériences de référence sans acide acétique (figure 35). Les points oranges et rouges correspondent aux expériences avec  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 400$  et  $3200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivement.

La figure 45 montre que l’ajout d’acide acétique au milieu réactionnel avec une concentration dans le même intervalle que celle du limonène ( $\approx 400 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) double le seuil de nucléation qui croit de  $(1,8 \pm 0,2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en l’absence de piègeur à  $(3,7 \pm 0,4) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (courbe orange) en présence d’AA. Une augmentation plus significative de ce seuil jusqu’à  $(7,0 \pm 0,5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a été observée pour une concentration plus élevée en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $[\text{acide acétique}]_0/[\text{Limonène}]_0 \approx 8$ ; courbe rouge). Ainsi, la présence de piègeur d’ICs décale nettement le processus de nucléation ce qui indique qu’il réduit la formation de produits semi-volatils qui peuvent se condenser dans la phase particulaire.

Un impact similaire des piègeurs d’ICs sur le seuil de nucléation a été mis en évidence par Lee et Kamen dans leur étude sur l’ozonolyse de l’ $\alpha$ -pinène où ils ont constaté que la nucléation a été supprimée en piégeant les ICs formés par l’acide formique, le méthanol, l’acétaldéhyde et l’eau (Lee and Kamens 2005). Bonn et al. ont conclu que l’ajout du  $\text{HCOOH}$  pour piéger les ICs pendant l’ozonolyse du  $\beta$ -pinène inhibe la nucléation (diminution d’un facteur 14). Yao et al ont montré que l’utilisation de l’acide acétique en tant que piègeur d’ICs

inhibait la formation de nouvelles particules dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -cedrène (Yao, Ma et al. 2014).

### IV.3 Discussion

Dans cette étude, nous avons constaté que l'introduction de faibles quantités d'acétone ou d'acide acétique dans le système réactionnel diminuait significativement la masse totale et le nombre de particules formées. Ces observations pourraient indiquer un changement dans le mécanisme chimique lorsque des piègeurs d'ICs sont présents, ces derniers modifiant les produits de première génération de l'ozonolyse du limonène. En particulier, les différences visualisées entre les courbes de croissance des aérosols (Figure 45), notamment le retard observé dans la formation de ces particules lorsque l'acétone ou l'acide acétique sont ajoutés au milieu réactionnel montrent que les vitesses de formation des particules dépendent de la cinétique des processus en phase gazeuse.

Compte tenu des concentrations d'acide acétique et d'acétone utilisées dans ces expériences (400 et 4000  $\mu\text{g m}^{-3}$  pour les plus faibles, respectivement), les réactions de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ou de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  avec les radicaux OH ne peuvent pas être invoquées pour expliquer l'effet observé sur la formation d'AOS. En effet, les rapports cinétiques  $k_{\text{OH-piégeur}} \times [\text{Piégeur}]_0 / (k_{\text{OH-Lim}} \times [\text{Lim}]_0)$ , où  $k_{\text{OH-piégeur}}$  et  $k_{\text{OH-Lim}}$  sont les constantes de vitesse pour les réactions des radicaux OH avec les piègeurs (Burkholder, Abbatt et al. 2015) et le limonène (Braure, Bedjanian et al. 2014), valent 0,02 dans le cas de l'acide et 0,01 pour l'acétone. Ainsi, la seule voie réactionnelle selon laquelle l'acide acétique et l'acétone pourraient interagir dans la nucléation et dans les processus de formation de particules est leur réaction directe avec les  $\text{C}_{10}$ -ICs formés dans l'ozonolyse du limonène.

A notre connaissance, les réactions des ICs formés lors de l'ozonolyse du limonène avec des COV pouvant joué le rôle de piègeurs n'ont pas été rapportées. D'après la littérature, on peut prévoir, pour les plus grands ICs, des constantes de vitesse de réaction avec l'acide acétique et l'acétone proches de la limite de collision ( $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Osborn and Taatjes 2015)).

Des réactions similaires ont déjà été suggérées pour d'autres terpènes. Dans leur étude sur l'ozonolyse du  $\beta$ -pinène, Bonn et al. ont suggéré que la nucléation est induite par l'ozonide secondaire  $\text{C}_{18}$  formé par une réaction d'association du  $\text{C}_9$ -ICs avec la nopinone (Bonn, Schuster et al. 2002). Docherty et Ziemann ont rapporté que des réactions d'association du  $\text{C}_9$ -ICs avec les piègeurs d'ICs peuvent se produire dans la réaction d'ozonolyse du  $\beta$ -pinène,

mais contribuent néanmoins de façon minimale à la formation d'AOS, probablement en raison de la volatilité assez élevée des produits formés (Docherty and Ziemann 2003).

Des études récentes ont suggéré que la formation d'oligomères dans l'ozonolyse du limonène procède soit par des réactions avec les radicaux peroxy (Kundu, Fisseha et al. 2012; Jokinen, Sipilä et al. 2014), soit par des réactions qui impliquent les ICs (Heaton, Dreyfus et al. 2007). La formation des dimères et des oligomères supérieurs a été observée en quelques secondes après le début de la réaction d'ozonolyse du limonène, ce qui indique qu'il n'existe pas de barrière cinétique intrinsèque pour la formation des oligomères (Heaton, Dreyfus et al. 2007). L'ajout de l'acide acétique ou de l'acétone au système réactionnel peut réduire la formation de ces dimères et oligomères à faible volatilité en court-circuitant leur évolution par les réactions des ICs avec l'acide ou l'acétone. Des plus petits adduits seront alors formés (par exemple ICs-AA) avec une volatilité plus élevée diminuant ainsi la masse d'AOS formée dans les premières étapes, comme observé dans ce travail. Ce comportement a également été rapporté pour l'ozonolyse du trans-3-hexène et de l' $\alpha$ -pinène en présence d'acides organiques et d'aldéhydes (Lee and Kamens 2005; Zhao, Wingen et al. 2015).

Cette hypothèse qui suggère que la formation des particules soit contrôlée par les premières réactions des intermédiaires de Criegee stabilisés est confirmée par notre étude du seuil de nucléation (qui a été déterminé en absence et en présence d'acide acétique). En effet, le retard observé du seuil de nucléation et son augmentation avec la concentration en acide acétique (figure 45) confirme que le  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est impliqué dans le processus de formation de particules très probablement à travers des réactions avec les ICs.

Bonn et al. ont considéré que les ICs sont des intermédiaires majeurs dans la formation d'AOS à partir des réactions d'ozonolyse des monoterpènes (Bonn, Schuster et al. 2002). Ils ont proposé des réactions intramoléculaires du  $\text{C}_{10}$ -ICs et des réactions bimoléculaires avec les composés carbonylés générant des ozonides secondaires comme voies de départ vers la nucléation pour le  $\beta$ - et l' $\alpha$ -pinène.

Yao et al. ont présenté des preuves positives sur le rôle clef des ICs dans la formation de précurseurs d'AOS à travers des réactions bimoléculaires dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -cédrène (Yao, Ma et al. 2014). Ils ont noté que l'utilisation de l'acide acétique en tant que piègeur d'ICs inhibait la formation de nouvelles particules, comme mis en évidence dans cette étude. Encore une fois, cela peut être dû à la différence de volatilité des produits formés par des réactions impliquant des ICs. Les différents produits, dimères et oligomères formés par des réactions intra- et intermoléculaires des ICs ont une volatilité plus faible que les produits

d'addition formés par les réactions ICs + piègeur, retardant ainsi les premières étapes de la nucléation et diminuant la concentration en masse totale de particules

Le présent travail sur l'ozonolyse du limonène souligne le rôle clef des ICs dans les processus de nucléation. Dans l'atmosphère, les intermédiaires de Criegee stabilisés réagissent principalement avec l'eau ou se décomposent et des concentrations de quelques dizaines de  $\mu\text{g.m}^{-3}$  d'acide acétique ou d'acétone seraient nécessaires pour que ces réactions soient compétitives. Vereecken et al. suggèrent cependant que les réactions des ICs avec des COV oxygénés peuvent être significatives dans certains environnements, en particulier les régions forestières, où elles peuvent potentiellement impacter la formation et la croissance des AOS (Vereecken, Harder et al. 2012). Une publication très récente a aussi suggéré que certains ICs auraient une réactivité très faible vis-à-vis de  $\text{H}_2\text{O}$ , ce qui rendrait leurs réactions avec d'autres COV non négligeable même en environnement humide (Sakamoto, Yajima et al. PCCP 2017, pp 3165).

## V. Influence des contaminants basiques (les amines) sur la formation d'AOS

Les amines sont des composés organiques azotés volatils assez réactifs dans l'atmosphère, ce sont des composés omniprésents dans les environnements ambiant et intérieur. En raison des risques possibles pour la santé qu'ils causent, les amines ont attiré beaucoup plus d'attention récemment : leurs concentrations et la réactivité atmosphérique de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), de l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) et des composés azotés organiques, comme les alkylamines (monométhylamine, diméthylamine, triméthylamine..), ont suscité un intérêt général au cours de la dernière décennie (Cornell, Jickells et al. 2003; Ge, Wexler et al. 2011). Les amines, et surtout le  $\text{NH}_3$ , sont nocifs pour le corps humain et l'exposition à  $\text{NH}_3$  peut causer des symptômes graves tels que des maux de tête, des brûlures et même des dommages permanents aux yeux et aux poumons (Tuomainen, Tuomainen et al. 2003; Bai, Dong et al. 2006). De plus, d'autres composés azotés comme les nitrosamines peuvent causer des problèmes plus graves et sont cancérigènes (Silva, Erupe et al. 2008).

Dans l'atmosphère, les amines agissent comme des bases et peuvent être protonées d'une manière similaire à celle de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Les amines sont réactives et ont des durées de vie de quelques heures à quelques dizaines d'heures vis-à-vis les radicaux OH et de l'ozone (Atkinson, Perry et al. 1978; Atkinson and Carter 1984; Tuazon, Atkinson et al. 1994; Gai, Ge

et al. 2010). En raison de leur réactivité élevée, les mesures de concentrations en alkylamine dans l'atmosphère sont rares et concentrées sur de courtes périodes. Différentes techniques et procédés analytiques ont été développés pour déterminer la concentration des amines dans l'air ((Fekete, Malik et al. 2010) et références dans celles-ci); Toutefois, la mesure de concentrations ambiantes faibles de ces composés reste difficile.

De nombreuses études récentes montrent que les alkylamines peuvent participer à la formation et à la croissance des aérosols dans l'atmosphère (Murphy, Sorooshian et al. 2007; Kurtén, Loukonen et al. 2008; Silva, Erupe et al. 2008; Sleiman, Destailats et al. 2010; Smith, Barsanti et al. 2010; Kirkby, Curtius et al. 2011; Yu, McGraw et al. 2012; Kieloaho, Hellén et al. 2013; Ge, Liu et al. 2016). Dans l'atmosphère, les amines peuvent se partager entre les phases gaz, liquide et particulaire par évaporation (Ge, Wexler et al. 2011), dissolution (Sellegrì, Hanke et al. 2005) et nucléation (Chang and Novakov 1975; Smith, Dunn et al. 2008) et. Novakov et al. (Novakov, Mueller et al. 1972) sont les premiers à signaler la présence d'amines dans les particules en 1972 et, par la suite, plusieurs mesures sur le terrain ont été effectuées et ont permis d'identifier ces composés dans les particules atmosphériques (Angelino, Suess et al. 2001; Laitinen, Ehn et al. 2011; Finessi, Decesari et al. 2012; Qiu and Zhang 2013). De plus, il a été suggéré que les amines peuvent contribuer jusqu'à 10-20% de la composition organique des particules présentes dans l'air ambiant et plus de cent espèces différentes d'amines contenant 1 à 4 atomes d'azote ont été observées dans la phase particulaire (Özel, Ward et al. 2010; Qiu and Zhang 2013). Les amines jouent un rôle important dans la formation de nouvelles particules et leur croissance, en particulier dans les zones où l'émission anthropique d'amines est forte (Yu, McGraw et al. 2012).

Ainsi, les amines aliphatiques ont contribué à hauteur de 23% à la formation de nouvelles particules dans un site forestier à Hyytiälä en Finlande en mars 2006 et à 47% sur un site urbain à Tecamac au Mexique en avril 2007 (Smith, Barsanti et al. 2010). Les amines observées sur d'autres sites : Marshall Field Site, Colorado (2007) (Held, Rathbone et al. 2009), North Boulder, Colorado (2009) et Atlanta, Géorgie (2009) (Smith, Moore et al. 2004) ont également été confirmés pour jouer le même rôle dans la formation de nouvelles particules.

Nous avons donc décidé d'étudier l'effet d'une alkylamine, la méthylamine, fortement émise dans l'atmosphère (taux d'émission global =  $24 \pm 15 \text{ Gg N an}^{-1}$  (Schade and Crutzen 1995)) sur la formation d'AOS provenant de l'ozonolyse du limonène.



## V.1 Conditions expérimentales

Afin d'étudier l'impact de la présence d'un composé organique basique sur la formation d'AOS à partir des monoterpènes, une série d'expériences d'ozonolyse du limonène a été réalisée dans la chambre de simulation en présence de différentes concentrations de méthylamine. Dans cette série, les concentrations initiales en limonène et en ozone sont égales ( $\approx 250$  et  $\approx 100 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et on a fait varier la concentration en méthylamine afin d'avoir des rapports  $[\text{méthylamine}]_0/[\text{limonène}]_0 = 1, 10, 30, 50$  et  $100$ . Les conditions expérimentales en termes de concentrations et nombre d'expériences sont présentées dans le tableau 19.

La méthylamine est introduite dans la chambre après l'introduction du limonène. Après la stabilisation du mélange pendant 20 min, l'ozone est injecté dans la chambre.

**Tableau 19. Conditions expérimentales et résultats obtenus**

	Conditions initiales <sup>a</sup>			Résultats		
	[Lim] <sub>0</sub> ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	[COV] <sub>0</sub> ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	$\Delta[\text{limonène}]$ ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	M <sub>o</sub> ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	Y
Série 6 Limonène + Ozone	692	1590	--	692	776 ± 17	1,12 ± 0,14
	711	1128		711	671 ± 10	0,94 ± 0,11
		2158		711	771 ± 16	1,08 ± 0,13
	747	254		747	587 ± 31	0,79 ± 0,12
	797	852		797	685 ± 13	0,86 ± 0,10
	469	500		469	415 ± 13	0,88 ± 0,12
	345	387		345	160 ± 2	0,46 ± 0,25
	499	420		499	270 ± 16	0,54 ± 0,09
	770	800		770	690 ± 36	0,9 ± 0,14
	255	230		250	158 ± 5	0,62 ± 0,08
	244	258		250	148 ± 4	0,61 ± 0,08
	103	188		103	50 ± 2	0,49 ± 0,07
	125	78		125	41 ± 3	0,33 ± 0,06
	92	110		9	32 ± 1	0,35 ± 0,05
Série 7  Limonène + Ozone + CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	250	250	300	250	156 ± 4	0,58 ± 0,07
			3000		191 ± 2	0,79 ± 0,09
			7440		400 ± 29	1,61 ± 0,28
			1500		450 ± 29	1,69 ± 0,28
	100	100	100	100	40 ± 1	0,43 ± 0,05
			1200		46 ± 2	0,38 ± 0,05
			3270		46 ± 1	0,42 ± 0,05
			5350		50 ± 1	0,47 ± 0,06
		12700		68 ± 3	0,54 ± 0,07	

<sup>a</sup>:Les incertitudes sont de 10% sur la concentration initiale en limonène [lim]<sub>0</sub>, 10% sur les [COV]<sub>0</sub> initiales ajoutés sur le système et 5% sur la [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub>

Les rendements, les distributions en taille, les masses d'aérosols, en présence de ces diverses quantités de méthylamine sont étudiés et comparés à ceux obtenues en absence du  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  dans la CSA (série 6). Nous présentons les résultats obtenus ainsi que les discussions dans les paragraphes suivants.

## V.2 Résultats

L'impact de la présence de la méthylamine sur la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse du limonène est présenté sur la figure 46, où la masse particulaire formée est représentée en fonction des différentes concentrations de méthylamine.

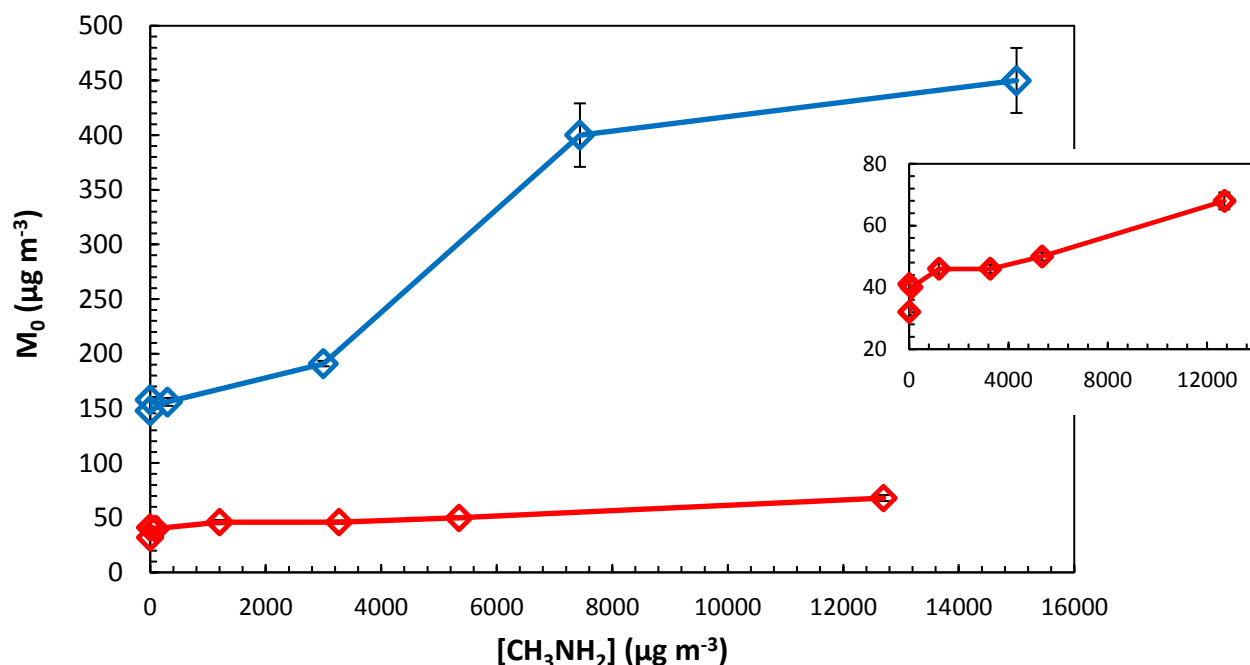
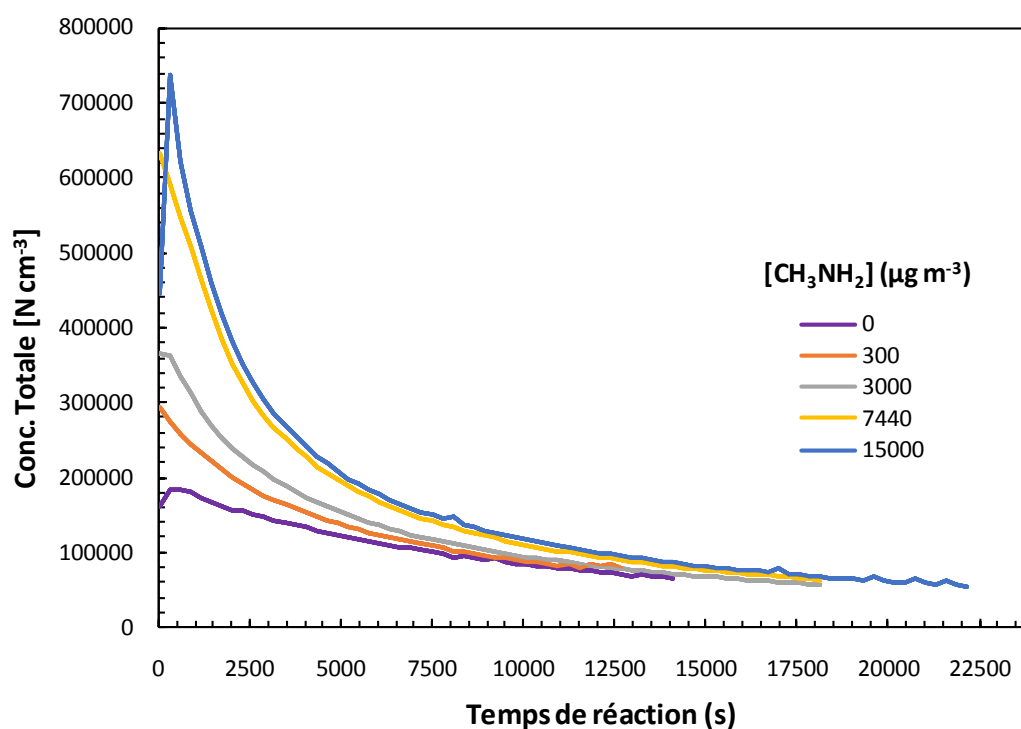


Figure 46. Variation de la concentration en masse totale d'AOS en fonction de la concentration du  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  pour différentes concentrations initiales de limonène et d'ozone:  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (rouge),  $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (bleu). Les incertitudes indiquées correspondent à celles rapportées dans le tableau 14 ( $1\sigma$ ). (Le graphe à droite représente le zoom sur les mesures obtenues avec la concentration initiale de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en limonène et en ozone).

La figure montre que dès l'ajout de méthylamine (avec une concentration du même ordre de grandeur que le limonène) ne modifie pas la masse d'aérosol formée. Puis on observe que la masse particulaire augmente significativement avec l'augmentation de la concentration initiale de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Cet effet est plus notable pour les concentrations en limonène et en ozone les plus élevées (courbe bleue) :  $M_0$  passe d'une moyenne de  $(153 \pm 2,45) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en absence

de méthylamine à  $(191 \pm 2)$ ,  $(400 \pm 29)$  et  $(450 \pm 29)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (soit environ 3 fois  $M_0$  sans méthylamine) pour des concentrations en  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  10, 25 et 50 fois plus élevées que le  $[\text{limonène}]_0$  respectivement. Une influence un peu moins marquée est observée pour des concentrations initiales de limonène et d'ozone de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (courbe rouge) où  $M_0$  passe d'une moyenne de  $(36 \pm 0,9)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en absence du méthylamine à  $(46 \pm 1,9)$ ,  $(50 \pm 1,3)$  et  $(68 \pm 2,7)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (soit environ 2 fois  $M_0$  sans méthylamine) pour des concentrations en  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  30, 50 et 100 fois plus élevées que  $[\text{limonène}]_0$  respectivement.

Les profils temporels du nombre de particules formées ont également été étudiés en fonction de la concentration du méthylamine (figure 47). En maintenant constantes les concentrations initiales de limonène et d'ozone tout en augmentant la concentration du  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  aboutit à une augmentation significative du nombre total de particules pour les différentes concentrations initiales de réactifs. Par exemple, pour  $[\text{LIM}]_0$  et  $[\text{O}_3]_0 = 250 \mu\text{g m}^{-3}$ , le nombre total maximal de particules (atteint quelques dizaines de secondes après injection de l'ozone) passe de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  en absence du méthylamine à  $3,5 \times 10^5$ ;  $6,5 \times 10^5$  et  $7,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  pour  $[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 3000$ ,  $7440$  et  $15000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivement (ce qui correspond à  $[\text{CH}_3\text{NH}_2] \approx 10, 25$  et  $50$  fois  $> (\text{limonène})_0$ ).



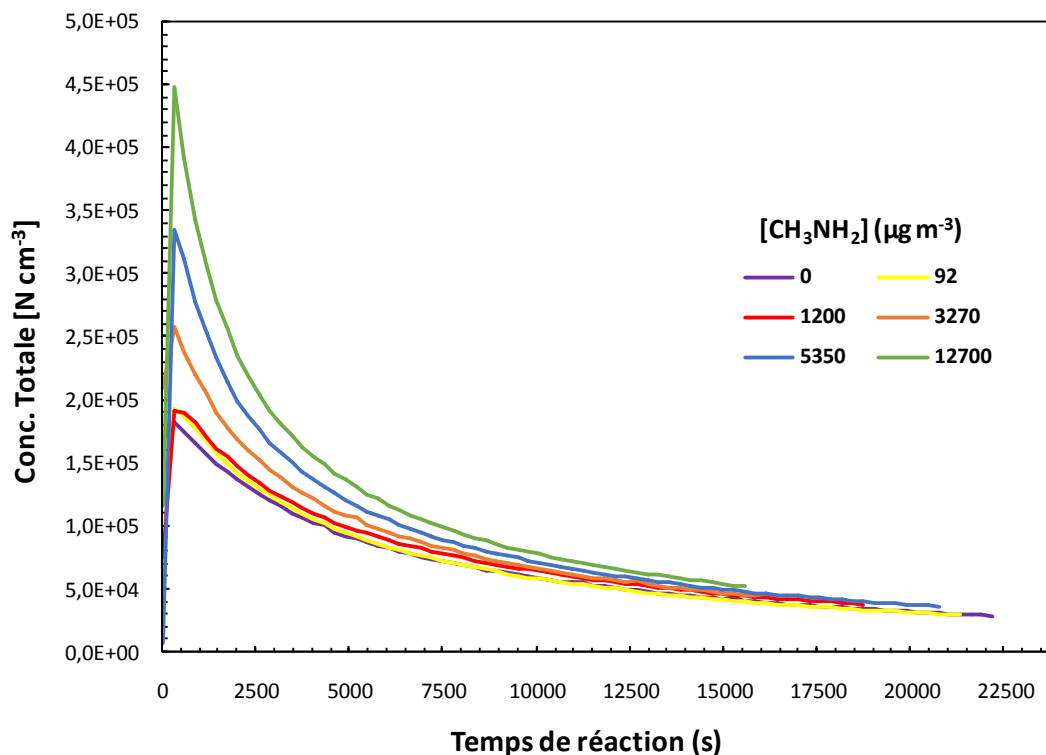


Figure 47. Effet de la concentration de la méthylamine sur la concentration en nombre total de particules formées en fonction du temps pour  $[\text{limonène}]_0$  et  $[\text{O}_3]_0 \approx 250 \mu\text{g m}^{-3}$  (graphe du haut) et  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  (graphe du bas).

### V.3 Discussion

Dans cette partie, une influence positive de la présence de la méthylamine sur la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse du limonène a été observée, avec une augmentation significative de la masse et du nombre des particules (figure 46 et 47). La méthylamine peut interférer selon différentes manières dans le système chimique de l'ozonolyse du limonène :

L'augmentation de la masse particulaire pourrait être due à des réactions acide – base. En effet, des acides organiques sont formés comme produits de l'ozonolyse du limonène et pourraient réagir avec le  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (un composé basique) pour former des produits de faible volatilité pouvant condenser dans la phase particulaire. Sleiman et al. ont suggéré que les amines ou l'ammoniac peuvent participer à la formation de sels non volatils, de composés polyfonctionnels, d'oligomères et de produits de condensation (Sleiman, Destailats et al. 2010).

Dans leur étude sur l'effet de l'ammoniac sur la formation de produits secondaires à partir de l'ozonolyse des émissions de produits de nettoyage dans l'air intérieur, Huang et al ont

démontré que la présence de  $\text{NH}_3$  (concentration maximale de  $310 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) pouvait augmenter de manière significative la formation d'AOS (Huang, Lee et al. 2012) ; ils ont observé une augmentation de 35 % du nombre de particules formées en présence du  $\text{NH}_3$ . Ces auteurs ont attribué, sans l'expliquer, cette observation à une augmentation de la consommation de limonène, qui est le composé COVB dominant dans les produits de nettoyage, en présence de  $\text{NH}_3$  et à l'augmentation de la conversion gaz - particule de sels condensables. Dans le présent travail, tout le limonène était consommé dans la chambre de simulation en fin de réaction (en absence et en présence du  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) en raison des concentrations initiales en ozone et en limonène utilisées qui étaient égales, et nous n'avons donc pas pu étudier l'influence de la concentration du méthylamine sur la consommation de limonène. On pourrait s'attendre à ce que la présence du  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  favorise la conversion gaz - particule de sels condensables formés à partir des réactions entre  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  et des acides organiques formés par l'ozonolyse du limonène.

Na et al. ont rapporté que des sels condensables pourraient être formés dans le système d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en présence de  $\text{NH}_3$  ce qui expliquerait l'augmentation du nombre et du volume de particules observée (Na, Song et al. 2007). Dans l'atmosphère, les amines peuvent agir d'une manière similaire à celle de  $\text{NH}_3$  du fait qu'elles ont souvent des sources d'émission atmosphérique communes et des propriétés physico-chimiques similaires (Yu, McGraw et al. 2012; Kieloaho, Hellén et al. 2013). Dans notre système de réaction en chambre, les acides organiques sont les sous-produits principaux de la réaction d'ozonolyse du limonène. Ces acides organiques peuvent réagir avec  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  pour former des sels condensables de faible volatilité, ce qui peut probablement contribuer à l'augmentation de la concentration en nombre et en masse d'AOS.

De plus, Paciga et al. ont vérifié que la présence d'ammoniac abaisse la pression de vapeur de l'acide oxalique (un acide dicarboxylique), de plusieurs ordres de grandeur (Paciga, Riipinen et al. 2014). Le  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  pourrait agir de la même manière et diminuer la volatilité des acides carboxyliques produits par l'ozonolyse du limonène.

La nucléation de particules d'acide sulfurique est connue pour être renforcée par la présence de composés organiques basiques tels que des amines (Murphy, Sorooshian et al. 2007; Smith, Barsanti et al. 2010; Berndt, Sipilä et al. 2014). Wang et al. qui ont étudié l'influence des composés organiques sur les nanoparticules formées par nucléation binaire de vapeurs d'acide sulfurique et d'eau, ont montré que la triméthylamine améliore la croissance des

nanoparticules, en produisant des oligomères non volatils, des polymères et des sulfates d'alkylammonium dans la phase particulaire (Wang, Khalizov et al. 2010). De même, Yu et al ont démontré que les amines, grâce à leur basicité, peuvent effectivement participer à la nucléation et à la croissance des aérosols via des réactions acide-base. Dans nos expériences, la méthylamine participerait donc au processus de nucléation des particules et augmenterait par la suite le nombre et la masse particulaire formés.

En outre, Murphy et al. Tang et al. et Ge et al. ont montré que l'oxydation de certaines amines (triméthylamine, triéthylamine, butylamine...) par l'ozone et les radicaux OH produisent des AOS avec des rendements de 5 à 15 % (Murphy, Sorooshian et al. 2007; Tang, Price et al. 2013; Ge, Liu et al. 2016). L'augmentation du nombre et de la masse particulaire observée dans le présent travail pourrait être due à l'oxydation de la méthylamine par l'ozone introduit dans le système et par les radicaux OH produits par l'ozonolyse du limonène.

**Dans ce chapitre, la réaction d'ozonolyse du limonène a été étudiée à la fois dans un réacteur à écoulement et dans une chambre de simulation. Nos résultats (rendement de formation et masse d'AOS, seuil de nucléation, identification des produits d'oxydation) sont en bon accord avec les expériences précédentes d'ozonolyse de limonène rapportées dans la littérature. Six produits oxygénés ont été observés suite à l'ozonolyse du limonène dans la CSA, démontrant la formation d'un mélange complexe. Les rendements de formation d'AOS ont été déterminés sur une large gamme de concentrations massique en aérosol ( $5 - 776 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), apportant ainsi et des données complémentaires à celles déjà disponibles dans la littérature. Les premières étapes de formation d'AOS ont été caractérisées et ont souligné la pertinence de l'utilisation du réacteur à écoulement pour l'étude des premières étapes de formation des AOS.**

**Le rôle de la chimie des ICs et des radicaux OH ainsi que l'influence de la présence d'un composé azoté dans la formation d'AOS à partir de l'ozonolyse du limonène ont été étudiés pour la première fois de façon systématique, en considérant les distributions entaille des particules, les masses d'aérosols et les rendements, et en déterminant les seuils de nucléation.**

**La présence d'un piègeur de radicaux OH a considérablement réduit la masse d'AOS et le nombre de particules, de manière sensiblement indépendante de l'identité du piègeur et a repoussé le seuil de nucléation vers des valeurs plus élevées. Cet effet a été attribué à**

des changements dans les produits de réaction formés avec les radicaux OH ainsi que dans la chimie des radicaux peroxy et a mis en évidence le rôle des radicaux hydroperoxy dans la formation d'AOS dans l'ozonolyse du limonène. De même, la présence d'un piègeur d'ICs a significativement retardé la formation d'AOS et a conduit à des masses beaucoup plus faibles en aérosol, avec un effet plus important pour l'acide acétique que pour l'acétone, ce qui est cohérent avec la réactivité connue de cet acide avec les ICs. Le nombre de particules a également été considérablement réduit et les effets observés ont été attribués à des réactions des ICs avec les piègeurs, en soulignant le rôle des processus qui se déroulent dans la phase gazeuse et la contribution des ICs dans la formation d'AOS dans l'ozonolyse du limonène. Les réactions impliquant des ICs pourraient également affecter les bilans de l'acide acétique et de l'acétone dans l'atmosphère. Ainsi, la présente étude fournit une première preuve du rôle conjoint de la chimie des ICs et des RO<sub>2</sub> dans le processus de nucléation conduisant à la formation d'AOS dans la réaction du limonène avec l'ozone.

A l'inverse, la présence d'un composé azoté, la méthylamine, a significativement augmenté la masse et le nombre des particules formés dans l'ozonolyse du limonène. Cet effet observé a été attribué d'abord à des réactions acide-base entre la méthylamine et les produits acides formés par la réaction du limonène avec l'ozone générant des composés ayant une très faible volatilité (comme des sels condensables).

Ces résultats indiquent que les conditions environnementales, et en particulier la présence de composés organiques volatils du type acides ou amines, jouent un rôle important dans la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère. D'autres études sont nécessaires dans des conditions de concentrations plus proches de l'environnement.

Chapitre 4. Spectroscopie infrarouge de précurseurs d'AOS et étude du caractère hygroscopique des aérosols formés à partir de l'oxydation du guaiacol et du syringol par les radicaux OH



De nos jours, l'utilisation de la biomasse pour la production d'énergie est encouragée pour diminuer la dépendance à l'égard des combustibles fossiles. Néanmoins, il a été démontré que la combustion de la biomasse est l'une des principales sources de polluants gazeux et de particules dans l'atmosphère (ADEME 2009). La quantité d'aérosols générées par la combustion de la biomasse a fait l'objet de plusieurs estimations et représenterait 90% du carbone organique primaire émis globalement par les sources de combustion (Bond, Streets et al. 2004; Ito and Penner 2005). Les méthoxyphénols forment une composante importante des émissions de la combustion de la biomasse, étant issus de la pyrolyse de la lignine (Mochida and Kawamura 2004). Ce sont des composés oxygénés polaires semi-volatils aromatiques à faible poids moléculaire, présents en phases gazeuse et particulaire. A des températures proches de l'ambiante, la majorité d'entre eux sont détectés dans la phase gazeuse où ils peuvent être chimiquement transformés via des processus de dégradation atmosphérique (Schauer, Kleeman et al. 2001; Hays, Geron et al. 2002; Simpson, Paulsen et al. 2005; Mazzoleni, Zielinska et al. 2007). Les facteurs d'émission des méthoxyphénols varient entre 900 et 4200 mg par kg de bois brûlé (Rogge, Hildemann et al. 1998; Schauer, Kleeman et al. 2001). Le guaiacol ou 2-méthoxyphénol (2-MP), le créosol ou 4-méthylguaiacol et le syringol ou 2,6-diméthoxyphénol (2,6-DMP) sont les trois méthoxyphénols majoritaires émis par la combustion du bois (Schauer, Kleeman et al. 2001). Des études récentes ont déterminé les coefficients de vitesse des méthoxyphénols avec les radicaux hydroxyles (Coeur-Tourneur, Cassez et al. 2010; Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2012; Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2014; Lauraguais, Bejan et al. 2015), les radicaux nitrates (Lauraguais, El Zein et al. 2016; Yang, Zhang et al. 2016), les atomes de chlore (Lauraguais, Bejan et al. 2014) et l'ozone (El Zein, Coeur et al. 2015). Ces études ont mis en évidence la formation d'AOS à partir de 2-MP et de 2,6-DMP lors de leur réaction avec les radicaux OH (Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2012; Yee, Kautzman et al. 2013; Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2014).

Les AOS, au même titre que les aérosols primaires, influencent l'atmosphère, mais il existe de grandes incertitudes quant à l'estimation de leur impact sur le climat en raison de leur complexité et de la gamme limitée de mesures disponibles (Kanakidou, Seinfeld et al. 2005; Forster and Dorland 2007). Les effets négatifs sur la santé des matières particulaires inhalées dépendent des régions des voies respiratoires dans lesquelles les particules sont déposées et de la dose de dépôt. Le dépôt régional de particules d'aérosol dans les voies respiratoires dépend de la taille des particules, du mode et des conditions respiratoires. La granulométrie, la teneur en eau et la composition chimique des aérosols sont fortement liées aux conditions

environnementales telles que l'humidité relative ambiante (HR) en raison de leur hygroscopicité (Jaoui, Corse et al. 2006; Varutbangkul, Brechtel et al. 2006), à la chimie aqueuse survenant à leur surface (Blando and Turpin 2000; Jaoui, Corse et al. 2006; Lim, Tan et al. 2010) et des réactions en phase gazeuse impliquant l'eau. Les propriétés hygroscopiques des aérosols (c'est-à-dire leur capacité à adsorber/absorber l'eau) jouent un rôle crucial conditionnant leur impact sur le forçage radiatif et leur contribution dans la formation de nuages (Seinfeld and Pandis 1998; Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999).

De plus, au cours de leur transport dans l'atmosphère, les AOS peuvent subir plusieurs processus de vieillissement physiques et chimiques modifiant leur composition chimique (Andreae 2009). Ces transformations peuvent aussi influencer l'impact sur la santé, l'équilibre radiatif et la chimie de l'atmosphère (Seinfeld and Pandis 1998; Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999). Les mesures sur le terrain montrent que les propriétés hygroscopiques des AOS ne sont pas statiques et dépendent de leur origine et de leur transport dans l'atmosphère (Jimenez, Canagaratna et al. 2009; Chang, Slowik et al. 2010; Duplissy, DeCarlo et al. 2011).

Ainsi, la connaissance du caractère hygroscopique des AOS est impérative pour comprendre l'évolution des aérosols et leur effet sur la santé, la visibilité régionale, la formation de nuages et le climat (Varutbangkul, Brechtel et al. 2006)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) est un outil d'analyse devenu récemment une technique de plus en plus précieuse dans un certain nombre d'études comprenant celles sur les aérosols et celles focalisées sur leurs propriétés hygroscopiques (Schuttlefield, Al-Hosney et al. 2007; Zeng, Kelley et al. 2014). Coury et Dillner (Coury and Dillner 2009) et Ofner et al. (Ofner, Krüger et al. 2011) ont utilisé la spectroscopie IRTF-RTA pour quantifier les groupements fonctionnels organiques dans les aérosols atmosphériques. Ces travaux ont été réalisés dans la région spectrale de l'infrarouge moyen où les absorptions vibrationnelles sont les plus intenses. Malgré son incapacité à analyser la morphologie des particules, la spectroscopie IRTF-RTA permet d'étudier la formation et l'évolution des groupements fonctionnels de surface des aérosols et est devenue un outil puissant pour la détection qualitative et souvent quantitative des changements même mineurs de la phase des particules et des teneurs en eau.

Dans le présent travail, les spectres IR du 2-MP et du 2,6-DMP ont été réalisés dans la gamme de  $50\text{ cm}^{-1}$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$  à l'aide de l'IRTF-RTA de la ligne AILES du synchrotron Soleil (décrit dans le chapitre 2). Ces spectres sont des données indispensables pour des études

ultérieures de ces composés. Par ailleurs, les spectres infrarouges de deux nitroguaiacols, le 4-nitroguaiacol (4-NG) et le 5-nitroguaiacol (5-NG) tous deux observés dans la chambre de simulation comme produits d'oxydation formés à partir de la réaction OH + guaiacol (Coeur-Tourneur, Cassez et al. 2010), ont également été déterminés. Les spectres vibrationnels du guaiacol et du syringol en phase condensée ont été comparés à ceux enregistrés en phase gazeuse avec une attribution des modes vibrationnels fondamentaux dans toute la gamme spectrale IR (Cuisset, Coeur et al. 2016). Pour les nitroguaiacols, cette comparaison était limitée aux domaines de l'IR moyen et proche (Cuisset, Coeur et al. 2016), en raison de la faible volatilité de ces composés, les spectres des vibrations basse-fréquence n'ont pu être mesurés dans l'infrarouge lointain en phase gazeuse. Les vibrations caractéristiques de plus faible énergie du 4-NG et du 5-NG ont été mesurées pour la première fois dans la région de l'infrarouge lointain en utilisant la spectroscopie IRTF-RTA. Enfin, les AOS formés dans la chambre de simulation du LPCA à partir de la réaction OH + 2-MP et OH + 2,6-DMP ont été analysés en utilisant la spectroscopie IRTF-RTA et leurs propriétés hygroscopiques ont été étudiées en exposant les filtres prélevés à des teneurs en humidité relative croissantes.

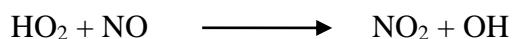
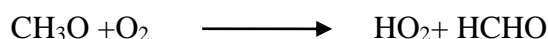
## I. Approches expérimentale et théorique

### Approche expérimentale

Les AOS ont été produits dans la chambre de simulation du LPCA à partir de la réaction OH + 2-MP et OH + 2,6-DMP avec des concentrations initiales en réactifs relativement élevées (de l'ordre de 2 ppm). Les expériences d'oxydation ont été effectuées à pression atmosphérique d'air sec (<1%) et température ambiante ( $294 \pm 2$  K) dans la CSA éclairée avec 10 tubes fluorescents (Philips TLD 58W / 965) et équipée d'un ventilateur pour assurer un mélange homogène des réactifs. Avant chaque expérience, la CSA a été rincée avec de l'air purifié pendant environ 12 h et une très faible concentration de particules (inférieure à  $10 \text{ cm}^{-3}$ ) a été détectée par SMPS.

Les radicaux hydroxyles ont été générés à partir de la photolyse du nitrite de méthyle ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) à  $\lambda \geq 400$  nm. Le  $\text{CH}_3\text{ONO}$  est synthétisé dans le noir par l'addition goutte à goutte d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 50 %) dans un mélange contenant du nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) et du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 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.



Les aérosols ont été échantillonnés pendant 30 min avec un débit de 8 L min<sup>-1</sup> sur des filtres en fibre de quartz de 47 mm de diamètre (Whatman 1851-047 QMA) préalablement grillés à 500°C pendant 12 heures. Après l'échantillonnage, les filtres ont été conservés dans une feuille d'aluminium à une température inférieure à 4°C jusqu'à leur analyse. Trois filtres (F1, F2 et F3) ont été collectés pour chaque réaction étudiée; ils correspondent aux temps de réaction de 1h, 2h et 3h, respectivement. Les analyses d'AOS ont été ensuite effectuées par spectroscopie IRTF-RTA. En raison de la forte absorption des filtres aux longueurs d'onde dans la gamme de 50 cm<sup>-1</sup> à 600 cm<sup>-1</sup>, les filtres ont d'abord été extraits par ultrasons à l'aide de dichlorométhane (DCM) (Walser, Desyaterik et al. 2008); les extraits obtenus sont soumis à une pré-concentration jusqu'à un volume de 1 mL pour augmenter la sensibilité. Les spectres IR des AOS extraits ont ensuite été réalisés par l'IRTF-RTA et leur caractère hygroscopique a été évalué à l'aide d'une cellule à hydratation et température contrôlées développée par l'équipe de la ligne AILES (décrite dans le chapitre 2).

### **Approche théorique**

Utilisant le logiciel GAUSSIAN09 et son interface graphique Gaussview, des calculs DFT (Density Functional Theory) avec la fonctionnelle B3LYP des fréquences de vibration-rotation harmoniques et anharmoniques avec la base 6-311+G(2d,p) ont été effectués par A. Cuisset sur le 4-nitrosyngol (4-NS) et le 5-nitrosyngol (5-NS), car ces composés ne sont pas disponibles dans le commerce. Les méthodes d'optimisation de la géométrie et détermination des fréquences de vibration harmonique et anharmonique pour les 2-MP, 2,6-DMP, 4-NG et 5-NG sont décrites dans (Cuisset, Coeur et al. 2016). Les résultats du calcul des bandes vibrationnelles sont présentés (Tableaux 1 et 2 dans l'Annexe 2) et les spectres anharmoniques sont utilisés dans la partie III.1 (figure 50) pour traiter les données de l'oxydation du syringol par les radicaux OH.

## II. Analyse vibrationnelle

### II.1 Mesures IRTF-RTA

La spectroscopie IRTF-RTA nous a permis de mesurer toutes les bandes vibrationnelles fondamentales actives du 2-MP, du 2,6-DMP, du 4-NG et du 5-NG depuis les modes de torsion dans l'IR lointain (FIR) jusqu'aux vibrations d'allongement des OH (OH-stretching) dans le proche infrarouge (NIR). La figure 48 montre les spectres IRTF-RTA mesurés des quatre composés étudiés dans trois fenêtres spectrales: infrarouge lointain ( $50 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ), moyen ( $650-1650 \text{ cm}^{-1}$ ) et proche ( $2900-3600 \text{ cm}^{-1}$ ).

Au moyen de calculs DFT aux niveaux harmoniques et anharmoniques avec l'association B3LYP / 6-311 + G (2d, p), une attribution complète des bandes vibratoires enregistrées a été effectuée et est résumée dans quatre tableaux (Annexe 2 : Tableaux 3, 4, 5 et 6 pour 2-MP, 2,6-DMP, 4-NG et 5-NG, respectivement).

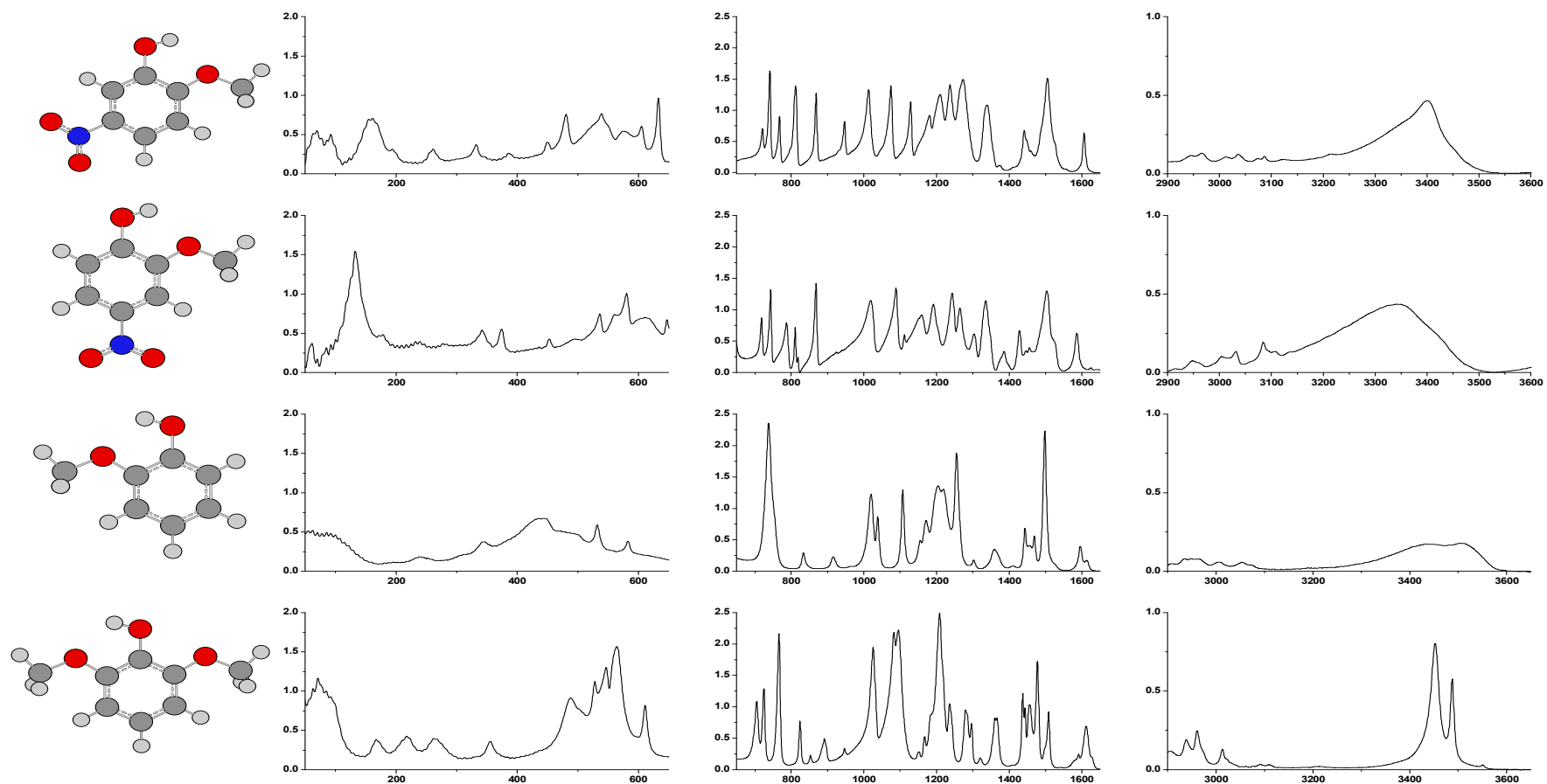


Figure 48. De haut en bas: 5-NG; 4-NG; 2-MP; 2,6-DMP.

De gauche à droite: Géométries moléculaires optimisées au niveau de la théorie B3LYP / 6-311 ++ G (2d,p); Spectres IRTF-RTA: lointain, moyen et proche (les axes Y et X correspondent à l'absorbance IR (sans unité) et aux nombres d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ), respectivement).

Le tableau 20 présente un résumé des attributions des modes de vibration fondamentaux obtenus dans la phase condensée (ce travail) et dans la phase gazeuse (Cuisset, Coeur et al. 2016) pour les quatre composés ciblés. 80% des modes vibrationnels fondamentaux ont été attribués aux bandes observées par spectroscopie IRTF-RTA. Les incertitudes relatives moyennes entre les nombres d'ondes mesurés et les nombres d'ondes calculés par DFT ne dépassaient pas 5%.

Molécule	Spectroscopie RTA		Spectroscopie en phase gazeuse (Cuisset, Coeur et al. 2016)	
	Modes Attribués	Incertitude relative	Modes attribués	Incertitude relative
2-MP	84,4%	1,68%	75,5%	1,17%
2,6-DMP	82,5%	4,48%	56,1%	3,70%
4-NG	78,4%	3,17%	43,1%	1,21%
5-NG	82,3%	3,55%	45,1%	1,42%

**Tableau 20. Résumé des attributions des modes vibrationnels fondamentaux en phase condensée et gazeuse pour 2-MP; 2,6-DMP; 4-NG et 5-NG. La colonne "Modes attribués" correspond au rapport entre le nombre de modes fondamentaux attribués et le nombre total de modes fondamentaux. La colonne "incertitude relative" correspond à  $100 \times \frac{|v_{exp} - v_{calc}|}{v_{calc}}$  moyenné sur tous les modes fondamentaux attribués.**

Dans l'infrarouge lointain, le mode de vibration de basse fréquence le plus intense calculé par DFT correspond aux vibrations de déformation d'OH (OH-Bending) hors du plan, vibrations sensibles à la présence de groupements fonctionnels nitro et méthoxy. En effet, cette bande est observée à 428 cm<sup>-1</sup> pour le 2-MP et est décalée de 62,1 cm<sup>-1</sup>; 80,7 cm<sup>-1</sup>; 88,7 cm<sup>-1</sup> vers le bleu dans le cas de 2,6-DMP, 4-NG et de 5-NG respectivement. Des fortes signatures vibrationnelles spécifiques impliquant le groupement NO<sub>2</sub> sont observées à 132,6 cm<sup>-1</sup> et 162 cm<sup>-1</sup> pour le 4-NG et le 5-NG respectivement. Un couplage de ces deux modes attribués aux vibrations de déformation (bending) des groupements nitro et méthoxy avec leur environnement moléculaire est suggéré en raison de leurs intensités plus fortes comparées à celles calculées par DFT.

La comparaison des spectres IRTF-RTA du 4-NG et du 5-NG avec les spectres IRTF-RTA de 2-MP dans l'infrarouge moyen met en évidence la contribution spécifique des modes impliquant les groupements fonctionnels NO<sub>2</sub> tels que l'élongation (stretching) C-N observée

autour de  $1080\text{ cm}^{-1}$  et  $1340\text{ cm}^{-1}$  et l'élongation asymétrique (asymmetric stretching) de  $\text{NO}_2$  autour de  $1525\text{ cm}^{-1}$ . Une autre bande de vibration stretching C-N centrée à  $946,9\text{ cm}^{-1}$  pour 5-NG permet de distinguer sans ambiguïté les deux isomères. En raison de la présence d'un deuxième groupe méthoxy, le spectre 2,6-DMP présente des différences significatives par rapport au spectre 2-MP avec des bandes vibratoires particulières observées autour de  $725\text{ cm}^{-1}$  et de  $1240\text{ cm}^{-1}$  attribués aux modes de vibration dans le plan ou hors du plan (ring in plane and out of plane bending) et à l'élongation asymétrique de C-O respectivement.

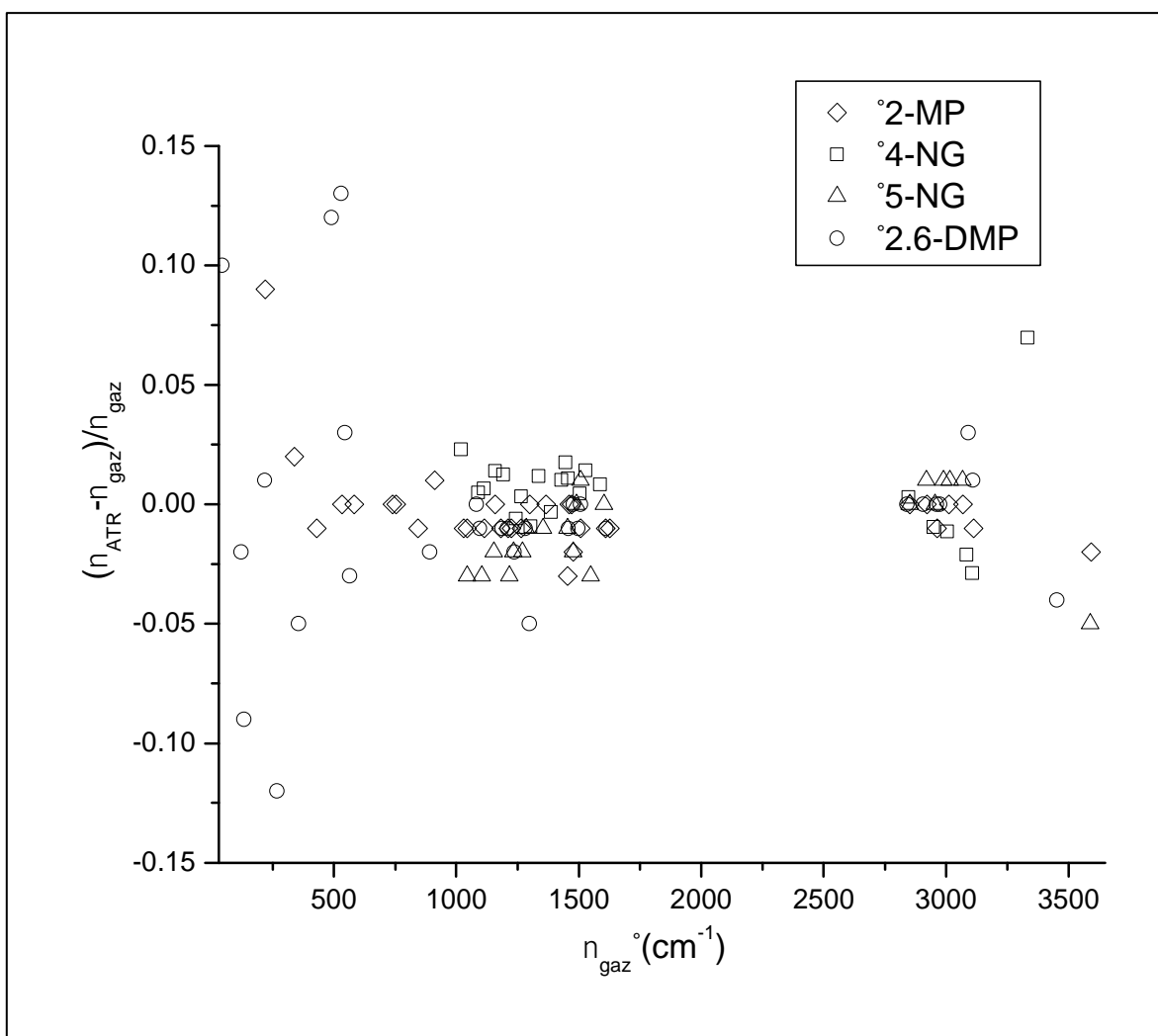
Enfin, dans le proche infrarouge, la présence de la fonction  $\text{NO}_2$  induit un décalage vers le rouge de  $176,9\text{ cm}^{-1}$  pour le 4-NG et de  $108,0\text{ cm}^{-1}$  pour le 5-NG de la bande intense de « stretching » O-H. Cette observation indique que la force de la liaison H entre le phénol et le groupe méthoxy est influencée par la présence et la position de la fonction nitro. Pour le 2,6-DMP, les vibrations d'élongation O-H caractéristiques du composé diffèrent de celle des trois autres composés, puisqu'on peut observer deux bandes étroites centrées à  $3452,4\text{ cm}^{-1}$  et  $3487,6\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration O-H du 2,6-DMP. Ceci peut être expliqué par la stabilisation d'au moins deux conformations du 2,6-DMP impliquant des orientations différentes des deux fonctions  $-\text{OCH}_3$ .

## II.2 Comparaison avec les mesures en phase gazeuse

Les mesures IRTF-RTA effectuées dans la phase condensée des méthoxyphénols dans le présent travail sont comparées avec les mesures réalisées par Cuisset et al. (Cuisset, Coeur et al. 2016) sur ces mêmes composés dans la phase gazeuse. Pour le 2-MP et le 2,6-DMP, la comparaison a été effectuée pour toutes les bandes fondamentales actives de l'infrarouge lointain jusqu'à l'IR proche. En raison de leur très faible pression de vapeur, les spectres IR-lointain de 4-NG et 5-NG en phase gazeuse ne pouvaient pas être mesurés (Cuisset, Coeur et al. 2016) ; seuls les spectres vibratoires dans l'infrarouge moyen et proche du 4-NG et 5-NG peuvent être alors comparés.

La figure 49 présente les changements relatifs des modes vibrationnels de la phase condensée à la phase gazeuse pour les 4 molécules ciblées. L'accord entre les fréquences de vibration expérimentales de la phase condensée et la phase gazeuse a été quantifié au moyen de la différence relative entre les nombres d'onde selon la relation :  $\frac{(v_{RTA}-v_{gaz})}{v_{gaz}}$





**Figure 4949.** Décalage relatif des modes vibrationnels entre la phase condensée et la phase gazeuse pour les quatre méthoxyphénols.

La figure montre que pour la plupart des bandes vibrationnelles mesurées par spectroscopie IRTF-RTA, les décalages relatifs sont typiquement inférieurs à 3% ce qui indique une perturbation plutôt faible des vibrations localisées des méthoxyphénols dans leur environnement moléculaire en phase condensée.

Cette observation n'est pas valable pour le « stretching » O-H (autour de 3500  $\text{cm}^{-1}$ ) et pour les modes de vibrations délocalisés et de grande amplitude aux énergies les plus basses (<750  $\text{cm}^{-1}$ ) où les shifts relatifs peuvent dépasser 10%. On peut supposer que les vibrations d'élongation O-H participent au réseau de liaisons hydrogène avec les molécules voisines alors que pour les modes d'énergie les plus faibles, elles sont couplées aux vibrations collectives propres à la phase condensée.

### III. Oxydation des méthoxyphénols

#### III.1 Identification dans l'IR moyen des produits d'oxydation

La figure 50 présente les spectres IRTF-RTA dans la gamme de l'infrarouge moyen (1250-1650  $\text{cm}^{-1}$ ) des filtres ayant échantillonné les AOS de la chambre de simulation pendant la réaction d'oxydation du guaiacol (spectres du haut) et du syringol (spectres du bas) par les radicaux OH.

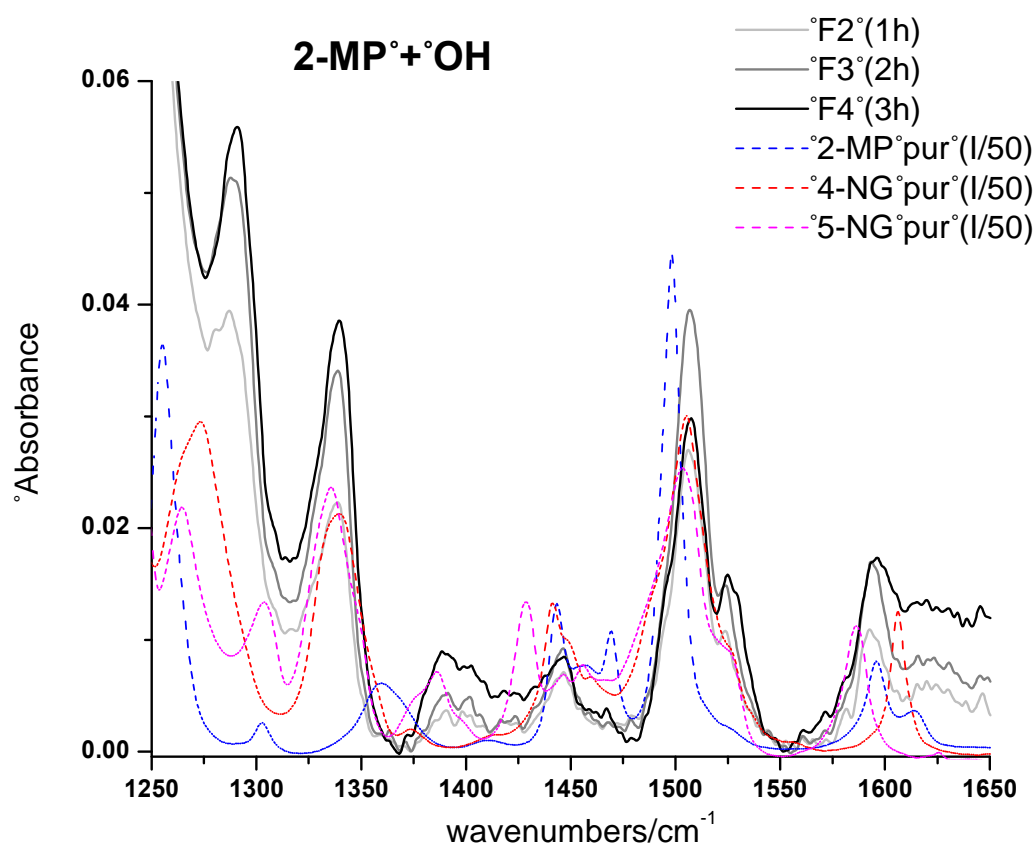
Pour les aérosols formés à partir de l'oxydation du guaiacol, les spectres montrent la formation de 2 pics absents du spectre de guaiacol pur mais présents dans les nitroguaiacols. Ils sont observés à 1333 et 1526  $\text{cm}^{-1}$  et correspondent aux vibrations d'élongation du CN et d'élongation asymétrique de  $\text{NO}_2$ , respectivement. Ces deux modes représentent donc une signature de la présence des NG dans les aérosols ; par ailleurs, leurs intensités augmentent avec le temps de réaction ce qui est en accord avec l'augmentation de la concentration d'AOS dans la chambre de simulation due à la consommation de guaiacol.

Le pic à 1432  $\text{cm}^{-1}$  (C = C « ringstretching ») est retrouvé dans le spectre du 4-NG mais pas dans celui du 5-NG, suggérant la présence de l'isomère 4-NG dans l'AOS. Ce résultat confirme une étude antérieure (Lauraguais, Coeur-Tourneur et al. 2014) reportant des concentrations plus élevées de 4-NG que de 5-NG dans les produits d'oxydation formés à partir de la réaction en phase gazeuse du guaiacol avec les radicaux OH. En revanche, d'autres pics présents dans le spectre du guaiacol sont absents de ceux des nitroguaiacols et de ceux de l'AOS.

Les spectres des aérosols formés à partir de l'oxydation du syringol par des radicaux OH (figure 50 en bas) sont moins résolus que ceux de la réaction OH avec le guaiacol (figure 50 en haut). Ceci est probablement dû à une densité plus élevée des modes vibratoires dans les aérosols produits à partir du syringol que du guaiacol.

La comparaison des spectres des AOS générés à partir du syringol avec les spectres obtenus par calcul DFT anharmonique de 4-NS et 5-NS montre deux pics à 1330 et 1525  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribués respectivement aux vibrations d'élongation CN et d'élongation asymétrique de  $\text{NO}_2$ .

Ces deux modes mettent en évidence la présence de liaisons C-NO<sub>2</sub> dans les AOS et peuvent être attribués à la formation des nitrosyringols dans la phase d'aérosol. Cependant, contrairement aux conclusions précédentes favorisant la formation de l'isomère 4-NG à partir de l'oxydation du guaiacol, il n'est pas possible, pour le nitrosyringol, de favoriser l'un des deux isomères étudiés comme intermédiaires dans la formation d'AOS.



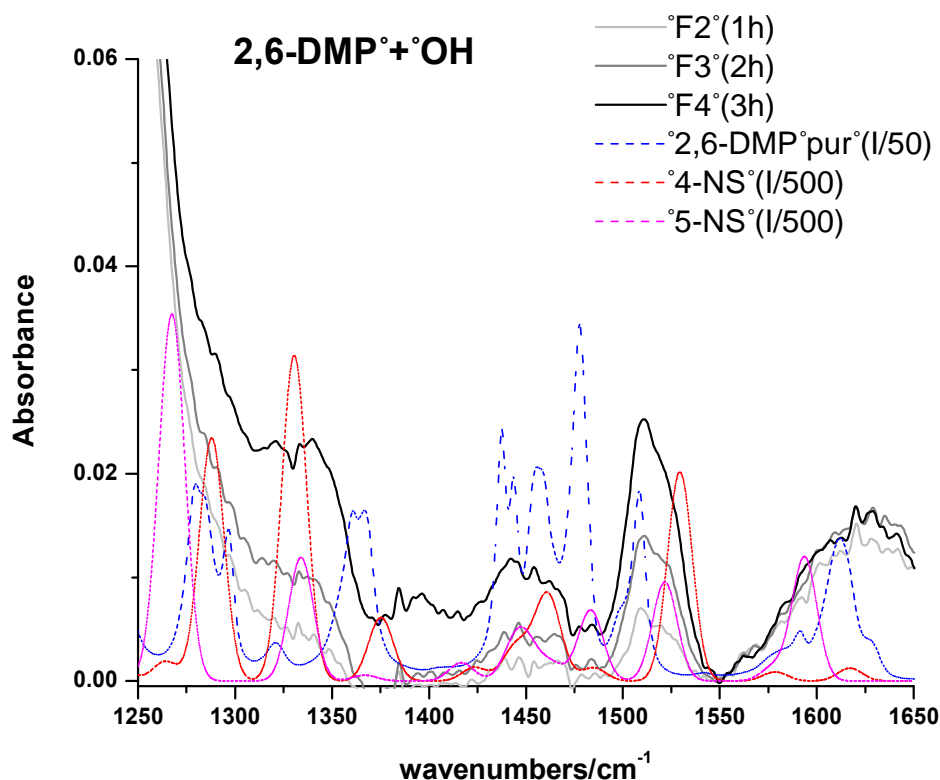


Figure 500. Traits pleins: spectres IRTF-RTA dans l'IR moyen des filtres utilisés pour prélever les AOS de la chambre de simulation atmosphérique après 1h (gris clair), 2h (gris) et 3h (gris foncé) de réaction: 2-MP + OH (figure du haut) et 2,6-DMP + OH (figure du bas). Traits pointillés: en haut: Spectres IRTF-RTA dans l'IR moyen de 2-MP (bleu), 4-NG (rouge) et 5-NG (magenta) purs (les intensités sont divisées par 50); en bas: Spectres IRTF-RTA dans l'IR moyen de 2,6-DMP pur (bleu), simulations obtenues par calcul DFT anharmonique dans l'IR moyen de 4-NS (rouge) et 5-NS (magenta) (les intensités calculées en  $\text{km.mol}^{-1}$  sont divisées par 500).

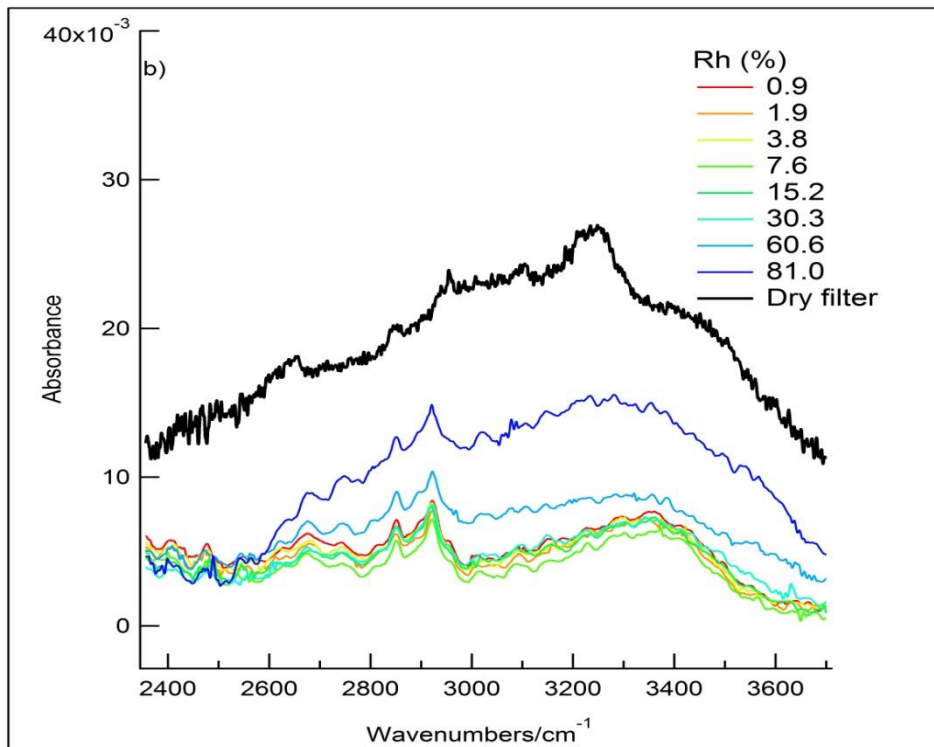
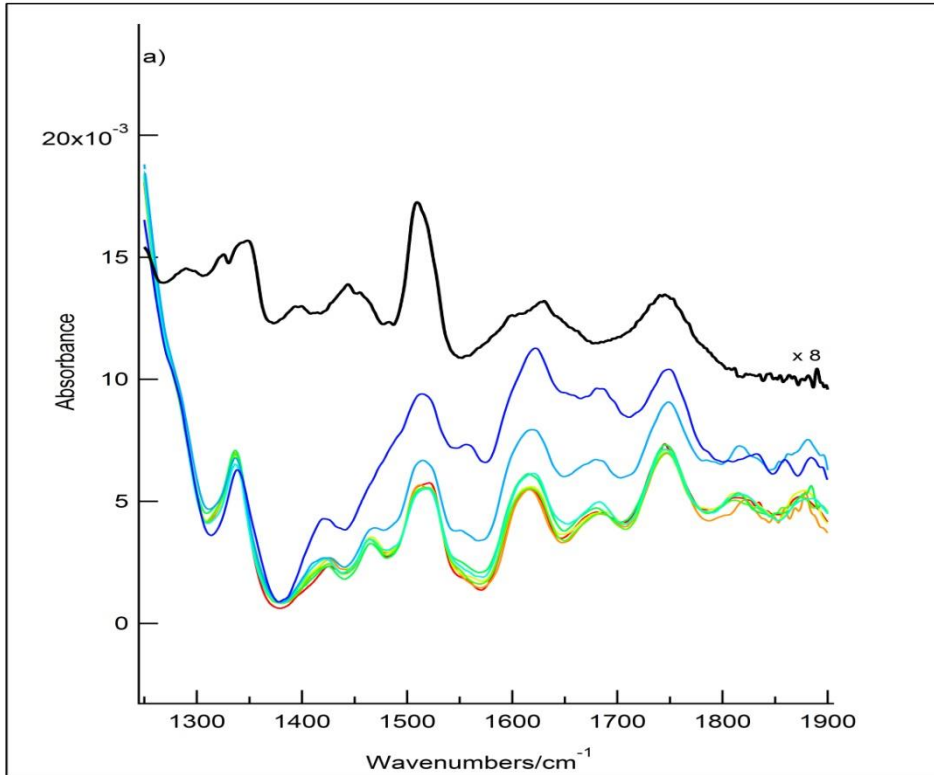
### III.2 Influence de l'humidité relative sur les produits d'oxydation

Le caractère hygroscopique des AOS générés à partir de l'oxydation du guaiacol et du syringol par des radicaux OH est étudié à l'aide d'une cellule à hydratation et température contrôlées développée par l'équipe de la ligne AILES (décrite dans le chapitre 2) après avoir extrait les AOS collectés sur les filtres par le dichlorométhane.

La figure 51 présente les spectres IRTF des extraits de filtres mesurés dans la gamme de 1250 à 1900  $\text{cm}^{-1}$  et 2400 à 3600  $\text{cm}^{-1}$  et enregistrés à plusieurs niveaux d'humidité relative. Les spectres d'absorbance des produits d'oxydation sous atmosphère sèche sont également présentés.

Dans le cas du syringol, l'absorption ou l'adsorption d'eau est suggérée par la présence de bandes d'élongations larges (pic autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) et de déformation (pic à  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) de l'eau dont l'intensité augmente en continu avec l'humidité relative et devient plus prononcées à une HR spécifique indiquant que les molécules d'eau sont liées aux NS. De plus, on observe dans la figure une augmentation de l'intensité des deux pics formés à  $1420$  et  $1465\text{ cm}^{-1}$  avec l'augmentation de l'humidité. En se référant aux tableaux 3 et 4 de l'Annexe 2, ces pics pourraient être attribués au pliage O-H dans le plan du cycle des NS. En outre, une bande observée à environ  $3250\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre sec disparaît clairement après l'hydratation. Cette bande peut être attribuée aux vibrations d'élongation OH du nitrosyringol: pour le 4- et le 5-NS, les fréquences d'élongation OH sont respectivement attendues à  $3338\text{ cm}^{-1}$  et  $3296\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux tendances observées indiquent que, étant hydrophiles, les vibrations O-H des NS sont perturbées par les molécules d'eau qui se sont fixées par liaison hydrogène sur les groupes fonctionnels OH dès le début de l'hydratation

Dans le cas du guaiacol, le spectre IRTF-RTA du 4-NG a été ajouté à la figure 51, montrant après comparaison entre le filtre sec et les spectres hydratés que le 4-NG est un produit d'oxydation du guaiacol (en accord avec la partie III.1). D'après la figure, on observe aucune modification survenue pour les spectres hydratés, surtout aux niveaux des nombres d'ondes attribués aux bandes vibrationnelles O-H de l'eau ( $1650$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$ ). En outre, les modes de déformation et d'élongation de l'OH de 4-NG observées dans les régions de  $1285\text{ cm}^{-1}$  et  $3332\text{ cm}^{-1}$  respectivement ne semblent pas affectés par l'hydratation sur les spectres IRTF-RTA des AOS. Ainsi, contrairement aux AOS produits par l'oxydation du syringol par OH, les aérosols formés à partir de l'oxydation du guaiacol, notamment le 4-NG, présentent un caractère hydrophobe. L'hygroscopicité plus élevée du syringol et des NS par rapport au guaiacol et aux NG pourrait être due à la présence du second groupe méthoxy dans la structure des syringols, permettant ainsi la formation de liaisons hydrogène supplémentaires avec de l'eau.



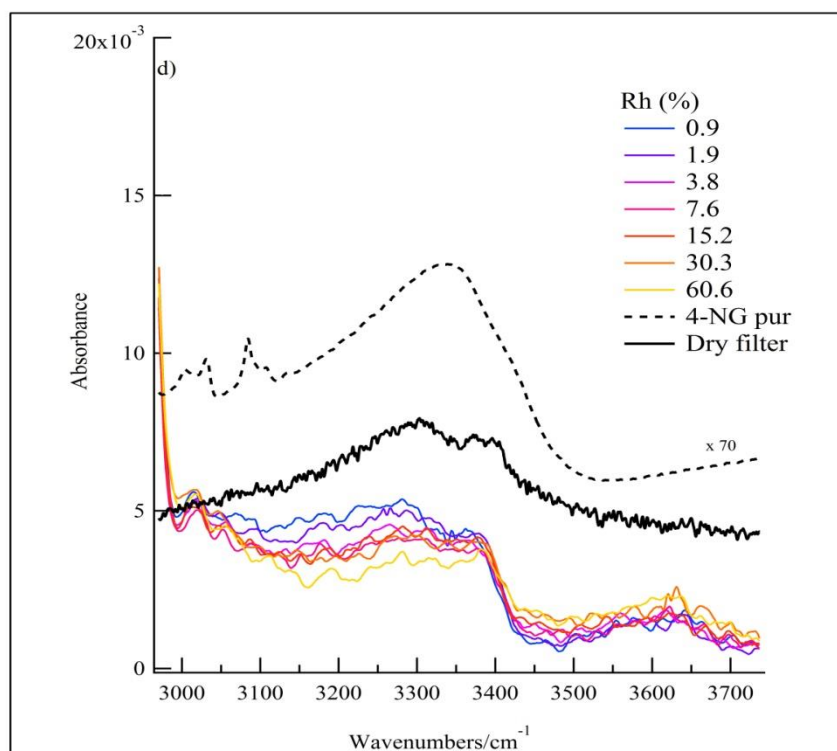
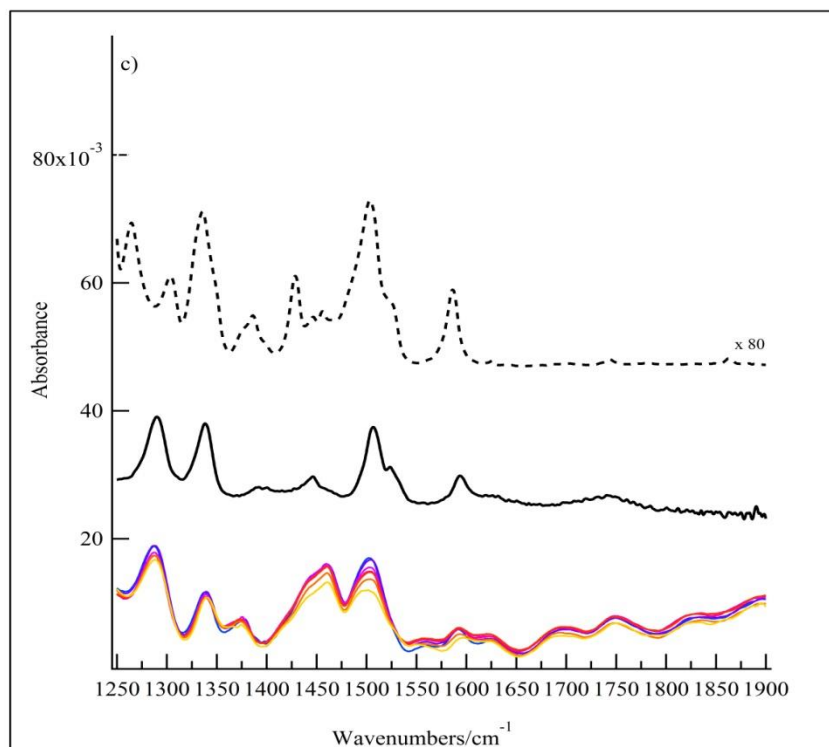


Figure 511. Spectres IRTF-RTA dans le moyen IR (a et c) et dans l'IR proche (b et d) des AOS formés à partir de l'oxydation du syringol (a et b) et du guaiacol (c et d) par des radicaux OH à différentes valeurs d'humidité relative. Les traits noirs pleins représentent les spectres des extraits sous atmosphère sèche. Les pointillés noirs dans les spectres (c et d) représentent le spectre de 4-NG.

Les analyses IRTF-RTA des méthoxyphénols (2-MP, 2,6-DMP, 4-NG et 5-NG) ont été réalisées pour la première fois dans la gamme de  $50\text{ cm}^{-1}$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$  ; en complément, des calculs DFT anharmoniques ont permis l'attribution complète des bandes vibrationnelles fondamentales actives du guaiacol et du syringol, deux précurseurs d'AOS importants issus de la combustion du bois. Nos travaux ont montré que les AOS formés à partir de la réaction OH + guaiacol et OH + syringol en phase gazeuse contiennent des dérivés de type nitro-méthoxyphénols. Ce résultat est en accord avec une étude précédente où les aérosols ont été caractérisés chimiquement en utilisant la chromatographie en phase gazeuse comme technique analytique.

Les spectres IR des composés nitrés dérivés du guaiacol et du syringol ont également été étudiés, expérimentalement et théoriquement pour le nitroguaiacol et théoriquement pour le nitrosyringol. Toutes les bandes vibrationnelles fondamentales mesurées en IRTF-RTA ont été attribuées et comparées aux mesures dans phase gazeuse disponibles fournissant ainsi une base de données vibrationnelles pour l'analyse des AOS produits par l'oxydation atmosphérique des méthoxyphénols.

Enfin, les expériences réalisées dans la cellule d'hydratation et qui ont investigué pour la première fois le caractère hygroscopique des AOS générés à partir de l'oxydation du syringol et du guaiacol par les radicaux OH, a reporté les propriétés hydrophiles des nitrosyringols et hydrophobes des nitroguaiacols. L'adsorption de l'eau sur la surface des nitrosyringols peut modifier la taille de ces particules et ainsi leurs impacts sur la santé humaine, la visibilité, et sur le climat.



## Conclusions et perspectives

L'oxydation de COV d'origine biogénique ou anthropique au sein d'environnements intérieurs ou atmosphériques peut conduire à la formation d'AOS, entraînant des effets sur la santé, le climat, et l'environnement. De grandes incertitudes persistent sur ces impacts, ces incertitudes étant notamment dues à notre capacité limitée à prédire et quantifier les AOS ambiants. Ces limitations sont en partie liées à une mauvaise connaissance des précurseurs des AOS, des mécanismes de formation et des quantités d'AOS qui sont formées, de l'influence des conditions environnementales sur cette formation et sur la composition chimique des AOS, et finalement de leur évolution dans l'atmosphère.

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude était d'étudier la formation d'AOS au cours de l'ozonolyse du limonène choisi comme composé modèle à partir d'expériences réalisées en chambre de simulation et en réacteur à écoulement, et de reporter l'influence de la présence de différents composés sur cette formation. Le second objectif de cette étude était de d'étudier l'influence de l'humidité relative sur les AOS formés au cours de l'oxydation de deux méthoxyphénols (guaiacol et syringol) à partir d'expériences réalisées en chambre de simulation.

La réaction d'ozonolyse du limonène a été étudiée à la fois dans un réacteur à écoulement et dans une chambre de simulation. Six produits oxygénés ont été observés suite à l'ozonolyse de limonène dans la CSA démontrant la formation d'un mélange dynamique et complexe. Le rendement de formation d'AOS a été déterminé sur une très large gamme de concentration massique  $M_0$  ( $5 - 776 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) apportant ainsi des données complémentaires à celles disponibles dans la littérature. Les premières étapes de formation d'AOS ont été caractérisées et ont souligné la pertinence de l'utilisation du réacteur à écoulement pour l'étude des premières étapes de formation des AOS. Les rendements de formation, les masses d'AOS, le seuil de nucléation, ainsi que l'identification des produits d'oxydation sont en bon accord avec les données de la littérature d'ozonolyse de limonène rapportées en chambre de simulation atmosphérique et en réacteur à écoulement.

La présence d'un piègeur de radicaux OH a considérablement réduit la masse d'AOS et le nombre de particules, de manière sensiblement indépendante de l'identité du piègeur, et a repoussé le seuil de nucléation vers des valeurs plus élevées. Cet effet a été attribué à des

changements dans les produits de réaction des radicaux OH ainsi que dans la chimie des radicaux peroxy et a indiqué le rôle des radicaux hydroperoxy dans la formation d'AOS dans l'ozonolyse de limonène. De même, la présence d'un piègeur d'ICs a significativement retardé la formation d'AOS et a conduit à des masses beaucoup plus faibles en aérosol, avec un effet plus fort pour l'acide acétique que pour l'acétone, cohérent avec la réactivité connue de l'acide acétique avec les ICs. Le nombre de particules a également été considérablement réduit. Les effets observés ont été attribués à des réactions des ICs avec les piègeurs, en soulignant le rôle des processus qui se déroulent dans la phase gazeuse et la contribution des ICs dans la formation d'AOS dans l'ozonolyse du limonène. Plus globalement, les réactions impliquant des ICs pourraient également affecter les bilans de l'acide acétique et de l'acétone dans l'atmosphère. Ainsi, la présente étude fournit une première preuve du rôle conjoint de la chimie des ICs et des RO<sub>2</sub> dans le processus de nucléation conduisant à la formation d'AOS dans la réaction O<sub>3</sub> + limonène.

A l'inverse, la présence d'un composé azoté, la méthylamine, a significativement augmenté la masse et le nombre des particules formés dans l'ozonolyse du limonène. Cet effet observé a été attribué d'abord des réactions acide-base entre la méthylamine et les produits acides de la réaction du limonène avec l'ozone générant des produits de très faible volatilité (comme des sels condensables).

La deuxième partie a porté sur l'étude des AOS issus de l'oxydation par OH du 2-méthoxyphénol (guaiacol) et du 2,6-diméthoxyphénol (syringol), deux précurseurs d'AOS importants issus de la combustion du bois.

Les analyses IRTF-RTA des méthoxyphénols (2-MP, 2,6-DMP) et des composés nitrés dérivés du guaiacol, les 4-NG et 5-NG, ont été réalisées pour la première fois dans la gamme de 50 cm<sup>-1</sup> à 3600 cm<sup>-1</sup> ; en complément, des calculs DFT anharmoniques ont permis l'attribution complète des bandes vibrationnelles fondamentales actives du guaiacol et du syringol. Nos travaux ont montré que les AOS formés à partir de la réaction OH + guaiacol et OH + syringol en phase gazeuse contiennent des dérivés de type nitro-méthoxyphénols. Ces résultats obtenus par analyse IR avec une cellule RTA sont en bon accord avec une étude précédente où les aérosols ont été caractérisés chimiquement en utilisant la chromatographie en phase gazeuse comme technique analytique.

Les spectres IR des composés nitrés dérivés du guaiacol et du syringol ont également été étudiés, expérimentalement et théoriquement pour les nitroguaiacols et théoriquement pour le

nitrosyringol. Toutes les bandes vibrationnelles fondamentales mesurées en IRTF-RTA ont été attribuées et comparées aux mesures dans phase gazeuse disponibles fournissant ainsi une base de données vibrationnelles pour l'analyse des AOS produits par l'oxydation atmosphérique des méthoxyphénols. Enfin, les expériences réalisées dans la cellule d'hydratation ont reporté pour la première fois les propriétés hydrophiles des AOS formés à partir du syringol et hydrophobes des aérosols générés à partir du guaiacol.

Ces résultats indiquent que les conditions environnementales, et en particulier la présence de composés organiques volatils du type acides ou basiques, pourraient jouer un rôle important dans la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère. Par ailleurs, en fonction des précurseurs d'AOS oxydés et des différents produits formés, l'humidité relative de l'air agira plus ou moins fortement sur la teneur en eau des particules et sur la masse d'AOS. Ces paramètres environnementaux sont donc susceptibles de modifier la taille, la composition chimique et la quantité de ces particules et ainsi leurs impacts sur la santé humaine, la visibilité et le climat.

En termes de perspectives, il serait intéressant de réaliser d'autres études de l'impact de la présence de composés organiques volatils sur la formation d'AOS dans des conditions plus représentatives de l'atmosphère, notamment avec des concentrations plus proches de celles observées dans l'environnement.

De plus, et pour pouvoir mieux comprendre et investiguer cet impact dans le cadre de l'ozonolyse du limonène, des travaux complémentaires sont encore nécessaires. Ainsi, une analyse qualitative et quantitative plus poussée de la composition chimique de la phase particulaire produite en absence et en présence de ces composés serait très utile. Plusieurs techniques, comme par exemple le PTR-ToF-MS (ProtonTransfert Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometry), l'ESI-LC-MS (ElectroSprayIonization-LiquidChromatography-Mass Spectrometry), la ToF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry), la LD-LI-ToF-MS (Laser Desorption-Laser Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry) et la GC-MS avec dérivatisation préalable des produits, permettraient d'apporter des informations précieuses sur les produits de dégradation formés dans les phases gazeuse et particulaire.

Enfin, des expériences complémentaires d'oxydation de méthoxyphénols dans des conditions humides en CSA ou en RE permettraient de renseigner l'influence de l'humidité relative sur

la taille et la masse particulaire et de vérifier ainsi les résultats obtenus dans ce travail sur l'hygroscopicité des aérosols.

## Références

- ADEME (2009). "Le bois énergie et la qualité de l'air-Note de synthèse."
- Alfarra, M., J. Hamilton, K. Wyche, N. Good, M. Ward, T. Carr, M. Barley, P. Monks, M. Jenkin and A. Lewis (2012). "The effect of photochemical ageing and initial precursor concentration on the composition and hygroscopic properties of  $\beta$ -caryophyllene secondary organic aerosol." Atmospheric Chemistry and Physics **12**(14): 6417-6436.
- Alves, C. A. and C. A. Pio (2005). "Secondary organic compounds in atmospheric aerosols: speciation and formation mechanisms." Journal of the Brazilian Chemical Society **16**(5): 1017-1029.
- Andersson-Sköld, Y. and D. Simpson (2001). "Secondary organic aerosol formation in northern Europe: A model study." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **106**(D7): 7357-7374.
- Andreae, M. O. (2009). "A new look at aging aerosols." Science **326**(5959): 1493-1494.
- Andreae, M. O. and P. J. Crutzen (1997). "Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry." Science **276**(5315): 1052-1058.
- Angelino, S., D. T. Suess and K. A. Prather (2001). "Formation of aerosol particles from reactions of secondary and tertiary alkylamines: Characterization by aerosol time-of-flight mass spectrometry." Environmental Science & Technology **35**(15): 3130-3138.
- Aschmann, S. M., J. Arey and R. Atkinson (2002). "OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes." Atmospheric Environment **36**(27): 4347-4355.
- Atkinson, D. B., P. Massoli, N. T. O'Neill, P. K. Quinn, S. D. Brooks and B. Lefer "Comparison of in situ and columnar aerosol spectral measurements during TexAQS-GoMACCS 2006: testing parameterizations for estimating aerosol fine mode properties." Atmos. Chem. Phys. **10**(1): 51-61.
- Atkinson, R. (1997). "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes." Journal of Physical and Chemical Reference Data **26**(2): 215-290.
- Atkinson, R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>." Atmospheric environment **34**(12): 2063-2101.
- Atkinson, R. and J. Arey (2003). "Atmospheric degradation of volatile organic compounds." Chemical reviews **103**(12): 4605-4638.
- Atkinson, R. and J. Arey (2003a). "Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review." Atmospheric Environment **37, Supplement 2**(0): 197-219.
- Atkinson, R. and J. Arey (2003b). "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds." Chemical Reviews **103**(12): 4605-4638.
- Atkinson, R. and S. M. Aschmann (1993). "Hydroxyl radical production from the gas-phase reactions of ozone with a series of alkenes under atmospheric conditions." Environmental science & technology **27**(7): 1357-1363.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, J. Arey and B. Shorees (1992). "Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **97**(D5): 6065-6073.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, J. Arey and E. C. Tuazon (1994). "Formation yields of epoxides and O<sub>3</sub> (3P) atoms from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of alkenes." International journal of chemical kinetics **26**(9): 945-950.

- Atkinson, R., S. M. Aschmann and J. N. Pitts (1986). "Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of monoterpenes at 294±1 K." International Journal of Chemical Kinetics **18**(3): 287-299.
- Atkinson, R. and W. P. Carter (1984). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions." Chemical Reviews **84**(5): 437-470.
- Atkinson, R., R. Perry and J. Pitts Jr (1978). "Rate constants for the reactions of the OH radical with (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> over the temperature range 298–426 K." The Journal of Chemical Physics **68**(4): 1850-1853.
- Aumont, B., S. Szopa and S. Madronich (2005). "Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach." Atmospheric Chemistry and Physics **5**(9): 2497-2517.
- Bai, Z., Y. Dong, Z. Wang and T. Zhu (2006). "Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure." Environment international **32**(3): 303-311.
- Baptista, L., R. Pfeifer, E. C. da Silva and G. Arbilla (2011). "Kinetics and thermodynamics of limonene ozonolysis." The Journal of Physical Chemistry A **115**(40): 10911-10919.
- Barley, M., D. Topping, M. Jenkin and G. McFiggans (2009). "Sensitivities of the absorptive partitioning model of secondary organic aerosol formation to the inclusion of water." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(9): 2919-2932.
- Barsanti, K., A. G. Carlton and S. H. Chung (2013). "Analyzing experimental data and model parameters: implications for predictions of SOA using chemical transport models." Atmospheric Chemistry and Physics **13**(23): 12073-12088.
- Bateman, A. P., S. A. Nizkorodov, J. Laskin and A. Laskin (2009). "Time-resolved molecular characterization of limonene/ozone aerosol using high-resolution electrospray ionization mass spectrometry." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(36): 7931-7942.
- Bernard, F., I. Fedioun, F. Peyroux, A. Quilgars, V. Daële and A. Mellouki (2012). "Thresholds of secondary organic aerosol formation by ozonolysis of monoterpenes measured in a laminar flow aerosol reactor." Journal of Aerosol Science **43**(1): 14-30.
- Berndt, T., O. Böge and F. Stratmann (2003). "Gas-phase ozonolysis of  $\alpha$ -pinene: gaseous products and particle formation." Atmospheric Environment **37**(28): 3933-3945.
- Berndt, T., T. Jokinen, R. L. Mauldin III, T. Petäjä, H. Herrmann, H. Junninen, P. Paasonen, D. R. Worsnop and M. Sipilä (2012). "Gas-phase ozonolysis of selected olefins: The yield of stabilized Criegee intermediate and the reactivity toward SO<sub>2</sub>." The Journal of Physical Chemistry Letters **3**(19): 2892-2896.
- Berndt, T., T. Jokinen, M. Sipilä, R. L. Mauldin, H. Herrmann, F. Stratmann, H. Junninen and M. Kulmala (2014). "H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formation from the gas-phase reaction of stabilized Criegee Intermediates with SO<sub>2</sub>: Influence of water vapour content and temperature." Atmospheric Environment **89**: 603-612.
- Berndt, T., M. Sipilä, F. Stratmann, T. Petäjä, J. Vanhanen, J. Mikkilä, J. Patokoski, R. Taipale, R. L. Mauldin III and M. Kulmala (2014). "Enhancement of atmospheric H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O nucleation: organic oxidation products versus amines." Atmospheric Chemistry and Physics **14**(2): 751.
- Bliefert, C. and R. Perraud (2001). Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets, De Boeck Supérieur.
- Bond, T. C. and R. W. Bergstrom (2006). "Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review." Aerosol Science and Technology **40**(1): 27-67.

- Bond, T. C., D. G. Streets, K. F. Yarber, S. M. Nelson, J. H. Woo and Z. Klimont (2004). "A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **109**(D14).
- Bonn, B., E. Bourtsoukidis, T. S. Sun, H. Bingemer, L. Rondo, U. Javed, J. Li, R. Axinte, X. Li and T. Brauers (2014). "The link between atmospheric radicals and newly formed particles at a spruce forest site in Germany." Atmospheric Chemistry and Physics **14**(19): 10823-10843.
- Bonn, B. and G. K. Moortgat (2002). "New particle formation during  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene oxidation by O<sub>3</sub>, OH and NO<sub>3</sub>, and the influence of water vapour: particle size distribution studies." Atmos. Chem. Phys. **2**(3): 183-196.
- Bonn, B. and G. K. Moortgat (2003). "Sesquiterpene ozonolysis: Origin of atmospheric new particle formation from biogenic hydrocarbons." Geophysical Research Letters **30**(11): 1585.
- Bonn, B., G. Schuster and G. K. Moortgat (2002). "Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis." The Journal of Physical Chemistry A **106**(12): 2869-2881.
- Boucher (2001). "Radiative forcing of climate change, in: Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., Van der Linden, P.J., Dai, X., Maskelle, K., Johnson, C.A. (Eds.), Intergovernmental panel on climate change." Cambridge, p. 873 pages.
- Boyd, C., J. Sanchez, L. Xu, A. J. Eugene, T. Nah, W. Tuet, M. I. Guzman and N. Ng (2015). "Secondary organic aerosol formation from the  $\beta$ -pinene+ NO<sub>3</sub> system: effect of humidity and peroxy radical fate." Atmospheric Chemistry and Physics **15**(13): 7497-7522.
- Braure, T. (2015). Etude en réacteurs à écoulement de cinétiques et mécanismes d'oxydation de composés organiques volatils, Lille 1.
- Braure, T., Y. Bedjanian, M. N. Romanias, J. Morin, V. Riffault, A. Tomas and P. Coddeville (2014). "Experimental Study of the Reactions of Limonene with OH and OD Radicals: Kinetics and Products." The Journal of Physical Chemistry A **118**(40): 9482-9490.
- Burkholder, J., J. Abbatt, R. Huie, C. Kolb, V. Orkin, P. Wine, S. Sander, J. Barker, M. Kurylo and D. Wilmouth (2015). "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies: Evaluation Number 18."
- Calogirou, A., B. Larsen and D. Kotzias (1999). "Gas-phase terpene oxidation products: a review." Atmospheric Environment **33**(9): 1423-1439.
- Calvert, J. (2011). Mechanisms of atmospheric oxidation of the oxygenates, OUP USA.
- Calvert, J. G., R. Atkinson, K. H. Becker, R. M. Kamens, J. H. Seinfeld, T. H. Wallington and G. Yarwood (2002). The mechanisms of atmospheric oxidation of the aromatic hydrocarbons, Oxford University Press.
- Calvo, A., C. Alves, A. Castro, V. Pont, A. Vicente and R. Fraile (2013). "Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues." Atmospheric Research **120**: 1-28.
- Camredon, M., B. Aumont, J. Lee-Taylor and S. Madronich (2007). "The SOA/VOC/NO<sub>x</sub> system: an explicit model of secondary organic aerosol formation." Atmospheric Chemistry and Physics **7**(21): 5599-5610.
- Cao, G. and M. Jang (2008). "Secondary organic aerosol formation from toluene photooxidation under various NO<sub>x</sub> conditions and particle acidity." Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **8**(4): 14467-14495.
- Cao, J.-j., Q.-y. Wang, J. C. Chow, J. G. Watson, X.-x. Tie, Z.-x. Shen, P. Wang and Z.-s. An (2012). "Impacts of aerosol compositions on visibility impairment in Xi'an, China." Atmospheric Environment **59**: 559-566.

- Carabali, G., R. Mamani-Paco, T. Castro, O. Peralta, E. Herrera and B. Trujillo (2012). "Optical properties, morphology and elemental composition of atmospheric particles at T1 supersite on MILAGRO campaign." Atmospheric Chemistry and Physics **12**(5): 2747-2755.
- Chang, R.-W., J. Slowik, N. Shantz, A. Vlasenko, J. Liggio, S. Sjostedt, W. Leaitch and J. Abbatt (2010). "The hygroscopicity parameter ( $\kappa$ ) of ambient organic aerosol at a field site subject to biogenic and anthropogenic influences: relationship to degree of aerosol oxidation." Atmospheric Chemistry and Physics **10**(11): 5047-5064.
- Chang, S. and T. Novakov (1975). "Formation of pollution particulate nitrogen compounds by NO-soot and NH<sub>3</sub>-soot gas-particle surface reactions." Atmospheric Environment (1967) **9**(5): 495-504.
- Chen, X. and P. K. Hopke (2010). "A chamber study of secondary organic aerosol formation by limonene ozonolysis." Indoor Air **20**: 320-328.
- Chew, A. A. and R. Atkinson (1996). "OH radical formation yields from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with alkenes and monoterpenes." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **101**(D22): 28649-28653.
- CITEPA (2016). "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Séries sectorielles et analyses étendues." Rapport national d'inventaires.
- Claeys, M., B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae and P. Artaxo (2004). "Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene." Science **303**(5661): 1173-1176.
- Coeur-Tourneur, C., A. Cassez and J. C. Wenger (2010). "Rate coefficients for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with 2-methoxyphenol (guaiacol) and related compounds." The Journal of Physical Chemistry A **114**(43): 11645-11650.
- Cohen, A. J., H. Ross Anderson, B. Ostro, K. D. Pandey, M. Krzyzanowski, N. Künzli, K. Gutschmidt, A. Pope, I. Romieu and J. M. Samet (2005). "The global burden of disease due to outdoor air pollution." Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A **68**(13-14): 1301-1307.
- Colville, C. J. and R. J. Griffin (2004). "The roles of individual oxidants in secondary organic aerosol formation from I<sup>73</sup>-carene: 2. soa formation and oxidant contribution." Atmospheric Environment **38**(24): 4013-4023.
- Cornell, S. E., T. D. Jickells, J. N. Cape, A. P. Rowland and R. A. Duce (2003). "Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data." Atmospheric Environment **37**(16): 2173-2191.
- Coury, C. and A. M. Dillner (2009). "ATR-FTIR characterization of organic functional groups and inorganic ions in ambient aerosols at a rural site." Atmospheric Environment **43**(4): 940-948.
- Crehuet, R., J. M. Anglada and J. M. Bofill (2001). "Tropospheric formation of hydroxymethyl hydroperoxide, formic acid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and OH from carbonyl oxide in the presence of water vapor: A theoretical study of the reaction mechanism." Chemistry—A European Journal **7**(10): 2227-2235.
- Cuisset, A., C. Coeur, G. Mouret, W. Ahmad, A. Tomas and O. Pirali (2016). "Infrared spectroscopy of methoxyphenols involved as atmospheric secondary organic aerosol precursors: Gas-phase vibrational cross-sections." Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **179**: 51-58.
- D'Amato, G., G. Liccardi, M. D'Amato and S. Holgate (2005). "Environmental risk factors and allergic bronchial asthma." Clinical & Experimental Allergy **35**(9): 1113-1124.
- Dalla Bernardina, S., F. Alabarse, A. Kalinko, P. Roy, M. Chapuis, N. Vita, R. Hienerwadel, C. Berthomieu, P. Judeinstein, J. M. Zanotti, J. L. Bantignies, J. Haines, J. Catafesta, G. Creff, L. Manceron and J. B. Brubach (2014). "New experimental set-ups for studying nanoconfined water on the AILES beamline at SOLEIL." Vibrational Spectroscopy **75**: 154-161.



- DeCarlo, P. F., J. G. Slowik, D. R. Worsnop, P. Davidovits and J. L. Jimenez (2004). "Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory." Aerosol Science and Technology **38**(12): 1185-1205.
- Dechapanya, W., A. Eusebi, Y. Kimura and D. T. Allen (2003). "Secondary organic aerosol formation from aromatic precursors. 1. Mechanisms for individual hydrocarbons." Environmental science & technology **37**(16): 3662-3670.
- Delmas, R., G. Mégie and V.-H. Peuch (2005). Physique et chimie de l'atmosphère, Belin.
- Deng, X., X. Tie, D. Wu, X. Zhou, X. Bi, H. Tan, F. Li and C. Jiang (2008). "Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) region, China." Atmospheric Environment **42**(7): 1424-1435.
- Ding, X., M. Zheng, E. S. Edgerton, J. J. Jansen and X. Wang (2008). "Contemporary or fossil origin: Split of estimated secondary organic carbon in the southeastern United States." Environmental science & technology **42**(24): 9122-9128.
- Docherty, K. S., E. A. Stone, I. M. Ulbrich, P. F. DeCarlo, D. C. Snyder, J. J. Schauer, R. E. Peltier, R. J. Weber, S. M. Murphy and J. H. Seinfeld (2008). "Apportionment of primary and secondary organic aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR-1)." Environmental science & technology **42**(20): 7655-7662.
- Docherty, K. S., W. Wu, Y. B. Lim and P. J. Ziemann (2005). "Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O<sub>3</sub>." Environmental science & technology **39**(11): 4049-4059.
- Docherty, K. S. and P. J. Ziemann (2003). "Effects of stabilized Criegee intermediate and OH radical scavengers on aerosol formation from reactions of  $\beta$ -pinene with O<sub>3</sub>." Aerosol Science & Technology **37**(11): 877-891.
- Dockery, D. W., C. A. Pope, X. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris Jr and F. E. Speizer (1993). "An association between air pollution and mortality in six US cities." New England journal of medicine **329**(24): 1753-1759.
- Duncanu, M. (2012). Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils: développement analytique, validation cinétique et ozonolyse d'un composé biogénique, Lille 1.
- Duncanu, M., R. I. Olariu, V. r. Riffault, N. Visez, A. Tomas and P. Coddeville (2012). "Development of a New Flow Reactor for Kinetic Studies. Application to the Ozonolysis of a Series of Alkenes." The Journal of Physical Chemistry A **116**(24): 6169-6179.
- Duplissy, J., P. F. DeCarlo, J. Dommen, M. R. Alfarra, A. Metzger, I. Barnpadimos, A. S. H. Prevot, E. Weingartner, T. Tritscher and M. Gysel (2011). "Relating hygroscopicity and composition of organic aerosol particulate matter." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(3): 1155-1165.
- Dye, A., M. Rhead and C. Trier (2000). "The quantitative morphology of roadside and background urban aerosol in Plymouth, UK." Atmospheric Environment **34**(19): 3139-3148.
- El Zein, A., C. c. Coeur, E. Obeid, A. I. Lauraguais and T. Fagniez (2015). "Reaction kinetics of catechol (1, 2-benzenediol) and guaiacol (2-methoxyphenol) with ozone." The Journal of Physical Chemistry A **119**(26): 6759-6765.
- Emanuelsson, E. U., Å. K. Watne, A. Lutz, E. Ljungström and M. Hallquist (2013). "Influence of humidity, temperature, and radicals on the formation and thermal properties of secondary organic aerosol (SOA) from ozonolysis of  $\beta$ -pinene." The Journal of Physical Chemistry A **117**(40): 10346-10358.
- Fekete, A., A. K. Malik, A. Kumar and P. Schmitt-Kopplin (2010). "Amines in the environment." Critical Reviews in Analytical Chemistry **40**(2): 102-121.

- Fenske, J. D., K. T. Kuwata, K. Houk and S. E. Paulson (2000). "OH radical yields from the ozone reaction with cycloalkenes." The Journal of Physical Chemistry A **104**(31): 7246-7254.
- Fick, J., L. Pommer, B. Andersson and C. Nilsson (2002). "A study of the gas-phase ozonolysis of terpenes: the impact of radicals formed during the reaction." Atmospheric Environment **36**(20): 3299-3308.
- Fick, J., L. Pommer, C. Nilsson and B. Andersson (2003). "Effect of OH radicals, relative humidity, and time on the composition of the products formed in the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene." Atmospheric Environment **37**(29): 4087-4096.
- Finessi, E., S. Decesari, M. Paglione, L. Giulianelli, C. Carbone, S. Gilardoni, S. Fuzzi, S. Saarikoski, T. Raatikainen and R. Hillamo (2012). "Determination of the biogenic secondary organic aerosol fraction in the boreal forest by NMR spectroscopy." Atmospheric Chemistry and Physics **12**(2): 941-959.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts Jr (1986). "Atmospheric chemistry. Fundamentals and experimental techniques."
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts Jr (1999). Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications, Academic press.
- Firket, J. (1931). "The cause of the symptoms found in the Meuse Valley during the fog of December, 1930." Bull Acad R Med Belg **11**: 683-741.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland (2007). "Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. 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."
- Fry, J. L., D. C. Draper, K. C. Barsanti, J. N. Smith, J. Ortega, P. M. Winkler, M. J. Lawler, S. S. Brown, P. M. Edwards and R. C. Cohen (2014). "Secondary organic aerosol formation and organic nitrate yield from NO<sub>3</sub> oxidation of biogenic hydrocarbons." Environmental science & technology **48**(20): 11944-11953.
- Gai, Y.-B., M.-F. Ge and W.-G. Wang (2010). "Rate constants for the gas phase reactions of ozone with diethylamine and triethylamine." Acta Physico-Chimica Sinica **26**(7): 1768-1772.
- Ge, X., A. S. Wexler and S. L. Clegg (2011). "Atmospheric amines – Part I. A review." Atmospheric Environment **45**(3): 524-546.
- Ge, Y., Y. Liu, B. Chu, H. He, T. Chen, S. Wang, W. Wei and S. Cheng (2016). "Ozonolysis of Trimethylamine Exchanged with Typical Ammonium Salts in the Particle Phase." Environmental Science & Technology **50**(20): 11076-11084.
- Geron, C., R. Rasmussen, R. R. Arnts and A. Guenther (2000). "A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States." Atmospheric Environment **34**(11): 1761-1781.
- Gill, K. J. and R. A. Hites (2002). "Rate constants for the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with isoprene,  $\alpha$ -and  $\beta$ -pinene, and limonene as a function of temperature." The Journal of Physical Chemistry A **106**(11): 2538-2544.
- Glasius, M., M. Lahaniati, A. Calogirou, D. Di Bella, N. R. Jensen, J. Hjorth, D. Kotzias and B. R. Larsen (2000). "Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic Monoterpenes by Ozone." Environmental Science & Technology **34**(6): 1001-1010.
- Grieshop, A., J. Logue, N. Donahue and A. Robinson (2009). "Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(4): 1263-1277.

- Griffin, R. J., D. R. Cocker, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1999). "Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **104**(D3): 3555-3567.
- Griffin, R. J., D. R. Cocker and J. H. Seinfeld (1999). "Incremental Aerosol Reactivity: Application to Aromatic and Biogenic Hydrocarbons." Environmental Science & Technology **33**(14): 2403-2408.
- Griffin, R. J., D. R. Cocker, J. H. Seinfeld and D. Dabdub (1999). "Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons." Geophysical Research Letters **26**(17): 2721-2724.
- Grosjean, D., E. L. Williams, E. Grosjean, J. M. Andino and J. H. Seinfeld (1993). "Atmospheric oxidation of biogenic hydrocarbons: reaction of ozone with. beta.-pinene, D-limonene and trans-caryophyllene." Environmental Science & Technology **27**(13): 2754-2758.
- Guenther, A., C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley and R. Fall (2000). "Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America." Atmospheric Environment **34**(12-14): 2205-2230.
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman (1995). "A global model of natural volatile organic compound emissions." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **100**(D5): 8873-8892.
- Guenther, C. (2006). "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)." Atmospheric Chemistry and Physics **6**.
- Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prévôt, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski and J. Wildt (2009). "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues." Atmos. Chem. Phys. **9**(14): 5155-5236.
- Halter, É. (2010). Spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon colloïdal/solution: étude expérimentale et analyses spectroscopiques in-situ, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Ham, J. E., J. C. Harrison, S. R. Jackson and J. Wells (2016). "Limonene ozonolysis in the presence of nitric oxide: Gas-phase reaction products and yields." Atmospheric Environment **132**: 300-308.
- Han, S., H. Bian, Y. Zhang, J. Wu, Y. Wang, X. Tie, Y. Li, X. Li and Q. Yao (2012). "Effect of aerosols on visibility and radiation in spring 2009 in Tianjin, China." Aerosol Air Qual. Res **12**: 211-217.
- Hays, M. D., C. D. Geron, K. J. Linna, N. D. Smith and J. J. Schauer (2002). "Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels." Environmental Science & Technology **36**(11): 2281-2295.
- Heald, C. L., D. J. Jacob, R. J. Park, L. M. Russell, B. J. Huebert, J. H. Seinfeld, H. Liao and R. J. Weber (2005). "A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models." Geophysical Research Letters **32**: 4-PP.
- Healy, R. M., B. Temime, K. Kuprovskite and J. C. Wenger (2009). "Effect of relative humidity on gas/particle partitioning and aerosol mass yield in the photooxidation of p-xylene." Environmental science & technology **43**(6): 1884-1889.
- Heaton, K. J., M. A. Dreyfus, S. Wang and M. V. Johnston (2007). "Oligomers in the early stage of biogenic secondary organic aerosol formation and growth." Environmental science & technology **41**(17): 6129-6136.

- Held, A., G. J. Rathbone and J. N. Smith (2009). "A thermal desorption chemical ionization ion trap mass spectrometer for the chemical characterization of ultrafine aerosol particles." *Aerosol Science and Technology* **43**(3): 264-272.
- Henry, K. M., T. Lohaus and N. M. Donahue (2012). "Organic aerosol yields from  $\alpha$ -pinene oxidation: bridging the gap between first-generation yields and aging chemistry." *Environmental science & technology* **46**(22): 12347-12354.
- Herrmann, F., R. Winterhalter, G. K. Moortgat and J. Williams (2010). "Hydroxyl radical (OH) yields from the ozonolysis of both double bonds for five monoterpenes." *Atmospheric Environment* **44**(28): 3458-3464.
- Hodzic, A., J. Jimenez, S. Madronich, M. Canagaratna, P. DeCarlo, L. Kleinman and J. Fast (2010). "Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation." *Atmos. Chem. Phys* **10**(12): 5491-5514.
- Hoffmann, T., J. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. Flagan and J. Seinfeld (1997). "Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons." *Journal of Atmospheric Chemistry* **26**(2): 189-222.
- Horie, O. and G. Moortgat (1991). "Decomposition pathways of the excited Criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **25**(9): 1881-1896.
- Horie, O. and G. K. Moortgat (1991). "Decomposition pathways of the excited Criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **25**(9): 1881-1896.
- Huang, Y., S. C. Lee, K. F. Ho, S. S. H. Ho, N. Cao, Y. Cheng and Y. Gao (2012). "Effect of ammonia on ozone-initiated formation of indoor secondary products with emissions from cleaning products." *Atmospheric Environment* **59**: 224-231.
- Iinuma, Y., O. Böge, Y. Miao, B. Sierau, T. Gnauk and H. Herrmann (2005). "Laboratory studies on secondary organic aerosol formation from terpenes." *Faraday discussions* **130**: 279-294.
- IPCC (2001). "Climate change 2001. The scientific basis." Cambridge University Press, Cambridge. 2001
- IPCC (2013). "Changement climatique 2007. Rapport de synthèse."
- Ito, A. and J. E. Penner (2005). "Historical emissions of carbonaceous aerosols from biomass and fossil fuel burning for the period 1870–2000." *Global Biogeochemical Cycles* **19**(2).
- Jalan, A., J. W. Allen and W. H. Green (2013). "Chemically activated formation of organic acids in reactions of the Criegee intermediate with aldehydes and ketones." *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**(39): 16841-16852.
- Jang, M., N. M. Czoschke and A. L. Northcross (2004). "Atmospheric Organic Aerosol Production by Heterogeneous Acid-Catalyzed Reactions." *ChemPhysChem* **5**(11): 1646-1661.
- Jenkin, M. (2004). "Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene ozonolysis using MCM v3." *Atmospheric Chemistry and Physics* **4**(7): 1741-1757.
- Jiang, L., Y.-s. Xu and A.-z. Ding (2010). "Reaction of stabilized Criegee intermediates from ozonolysis of limonene with sulfur dioxide: ab initio and DFT study." *The Journal of Physical Chemistry A* **114**(47): 12452-12461.
- Jimenez, J., M. Canagaratna, N. Donahue, A. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe and N. Ng (2009). "Evolution of organic aerosols in the atmosphere." *Science* **326**(5959): 1525-1529.
- Johnson, D., M. E. Jenkin, K. Wirtz and M. Martin-Reviejo (2004). "Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of toluene." *Environmental Chemistry* **1**(3): 150-165.

- Johnson, D., M. E. Jenkin, K. Wirtz and M. Martin-Reviejo (2005). "Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons." Environmental Chemistry **2**(1): 35-48.
- Johnson, D. and G. Marston (2008). "The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere." Chemical Society Reviews **37**(4): 699-716.
- Johnson, D., S. Utembe, M. Jenkin, R. Derwent, G. Hayman, M. Alfarra, H. Coe and G. McFiggans (2006). "Simulating regional scale secondary organic aerosol formation during the TORCH 2003 campaign in the southern UK." Atmospheric Chemistry and Physics **6**(2): 403-418.
- Jokinen, T., M. Sipilä, S. Richters, V. M. Kerminen, P. Paasonen, F. Stratmann, D. Worsnop, M. Kulmala, M. Ehn and H. Herrmann (2014). "Rapid autoxidation forms highly oxidized RO<sub>2</sub> radicals in the atmosphere." Angewandte Chemie International Edition **53**(52): 14596-14600.
- Jonsson, Å., M. Hallquist and E. Ljungström (2008). "The effect of temperature and water on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of limonene,  $\Delta^3$ -carene and  $\alpha$ -pinene." Atmospheric Chemistry and Physics **8**(21): 6541-6549.
- Jonsson, Å. M., M. Hallquist and E. Ljungström (2006). "Impact of humidity on the ozone initiated oxidation of limonene,  $\Delta^3$ -carene, and  $\alpha$ -pinene." Environmental science & technology **40**(1): 188-194.
- Jonsson, Å. M., M. Hallquist and E. Ljungström (2008). "Influence of OH scavenger on the water effect on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of limonene,  $\Delta^3$ -carene, and  $\alpha$ -pinene." Environmental science & technology **42**(16): 5938-5944.
- Jonsson, Å. s. M., M. Hallquist and E. Ljungström (2005). "Impact of Humidity on the Ozone Initiated Oxidation of Limonene,  $\Delta^3$ -Carene, and  $\alpha$ -Pinene." Environmental Science & Technology **40**(1): 188-194.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou and J. Wilson (2005). "Organic aerosol and global climate modelling: a review." Atmos. Chem. Phys. **5**(4): 1053-1123.
- Kanakidou, M., K. Tsigaridis, F. J. Dentener and P. J. Crutzen (2000). "Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **105**(D7): 9243-9354.
- Karl, T., A. Guenther, A. Turnipseed, G. Tyndall, P. Artaxo and S. Martin (2009). "Rapid formation of isoprene photo-oxidation products observed in Amazonia." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(20): 7753-7767.
- Kesselmeier, J. and M. Staudt (1999). "Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology." Journal of atmospheric chemistry **33**(1): 23-88.
- Keywood, M., J. Kroll, V. Varutbangkul, R. Bahreini, R. Flagan and J. Seinfeld (2004). "Secondary organic aerosol formation from cyclohexene ozonolysis: Effect of OH scavenger and the role of radical chemistry." Environmental science & technology **38**(12): 3343-3350.
- Keywood, M., V. Varutbangkul, R. Bahreini, R. Flagan and J. H. Seinfeld (2004). "Secondary organic aerosol formation from the ozonolysis of cycloalkenes and related compounds." Environmental science & technology **38**(15): 4157-4164.
- Khamaganov, V. G. and R. A. Hites (2001). "Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Ozone with Isoprene,  $\alpha$ - and  $\beta$ -Pinene, and Limonene as a Function of Temperature." The Journal of Physical Chemistry A **105**(5): 815-822.

- Kieloaho, A.-J., H. Hellén, H. Hakola, H. E. Manninen, T. Nieminen, M. Kulmala and M. Pihlatie (2013). "Gas-phase alkylamines in a boreal Scots pine forest air." Atmospheric Environment **80**: 369-377.
- Kim, H. and S. E. Paulson (2013). "Real refractive indices and volatility of secondary organic aerosol generated from photooxidation and ozonolysis of limonene,  $\alpha$ -pinene and toluene." Atmospheric Chemistry and Physics **13**(15): 7711-7723.
- Kirkby, J., J. Curtius, J. Almeida, E. Dunne, J. Duplissy, S. Ehrhart, A. Franchin, S. Gagné, L. Ickes and A. Kürten (2011). "Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation." Nature **476**(7361): 429-433.
- Kleindienst, T., M. Lewandowski, J. Offenberg, M. Jaoui and E. Edney (2009). "The formation of secondary organic aerosol from the isoprene+ OH reaction in the absence of NO<sub>x</sub>." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(17): 6541-6558.
- Kroll, J. H., J. S. Clarke, N. M. Donahue and J. G. Anderson (2001). "Mechanism of HO<sub>x</sub> formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 1. Direct, pressure-dependent measurements of prompt OH yields." The Journal of Physical Chemistry A **105**(9): 1554-1560.
- Kroll, J. H., N. M. Donahue, V. J. Cee, K. L. Demerjian and J. G. Anderson (2002). "Gas-phase ozonolysis of alkenes: Formation of OH from anti carbonyl oxides." Journal of the American Chemical Society **124**(29): 8518-8519.
- Kroll, J. H., T. F. Hanisco, N. M. Donahue, K. L. Demerjian and J. G. Anderson (2001). "Accurate, direct measurements of OH yields from gas-phase ozone-alkene reactions using an in situ LIF Instrument." Geophysical Research Letters **28**(20): 3863-3866.
- Kroll, J. H., N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2006). "Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation." Environmental science & technology **40**(6): 1869-1877.
- Kroll, J. H., S. R. Sahay, J. G. Anderson, K. L. Demerjian and N. M. Donahue (2001). "Mechanism of HO<sub>x</sub> formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. Prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form OH." The Journal of Physical Chemistry A **105**(18): 4446-4457.
- Kroll, J. H. and J. H. Seinfeld (2008). "Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere." Atmospheric Environment **42**(16): 3593-3624.
- Kulmala, M., H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M. Kerminen, W. Birmili and P. H. McMurry (2004). "Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations." Journal of Aerosol Science **35**(2): 143-176.
- Kundu, S., R. Fisseha, A. Putman, T. Rahn and L. Mazzoleni (2012). "High molecular weight SOA formation during limonene ozonolysis: insights from ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry characterization." Atmospheric Chemistry and Physics **12**(12): 5523-5536.
- Kurtén, T., V. Loukonen, H. Vehkamäki and M. Kulmala (2008). "Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia." Atmos. Chem. Phys. **8**(14): 4095-4103.
- Laitinen, T., M. Ehn, H. Junninen, J. Ruiz-Jimenez, J. Parshintsev, K. Hartonen, M.-L. Riekkola, D. R. Worsnop and M. Kulmala (2011). "Characterization of organic compounds in 10-to 50-nm aerosol particles in boreal forest with laser desorption-ionization aerosol mass spectrometer and comparison with other techniques." Atmospheric Environment **45**(22): 3711-3719.
- Laj, P. and K. Sellegri (2003). "Les aerosols atmospheriques: Impacts locaux, effete g lobaux." Revue française des Laboratoires **2003**(349): 23-34.
- Lamb, B., D. Gay, H. Westberg and T. Pierce (1993). "A biogenic hydrocarbon emission inventory for the U.S.A. using a simple forest canopy model." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **27**(11): 1673-1690.

- Lane, T. E., N. M. Donahue and S. N. Pandis (2008). "Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model." Atmospheric Environment **42**(32): 7439-7451.
- Lanz, V., M. Alfarra, U. Baltensperger, B. Buchmann, C. Hueglin and A. Prévôt (2007). "Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra." Atmospheric Chemistry and Physics **7**(6): 1503-1522.
- Larsen, B. R., D. Di Bella, M. Glasius, R. Winterhalter, N. R. Jensen and J. Hjorth (2001). "Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products." Journal of Atmospheric Chemistry **38**(3): 231-276.
- Lauraguais, A. (2014). Contributions de la combustion du bois à la qualité de l'air et étude de la réactivité atmosphérique des méthoxyphénols en chambre de simulation, thèse, ULCO.
- Lauraguais, A., C. Coeur-Tourneur, A. Cassez, K. Deboudt, M. Fourmentin and M. Choël (2014). "Atmospheric reactivity of hydroxyl radicals with guaiacol (2-methoxyphenol), a biomass burning emitted compound: Secondary organic aerosol formation and gas-phase oxidation products." Atmospheric Environment **86**: 155-163.
- Lauraguais, A., C. Coeur-Tourneur, A. Cassez and A. Seydi (2012). "Rate constant and secondary organic aerosol yields for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with syringol (2, 6-dimethoxyphenol)." Atmospheric environment **55**: 43-48.
- Lauraguais, A. I., I. Bejan, I. Barnes, P. Wiesen, C. c. Coeur-Tourneur and A. Cassez (2014). "Rate coefficients for the gas-phase reaction of chlorine atoms with a series of methoxylated aromatic compounds." The Journal of Physical Chemistry A **118**(10): 1777-1784.
- Lauraguais, A. I., I. Bejan, I. Barnes, P. Wiesen and C. c. Coeur (2015). "Rate Coefficients for the Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with a Series of Methoxylated Aromatic Compounds." The Journal of Physical Chemistry A **119**(24): 6179-6187.
- Lauraguais, A. I., A. El Zein, C. Coeur, E. Obeid, A. Cassez, M.-T. Rayez and J.-C. Rayez (2016). "Kinetic Study of the Gas-Phase Reactions of Nitrate Radicals with Methoxyphenol Compounds: Experimental and Theoretical Approaches." The Journal of Physical Chemistry A **120**(17): 2691-2699.
- Le Caër, S., S. Pin, S. Esnouf, Q. Raffy, J. P. Renault, J.-B. Brubach, G. Creff and P. Roy (2011). "A trapped water network in nanoporous material: the role of interfaces." Physical Chemistry Chemical Physics **13**(39): 17658-17666.
- Leather, K., M. McGillen, M. Cooke, S. Utembe, A. Archibald, M. Jenkin, R. Derwent, D. Shallcross and C. Percival (2012). "Acid-yield measurements of the gas-phase ozonolysis of ethene as a function of humidity using Chemical Ionisation Mass Spectrometry (CIMS)." Atmospheric Chemistry and Physics **12**(1): 469-479.
- Lee, A., A. H. Goldstein, M. D. Keywood, S. Gao, V. Varutbangkul, R. Bahreini, N. L. Ng, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2006). "Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **111**(D7).
- Lee, A., A. H. Goldstein, J. H. Kroll, N. L. Ng, V. Varutbangkul, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2006). "Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **111**(D17).
- Lee, C.-G., C.-S. Yuan, J.-C. Chang and C. Yuan (2005). "Effects of aerosol species on atmospheric visibility in Kaohsiung city, Taiwan." Journal of the Air & Waste Management Association **55**(7): 1031-1041.
- Lee, S. and R. M. Kamens (2005). "Particle nucleation from the reaction of  $\alpha$ -pinene and O<sub>3</sub>." Atmospheric Environment **39**(36): 6822-6832.

- Leungsakul, S., M. Jaoui and R. M. Kamens (2005). "Kinetic Mechanism for Predicting Secondary Organic Aerosol Formation from the Reaction of d-Limonene with Ozone." Environmental Science & Technology **39**(24): 9583-9594.
- Levis, S., C. Wiedinmyer, G. B. Bonan and A. Guenther (2003). "Simulating biogenic volatile organic compound emissions in the Community Climate System Model." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **108**(D21).
- Lewandowski, M., M. Jaoui, J. H. Offenberg, T. E. Kleindienst, E. O. Edney, R. J. Sheesley and J. J. Schauer (2008). "Primary and secondary contributions to ambient PM in the midwestern United States." Environmental Science & Technology **42**(9): 3303-3309.
- Lim, Y. B. and P. J. Ziemann (2005). "Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO<sub>x</sub>." Environmental science & technology **39**(23): 9229-9236.
- Liousse, C., J. Penner, C. Chuang, J. Walton, H. Eddleman and H. Cachier (1996). "A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **101**(D14): 19411-19432.
- Lonati, G., M. Giugliano, P. Butelli, L. Romele and R. Tardivo (2005). "Major chemical components of PM<sub>2.5</sub> in Milan (Italy)." Atmospheric Environment **39**(10): 1925-1934.
- Mäkelä, J., S. Yli-Koivisto, V. Hiltunen, W. Seidl, E. Swietlicki, K. Teinilä, M. Sillanpää, I. Koponen, J. Paatero and K. Rosman (2001). "Chemical composition of aerosol during particle formation events in boreal forest." Tellus B **53**(4): 380-393.
- Maksymiuk, C. S., C. Gayahtri, R. R. Gil and N. M. Donahue (2009). "Secondary organic aerosol formation from multiphase oxidation of limonene by ozone: mechanistic constraints via two-dimensional heteronuclear NMR spectroscopy." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(36): 7810-7818.
- Malm, W. C. (1999). Introduction to visibility, Cooperative Institute for Research in the Atmosphere, NPS Visibility Program, Colorado State University.
- Masclat, P. and H. Cachier (1998). "L'aérosol atmosphérique. Caractéristiques physico-chimiques: air quality." Analisis **26**(9): M11-M17.
- Massey, B. (2006). Mechanics of fluids, 2006, Taylor & Francis, Oxon.
- Mauldin Iii, R., T. Berndt, M. Sipilä, P. Paasonen, T. Petäjä, S. Kim, T. Kurten, F. Stratmann, V.-M. Kerminen and M. Kulmala (2012). "A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide." Nature **488**(7410): 193-196.
- Mazzoleni, L. R., B. Zielinska and H. Moosmüller (2007). "Emissions of levoglucosan, methoxy phenols, and organic acids from prescribed burns, laboratory combustion of wildland fuels, and residential wood combustion." Environmental science & technology **41**(7): 2115-2122.
- Mochida, M. and K. Kawamura (2004). "Hygroscopic properties of levoglucosan and related organic compounds characteristic to biomass burning aerosol particles." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **109**(D21).
- Moldanova, J. and E. Ljungström (2000). "MODELLING OF PARTICLE FORMATION FROM NO<sub>3</sub> OXIDATION OF SELECTED MONOTERPENES." Journal of Aerosol Science **31**(11): 1317-1333.
- Monks, P., C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger and I. Bey (2009). "Atmospheric composition change—global and regional air quality." Atmospheric environment **43**(33): 5268-5350.



- Morawska, L., C. He, G. Johnson, H. Guo, E. Uhde and G. Ayoko (2009). "Ultrafine particles in indoor air of a school: possible role of secondary organic aerosols." Environmental science & technology **43**(24): 9103-9109.
- Murphy, S. M., A. Sorooshian, J. H. Kroll, N. L. Ng, P. Chhabra, C. Tong, J. D. Surratt, E. Knipping, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2007). "Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines." Atmos. Chem. Phys. **7**(9): 2313-2337.
- Na, K., C. Song, C. Switzer and D. R. Cocker (2007). "Effect of ammonia on secondary organic aerosol formation from  $\alpha$ -pinene ozonolysis in dry and humid conditions." Environmental Science & Technology **41**(17): 6096-6102.
- Neeb, P., O. Horie and G. K. Moortgat (1995). "The nature of the transitory product in the gas-phase ozonolysis of ethene." Chemical physics letters **246**(1): 150-156.
- Neeb, P., O. Horie and G. K. Moortgat (1998). "The ethene-ozone reaction in the gas phase." The Journal of Physical Chemistry A **102**(34): 6778-6785.
- Neeb, P., F. Sauer, O. Horie and G. K. Moortgat (1997). "Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour." Atmospheric Environment **31**(10): 1417-1423.
- Ng, N., P. Chhabra, A. Chan, J. Surratt, J. Kroll, A. Kwan, D. McCabe, P. Wennberg, A. Sorooshian and S. Murphy (2007). "Effect of NO<sub>x</sub> level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes." Atmospheric Chemistry and Physics **7**(19): 5159-5174.
- Ng, N., J. Kroll, A. Chan, P. Chhabra, R. Flagan and J. Seinfeld (2007). "Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene." Atmospheric Chemistry and Physics **7**(14): 3909-3922.
- Nguyen, T. B., P. J. Roach, J. Laskin, A. Laskin and S. A. Nizkorodov (2011). "Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(14): 6931-6944.
- Niki, H., P. Maker, C. Savage, L. Breitenbach and M. Hurley (1987). "FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene." Journal of Physical Chemistry **91**(4): 941-946.
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1983). "Atmospheric ozone-olefin reactions." Environmental science & technology **17**(7): 312A-322A.
- Novakov, T., P. Mueller, A. Alcocer and J. Otvos (1972). "Chemical composition of Pasadena aerosol by particle size and time of day. III. Chemical states of nitrogen and sulfur by photoelectron spectroscopy." Journal of Colloid and Interface Science **39**(1): 225-234.
- Novelli, A., L. Vereecken, J. Lelieveld and H. Harder (2014). "Direct observation of OH formation from stabilised Criegee intermediates." Physical Chemistry Chemical Physics **16**(37): 19941-19951.
- Oberdörster, G., E. Oberdörster and J. Oberdörster (2005). "Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles." Environmental health perspectives: 823-839.
- Odum, J. R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1996). "Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields." Environmental Science & Technology **30**(8): 2580-2585.
- Ofner, J., H.-U. Krüger, H. Grothe, P. Schmitt-Kopplin, K. Whitmore and C. Zetzsch (2011). "Physico-chemical characterization of SOA derived from catechol and guaiacol—a model substance for the aromatic fraction of atmospheric HULIS." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(1): 1-15.
- Okada, K. and J. Heintzenberg (2003). "Size distribution, state of mixture and morphology of urban aerosol particles at given electrical mobilities." Journal of aerosol science **34**(11): 1539-1553.

- Orzechowska, G. E., H. T. Nguyen and S. E. Paulson (2005). "Photochemical Sources of Organic Acids. 2. Formation of C5-C9 Carboxylic Acids from Alkene Ozonolysis under Dry and Humid Conditions." The Journal of Physical Chemistry A **109**(24): 5366-5375.
- Osborn, D. L. and C. A. Taatjes (2015). "The physical chemistry of Criegee intermediates in the gas phase." International Reviews in Physical Chemistry **34**(3): 309-360.
- Özel, M. Z., M. W. Ward, J. F. Hamilton, A. C. Lewis, T. Raventos-Duran and R. M. Harrison (2010). "Analysis of organic nitrogen compounds in urban aerosol samples using GCxGC-TOF/MS." Aerosol Science and Technology **44**(2): 109-116.
- Paciga, A. L., I. Riipinen and S. N. Pandis (2014). "Effect of ammonia on the volatility of organic diacids." Environmental science & technology **48**(23): 13769-13775.
- Pankow, J. F. (1994). "An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere." Atmospheric Environment **28**(2): 185-188.
- Pankow, J. F. (1994). "An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol." Atmospheric Environment **28**(2): 189-193.
- Pankow, J. F. and E. I. Chang (2008). "Variation in the sensitivity of predicted levels of atmospheric organic particulate matter (OPM)." Environmental science & technology **42**(19): 7321-7329.
- Pathak, R., A. Presto, T. Lane, C. Stanier, N. Donahue and S. Pandis (2007). "Ozonolysis of  $\alpha$ -pinene: parameterization of secondary organic aerosol mass fraction." Atmospheric Chemistry and Physics **7**(14): 3811-3821.
- Pathak, R. K., K. Salo, E. U. Emanuelsson, C. Cai, A. Lutz, A. M. Hallquist and M. Hallquist (2012). "Influence of ozone and radical chemistry on limonene organic aerosol production and thermal characteristics." Environmental Science and Technology **46**: 11660-11669.
- Peters, A., H. E. Wichmann, T. Tuch, J. Heinrich and J. Heyder (1997). "Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles." American journal of respiratory and critical care medicine **155**(4): 1376-1383.
- Pinho, P., C. Pio, W. Carter and M. Jenkin (2006). "Evaluation of alkene degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCM v3, using environmental chamber data." Journal of atmospheric chemistry **55**(1): 55-79.
- Plaza, J., F. Gomez-Moreno, L. Nunez, M. Pujadas and B. Artinano (2006). "Estimation of secondary organic aerosol formation from semi-continuous OC-EC measurements in a Madrid suburban area." Atmospheric Environment **40**(6): 1134-1147.
- Pokorska, O., J. Dewulf, C. Amelynck, N. Schoon, M. Šimpraga, K. Steppe and H. Van Langenhove (2012). "Isoprene and terpenoid emissions from *Abies alba*: identification and emission rates under ambient conditions." Atmospheric environment **59**: 501-508.
- Pope III, C. A. and D. W. Dockery (2006). "Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect." Journal of the air & waste management association **56**(6): 709-742.
- Prisle, N. L., G. Engelhart, M. Bilde and N. M. Donahue (2010). "Humidity influence on gas-particle phase partitioning of  $\alpha$ -pinene+ O<sub>3</sub> secondary organic aerosol." Geophysical Research Letters **37**(1).
- Qiu, C. and R. Zhang (2013). "Multiphase chemistry of atmospheric amines." Physical Chemistry Chemical Physics **15**(16): 5738-5752.
- Ramachandran, S. and A. Jayaraman (2003). "Spectral aerosol optical depths over Bay of Bengal and Chennai: II- sources, anthropogenic influence and model estimates." Atmospheric Environment **37**(14): 1951-1962.

- Renoux, A. and D. Boulaud (1998). Les aérosols: physique et métrologie, Tec/Doc-Lavoisier.
- Rogge, W. F., L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass and B. R. Simoneit (1998). "Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces." Environmental Science & Technology **32**(1): 13-22.
- Rohr, A. C., C. J. Weschler, P. Koutrakis and J. D. Spengler (2003). "Generation and quantification of ultrafine particles through terpene/ozone reaction in a chamber setting." Aerosol Science & Technology **37**(1): 65-78.
- Rossignol, S., L. Chiappini, E. Perraudin, C. Rio, S. Fable, R. Valorso and J. F. Doussin (2012). "Development of a parallel sampling and analysis method for the elucidation of gas/particle partitioning of oxygenated semi-volatile organics: a limonene ozonolysis study." Atmos. Meas. Tech. **5**(6): 1459-1489.
- Saarikoski, S., H. Timonen, K. Saarnio, M. Aurela, L. Järvi, P. Keronen, V. Kerminen and R. Hillamo (2008). "Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air." Atmos. Chem. Phys **8**(20): 6281-6295.
- Saathoff, H., K.-H. Naumann, O. Möhler, Å. M. Jonsson, M. Hallquist, A. Kiendler-Scharr, T. F. Mentel, R. Tillmann and U. Schurath (2009). "Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene and limonene." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(5): 1551-1577.
- Salvi, S., A. Blomberg, B. Rudell, F. Kelly, T. Sandström, S. T. Holgate and A. Frew (1999). "Acute Inflammatory Responses in the Airways and Peripheral Blood After Short-Term Exposure to Diesel Exhaust in Healthy Human Volunteers." American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **159**(3): 702-709.
- Sato, K., S. Inomata, J.-H. Xing, T. Imamura, R. Uchida, S. Fukuda, K. Nakagawa, J. Hirokawa, M. Okumura and S. Tohno (2013). "Effect of OH radical scavengers on secondary organic aerosol formation from reactions of isoprene with ozone." Atmospheric Environment **79**: 147-154.
- Sauer, F., C. Schäfer, P. Neeb, O. Horie and G. K. Moortgat (1999). "Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions." Atmospheric Environment **33**(2): 229-241.
- Schade, G. W. and P. J. Crutzen (1995). "Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: Potential source of N<sub>2</sub>O and HCN." Journal of Atmospheric Chemistry **22**(3): 319-346.
- Schauer, J. J., M. J. Kleeman, G. R. Cass and B. R. Simoneit (2001). "Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C<sub>1</sub>–C<sub>29</sub> organic compounds from fireplace combustion of wood." Environmental Science & Technology **35**(9): 1716-1728.
- Schneider, J. (2013). "Physics and Chemistry of Aerosols. Chapter 1 Introduction to the Atmospheric Aerosol. [http://www.mpic.de/fileadmin/user\\_upload/pdf/Dokumente\\_Schneider/Lecture/Schneider\\_Aerosol\\_2013\\_-\\_Chapter\\_1\\_Introduction.pdf](http://www.mpic.de/fileadmin/user_upload/pdf/Dokumente_Schneider/Lecture/Schneider_Aerosol_2013_-_Chapter_1_Introduction.pdf)."
- Schuttlefield, J., H. Al-Hosney, A. Zachariah and V. H. Grassian (2007). "Attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy to investigate water uptake and phase transitions in atmospherically relevant particles." Applied spectroscopy **61**(3): 283-292.
- Schwartz, J. (1994). "Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis." Environmental research **64**(1): 36-52.
- Schwartz, J., D. W. Dockery and L. M. Neas (1996). "Is daily mortality associated specifically with fine particles?" Journal of the Air & Waste Management Association **46**(10): 927-939.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1998). "From air pollution to climate change." Atmospheric Chemistry and Physics.

- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (2016). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons.
- Seinfeld, J. H. and J. F. Pankow (2003). "Organic atmospheric particulate material." Annual review of physical chemistry **54**(1): 121-140.
- Sellegri, K., M. Hanke, B. Umann, F. Arnold and M. Kulmala (2005). "Measurements of organic gases during aerosol formation events in the boreal forest atmosphere during QUEST." Atmospheric Chemistry and Physics **5**(2): 373-384.
- Shilling, J. E., R. A. Zaveri, J. D. Fast, L. Kleinman, M. L. Alexander, M. R. Canagaratna, E. Fortner, J. M. Hubbe, J. T. Jayne, A. Sedlacek, A. Setyan, S. Springston, D. R. Worsnop and Q. Zhang "Enhanced SOA formation from mixed anthropogenic and biogenic emissions during the CARES campaign." Atmos. Chem. Phys. **13**(4): 2091-2113.
- Shrivastava, M., J. Fast, R. Easter, W. I. Gustafson Jr, R. A. Zaveri, J. L. Jimenez, P. Saide and A. Hodzic "Modeling organic aerosols in a megacity: comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach." Atmos. Chem. Phys. **11**(13): 6639-6662.
- Shu, Y. and R. Atkinson (1994). "Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of Terpenes and OH radical formation from the O<sub>3</sub> reactions with Sesquiterpenes at 296±2 K." International Journal of Chemical Kinetics **26**(12): 1193-1205.
- Silva, P. J., M. E. Erupe, D. Price, J. Elias, Q. GJ Malloy, Q. Li, B. Warren and D. R. Cocker Iii (2008). "Trimethylamine as precursor to secondary organic aerosol formation via nitrate radical reaction in the atmosphere." Environmental science & technology **42**(13): 4689-4696.
- Simpson, C. D., M. Paulsen, R. L. Dills, L.-J. S. Liu and D. A. Kalman (2005). "Determination of methoxyphenols in ambient atmospheric particulate matter: tracers for wood combustion." Environmental science & technology **39**(2): 631-637.
- Singer, B. C., H. Destailats, A. T. Hodgson and W. W. Nazaroff (2006). "Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids." Indoor air **16**(3): 179-191.
- Sipilä, M., T. Jokinen, T. Berndt, S. Richters, R. Makkonen, N. Donahue, R. Mauldin Iii, T. Kurtén, P. Paasonen and N. Sarnela (2014). "Reactivity of stabilized Criegee intermediates (sCIs) from isoprene and monoterpene ozonolysis toward SO<sub>2</sub> and organic acids." Atmospheric Chemistry and Physics **14**(22): 12143-12153.
- Sleiman, M., H. Destailats, J. D. Smith, C.-L. Liu, M. Ahmed, K. R. Wilson and L. A. Gundel (2010). "Secondary organic aerosol formation from ozone-initiated reactions with nicotine and secondhand tobacco smoke." Atmospheric Environment **44**(34): 4191-4198.
- Smith, J., M. Dunn, T. VanReken, K. Iida, M. Stolzenburg, P. McMurry and L. Huey (2008). "Chemical composition of atmospheric nanoparticles formed from nucleation in Tecamac, Mexico: Evidence for an important role for organic species in nanoparticle growth." Geophysical Research Letters **35**(4).
- Smith, J., K. Moore, P. McMurry and F. Eisele (2004). "Atmospheric measurements of sub-20 nm diameter particle chemical composition by thermal desorption chemical ionization mass spectrometry." Aerosol Science and Technology **38**(2): 100-110.
- Smith, J. N., K. C. Barsanti, H. R. Friedli, M. Ehn, M. Kulmala, D. R. Collins, J. H. Scheckman, B. J. Williams and P. H. McMurry (2010). "Observations of ammonium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications." Proceedings of the National Academy of Sciences **107**(15): 6634-6639.
- Song, C., K. Na and D. R. Cocker (2005). "Impact of the Hydrocarbon to NO<sub>x</sub> Ratio on Secondary Organic Aerosol Formation." Environmental Science & Technology **39**(9): 3143-3149.
- Song, C., K. Na, B. Warren, Q. Malloy and D. R. Cocker (2007). "Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of p- and o-xylene." Environmental science & technology **41**(21): 7403-7408.

- Spittler, M., I. Barnes, I. Bejan, K. Brockmann, T. Benter and K. Wirtz (2006). "Reactions of NO<sub>3</sub> radicals with limonene and  $\alpha$ -pinene: Product and SOA formation." *Atmospheric Environment* **40**: 116-127.
- Strader, R., F. Lurmann and S. N. Pandis (1999). "Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter." *Atmospheric Environment* **33**(29): 4849-4863.
- Subramanian, R., N. M. Donahue, A. Bernardo-Bricker, W. F. Rogge and A. L. Robinson (2007). "Insights into the primary–secondary and regional–local contributions to organic aerosol and PM 2.5 mass in Pittsburgh, Pennsylvania." *Atmospheric Environment* **41**(35): 7414-7433.
- Surratt, J. D., S. M. Murphy, J. H. Kroll, N. L. Ng, L. Hildebrandt, A. Sorooshian, R. Szmigielski, R. Vermeylen, W. Maenhaut and M. Claeys (2006). "Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene." *The Journal of Physical Chemistry A* **110**(31): 9665-9690.
- Taatjes, C. A., O. Welz, A. J. Eskola, J. D. Savee, D. L. Osborn, E. P. Lee, J. M. Dyke, D. W. Mok, D. E. Shallcross and C. J. Percival (2012). "Direct measurement of Criegee intermediate (CH<sub>2</sub>OO) reactions with acetone, acetaldehyde, and hexafluoroacetone." *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**(30): 10391-10400.
- Taatjes, C. A., O. Welz, A. J. Eskola, J. D. Savee, A. M. Scheer, D. E. Shallcross, B. Rotavera, E. P. Lee, J. M. Dyke and D. K. Mok (2013). "Direct measurements of conformer-dependent reactivity of the Criegee intermediate CH<sub>3</sub>CHOO." *Science* **340**(6129): 177-180.
- Tang, X., D. Price, E. Praske, S. A. Lee, M. A. Shattuck, K. Purvis-Roberts, P. J. Silva, A. Asa-Awuku and D. R. Cocker III (2013). "NO<sub>3</sub> radical, OH radical and O<sub>3</sub>-initiated secondary aerosol formation from aliphatic amines." *Atmospheric Environment* **72**: 105-112.
- Tao, Z. and A. K. Jain (2005). "Modeling of global biogenic emissions for key indirect greenhouse gases and their response to atmospheric CO<sub>2</sub> increases and changes in land cover and climate." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **110**(D21).
- Tsigaridis, K. and M. Kanakidou (2003). "Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis." *Atmos. Chem. Phys.* **3**(5): 1849-1869.
- Tuazon, E., R. Atkinson, S. Aschmann and J. Arey (1994). "Kinetics and products of the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with amines and related compounds." *Research on chemical intermediates* **20**(3-5): 303-320.
- Tuazon, E. C., S. M. Aschmann, J. Arey and R. Atkinson (1997). "Products of the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of methyl-substituted ethenes." *Environmental science & technology* **31**(10): 3004-3009.
- Tuomainen, M., A. Tuomainen, J. Liesivuori and A. L. Pasanen (2003). "The 3-year follow-up study in a block of flats—experiences in the use of the Finnish indoor climate classification." *Indoor Air* **13**(2): 136-147.
- Vereecken, L., H. Harder and A. Novelli (2012). "The reaction of Criegee intermediates with NO, RO<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub>, and their fate in the atmosphere." *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**(42): 14682-14695.
- Volkamer, R., J. L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L. T. Molina, D. R. Worsnop and M. J. Molina (2006). "Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected." *Geophysical Research Letters* **33**(17).
- Wainman, T., J. Zhang, C. J. Weschler and P. J. Liroy (2000). "Ozone and limonene in indoor air: a source of submicron particle exposure." *Environmental Health Perspectives* **108**(12): 1139.
- Walser, M. L., Y. Desyaterik, J. Laskin, A. Laskin and S. A. Nizkorodov (2008). "High-resolution mass spectrometric analysis of secondary organic aerosol produced by ozonation of limonene." *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**(7): 1009-1022.
- Wang, L., A. F. Khalizov, J. Zheng, W. Xu, Y. Ma, V. Lal and R. Zhang (2010). "Atmospheric nanoparticles formed from heterogeneous reactions of organics." *Nature Geoscience* **3**(4): 238-242.

- Waring, M. S., J. R. Wells and J. A. Siegel (2011). "Secondary organic aerosol formation from ozone reactions with single terpenoids and terpene mixtures." Atmospheric Environment **45**(25): 4235-4242.
- Wegener, R., T. Brauers, R. Koppmann, S. Rodríguez Bares, F. Rohrer, R. Tillmann, A. Wahner, A. Hansel and A. Wisthaler (2007). "Simulation chamber investigation of the reactions of ozone with short-chained alkenes." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **112**(D13).
- Welz, O., J. D. Savee, D. L. Osborn, S. S. Vasu, C. J. Percival, D. E. Shallcross and C. A. Taatjes (2012). "Direct kinetic measurements of Criegee intermediate (CH<sub>2</sub>OO) formed by reaction of CH<sub>2</sub>I with O<sub>2</sub>." Science **335**(6065): 204-207.
- Weschler, C. J. (2000). "Ozone in indoor environments: concentration and chemistry." Indoor air **10**(4): 269-288.
- Weschler, C. J. (2009). "Changes in indoor pollutants since the 1950s." Atmospheric Environment **43**(1): 153-169.
- Weschler, C. J. and H. C. Shields (1999). "Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles." Atmospheric Environment **33**(15): 2301-2312.
- Wilkins, E. (1954). "Air pollution and the London fog of December, 1952." Journal of the Royal Sanitary Institute **74**(1): 1-21.
- Winer, A. M., A. C. Lloyd, K. R. Darnall and J. N. Pitts Jr (1976). "Relative rate constants for the reaction of the hydroxyl radical with selected ketones, chloroethenes, and monoterpene hydrocarbons." The Journal of Physical Chemistry **80**(14): 1635-1639.
- Witter, M., T. Berndt, O. Böge, F. Stratmann and J. Heintzenberg (2002). "Gas-phase ozonolysis: Rate coefficients for a series of terpenes and rate coefficients and OH yields for 2-methyl-2-butene and 2,3-dimethyl-2-butene." International journal of chemical kinetics **34**(6): 394-403.
- Xiao, S., Q. Wang, J. Cao, R.-J. Huang, W. Chen, Y. Han, H. Xu, S. Liu, Y. Zhou and P. Wang (2014). "Long-term trends in visibility and impacts of aerosol composition on visibility impairment in Baoji, China." Atmospheric Research **149**: 88-95.
- Xiong, C. and S. Friedlander (2001). "Morphological properties of atmospheric aerosol aggregates." Proceedings of the National Academy of Sciences **98**(21): 11851-11856.
- Yang, B., H. Zhang, Y. Wang, P. Zhang, J. Shu, W. Sun and P. Ma (2016). "Experimental and theoretical studies on gas-phase reactions of NO<sub>3</sub> radicals with three methoxyphenols: Guaiacol, creosol, and syringol." Atmospheric Environment **125**: 243-251.
- Yao, L., Y. Ma, L. Wang, J. Zheng, A. Khalizov, M. Chen, Y. Zhou, L. Qi and F. Cui (2014). "Role of stabilized Criegee Intermediate in secondary organic aerosol formation from the ozonolysis of  $\alpha$ -cedrene." Atmospheric Environment **94**: 448-457.
- Yee, L., K. Kautzman, C. Loza, K. Schilling, M. Coggon, P. Chhabra, M. Chan, A. Chan, S. Hersey and J. Crouse (2013). "Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols." Atmospheric Chemistry and Physics **13**(16): 8019-8043.
- Yin, J., R. M. Harrison, Q. Chen, A. Rutter and J. J. Schauer (2010). "Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere." Atmospheric Environment **44**(6): 841-851.
- Youssefi, S. and M. S. Waring (2014). "Transient secondary organic aerosol formation from limonene ozonolysis in indoor environments: impacts of air exchange rates and initial concentration ratios." Environmental science & technology **48**(14): 7899-7908.
- Yu, H., R. McGraw and S. H. Lee (2012). "Effects of amines on formation of sub-3 nm particles and their subsequent growth." Geophysical Research Letters **39**(2).

- Yu, K.-P., C.-C. Lin, S.-C. Yang and P. Zhao (2011). "Enhancement effect of relative humidity on the formation and regional respiratory deposition of secondary organic aerosol." Journal of hazardous materials **191**(1): 94-102.
- Zeng, G., J. Kelley, J. D. Kish and Y. Liu (2014). "Temperature-Dependent Deliquescent and Efflorescent Properties of Methanesulfonate Sodium Studied by ATR-FTIR Spectroscopy." The Journal of Physical Chemistry A **118**(3): 583-591.
- Zhang, H., J. D. Surratt, Y. Lin, J. Bapat and R. M. Kamens (2011). "Effect of relative humidity on SOA formation from isoprene/NO photooxidation: enhancement of 2-methylglyceric acid and its corresponding oligoesters under dry conditions." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(13): 6411-6424.
- Zhang, J., K. E. Huff Hartz, S. N. Pandis and N. M. Donahue (2006). "Secondary organic aerosol formation from limonene ozonolysis: homogeneous and heterogeneous influences as a function of NO<sub>x</sub>." The Journal of Physical Chemistry A **110**(38): 11053-11063.
- Zhang, Q., J. Jimenez, M. Canagaratna, J. Allan, H. Coe, I. Ulbrich, M. Alfarra, A. Takami, A. Middlebrook and Y. Sun (2007). "Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes." Geophysical Research Letters **34**(13).
- Zhang, Q., D. Worsnop, M. Canagaratna and J. Jimenez (2005). "Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols." Atmospheric Chemistry and Physics **5**(12): 3289-3311.
- Zhao, D., M. Kaminski, P. Schlag, H. Fuchs, I.-H. Acir, B. Bohn, R. Häseler, A. Kiendler-Scharr, F. Rohrer and R. Tillmann (2015). "Secondary organic aerosol formation from hydroxyl radical oxidation and ozonolysis of monoterpenes." Atmospheric chemistry and physics **15**(2): 991-1012.
- Zhao, Y., L. M. Wingen, V. Perraud, J. Greaves and B. J. Finlayson-Pitts (2015). "Role of the reaction of stabilized Criegee intermediates with peroxy radicals in particle formation and growth in air." Physical Chemistry Chemical Physics **17**(19): 12500-12514.
- Ziemann, P. J. and R. Atkinson (2012). "Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation." Chemical Society Reviews **41**(19): 6582-6605.

## Annexes

### Annexe 1 : Pertes des AOS formés par la réaction limonène + O<sub>3</sub> sur les parois de la CSA (LPCA, ULCO)

Les pertes des AOS sur les parois de la chambre ont été déterminées pendant 2 heures à la fin de chaque expérience entre le limonène et l’ozone. Ces pertes répondent à une cinétique d’ordre 1.

$$v = k_{\text{paroi}}[\text{AOS}] = -\frac{d[\text{AOS}]}{dt} \longrightarrow \ln\left(\frac{[\text{AOS}]_0}{[\text{AOS}]_t}\right) = -k_{\text{paroi}}t$$

En traçant  $\ln([\text{AOS}]_0/[\text{AOS}]_t)$  en fonction du temps, nous pouvons déterminer  $k_{\text{paroi}}$  grâce à la pente de la droite comme le montre la figure A.1 ( $[\text{AOS}]_0$  et  $[\text{AOS}]_t$  en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

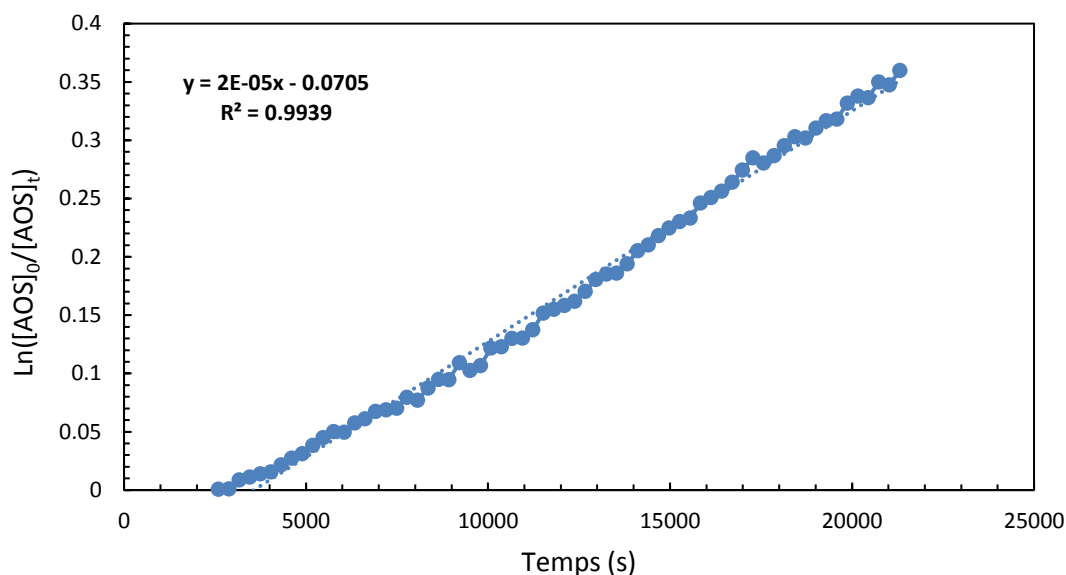


Figure A.1.  $\ln([\text{AOS}]_0/[\text{AOS}]_t)$  en fonction du temps pour la réaction limonène + ozone.

La valeur déterminée pour l'exemple proposé est  $k_{\text{paroi}} = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  soit  $0,07 \text{ h}^{-1}$ .

La concentration massique en AOS mesurée est corrigée de la perte sur les parois en utilisant la relation suivante :

$$[\text{AOS}]_{\text{formée}(t)} = [\text{AOS}]_{\text{mesurée}(t)} + [\text{AOS}]_{\text{déposée sur les parois}(t)}$$

$$= [\text{AOS}]_{\text{mesurée}(t)} \times (1 + k_{\text{paroi}} \times t) \text{ où } t \text{ est le temps de la réaction.}$$



## Annexe 2

Tableau 1. Calculs DFT aux niveaux harmonique et anharmonique avec l'association méthode/base B3LYP / 6-311 ++ G (2d, p) : fréquences  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) et intensités  $I$  ( $\text{km/mol}$ ) pour le 4-NS. La description des modes a été obtenue avec le logiciel Gaussview.

<i>Mode</i>	$\nu_{\text{harm}}$	$\nu_{\text{anharm}}$	$I_{\text{harm}}$	$I_{\text{anharm}}$	<i>Mode description</i>
1	54,8	47,3	0,2	1,4	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> torsions
2	61,1	35,2	3,4	2,1	OCH <sub>3</sub> out of plane bending
3	68,2	58,1	3,0	4,7	OCH <sub>3</sub> symmetric out of plane bendings
4	118,6	112,0	0,3	1,0	OCH <sub>3</sub> torsion + OH out of plane bending
5	130,8	117,2	1,3	1,5	OCH <sub>3</sub> torsion + OCH <sub>3</sub> out of plane bending
6	154,3	133,9	1,4	4,6	OCH <sub>3</sub> torsion + OCH <sub>3</sub> out of plane bending
7	163,9	158,0	4,7	4,4	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> in plane bendings
8	200,1	188,5	0,8	0,4	OCH <sub>3</sub> torsion + OCH <sub>3</sub> out of plane bending
9	238,7	229,4	2,2	2,4	OCH <sub>3</sub> torsion + OCH <sub>3</sub> in plane bending
10	260,2	248,6	0,9	0,7	OCH <sub>3</sub> torsion + OCH <sub>3</sub> in plane bending
11	296,0	289,1	0,1	0,2	OCH <sub>3</sub> torsion + OH in plane bending
12	319,7	315,4	3,2	3,2	OCH <sub>3</sub> + OH in plane bendings
13	350,4	341,4	2,0	1,8	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> in plane bendings
14	369,2	362,8	2,3	1,9	CO out of plane bendings
15	392,0	385,8	3,4	3,3	CO out of plane bendings
16	467,3	462,7	2,5	1,9	COC+ NO <sub>2</sub> in plane bendings
17	486,7	475,1	91,7	84,2	OH out of plane bending
18	527,8	523,6	1,1	0,3	COCin plane bending
19	556,2	548,4	5,0	7,2	Ring in plane bending

20	566,3	570,4	2,8	0,8	Ring out of plane bending
21	622,7	615,4	4,1	3,9	Ring out of plane bending
22	674,4	665,2	13,3	10,8	Ring in plane bending
23	760,5	765,2	26,2	45,1	Ring out of plane bending
24	767,0	756,8	40,5	26,3	COC+ NO <sub>2</sub> in plane bendings
25	783,3,	782,8	9,0	2,3	Ring out of plane bending
26	826,6	814,9	0,3	0,4	Ring in plane bending
27	871,2	864,1	11,1	7,0	CH out of plane bending
28	913,9	904,1	15,7	23,4	CH out of plane bending
29	930,2	906,8	39,6	20,7	CH out of plane + COC / OH in plane bendings
30	949,5	928,3	19,5	26,4	CN stretching + NO <sub>2</sub> in plane bending
31	1045,2	1018,2	28,6	8,8	CH in plane bending + O-CH <sub>3</sub> stretchings
32	1094,7	1070,2	75,6	38,6	CH in plane bendings
33	1121,0	1092,4	233,9	118,7	CH/OH in plane bendings + O-CH <sub>3</sub> stretchings
34	1170,6	1143,0	4,4	2,7	CH <sub>3</sub> rocking
35	1172,6	1148,0	0,8	1,3	CH <sub>3</sub> rocking
36	1205,9	1179,1	12,9	6,9	CH <sub>3</sub> wagging
37	1208,1	1177,7	37,7	37,4	CH <sub>3</sub> wagging
38	1226,2	1196,5	163,2	87,6	CH/OH in plane bendings + O-CH <sub>3</sub> stretchings
39	1269,4	1241,5	20,9	8,0	C-OH stretching
40	1287,3	1264,0	88,3	15,1	CH/OH in plane bendings
41	1322,1	1287,9	573,9	187,1	CN stretching + CH/OH in plane bendings
42	1355,1	1330,5	312,2	250,9	CN +NO <sub>2</sub> symmetric stretching
43	1411,3	1375,2	79,6	48,9	CH/OH in plane bendings

44	1455,6	1423,5	32,9	10,5		CH/OH in plane bendings
45	1477,5	1443,5	11,0	16,4		CH <sub>3</sub> umbrella
46	1489,4	1445,2	19,7	6,4		CH <sub>3</sub> scissoring
47	1491,8	1459,8	2,6	28,8		CH <sub>3</sub> umbrella
48	1493,2	1451,4	10,9	9,5		CH <sub>3</sub> twisting
49	1503,6	1463,8	64,0		21,5	CH <sub>3</sub> scissoring
50	1507,9	1461,4	7,3		17,0	CH <sub>3</sub> scissoring
51	1521,2	1484,9	127,1		10,2	C-OH stretching + CH in plane bending
52	1563,6	1529,4	358,8		161,2	NO <sub>2</sub> asymmetric stretching
53	1620,2	1578,5	16,6		7,0	CC ring stretching
54	1653,1	1617,1	25,8		9,9	CC ring stretching
55	3021,2	2943,8	62,8		59,9	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
56	3022,7	2962,2	32,6		28,5	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
57	3087,0	2954,0	21,7		23,5	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
58	3097,0	2960,6	22,9		27,6	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
59	3136,4	2976,9	16,0		14,9	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
60	3143,5	3006,0	13,3		16,6	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
61	3230,8	3100,5	7,5		2,6	CH ring stretching
62	3241,6	3108,9	6,8		2,7	CH ring stretching
63	3752,1	3562,2	145,3		129,8	OH stretching

Tableau 2. Calculs DFT aux niveaux harmonique et anharmonique avec l'association méthode/base B3LYP / 6-311 ++ G (2d, p) : fréquences  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) et intensités I (km/mol) pour le 5-NS. La description des modes a été obtenue avec le logiciel Gaussview.

Mode	$\nu_{\text{harm}}$	$\nu_{\text{anharm}}$	$I_{\text{harm}}$	$I_{\text{anharm}}$	Mode description
1	29,8	42,1	2,6	1,1	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> torsions
2	54,2	41,8	3,3	5,2	OCH <sub>3</sub> out of plane bending
3	83,9	81,2	1,5	1,8	OCH <sub>3</sub> symmetric out of plane

					bendings
4	97,9	74,3	3,1	1,3	OCH <sub>3</sub> asymmetric out of plane bendings
5	104,4	99,4	2,5	11,4	OCH <sub>3</sub> asymmetric + OH out of plane bendings
6	154,7	139,7	1,4	6,2	OCH <sub>3</sub> asymmetric out of plane bendings
7	170,9	146,3	2,2	3,1	OCH <sub>3</sub> torsions
8	209,8	207,4	5,0	5,1	NO <sub>2</sub> in plane + OCH <sub>3</sub> out of plane bendings
9	223,5	208,6	2,9	2,1	OCH <sub>3</sub> torsion+ OH out of plane bending
10	258,7	253,6	3,6	3,7	OCH <sub>3</sub> torsion + OH in plane bending
11	303,2	299,7	0,8	0,7	OCH <sub>3</sub> torsion + OH in plane bending
12	323,1	318,2	0,9	1,1	OCH <sub>3</sub> + OH+ NO <sub>2</sub> in plane bendings
13	347,8	343,3	1,0	0,9	CH+OH+ OCH <sub>3</sub> out of plane bendings
14	359,5	349,9	11,8	11,1	COH+COCH <sub>3</sub> in plane bendings
15	441,2	436,4	2,3	1,8	OH+ NO <sub>2</sub> in plane bendings
16	451,2	446,4	7,4	4,0	H+OH+ OCH <sub>3</sub> out of plane bendings
17	492,3	485,5	3,4	3,2	Ring in plane bending
18	553,4	544,7	1,1	11,7	Ring out of plane bending
19	568,7	513,3	81,8	68,1	OH out of plane bending
20	605,1	593,8	10,4	4,8	Ring in plane bending
21	640,9	631,3	12,2	10,4	Ring in plane bending
22	646,9	637,9	7,5	5,8	Ring out of plane bending
23	731,1	720,1	4,1	3,1	Ring in plane bending
24	753,5	742,1	26,2	21,1	COC+ NO <sub>2</sub> out of plane bendings
25	800,6	789,9	7,1	2,6	NO <sub>2</sub> + Ring out of plane bending
26	826,4	816,5	30,3	18,1	NO <sub>2</sub> + Ring in plane bending

27	844,8	833,2	13,8	12,5	CH out of plane bending
28	886,3	866,5	27,6	16,6	OH + Ring in plane bending
29	965,5	957,1	1,7	1,6	CH out of plane bending
30	992,4	968,8	29,0	20,5	CN stretching + ring in plane bendings
31	1018,6	988,7	27,6	23,9	O-CH <sub>3</sub> symmetric stretchings
32	1087,3	1053,7	231,1	29,7	CH/OH in plane bendings + O-CH <sub>3</sub> stretchings
33	1164,5	1141,4	6,0	8,7	CH <sub>3</sub> twisting
34	1168,9	1145,2	3,8	2,4	CH <sub>3</sub> rocking
35	1171,8	1152,5	3,5	3,9	CH/OH in plane bendings
36	1201,5	1175,7	5,1	0,3	CH <sub>3</sub> wagging
37	1206,2	1182,0	1,9	5,6	CH <sub>3</sub> twisting
38	1238,0	1211,1	79,3	31,6	CH <sub>3</sub> wagging
39	1249,5	1224,1	171,2	88,2	CH/OH in plane bendings
40	1288,6	1263,4	82,2	65,5	CH/OH in plane bendings
41	1299,3	1268,4	694,7	231,8	COCH <sub>3</sub> stretching + CH/OH in plane bendings
42	1360,2	1334,0	271,5	95,2	CN + NO <sub>2</sub> symmetric stretching
43	1394,8	1366,9	23,3	4,4	CH/OH in plane bendings
44	1448,9	1416,7	53,7	14,1	CH/OH in plane bendings
45	1476,6	1444,6	14,5	11,7	CH <sub>3</sub> umbrella
46	1481,3	1443,2	4,0	11,0	CH <sub>3</sub> scissoring
47	1488,2	1449,9	34,4	-	CH <sub>3</sub> umbrella
48	1490,5	1451,7	4,0	-	CH <sub>3</sub> scissoring + CH <sub>3</sub> umbrella
49	1502,6	1462,6	23,6	12,1	CH <sub>3</sub> twisting
50	1517,4	1469,1	11,3	1,5	CH <sub>3</sub> scissoring
51	1518,6	1483,4	59,0	54,5	Ring + CH in plane bending
52	1556,0	1521,7	324,4	76,2	NO <sub>2</sub> asymmetric stretching

53	1615,5	1577,7	37,1	10,8	CC ring stretching
54	1635,6	1593,7	159,7	95,3	CC ring stretching
55	3036,2	2954,3	47,4	43,4	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
56	3040,7	2961,4	54,2	30,2	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
57	3120,7	2982,6	26,5	6,8	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
58	3121,8	2988,8	17,8	21,9	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
59	3142,5	3001,5	10,7	11,4	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
60	3145,2	3007,3	6,2	8,3	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
61	3199,2	3070,8	1,1	2,4	CH ring stretching
62	3226,5	3099,1	3,6	1,1	CH ring stretching
63	3706,7	3516,8	108,7	95,7	OH stretching

Tableau 321. Résumé des attributions des modes de vibration fondamentaux de 2-MP obtenus par IRTF-RTA et comparés avec la phase gaz (Cuisset, Coeur et al. 2016). Les valeurs théoriques calculées (nombres d'ondes (cm<sup>-1</sup>) et intensités (km/mol) calculés) ont été obtenues par calculs DFT (B3LYP / 6-311 ++ G (2d, p) aux niveaux anharmonique ou harmonique (fréquences marquées d'une étoile). Les descriptions de mode ont été obtenues à l'aide du logiciel Gauss-view.

<b>Mod</b>					
<b>e</b>	<b>V<sub>exp, ATR</sub></b>	<b>V<sub>exp, gas</sub></b>	<b>V<sub>calc</sub></b>	<b>I<sub>calc,</sub></b>	<b>Mode description</b>
1	69,4	63,5	75,22	3,9	OCH <sub>3</sub> out of plane bending
2	195,3		177,39*	0,3	CH <sub>3</sub> torsion
3	239,1	219,2	217,00	1,1	OCH <sub>3</sub> in plane bending
4	252,6		236,66*	0,3	CH <sub>3</sub> torsion
5			305,48*	0,1	CH <sub>3</sub> torsion
6	344,0	338,1	341,07	4,8	COH in plane bending
7	428,0	430,4	434,94	101,2	OH out of plane bending
8	452,0		463,07	1,8	Ring out of plane bending
9			505,57	1,2	Ring in plane bending
10	532,3	532,9	528,05	10,1	OH in plane bending
11			573,91	1,0	Ring out of plane bending

12	582,4	582,1	587,93	3,7	Ring in plane bending
13			803,21	0	Ring out of plane bending
14	738,1	739,4	740,10	80,1	Ring out of plane bending
15	754,7	753,3	752,77	26,6	Ring in plane bending
16			855,02	0,2	Ring out of plane bending
17	833,6	842,6	815,07	6,7	Ring in plane bending
18	917,0	911,5	922,59	4,3	Ring out of plane bending
19			974,07	0,1	Ring out of plane bending
20	1020,2	1028,7	1025,77	39,6	Ring in plane bending
21	1038,0	1044,9	1040,22	40,1	OCH <sub>3</sub> stretching
22	1107,4	1113,3	1112,78	32,1	Ring in plane bending
23			1151,26	0,7	CH <sub>3</sub> twisting
24	1155,2	1157,9	1165,26	2,1	Ring in plane bending
25	1171,1	1181,8	1169,24	17,9	OH in plane bending
26	1204,3	1211,9	1204,0	55,0	OH in plane bending
27	1218,8	1225,5	1217,00	178,4	CO asym stretching
28	1255,0	1264,7	1253,16	209,7	CO sym stretching
29	1302,7	1299,9	1302,47	5,7	CC ring stretching
30	1359,6	1366,2	1365,54	48,1	CC ring stretching
31	1443,5	1476,9	1474,60	14,1	CH <sub>3</sub> wagging
32	1410,2	1454,5	1460,33	9,3	CH <sub>3</sub> twisting
33	1457,0	1461,2	1463,39	8,7	CH <sub>3</sub> scissoring
34	1469,0	1471,1	1466,28	28,8	CH <sub>3</sub> scissoring
35	1498,4	1507,3	1498,92	172,0	CC ring stretching
36	1595,8	1610,0	1593,41	32,7	CC ring stretching
37	1614,1	1626,9	1606,40	11,6	CC ring stretching
38	2842,1	2851,6	2865,74	49,2	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
39	2908,1	2920,8	2929,20	30,5	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
40	2935,6	2963,4	2988,57	17,6	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching

41	2964,1		3018,36	0,5	CH ring asymmetric stretching
42	3005,0	3010,7	3053,20	12,0	CH ring asymmetric stretching
43	3053,7	3068,7	3045,50	12,7	CH ring asymmetric stretching
44	3069,6	3111,6	3064,50	4,6	CH ring symmetric stretching
45	3509,3	3592,5	3581,02	97,5	OH stretching

Tableau 422. Résumé des attributions des modes de vibration fondamentaux de 2,6-DMP obtenus par IRTF-RTA et comparés avec la phase gaz (Cuisset, Coeur et al. 2016). Les valeurs théoriques calculées (nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) et intensités ( $\text{km/mol}$ ) calculés) ont été obtenues par calculs DFT (B3LYP / 6-311 ++ G (2d, p) aux niveaux anharmonique ou harmonique (fréquences marquées d'une étoile). Les descriptions de mode ont été obtenues à l'aide du logiciel Gauss-view.

Mode	$\nu_{\text{exp,ATR}}$	$\nu_{\text{exp, gas}}$	$\nu_{\text{calc}}$	$I_{\text{calc}}$	Mode description
1	71,4		55,85*	7,3	OCH <sub>3</sub> out of plane bending
2			89,35	0,2	OCH <sub>3</sub> out of plane bending
3	167,3	124,6	153,21	1,8	OCH <sub>3</sub> out of plane bending
4	217,4	215,0	183,09	2,7	OCH <sub>3</sub> in plane bending
5			202,27*	0,4	CH <sub>3</sub> torsion
6			241,87*	0,4	CH <sub>3</sub> torsion
7	267,6	266,9	252,77	4,0	OCH <sub>3</sub> in plane bending
8			285,99*	0,0	CH <sub>3</sub> torsion
9	355,5	374,6	315,11	2,6	COH/CO out of plane bending
10	439,0	399,0	341,76	4,3	COH/COC in plane bending
11			356,18	0,2	COC in plane bending
12	490,1	437,0	404,44*	89,1	OH out of plane bending
13			500,53	1,5	Ring in plane bending
14	544,8	527,7	529,48	3,6	Ring in plane bending
15			566,02	0,1	Ring out of plane bending
16			604,55	0,1	Ring out of plane bending
17	564,5	582,4	606,81	15,3	COH/COC in plane bending
18	705,3		700,08	15,0	Ring in plane bending



19	725,1		730,22	44,8	Ring out of plane bending
20	766,6		818,09	28,6	Ring out of plane bending
21			837,17	0,1	Ring out of plane bending
22	853,8		828,62	7,8	Ring in plane bending
23	891,4	910,1	884,15	11,6	Ring in plane bending
24	946,9		941,08	0,4	Ring out of plane bending
25	1025,9		1033,88	25,0	OCH <sub>3</sub> symmetric stretching
26	1082,8	1081,0	1082,68	22,6	Ring in plane bending
27	1094,9	1110,7	1105,10	311,7	OCH <sub>3</sub> asymmetric stretching
28			1142,19	1,1	CH <sub>3</sub> twisting
29			1142,67	0,5	CH <sub>3</sub> twisting
30	1150,5		1167,01	8,8	Ring in plane bending
31	1167,0		1172,69	4,5	CH <sub>3</sub> wagging
32	1186,4	1200,7	1171,30	8,7	CH <sub>3</sub> wagging
33	1208,4	1224,3	1203,70	329,3	CO asym stretching
34	1221,0	1249,1	1236,49	102,1	CO asym stretching
35	1237,3	1266,9	1276,03	101,8	CCO asym stretching
36	1281,8	1291,0	1287,92	41,2	CO asym stretching
37	1297,3	1365,3	1361,67	98,5	OH in plane bending
38	1321,0		1444,20	12,7	CH <sub>3</sub> wagging
39	1361,0	1452,3	1449,81	14,4	CH <sub>3</sub> wagging
40	1366,8		1451,88	8,7	CH <sub>3</sub> twisting
41	1437,4		1465,23	8,8	CH <sub>3</sub> twisting
42	1456,9	1468,8	1457,67	22,4	CH <sub>3</sub> scissoring
43	1477,6	1483,2	1456,97	45,9	CH <sub>3</sub> scissoring
44	1497,9	1507,0	1476,03	95,8	CC ring stretching
45	1507,9	1514,5	1502,75	92,2	CC ring stretching
46	1591,5		1571,05	1,8	CC ring stretching

47	1612,2	1628,8	1617,48	125,8	CC ring stretching
48	2839,2	2848,4	2854,07	59,6	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
49	2905,7	2918,5	2838,45	51,9	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
50	2939,0		2887,02	36,8	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
51	2961,2	2951,4	2938,14	30,6	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
52	2973,7	2969,9	2984,20	36,8	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
53	3013,2		2986,27	18,5	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
54	3091,3	3010,5	3035,60	6,9	CH ring asymmetric stretching
55	3108,7	3075,4	3076,23	8,4	CH ring asymmetric stretching
56			3070,46	3,4	CH ring symmetric stretching
57	3452,4	3586,9	3592,98	102,8	OH stretching

Tableau 5. Résumé des attributions des modes de vibration fondamentaux de 4-NG obtenus par IRTF-RTA et comparés avec la phase gaz (Cuisset, Coeur et al. 2016). Les valeurs théoriques calculées (nombres d'ondes (cm<sup>-1</sup>) et intensités (km/mol) calculés) ont été obtenues par calculs DFT (B3LYP / 6-311 ++ G (2d, p) aux niveaux anharmonique ou harmonique (fréquences marquées d'une étoile). Les descriptions de mode ont été obtenues à l'aide du logiciel Gauss-view.

<b>Mod</b>	<b>e</b>	<b>v<sub>expATR</sub></b>	<b>v<sub>exp, gas</sub></b>	<b>v<sub>calc</sub></b>	<b>I<sub>calc,</sub></b>	<b>Mode description</b>
1				49,34	0,6	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> out of plane bendings
2	61,22			78,68	4,3	OCH <sub>3</sub> out of plane bending
3				112,32	0,9	OH+ NO <sub>2</sub> out of plane bendings
4	132,6			151,37	4,3	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> in plane bendings
5	178,4			178,28	0,5	CH <sub>3</sub> torsion
6	239,1			234,77	0,8	CH <sub>3</sub> torsion
7	341,8			259,23*	0,2	OH+OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> in plane bendings
8	374,6			333,74	4,6	OCH <sub>3</sub> + OH in plane bendings
9				342,62	0,3	Ring out of plane bending
10				352,14	0,1	Ring in plane bending
11	453,2			459,88	6,9	Ring out of plane bending
12	508,7			498,61	98,5	OH out of plane bending

13			483,64	0,2	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> in plane bendings
14	535,0		538,74	4,2	Ring in plane bending
15	563,2		582,70	2,8	Ring out of plane bending
16	580,0		572,72	12,0	Ring in plane bending
17	612,7		646,26	9,4	Ring in plane bending
18	648,1		790,72	1,8	Ring out of plane bending
19	718,4		774,38	29,2	CN out of plane bending
20	743,4		784,09	58,4	NO <sub>2</sub> scissoring + ring in plane bending
21			814,99	0,5	NO <sub>2</sub> scissoring + ring in plane bending
22	787,8		843,11	8,0	CH Ring out of plane bending
23	868,8		882,14	28,9	CH Ring out of plane bending
24			912,98	2,8	CN stretching + Ring in plane bending
25			967,89	0,0	CH Ring out of plane bending
26	1019,2	1043,2	1022,94	58,7	OCH <sub>3</sub> stretching
27	1088,6	1094,0	1076,47	112,4	CN stretching
28	1111,8	1119,3	1118,74	12,5	Ring in plane bending
29			1146,07	0,7	CH <sub>3</sub> rocking
30	1159,0	1175,3	1168,92	51,4	CH/OH in plane bending
31	1191,8	1206,9	1196,07	116,6	CH/OH in plane bending
32	1242,9	1235,6	1224,36	115,8	CO asymmetric stretching
33	1264,6	1268,6	1253,37	281,0	C-OH stretching
34	1303,6	1291,7	1289,37	113,4	CH/OH in plane bending
35	1335,5	1351,5	1333,39	384,0	CN stretching
36	1386,1	1381,7	1381,25	74,1	CC ring stretching
37	1428,5	1443,4	1431,79	23,6	CC ring stretching
38	1446,4	1472,1	1469,74	8,7	CH <sub>3</sub> wagging
39	1456,0	1472,1	1462,93	10,74	CH <sub>3</sub> twisting
40			1527,91	36,6	CH <sub>3</sub> scissoring
41	1503,2	1509,8	1496,42	175,3	CO symmetric stretching

42	1527,1	1549,0	1526,45	300,2	NO <sub>2</sub> asymmetric stretching
43	1586,2	1599,6	1574,73	92,9	CC ring stretching
44			1618,33	0,4	CC ring stretching
45	3004,1	2970,3	2999,17	35,7	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
46	2845,9	2854,7	2939,96	22,2	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
47	2947,7	2919,9	3000,82	13,1	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
48	3031,1		3041,46	1,5	CH ring asymmetric stretching
49	3084,6	3020,7	3096,87	3,2	CH ring stretching
50	3107,7	3020,7	3103,11	6,0	CH ring stretching
51	3332,4	3582,1	3555,61	138,3	OH stretching

Tableau 6. Résumé des attributions des modes de vibration fondamentaux de 5-NG obtenus par IRTF-RTA et comparés avec la phase gaz (Cuisset, Coeur et al. 2016). Les valeurs théoriques calculées (nombres d'ondes (cm<sup>-1</sup>) et intensités (km/mol) calculés) ont été obtenues par calculs DFT (B3LYP / 6-311 ++ G (2d, p) aux niveaux anharmonique ou harmonique (fréquences marquées d'une étoile). Les descriptions de mode ont été obtenues à l'aide du logiciel Gauss-view.

<b>Mod</b>	<b>e</b>	<b>V<sub>exp, ATR</sub></b>	<b>V<sub>exp, gas</sub></b>	<b>V<sub>calc</sub></b>	<b>I<sub>calc</sub></b>	<b>Mode description</b>
1	69,4			68,95	0,3	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> out of plane bendings
2	92,1			73,04	0,3	OCH <sub>3</sub> out of plane bending
3	162,0			128,52	5,0	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> out of plane bendings
4	193,8			183,86*	1,5	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> in plane bendings
5				200,92	0,1	CH <sub>3</sub> torsion
6				212,95	0,2	CH <sub>3</sub> torsion
7				236,50	0,4	OH+OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> in plane bendings
8	261,3			322,48	1,8	OH in plane bendings
9				356,24	0,1	Ring out of plane bending
10	332,2			374,31	4,5	OH+OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> in plane bendings
11	516,7			502,59	101,5	OH out of plane bending
12	450,0			477,13	2,2	ring out of plane bending
13	479,8			474,19	2,6	OCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> in plane bendings

14			544,11	0,7	Ring in plane bending
15			601,90	0	Ring out of plane bending
16	540,7		598,13	8,4	OH in plane bending
17	580,0		637,00	20,3	Ring in plane bending
18	721,2		852,84	1,1	Ring out of plane bending
19	632,1		783,35	37,2	CN out of plane bending
20	741,5		763,01	23,8	ring in plane bending
21	768,0		833,22	11,9	CH Ring out of plane bending
22	812,8		814,43	37,4	NO <sub>2</sub> scissoring
23	868,8		923,76	22,4	CH Ring out of plane bending
24			965,61	0,3	CH Ring out of plane bending
25	946,9		943,57	19,8	CN stretching
26	1013,4	1043,4	1019,92	62,8	OCH <sub>3</sub> stretching
27	1074,6	1104,4	1064,93	111,2	CN stretching
28	1129,1	1153,5	1134,48	21,6	Ring in plane bending
29			1150,72	0,7	CH <sub>3</sub> rocking
30		1176,3	1173,75	14,0	CH <sub>3</sub> wagging
31	1180,7	1216,8	1203,51	36,5	CH/OH in plane bending
32	1210,1	1232,9	1224,99	152,6	CO asymmetric stretching
33	1237,6	1269,3	1261,87	387,4	CO symmetric stretching
34	1273,3	1285,2	1278,34	122,7	CH/OH in plane bending
35	1339,3	1354,9	1338,89	360,3	CN stretching
36	1373,6		1361,85	9,2	CC ring stretching
37	1441,5	1454,3	1464,97	18,3	CH <sub>3</sub> wagging
38	1449,7	1476,9	1453,92	12,4	CH/OH in plane bending
39	1459,4		1474,48	10,7	CH <sub>3</sub> twisting
40	1487,8	1489,9	1525,41	31,0	CH <sub>3</sub> scissoring
41	1505,2	1548,0	1495,71	169,5	CO symmetric stretching
42	1523,0	1507,0	1528,38	355,4	NO <sub>2</sub> asymmetricstretching

43	1605,9	1603,5	1604,95	19,4	CC ring stretching
44	1605,9	1603,5	1605,82	34,7	CC ring stretching
45	2966,0	2954,8	2994,32	44,1	CH <sub>3</sub> symmetric stretching
46	2859,4	2851,1	2945,22	22,5	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
47	2945,7	2919,1	3002,09	12,5	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
48	3011,3	2989,7	3060,27	3,4	CH ring asymmetric stretching
49	3035,9	3015,3	3101,13	8,0	CH ring stretching
50	3086,5	3067,3	3101,22	3,9	CH ring asymmetric stretching
51	3401,3	3588,8	3578,58	107,9	OH stretching

---